

文章编号:1671-6833(2010)05-0032-04

钢渣颗粒粒径分布对水泥强度影响的灰色关联分析

管宗甫, 余远明, 崔书瑾, 张富春

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 根据灰色关联原理, 运用灰色关联分析方法研究了不同粒径范围内的钢渣颗粒对掺钢渣水泥各龄期强度的影响。结果表明: 钢渣粉中不同粒径范围内的颗粒对水泥不同龄期抗折、抗压强度的贡献不同, 其中 $10.0 \sim 19.9 \mu\text{m}$ 范围的颗粒与各龄期强度的关联度均最大, 且均为正关联, 是强度的关键因子; 小于 $5.0 \mu\text{m}$ 和大于 $45.7 \mu\text{m}$ 的颗粒与强度的关联度均较小; 而大于 $30.2 \mu\text{m}$ 的颗粒与各龄期强度均为负关联, 对强度有不利的影响。在实验条件下, 可以确定钢渣的最佳粉磨时间为 30 min , 其比表面积为 $431.5 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

关键词: 钢渣; 颗粒粒径分布; 灰色关联分析; 强度

中图分类号: TQ172.9 **文献标识码:** A

0 引言

钢渣是炼钢工业的副产品, 其产量约为粗钢产量的 $15\% \sim 20\%$ [1-2]。由于钢渣中含有一定量的具有水硬活性的硅酸二钙 (C_2S) 和硅酸三钙 (C_3S), 因此具有一定的胶凝活性, 能够作为活性混合材料用于水泥和混凝土中, 但是钢渣的早期活性较低以及安定性不良, 使其在工程中的应用受到了一定的限制。

目前, 国内外已经有许多关于钢渣作为活性混合材料用于水泥混凝土的研究与应用 [3-9]。研究表明: 掺钢渣水泥基材料的性能在较大程度上取决于钢渣粉的颗粒特性 (如比表面积、细度、颗粒形貌等), 但是这些特征参数并不能完全反映出钢渣的活性, 其活性大小还与钢渣粉的颗粒粒径分布有很大关系, 而关于钢渣颗粒粒径分布对掺钢渣水泥性能影响鲜有报道。笔者采用灰色关联分析方法, 分析研究了不同粒径范围的钢渣颗粒对水泥强度的影响, 并以此控制钢渣的最佳颗粒粒径分布, 从而获得更好的活化效果, 为钢渣的进一步综合利用提供理论依据。

1 灰色关联分析原理

灰色关联分析的基本原理是基于各因素之间微观或宏观的几何接近而进行分析和确定各因素

之间的影响程度或若干个子因素 (子序列) 对主因素 (母序列) 的贡献程度的一种分析方法 [10]。它是根据因素之间发展态势的相似或相异程度来衡量因素之间接近的程度, 寻求系统中各因素之间的主要关系, 确定影响目标值的重要因素, 并据此采取适当的完善措施, 从而达到优化系统的目的。

考虑 m 个时间序列,

$$\{X_1^{(0)}(i)\}, i=1, 2, \dots, N_1$$

$$\{X_2^{(0)}(i)\}, i=1, 2, \dots, N_2$$

\vdots

$$\{X_m^{(0)}(i)\}, i=1, 2, \dots, N_m$$

其中: N_1, N_2, \dots, N_m 均属自然数, 且不一定相等; m 个序列代表 m 种影响因素。给定时间序列 $\{X_0^{(0)}(i)\}, i=1, 2, \dots, N_0$, 并称之为母序列, $X_k^{(0)}(i), k=1, 2, \dots, m$, 称为子序列。

令序列 $\{X_k^{(0)}(i)\}, i=1, 2, \dots, N_k$ 的平均值为 \bar{X}_k , 即

$$\bar{X}_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N_k} X_k^{(0)}(i) \quad (1)$$

记数据 $X_k^{(0)}(i)$ 的标么值为 $Y_k(i)$, 即 $Y_k(i) = X_k^{(0)}(i)/\bar{X}_k$, 为此可以得到标么值时间数据序列:

$$\{Y_0(i)\}, i=1, 2, \dots, N_0$$

$$\{Y_1(i)\}, i=1, 2, \dots, N_1$$

\vdots

收稿日期: 2010-02-29; 修订日期: 2010-05-30

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目 (2006BAF02A24)

作者简介: 管宗甫 (1956-), 男, 河南濮阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事水泥工艺和水泥基材料研究, E-mail:

guanzzf@zzu.edu.cn.

