

科学研究

粉煤灰基地聚物材料的早期强度及其微观结构

罗 浩^{1,2} 刘鸣明² 刘文白² 侯东伟³ 张国平^{3,4*} 邓益兵²

(1.上海市浦东新区建设(集团)有限公司,上海 200136;

2.上海海事大学海洋科学与工程学院,上海 201306;

3.上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院,上海 200240;

4.马萨诸塞大学阿姆斯特分校土木与环境工程系,美国 01003)

摘 要 为了考察地聚物微观结构与强度的关系,在碱激发剂的作用下制备了硅铝比(结构单元中硅氧四面体与铝氧四面体的个数比)分别为 1、1.2、1.5 的粉煤灰基地聚物。测试了 50℃ 恒温下养护 7d 时的抗压强度,并采用 SEM、XRF、XRD 对地聚物材料进行微观结构测试与分析。结果表明, Si/Al=1 的地聚物材料强度最高,在其微观结构中粉煤灰玻璃体被反应层包裹的程度较小,且材料内部无定型物质的反应程度较好。研究揭示了,反应程度偏低是我国粉煤灰基地聚物强度低的主要原因。

关键词 粉煤灰,地聚物,硅铝比,抗压强度,表征分析

Initial strength and microstructure of geopolymer based on fly ash

Luo Hao^{1,2} Liu Mingming² Liu Wenbai² Hou Dongwei³ Zhang Guoping^{3,4} Deng Yibing²

(1.Shanghai Pudong New Area Construction (Group) Co.,Ltd.,Shanghai 200136;

2.College of Ocean Science and Engineering,Shanghai Maritime University,Shanghai 201306;

3.School of Naval Architecture,Ocean & Civil Engineering,Shanghai Jiaotong University,

Shanghai 200240;4.Department of Civil & Environmental Engineering,

University of Massachusetts Amherst,USA 01003)

Abstract In order to study the relationship between microstructure and strength,geopolymers were prepared by Nantong fly ash under the action of alkali activator with silica alumina ratio of 1,1.2,1.5.The compressive strength of three kinds of geopolymers which were maintained at 50℃ for seven days was investigated.The three samples were characterized by SEM and XRD to analyze the microscopic characterization.The results showed that the samples with low ratio of silica alumina had better compressive strength. Inside these low silica alumina materials, the vitreous body of fly ash was less wrapped by the reaction layer, and the reaction of amorphous material was better. The study revealed that the low reaction degree was the main reason for geopolymer based on fly ash in China.

Key words fly ash,geopolymer,silica alumina ratio,compressive strength,characterization analysis

地聚物(Geopolymer)第一次是由法国科学家 Davidovits^[1]在其专利中提出的。地聚物又被称为土壤聚合物或者是矿物聚合物^[2],是指原材料为天然矿物或具备水硬活性特征的固体废弃物,经聚合反应生成的胶凝材料^[3]。地聚物在国外已不断有商业产品出现和大量的文献专利涌出^[4]。而在我国,对地聚物的研究尚属起步阶段,吴波等^[5]用地聚物替代环氧类胶粘剂对混凝土梁进行碳纤维加固,

然而像这样的实际应用并不多见。

粉煤灰是电厂发电后产生的工业矿渣,主要成分为 SiO₂、Al₂O₃。随着我国电力产业的不断发展,粉煤灰的年产量也在不断增加。然而,大多数的粉煤灰都以堆积的方式处理^[6],这不仅会污染周边的环境,还会浪费土地资源。若能够将粉煤灰通过一定条件制备成可实际应用的材料,将会给粉煤灰带来新的使用途径。

基金项目:国家自然科学基金项目(51479113)

作者简介:罗浩(1991-),男,硕士研究生,主要从事工程管理方面的工作。

联系人:张国平(1968-),男,博士,教授,博士生导师。

地聚物材料中的聚合反应^[7]是一个复杂的过程,大致可分为:(1)活性物质的产生或碱激发;(2)重新定向;(3)固化反应。Davidovits 在研究中将地聚物按硅铝比(结构单元中硅氧四面体与铝氧四面体的个数比)简单的分为 3 类:(1)PS(Si/Al=1);(2)PSS(Si/Al=2);(3)PSDS(Si/Al=3)。随着对地聚物研究的不断深入,科学家们发现^[8-9],当 Si/Al $\leq$ 3 时,地聚物材料会像水泥、陶瓷那样,在内部产生具有刚性与脆性特征的三维交联网状结构;而当 Si/Al $>$ 3 时,地聚物会产生橡胶般的二维网络或线性连接结构。以此为依据,研究将地聚物材料硅铝比设定为 1(G1)、1.2(G2)、1.5(G3)。在地聚物材料中应用碱激发的方法是源于对硅酸盐水泥硬化机理的研究成果^[10]。经研究,强碱与高温养护^[11-12]有利于地聚物材料充分的发生聚合反应,提高强度,故研究中将材料 G1、G2、G3 的养护温度设定为 50℃ 恒温,利用氧化铝与硅酸钠为外加剂,来调整地聚物材料的硅铝比,碱激发剂的溶固比为 0.5。在实际工程应用中,建筑材料的早期强度高有利于加快施工速度,大幅度降低成本,故本研究对这种新型绿色友好型材料在 7d 龄期时进行了抗压强度测试,并对 3 组材料的微观表征进行了分析、比较。

