

文章编号: 1674-599X(2022)02-0082-05

玄武岩地聚物砂浆的碱硅反应

周晨林¹, 钟正强¹, 彭晖^{1, 2}, 罗冬¹

(1. 长沙理工大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410004;

2. 长沙理工大学 南方地区桥梁长期性能提升技术国家地方联合工程实验室, 湖南 长沙 410114)

摘 要: 碱骨料反应是土木工程行业常见危害之一, 为推进地聚物的应用, 需要研究掺玄武岩骨料的碱激发偏高岭土地聚物砂浆在高温、高碱环境下的碱骨料反应及其变形行为。研究掺两种不同粒径玄武岩骨料的偏高岭土地聚物砂浆在 80℃、2 mol/L 的 NaOH 溶液中养护 14 d 后的变形行为, 采用 XRF、XRD、SEM 等手段分析原料和产物的组成及微观结构。研究结果表明: 玄武岩在地聚物中会发生碱硅反应, 但地聚物碱硅反应不具有可持续性; 地聚物浆体部分最终会形成沸石结构, 其特殊的笼式结构能够吸附和固溶大量有害碱, 能让地聚物材料有效地避免碱骨料反应的危害。

关键词: 偏高岭土; 玄武岩; 碱硅反应; 扫描电镜

中图分类号: U414

文献标志码: A

Alkali-silicon reaction of basalt geopolymer mortar

ZHOU Chenlin¹, ZHONG Zhengqiang¹, PENG Hui^{1, 2}, LUO Dong¹

(1. School of Civil Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410004, China;

2. National-Local Joint Engineering Laboratory of Technology for Long-term Performance Enhancement of Bridges in Southern District, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Alkali aggregate reaction is one of the common hazards in civil engineering. In order to promote the application of geopolymers, the alkali aggregate reaction and deformation behavior of alkali-activated metakaolin base polymer mortar mixed with basalt aggregate should be analyzed under high temperature and high alkali environment. Metakaolin based polymer mortar mixed with two different particle sizes of basalt aggregate was prepared. The deformation behavior was studied, when those was put in 80℃, 2 mol/L NaOH solution curing for 14 days. The composition and microstructure of raw materials and products were analyzed using XRF, XRD, SEM. The results show that alkali silicon reaction of basalt is induced in geopolymer. However, the alkali silicon reaction is not sustainable. The slurry part of geopolymer will form zeolite structure eventually. A large number of harmful alkali can be absorbed and solid dissolved resulting from the special cage structure. Consequently, geopolymer material can effectively avoid the harm of alkali aggregate reaction.

Keywords: metakaolin; basalt; alkali silicon reaction; SEM

地聚物是碱性激发剂与偏高岭土、粉煤灰、矿渣等活性硅铝质材料, 在低温下通过类似地球化学反应, 形成的非晶态至准晶态结构的无机胶凝材料^[1]。地聚物比传统波特兰水泥有更多优点, 抗渗性更好、早强快硬、耐高温、能固化金属离

子和隔热效果好等。碱激发胶凝材料的原材料有偏高岭土、矿渣、粉煤灰, 若使原材料反应更充分, 则需使用碱性激发剂。传统水泥混凝土中, 碱浓度较高是骨料发生碱骨料反应 (alkali aggregate reaction, 简称为 AAR) 的主要因素。而

收稿日期: 2021-03-23

作者简介: 周晨林 (1995—), 男, 长沙理工大学硕士生。

AAR 中, 碱硅反应 (alkali silica reaction, 简称为 ASR) 又是最常见的反应类型。因此, 在碱激发胶凝材料中是否会发生碱硅酸反应值得探讨。现有研究主要集中在地聚物净浆和胶凝材料作为添加剂^[2]方面, 针对地聚物砂浆碱骨料反应的研究较少, 且已有的研究结论存在分歧, 没有统一的观点。LU 等人^[3]研究认为地聚物砂浆不会发生碱骨料反应, 或者虽发生碱骨料反应, 但比水泥砂浆的小。BAKHAREV 等人^[4]认为, 地聚物砂浆的碱骨料反应产生的膨胀高于水泥砂浆的。对于地聚物中碱骨料反应, 不同学者得出了不同甚至有完全相反的结论。因此, 本研究拟针对地聚物的碱骨料反应, 尤其是较常见的碱硅反应进行研究, 分析地聚物中碱硅反应历程, 证明碱活性强的骨料也能应用于工程实际。