$\{Y_m(i)\}, i=1,2,\cdots,N_m$

实际上,从 $\{X_k^{(0)}(i)\}$ 到 $\{Y_k(i)\}$,可看作是一种映射,是对 $\{X_k^{(0)}(i)\}$ 的均值无量纲归一化。

记序列 $\{Y_k(i)\}$ 与 $\{Y_0(i)\}$ 在 $t=l$ 点的绝对差为 $E_{0k}(l)$,则有

$$E_{0k}(l) = |Y_0(l) - Y_k(l)|, l=1,2,\cdots,N_k$$

记差值中的最大值为 $E_{0k}(\max)$,即

$$E_{0k}(\max) = \max |Y_0(l) - Y_k(l)| \quad (2)$$

记差值中的最小值为 $E_{0k}(\min)$,即

$$E_{0k}(\min) = \min |Y_0(l) - Y_k(l)| \quad (3)$$

记 m 条子线(每条线代表一个时间序列)中的最大与最小差值分别为 $E(\max)$ 及 $E(\min)$,则在 i 时刻的关联系数 $\delta_{0k}(i)$ 为:

$$\delta_{0k}(i) = \frac{E(\min) + KE(\max)}{E_{0k}(l) + KE(\max)} \quad (4)$$

式中: K 为分辨系数,一般取 $K=0.5$,故 Y_k 对 Y_0 的关联度为

$$Y_{0k}(i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_{0k}(i) \quad (5)$$

关联度是因素之间关联性的量度,其值越大说明子序列与母序列之间的相关性就越大。

由于在计算 $\delta_{0k}(i)$ 时,使用 $E_{0k}(l) = |Y_0(l) - Y_k(l)|$,因此不能区分出因素之间的关联极性,也就是说,是正关联还是负关联,通常采用下列方法判断其关联极性:

$$Q_j = \sum_{i=1}^N iY_j(i) - \sum_{i=1}^N Y_j(i) \sum_{i=1}^N i/N \quad (6)$$

$$Q_i = \sum_{i=1}^N i^2 - (\sum_{i=1}^N i)^2/N \quad (7)$$

式中: $j=0,1,\cdots,k,\cdots,m$.其中 0 表示母序列, k 表示任意子序列.如果 $\text{sgn}(Q_0/Q_i) = \text{sgn}(Q_k/Q_i)$,则 Y_0 与 Y_k 正关联;如果 $\text{sgn}(Q_0/Q_i) = -\text{sgn}(Q_k/Q_i)$,则为负关联.正关联表示子序列对母序列有增进作用(或叫积极作用);而负关联则表示子序列对母序列有削弱作用(或叫消极作用)。

由于灰色关联分析方法能够从许多因素中寻找出影响系统的主要因素,并按照发展趋势作出一定分析,且对样本量要求不高,另外其分析结果也一般与定性分析结果相吻合,因此具有较为广泛的实用性^[10-11]。

2 试验部分

2.1 试验原材料

熟料:河南某水泥厂.钢渣:安钢集团转炉钢渣.石膏:巩义某白水泥厂.几种原材料的化学成分见表1.