1 实验部分

1.1 原材料

粉煤灰(风选一级灰),南通华瑞建材有限公司的,其化学成分见表 1;碱激发剂氢氧化钠(NaOH,分析纯);九水硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分析纯),白色粉末状;氧化铝(Al_2O_3 ,分子量为 101.96,分析纯)。

表 1 南通粉煤灰的化学成分

粉煤灰化学元素含量/%						
Si	Al	Fe	Ca	Ti	Sr	K
43.77	28.3	12.2	10.66	2.3	0.789	0.684

1.2 粉煤灰基地聚物材料的制备

粉煤灰基地聚物材料 G1、G2、G3 在制备过程中,控制各配比的溶固比为 0.51(添加剂 Al_2O_3 算入配比中固体的质量),碱激发剂溶液的溶固比为 0.5($\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$),再加入九水硅酸钠。将称量好的原材料放入净浆锅中手动搅拌 3min,使各种材料搅拌均匀,将净浆锅装入搅拌机中慢速搅拌 5min,再匀速倒入制备好的激发剂溶液,进行快速搅拌 20min,得到的地聚物浆体可以自流平后将其浇灌入模具中,震动 2min 来减少浆体中的气泡,将模具

放入 50℃ 恒温的干燥箱中养护,在 7d 养护龄期时取出,测试试件的抗压强度,测试结果为 3 个试件的平均值。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度实验

3 种粉煤灰基地聚物材料在 7d 龄期时的抗压强度见表 2。

表 2 3 种粉煤灰基地聚物材料在 7d 龄期时的抗压强度

项目	Si/Al	抗压强度/MPa
		7d
G1	1.0	13.97
G2	1.2	9.90
G3	1.5	7.80

由表 2 可以看出,硅铝比最低的 G1 材料在养护 7d 时强度最高,为 13.97MPa,而硅铝比最高的 G3 材料在 7d 时的抗压强度最低,为 7.80MPa。其中 G2 的强度比 G1 降低了 29.13%,G3 的强度比 G1 降低了 44.17%。7d 抗压强度随着材料硅铝比的增加而减小,且 G2 比 G1 的减小幅度大于 G3 比 G2 的减小幅度。

2.2 粉煤灰基地聚物材料的微观表征

2.2.1 SEM 分析结果

图 1 为 3 种材料养护 7d 时的 SEM 图,放大倍数为 10000 倍。从图中可以看到,3 种材料内的粉煤灰球体外都被反应层包裹,且硅铝比越大的材料,被包裹的程度越严重。材料 G1 的胶凝情况最好,材料 G2、G3 内部,粉煤灰球体都被反应层成团地约束在一起,在材料 G2 内部情况相对较好,还能看到未被完全包裹的粉煤灰球体组成的团。

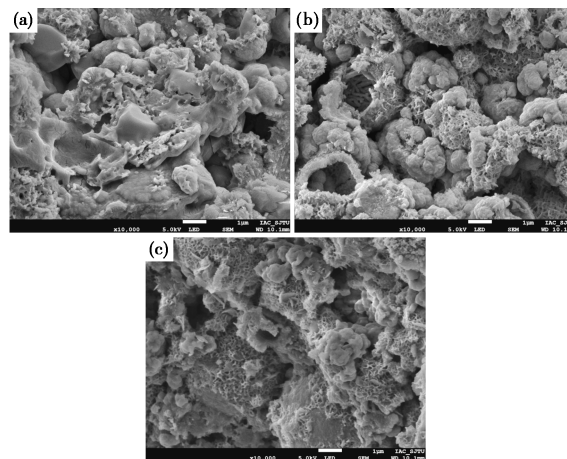


图 1 3 种材料材料养护 7d 后的 SEM 图

[(a)G1;(b)G2;(c)G3]