1 试验方案

1.1 原材料

偏高岭土为内蒙古 KAOPZZ 系列高活性偏高岭土, 粒径为 1 300 目。水泥为普通硅酸盐水泥 (P.O 42.5)。碱激发剂 (模数为 1.5, 浓度按质量分数计为 35%) 采用模数为 3.28 的硅酸钠溶液、工业片状氢氧化钠 (纯度按质量分数计为 98%) 和去离子水配制而成。玄武岩为山东某矿石厂提供, 破碎成 0.315~0.613 mm、1.250~2.500 mm 两种粒径备用。偏高岭土和骨料化学组分见表 1。

表 1 胶凝材料及玄武岩化学组分

Table 1 Content of cement, metakaolin and Basalt %							
	w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(CaO)	w(Fe ₂ O ₃)	w(K ₂ O)	w(MgO)	其他
水泥	22.53	5.29	65.64	3.26	2.06	0.00	1.22
偏高岭土	52.53	45.42	0.26	0.00	0.00	0.00	1.79
玄武岩	29.56	6.71	8.47	39.12	2.02	2.08	12.04

1.2 试件制备方法

将水泥和偏高岭土作为胶凝材料, 两种粒径的玄武岩作为骨料。先将胶凝材料与骨料混合, 置于搅拌锅中, 再分别加入去离子水或硅酸钠, 搅拌均匀, 得到水泥砂浆或地聚物砂浆。其中, 胶砂比均为 1:2.25, 水泥砂浆水灰比 0.47, 地聚物砂浆比为 1.50。同时制备水泥和地聚物净浆, 两者的水灰比分别为 0.28、1.20。搅拌均匀的砂浆或

净浆浇注在装有铜测头的 25 mm×25 mm×280 mm 的三联试模中, 震动 2 min, 试件成型后用塑料薄膜覆盖, 再置于标准养护室养护 24 h, 脱模, 然后浸泡在装有自来水的密封养护盒中, 并将养护盒放入温度 80 ℃ 的烘箱养护 24 h。养护后, 比长仪测量试件初长 (0 d), 全部试件测完基准长度后, 置于装有 2 mol/L 的 NaOH 溶液密封养护盒中, 再将养护盒置于 80 ℃ 的烘箱中。

1.3 测试分析方法

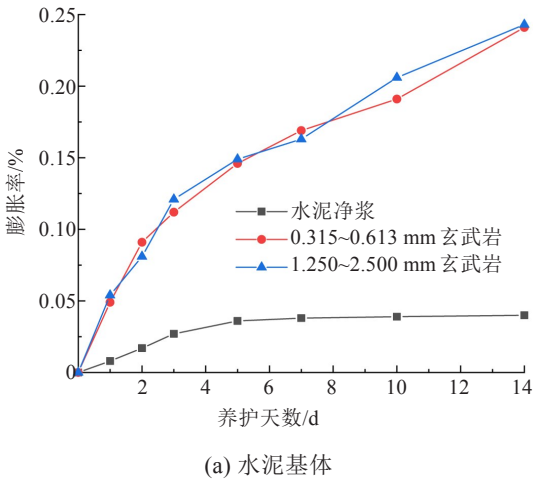
在规定龄期测量试件长度, 自测定基准长度之日起, 分别在第 1、3、5、7、10、14 d 测定相应龄期长度。变形率计算参考《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》(JGJ52-2006)。以 3 个试件膨胀率的平均值作为某一龄期变形率的测定值。