表1 原材料的化学成分(质量分数)

Tab.1 Chemical composition of raw materials %

原料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	烧失量
钢渣	47.59	14.72	5.01	18.5	8.79	—	4.84
熟料	65.07	21.73	5.66	2.80	2.38	—	0.83
石膏	36.56	2.17	0.56	0.61	2.78	41.4	13.27

2.2 试验方法

将安钢钢渣置于实验室球磨机($\phi 50\text{ cm} \times 50\text{ cm}$)内粉磨不同时间(15,30,45,60,90 min)后,得到5组颗粒粒径分布不同的钢渣粉,并采用Mastersizer-2000激光粒度分析仪测定了钢渣粉的颗粒粒径分布,结果见表2.然后再将5组钢渣粉和预先粉磨好的熟料、石膏按照质量分数分别为25%、70%、5%的比例混合制备成5组钢渣水泥,水泥试样所用熟料粉和石膏粉细度相同.为分析方便,水泥试样的编号和所掺钢渣粉的编号一致.作为对比,同时还制备了1组纯硅酸盐水泥作为对比试样组,并按照GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》测定了5种水泥3 d、7 d和28 d的抗折和抗压强度,强度试验结果见表3.

表2 钢渣粉的颗粒粒径分布

Tab.2 Particle size distributions of different SMS %

钢渣 试样 序号	粉磨 时间 /min	粒径/ μm						
		< 5.0	5.0 ~ 10.0	10.0 ~ 19.9	19.9 ~ 30.2	30.2 ~ 45.7	45.7 ~ 60.3	> 60.3
1	15	11.9	9.8	15.9	12.8	15.9	7.9	25.8
2	30	14.5	12.6	20.0	15.0	15.1	8.7	14.1
3	45	16.0	13.5	20.8	15.1	14.5	8.1	12.0
4	60	16.4	14.3	22.1	15.6	14.7	7.4	9.5
5	90	17.2	13.7	20.5	14.6	13.9	8.0	12.2

表3 掺钢渣水泥的强度

Tab.3 Strength of cements containing SMS

水泥试 样序号	抗折强度比			抗压强度比		
	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
1	0.744	0.809	0.838	0.785	0.640	0.792
2	0.832	0.901	0.903	0.823	0.729	0.855
3	0.767	0.876	0.895	0.748	0.711	0.855
4	0.860	0.886	0.860	0.808	0.751	0.852
5	0.800	0.878	0.860	0.813	0.736	0.879

注:抗折、抗压强度比为样品水泥强度与基准纯硅酸盐水泥的强度比。

3 结果与讨论

运用灰色关联分析方法研究分析不同粒径范围内的钢渣粉颗粒对掺钢渣水泥的不同龄期强度的贡献,并计算出钢渣颗粒粒径分布与各龄期抗折、抗压强度之间的关联度及关联极性。

以各组钢渣粉的各粒径范围的颗粒含量为子序列,并以相应的掺钢渣水泥的3 d、7 d和28 d的抗折强度及抗压强度为母序列,进行均值归一化,见表4和表5.再根据灰色关联分析的原理^[10-11],计算出各关联度及其关联极性,见表6.

表4 子序列的标么值时间序列
Tab.4 Time range of sub-series

试样	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7
	< 5.0 μm	5.0 ~ 10.0 μm	10.0 ~ 19.9 μm	19.9 ~ 30.2 μm	30.2 ~ 45.7 μm	45.7 ~ 60.3 μm	> 60.3 μm
1	0.667	0.843	0.913	0.945	1.003	1.097	1.741
2	0.870	0.993	1.001	0.941	0.992	1.156	1.157
3	0.998	0.991	1.016	1.052	1.033	0.968	0.914
4	1.199	1.075	1.066	1.106	1.048	0.909	0.450
5	1.265	1.098	1.005	0.956	0.924	0.870	0.737

表5 母序列的标么值时间序列
Tab.5 Time range of parent series

试样	$Y_0(1)$	$Y_0(2)$	$Y_0(3)$	$Y_0(4)$	$Y_0(5)$	$Y_0(6)$
	3 d 抗折强度	3 d 抗压强度	7 d 抗折强度	7 d 抗压强度	28 d 抗折强度	28 d 抗压强度
1	0.930	0.990	0.930	0.900	0.960	0.940
2	1.039	1.035	1.036	1.023	1.038	1.010
3	0.958	0.940	1.007	0.996	1.028	1.011
4	1.074	1.016	1.018	1.053	0.987	1.007
5	0.999	1.022	1.009	1.031	0.987	1.038

从表6中可以看出,不同粒径范围内的钢渣颗粒与水泥不同龄期的抗折、抗压强度有不同的关联度及关联极性.钢渣中小于30.2 μm 的颗粒与所有强度的关联极性均为正,说明它们都对强度有正的贡献,增加其含量有利于强度的提高;而大于30.2 μm 的颗粒则刚好相反,其与强度的关联极性均为负,对强度有不利的影响.