根据上述 3 种粉煤灰基地聚物材料的微观形貌可以得出,随着材料的硅铝比增加,材料内原料的反应程度会降低,即粉煤灰玻璃体被反应层包裹后便无法参与到下一轮的聚合反应中,这会直接影响材料内的抗压强度。为了更好的分析粉煤灰基地聚物材料在养护初期时,颗粒间的胶凝情况,应用 Image-Pro Plus 软件分析了 3 种材料的平面颗粒率、平均等效粒径(见表 3)。

表 3 3 种材料的平面颗粒率和平均等效粒径

平面颗粒率/%		
G1	G2	G3
52.5	51.81	44.14
平均等效粒径/ μm		
G1	G2	G3
15.7	12.91	44.14

由表 3 可知,材料 G1 的平面颗粒率与平均等效粒径最大,这表明材料 G1 在养护初期的胶凝情况最好,这也解释了材料 G1 抗压强度最大的原因。对比 3 组材料的平面颗粒率、平均等效粒径后可知,随着硅铝比的增加,材料的胶凝情况变差,这是因为硅铝比的增加,对材料内聚合反应产生不利影响。

2.2.2 XRF 分析结果

应用 XRF 实验分析 3 种粉煤灰基地聚物材料在养护 7d 时的化学成分。XRF 实验结果是 XRD 分析的基础(见表 4),具有参考价值。3 种粉煤灰基地聚物材料在养护 7d 时都含有 C 元素,含量都在 7% 左右。然而表 1 中,原材料粉煤灰中并没有 C 元素,这主要是因为地聚物材料在养护的过程中与空气中的 CO_2 接触,发生了碳化反应。

表 4 3 种材料的化学成分

G1 化学元素含量/%						
O	Al	Si	C	Fe	Ca	Na
32.04	23.19	21.91	7.59	5.15	4.54	3.65
G2 的化学元素含量/%						
O	Si	Al	Na	C	Ca	Fe
39.74	19.49	16.00	8.22	6.02	4.37	3.62
G3 的化学元素含量/%						
O	Si	Al	Na	C	Ca	Fe
39.51	19.29	13.27	9.50	7.83	4.34	3.71

2.2.3 XRD 分析结果

图 2 为 3 种地聚物材料在 7d 龄期的矿物成分 XRD 图谱,图 3 为 3 种材料 XRD 图谱的汇总。3

种材料内的主要矿物成分都为硅线石 Al_2SiO_5 与石英 SiO_2 ,这与孟宪娟等^[7]研究的结果一致。且随着硅铝比的增加,材料内含 Na 元素的矿物种类也在增加,这主要是由为控制硅铝比而掺入的硅酸钠而导致的。通过分析可以发现,当材料硅铝比越小时,材料的 XRD 图谱中凸起状弥散峰的位置就会相对靠右,这表明材料中无定型物质的反应程度较高。

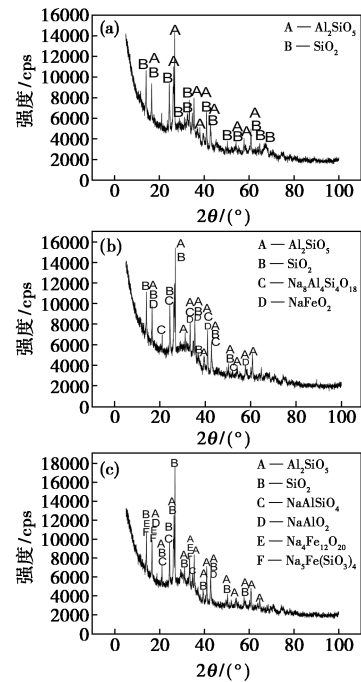


图 2 3 种材料的矿物成分 XRD 谱图
[(a)G1;(b)G2;(c)G3]

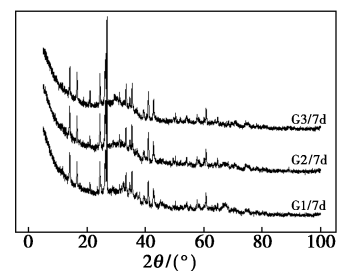


图 3 3 种材料的 XRD 谱图
[(a)G1;(b)G2;(c)G3]

3 结论

(1)随着硅铝比的增加,粉煤灰基地聚物材料在养护初期的抗压强度逐渐减小。材料 G2 比 G1 的强度减小了 29.13%,G3 比 G1 的强度减小了 44.17%,G2 比 G1 的减小幅度大于 G3 比 G2 的减小幅度。

(2)3 种地聚物材料内部的粉煤灰球体都被反应层包裹,且硅铝比越大,包裹程度越大。这种包裹

(下转第 149 页)