先将高温高碱环境中养护 14 d 的偏高岭土净浆试件破碎成粉末。再采用 CD/max 2200 vpc 型 X 射线衍射仪 (X ray diffraction, 简称 XRD) 进行测试。然后在同样养护条件下, 制备掺 0.315~0.613 mm 粒径的 14 d 龄期的玄武岩水泥砂浆、偏高岭土砂浆和偏高岭土净浆。最后, 将其高温烘干破碎后, 采用 EVOMA 25 蔡司场发射扫描电镜 (scanning electron microscopy, 简称为 SEM) 进行微观形貌观察。

2 结果与分析

2.1 砂浆和净浆试件变形

掺两种不同粒径玄武岩骨料的水泥砂浆和水泥净浆试件变形情况如图 1 (a) 所示。掺两种不同粒径玄武岩骨料的偏高岭土基地聚物砂浆试件和地聚物净浆变形情况如图 1 (b) 所示。



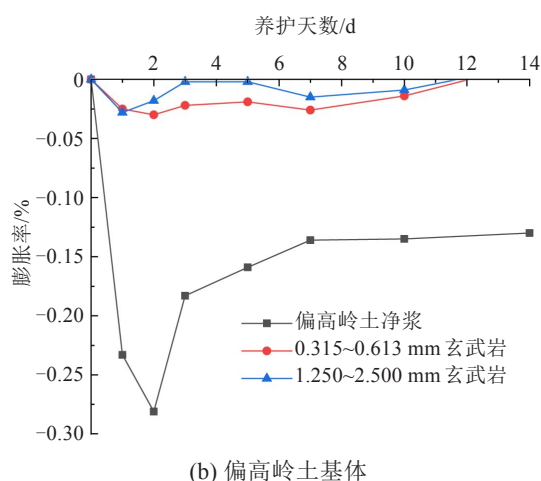


图1 养护龄期14d的试件变形情况

Fig. 1 The deformation of the specimen with curing age of 14 d

从图1可以看到,在高温高碱浸泡的养护环境下,水泥基体无论是净浆,还是砂浆试件,均与偏高岭土基地聚物试件的变形趋势完全不同。水泥净浆在养护过程中呈现持续膨胀趋势,且后期膨胀值极大,14 d膨胀率接近0.25%。这是因为水泥水化生成C-S-H凝胶,当将其浸泡在强碱溶液中时,NaOH溶液中的 Na^+ 会侵入C-S-H凝胶内部,从而发生固溶现象,进一步形成类似于在碱骨料反应中生成遇水极易膨胀的碱硅凝胶^[5]。表明:此种玄武岩碱活性较强。

从图1(b)可以看出,地聚物净浆试件由于地质聚合反应的进行,在前期快速收缩,1 d的收缩率达到总收缩的83%,这与水泥净浆的持续膨胀不同。由于外部环境的加速作用,地聚反应形成的产物不断膨胀直至稳定。对于砂浆试件,不同粒径砂浆试件长度变化趋势一致,砂浆变形与粒径关系不大,试件在前期1 d内由于地聚反应发生收缩后,都经历了先膨胀再收缩,然后又膨胀,最后变形稳定的过程,其膨胀程度比水泥砂浆的小。第一次膨胀后,地聚物中仍会发生碱骨料反应,但其膨胀值比水泥的小,仅为0.003%。因浆体地聚反应的继续进行,砂浆收缩再膨胀,其原因与净浆一致,均为浆体结构转变,发生膨胀。通过14 d的变形情况,排除地聚物浆体早期存在的收缩,地聚物砂浆从收缩最大值开始计算的膨胀值与膨胀速度均远小于水泥砂浆总膨胀的。