根据各性能指标的影响顺序可知,在所有钢渣颗粒中,10.0 ~ 19.9 μm 范围的颗粒与所有龄期抗折、抗压强度的关联度均为最大,且均大于0.924,这说明其对强度的影响最大,是强度的关键因子.而不同龄期的抗折、抗压强度的次关键因

子则有所不同.对于7 d和28 d抗折强度来说,30.2 ~ 45.7 μm 范围颗粒的关联度较大,仅次于10.0 ~ 19.9 μm 范围颗粒,也就是说它们对各龄期抗折强度也有较大的影响.3 d抗折强度的次关键因子为5.0 ~ 10.0 μm 范围的颗粒.7 d和28 d抗压强度的次关键因子均为5.0 ~ 10.0 μm 范围的颗粒,它们对抗压强度的影响也较大.3 d抗压强度的次关键因子为30.2 ~ 45.7 μm 范围的颗粒.大于45.7 μm 和小于5.0 μm 的颗粒与各龄期强度的关联度均较小,与强度的相关性不大.至于小于5.0 μm 的颗粒与强度关联度不大的原因是多方面的,对于这个粒级,接近了红色激光的波长(~650 nm),测试过程和分散介质的影响会比较大,使得仪器给出的结果信噪比小,测量结果存在一定的误差,关联结果尚需其它测试方法进一步验证.

从以上分析可以看出,通过灰色系统关联方法能够比较严密地分析出不同粒径的钢渣颗粒对掺钢渣水泥强度的影响度,据此可以通过调整粉磨条件,从而在较合理的粉磨电耗下制得性能优良的活性钢渣粉.从表2可以看出,钢渣粉2(粉磨30 min)与钢渣粉1(粉磨15 min)相比,10.0 ~ 30.2 μm 范围内的钢渣颗粒含量有较大幅度的提高,钢渣粉的活性也有较大幅度的提高,但是再延长粉磨时间,10.0 ~ 30.2 μm 范围内的钢渣颗粒含量基本保持不变,还会增加小于5.0 μm 的钢渣颗粒含量,对强度贡献不大,反而会大大增加粉磨电耗,据此可以确定在本实验条件下,钢渣的最佳粉磨时间为30 min左右,其比表面积为431.5 m^2/kg .

因此,从水泥强度方面考虑,在寻找钢渣粉的最佳颗粒级配时,应尽量提高10.0 ~ 30.2 μm 范围内的钢渣颗粒含量,限制小于5.0 μm 的颗粒含量,且减少大于30.2 μm 的颗粒含量.也就是说钢渣粉并不是粒径越细越好,由于钢渣易磨性

表6 钢渣粒径和水泥强度的关联度大小及关联极性

Tab.6 Relevant degree and relevant polarity between size of SMS and strength of cements containing SMS

性能指标	粒径 / μm						
	< 5.0	5.0 ~ 10.0	10.0 ~ 19.9	19.9 ~ 30.2	30.2 ~ 45.7	45.7 ~ 60.3	> 60.3
3 d 抗折强度	0.719	0.891	0.944	0.883	-0.874	-0.786	-0.603
3 d 抗压强度	0.709	0.879	0.926	0.864	-0.915	-0.809	-0.625
7 d 抗折强度	0.727	0.886	0.958	0.885	-0.898	-0.769	-0.592
7 d 抗压强度	0.756	0.929	0.961	0.876	-0.892	-0.772	-0.589
28 d 抗折强度	0.695	0.845	0.924	0.890	-0.913	-0.776	-0.588
28 d 抗压强度	0.736	0.902	0.954	0.886	-0.902	-0.783	-0.581

较差,不必一味追求高的比表面积,钢渣粉的质量控制应该以其颗粒粒径分布来调控。

4 结论

(1)通过灰色关联分析,能够比较严密地分析出不同粒径范围内的钢渣颗粒对掺钢渣水泥强度的贡献程度,据此可以通过调整粉磨环境,从而在较合理的粉磨电耗下制得性能优良的活性钢渣粉。在本实验条件下,钢渣的最佳粉磨时间为30 min,其比表面积为 $431.5 \text{ m}^2/\text{kg}$ 左右。

(2)钢渣粉中小于 $30.2 \mu\text{m}$ 的颗粒与各龄期强度的均为正关联,而大于 $30.2 \mu\text{m}$ 的颗粒则刚好相反; $10.0 \sim 19.9 \mu\text{m}$ 范围的颗粒与各龄期强度的关联度最大,且均为正关联,但小于 $5.0 \mu\text{m}$ 的颗粒与强度的关联度均较小。

(3)从强度方面考虑,在寻找钢渣粉的最佳粒径分布时,应尽量提高 $10.0 \sim 30.2 \mu\text{m}$ 范围内的钢渣颗粒含量,限制小于 $5.0 \mu\text{m}$ 的颗粒含量,减少大于 $30.2 \mu\text{m}$ 的颗粒含量。实际应用中应根据具体情况调配出具有最佳颗粒粒径分布的钢渣粉,以充分发挥其活性。

参考文献:

- [1] 朱桂林,孙树杉.应加快钢铁渣资源化利用[J].中国钢铁业,2007,5(1):23-27.
- [2] 朱桂林,孙树杉.钢铁渣在建材工业中的应用[J].

中国水泥,2006,13(7):33-35.

- [3] MOTZ H, GEISELER J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources[J]. Waste Management, 2001, 21(3): 285-293.
- [4] KOUROUNIS S, TSIVILIS S. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(2): 815-822.
- [5] 陈益民,张洪滔.磨细钢渣粉作水泥高活性混合材料的研究[J].水泥,2001,28(05):1-4.
- [6] WU X Q, ZHU H, HOU X, et al. Study on steel slag and fly ash composite Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(7): 1103-1106.
- [7] ALTUN A, LMAZ I Y. Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(8): 1247-1249.
- [8] SHI C, QIAN J. High performance cementing materials from industrial slags a review[J]. Resources Conservation and Recycling, 2000, 29(3): 195-207.
- [9] 张洪滔,郭随华.钢渣粉体颗粒形态与钢渣水泥强度关系的研究[J].电子显微学报,2002,21(5):780-781.
- [10] 张永娟,张雄,竞宽.矿渣微粉颗粒群分布与其活性指数的灰色关联分析[J].建筑材料学报,2001,4(1):44-48.
- [11] 卢迪芬,陈森凤,吴建其.矿渣微粉颗粒分布对胶凝材料性能影响的灰色系统[J].华南理工大学学报:自然科学版,2003,31(1):30-33.

Gray Correlation Analysis between the Particle Size Distribution of Steel Making Slag and the Strength of Relevant Cement

GUAN Zong-fu, YU Yuan-ming, CUI Shu-jin, ZHANG Fu-chun

(School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The influence of the particle size distribution of steel making slag (SMS) on the strength of relevant cements at different ages was investigated with the method of gray correlation analysis. Results showed that, the compressive and flexural strength of cement at different ages were affected obviously by the particle properties of SMS. The mass fraction of $10.0 \sim 19.9 \mu\text{m}$ particles had a maximum effect on the strength of cement at all ages, and the fraction range of greater than $45.7 \mu\text{m}$ and less than $5.0 \mu\text{m}$ particles had a minimum effect on the strength of cement. The mass fraction range of less than $30.2 \mu\text{m}$ and greater than $30.2 \mu\text{m}$ SMS particles had different polarity of grey correlation with cement strength, and consequently had positive and negative effect on the cement strength, respectively. Therefore, the optimum grinding time of SMS could be ascertained to be about 30 minutes in this condition, and its specific surface area was about $431.5 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Key words: steel making slag (SMS); particle size distribution; gray correlation analysis; strength