对于掺玄武岩骨料的砂浆试件,水泥砂浆和偏高岭土基地聚物砂浆变形过程完全不同,水泥砂浆从高温养护开始便处于膨胀状态,早期膨胀速度较快,后期放缓;而偏高岭土基地聚物砂浆先膨胀,再收缩,最后再次膨胀。表明:以水泥或偏高岭土为胶凝材料的试件骨料,其经历的反应完全不同,这应与胶凝材料的性质有关。通过图1(a)~(b)的纵坐标对比,水泥砂浆试件任一养护龄期的膨胀值均远大于偏高岭土基地聚物砂浆试件的。从试验现象来看,水泥砂浆试件在10 d龄期时已经出现了肉眼可见的裂缝,而偏高岭土基地聚物砂浆试件仍非常完整,且硬度较大。因此,可认为偏高岭土基地聚物试件没有发生危险性破坏。

2.2 砂浆和净浆试件的微观组成和结构

高温高碱环境下,养护14 d龄期的偏高岭土地聚物净浆的X射线衍射(X ray diffraction, 简称XRD)结果如图2所示。从图2可以看出,出现了大量的沸石峰和硅铝酸盐晶体峰,产物以晶体结构为主。表明:浆体随养护时间的不断延长,浆体结构逐渐向沸石结构或类沸石结构转变,而此过程表现为试件膨胀^[6]。

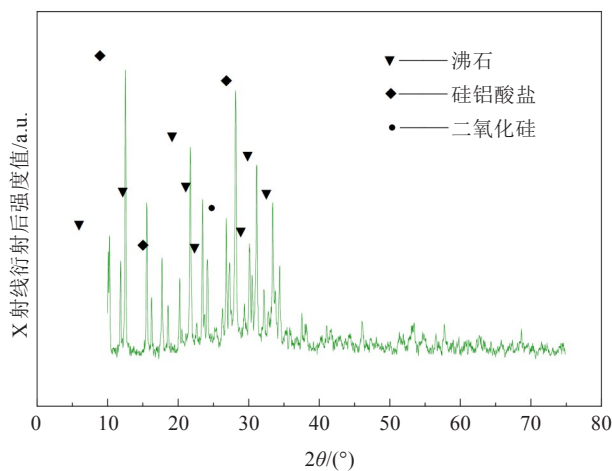


图2 养护龄期14 d的地聚物净浆XRD

Fig. 2 XRD of geopolymer at curing age of 14 d

沸石原料、高温高碱环境养护14 d的地聚物砂浆、地聚物净浆和水泥砂浆试件的扫描电镜(scanning electron microscopy, 简称为SEM)结果如图3所示。

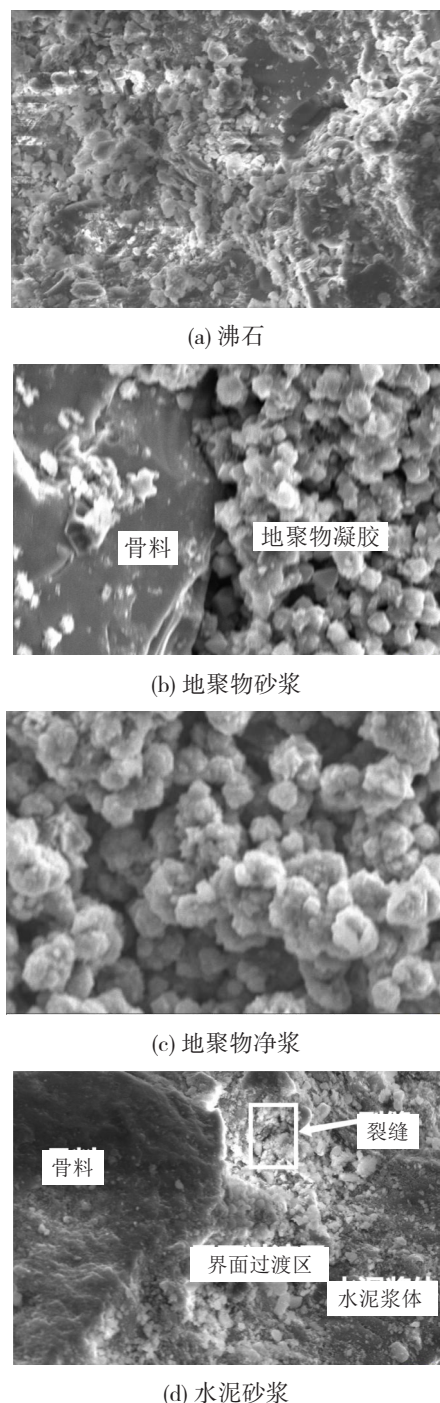


图3 养护龄期 14 d 的试件及沸石 SEM

Fig. 3 SEM of the specimen with curing age of 14d and zeolite

从图3中可以看出,地聚物砂浆样品中只有浆体和骨料部分,看不到明显的界面过渡区,且浆体形貌疏松多孔,呈颗粒状,该形貌与沸石原料的形貌极为相似,净浆样品与沸石原料也较接近。因此,认为浆体最终向沸石结构转变的过程导致试件膨胀,而该形貌能够缓冲后期自然环境导致的膨胀变形。这与传统波特兰水泥混凝土的界面

过渡区(interfacial transition zone, 简称为ITZ)完全不同。在传统水泥混凝土中,有明显的界面过渡区,且产生了裂缝。表明:在偏高岭土地聚物中,骨料的ASR与传统水泥混凝土的完全不同。

2.3 结果分析

地质聚合物常用原料是偏高岭土、粉煤灰和矿渣等,这些原料含有大量的活性硅铝物质,导致骨料在地聚物中的碱硅反应(ASR)进程与传统波特兰水泥的有所不同。通过本试验研究表明:在偏高岭土地聚物中,骨料的ASR是一个多阶段过程。由于偏高岭土在激发过程中掺入了大量的碱,且偏高岭土并未完全反应,不会将碱完全消耗。首先,骨料在高温高碱环境下,与体系内快速反应,生成碱硅酸凝胶,该凝胶极易膨胀,因而导致试件膨胀。其次,由于使用的偏高岭土原料中含有大量的活性Al^Ⅲ,活性Al与前期骨料ASR生成的碱硅酸进一步反应生成碱硅铝酸,抑制了骨料ASR产物的持续膨胀,即骨料ASR引起的试件膨胀逐渐停止。然后,由于偏高岭土浆体仍发生地聚反应,会不断生成碱硅铝酸凝胶,地聚反应过程使试件收缩^[1]。最后,外部渗入高浓度的NaOH和浆体自身产生了地质聚合反应,试件内部不断向沸石结构转变,生成了类沸石物质,该物质为膨胀性物质^[9],会引起试件的膨胀,形成了大型的三维网络状沸石结构,其特殊的笼式结构能吸附和固溶大量有害碱,变形接近停止,试件形态稳定。通过养护龄期14 d净浆的XRD和SEM也证实最终产物是沸石结构。GARCIA-LODEIRO^[8]通过地聚物的XRD测试,得到相似结论。

虽然地聚物胶凝材料在激发过程中需要加入大量的碱,但是地聚物胶凝材料在发生地质聚合反应时会消耗大量的碱,同时偏高岭土材料中含有大量活性铝,在激发剂作用下硅铝能充分溶解^[9],使得骨料在地聚物中发生ASR,生成碱硅铝酸盐产物,即骨料在地聚物中不具有持续发生ASR的能力,其膨胀量会明显小于传统水泥砂浆的,两者ASR的进程也不同。从图3中还可以看出,掺玄武岩的地聚物砂浆样品中没有界面过渡区(ITZ),而掺玄武岩的水泥砂浆样品中出现较宽的界面过渡区(ITZ)。

由于地聚物浆体前期发生地聚反应,会产生

大量收缩。因此,相同养护条件下,地聚物中碱骨料反应比水泥小的原因是:①浆体收缩可以抵消一部分碱骨料反应引起的膨胀。②地聚物原材料含有 Al,能够直接抑制碱骨料反应的进行。由于地聚物存在较大的收缩,对于碱活性强的骨料,地聚物能够很好地控制其膨胀,但对于碱活性较小的骨料来说,试件变形由浆体收缩为主导。因此,量收缩是否会产生变形危害是需要考虑的问题。

在偏高岭土基地聚物中,骨料会发生 ASR,但由于偏高岭土胶凝材料的存在,骨料的 ASR 不可持续,这与传统水泥砂浆中的 ASR 不同,骨料在地聚物中 ASR 会很快停止,且不会出现明显的界面过渡区(ITZ),地聚物砂浆最终的变形行为以浆体本身的结构变化为主。

3 结论

通过对掺玄武岩骨料的碱激发偏高岭土基地聚物砂浆试件的变形行为和微观成分进行构造分析,得出结论:

1) 骨料在地聚物中会发生碱骨料反应,但与水泥中的碱骨料反应不同。在地聚物中的碱骨料反应是一个多阶段过程,试件会表现出先膨胀,再收缩,最后再次膨胀的变形过程。骨料在地聚物中的碱骨料反应不具有持续性,比水泥中的膨胀小得多。

2) 偏高岭土胶凝材料中的 Al 与骨料发生 ASR 碱硅酸结合的产物,形成碱硅铝酸凝胶,该凝胶最终会转变为类沸石或沸石结构,其特殊的结构会吸附和固溶大量有害碱。

3) 地聚物砂浆变形最终以浆体变形为主,除考虑碱骨料反应引起的膨胀外,也需要考虑浆体大量收缩引起的变形危害。

参考文献(References):

- [1] DAVIDOVITS J. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. Journal of Thermal Analysis, 1989, 35(2): 429-441.
- [2] 岳喜兵.废弃硅粉提升水泥土强度与抗硫酸盐侵蚀试验研究[J].公路与汽运,2020,4(4):66-69. (YUE Xibing. Experimental study on the strength and sulfate resistance of cemented soil enhanced by waste silicon powder[J]. Highways & Automotive Applications, 2020, 4(4): 66-69. (in Chinese))
- [3] LU D Y, LIU Y D, ZHENG Y Z, et al. Alkali-aggregate reactivity of typical siliceous glass and carbonate rocks in alkali-activated fly ash based geopolymers[J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2013, 40(13): 87-93 (in Chinese))
- [4] BAKHAREV T, SANJAYAN J G, CHENG Y B. Resistance of alkali-activated slag concrete to alkali - aggregate reaction[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(2): 331-334.
- [5] 余红发,孙伟,王甲春,等.盐湖地区侵蚀性离子在混凝土中的扩散及其相互作用[J].东南大学学报(自然科学版), 2003, 32(2): 156-159. (YU Hongfa, SUN Wei, WANG Jiachun, et al. Influence of curing conditions on early shrinkage of fly ash geopolymer concrete[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2003, 32(2): 156-159. (in Chinese))
- [6] 毛明杰,韦旭朋,韩鹏飞,等.养护条件对粉煤灰地聚物混凝土早期收缩性能的影响[J].混凝土,2019(3):90-93. (MAO Mingjie, WEI Xupeng, HAN Pengfei, et al. Influence of curing conditions on early shrinkage of fly ash geopolymer concrete[J]. Concrete, 2019(3): 90-93. (in Chinese))
- [7] 彭晖,崔潮,蔡春声,等.偏高岭土活性的煅烧温度影响及测定方法研究[J].硅酸盐通报,2014,33(8):2078-2084, 2094. (PENG Hui, CUI Chao, CAI Chunsheng, et al. Research on influence of calcination temperature on metakaolin reactivity and its determination[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(8): 2078-2084, 2094. (in Chinese))
- [8] GARCIA-LODEIRO I, PALOMO A, A Fernández-Jiménez. Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(2): 175-183.
- [9] 刘进琪,王世玉,彭晖,等.碱激发剂对粉煤灰基地聚物性能影响研究[J].交通科学与工程,2020,36(3):8-13. (LIU Jinqi, WANG Shiyu, PENG Hui, et al. Study on the effect of alkali activator on the properties of fly ash-based geopolymer[J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2020, 36(3): 8-13. (in Chinese))