文章编号:1674-599X(2022)03-0033-07

矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度影响因素研究

郭洁[1],彭晖[1,2]

(1.长沙理工大学 土木工程学院,湖南 长沙 410114;
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:为研究矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度的影响因素,设计其最佳配合比。本研究以质量比为6:4的矿渣与偏高岭土混合物为原料,分析了激发剂浓度、模数及液固比对矿渣-偏高岭土地聚物7、28 d抗压强度的影响规律。研究结果表明:矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度随激发剂浓度的升高而升高,随液固比的升高而降低。在一定范围内随激发剂模数的增加呈先上升后下降的趋势。其中,液固比是影响其强度的主要因素,液固比为0.9时,其达到最大抗压强度76.03 MPa。矿渣-偏高岭土地聚物早期强度较高,28 d强度涨幅较小。

关键词:矿渣;偏高岭土;抗压强度;激发剂
中图分类号:TU528 **文献标志码:**A

Study on the influence factors of compressive strength of slag-metakaolin-based geopolymer

GUO Jie[1], PENG Hui[1,2]

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

Abstract: This work aims to investigate the factors to affect the compressive strength and design the optimum formulation of slag-metakaolin-based geopolymer. The 60% slag and 40% metakaolin were used as the raw materials. The effects of alkaline activator concentration modulus and liquid tosolid ratio on the 7 and 28 d compressive strength of the slag-metakaolin-based geopolymer were nasalized. The results show that the compressive strength of the slag-metakaolin-based geopolymer increases with the increase of the concentration of the activator. That will decrease with the increase of the liquid-solid ratio. In a certain range, the compressive strength of the slag-metakaolin-based geopolymer increases and then decreases with the increase of the activator modulus. Moreover, the liquidto solid ratio plays a key role to affect the strength. When the liquid to solid ratio is 0.9 the maximum compressive strength of 76.03 MPa will be obtained. The slag-metakaolin-based geopolymer exhibited high early strength, whereas the strength of the 28 d aging increases rarely.

Key words: slag; metakaolin; compressive strength; activator

地聚物是采用含有丰富的硅和铝天然矿物或工业固体废弃物在碱性溶液的激发下制备而成的三维网络凝胶体[1-3]。大量工程实际经验表明,通过合适配比得到的地聚物在强度、收缩、抗酸碱、抗冻融等方面均表现出优于水泥的性能,因而有望作为替代水泥的新型工程材料[4-5]。同时,为了减少高岭土原料的不断消耗,越来越多的学者尝试采用不同的活性原料制备地聚物来取代高岭土。试验表明:高炉矿渣、粉煤灰等废渣均具有水硬活性,都可作为原料[6-7]。通过对不同原料进行复掺,形成碱激发复合胶凝体系,不仅能实现不同原料之间的优势互补,还能有效利用工业废渣生成性能更佳的凝胶产物,从而制得环保型混凝土。大量研究一般集中在粉煤灰/矿渣的复掺体系,而对矿渣/偏高岭土的复掺体系

收稿日期:2021-03-30
作者简介:郭洁(1996—),女,长沙理工大学研究生。

的研究较少。

抗压强度是评价混凝土性能的重要指标，普通水泥混凝土的抗压强度与制备过程中所采用的水泥强度成正比。因此，分析碱激发矿渣-偏高岭土地聚物净浆的抗压强度，有助于制备经久耐用的地聚物混凝土。地聚物的力学性能受多种因素的影响，其与地质聚合的反应水平并非完全呈线性关系，对复合胶凝材料而言，原料的反应水平与抗压强度之间的关系更为复杂。因此，对碱激发矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度的影响因素进行分析，能更好地探究其内部的工作原理。

为实现碱激发矿渣-偏高岭土地聚物的推广应用，需要以抗压强度为表征，设计配合比。因此，本研究通过制备碱激发矿渣-偏高岭土的复合胶凝体系，研究激发剂浓度、模数及液固比3个因素对其反应产物的影响。

1 试验方案

1.1 试验原料

本试验采用的偏高岭土产自内蒙古，型号为K1300，经过多道工艺提纯，平均粒径小于20 μm，具有较高的碱反应活性。采用的粒化高炉矿渣（以下简称矿渣）由华新湘钢水泥公司提供，属于高活性酸性矿渣。采用X射线荧光光谱仪（X-ray fluorescence，简称为XRF）对偏高岭土、矿渣的化学组分进行测试，其结果见表1～2。

表1 偏高岭土成分的质量分数

Table 1 Composition and content of metakaolin %

原料	$w(SiO_2)$	$w(Al_2O_3)$	$w(CaO)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(MgO)$	其他
偏高岭土	52.53	45.42	0.26	0.00	0.00	1.79

表2 矿渣成分的质量分数

Table 2 Composition and content of slag %

原料	$w(SiO_2)$	$w(Al_2O_3)$	$w(CaO)$	$w(Na_2O)$	$w(MgO)$	其他
GGBFS	35.00	15.38	38.19	0.34	7.06	4.03

本试验选用市售的工业（钠）水玻璃，密度为1.47 g/cm^3，模数为3.28；选用市售工业片状氢氧化钠，质量分数为98%。

1.2 碱激发剂的配置

碱性激发剂的配置为水玻璃、片状NaOH及去离子水三者的混合过程。首先，将预先计算好的一定质量的片状氢氧化钠与去离子水在烧杯中溶合，期间用玻璃棒不断搅拌。再待氢氧化钠溶液冷却至室温后，将预先称重好的一定质量的水玻璃溶液加入其中，并在磁力搅拌器上搅拌12 h备用，期间用塑料保鲜膜封口以防水分蒸发。由于所购置的水玻璃模数为固定值3.28，而碱性激发剂的模数为混合溶液中氧化钠与氧化硅两者质量的比值。因此，为配置不同模数的激发剂，只需改变混合溶液中NaOH与水玻璃的质量比。为便于操作，基于组内先前工作，本试验设置0.8、1.0、1.2、1.4和1.6共5个激发剂梯度模数。此外，激发剂浓度也是影响地聚物综合性能的重要因素，激发剂浓度为混合溶液中氧化钠与氧化硅的质量和与溶液总质量的比。因此，浓度的变化仅需改变溶液中去离子水的添加比例。为获得具有一定流动性的地聚物浆体用于测试，本试验设置23%、27%、31%、35%和39%共5个激发剂梯度浓度。

1.3 地聚物的制备

按6∶4的质量比，称取矿渣与偏高岭土原料，在搅拌锅内慢速搅拌2 min，再按照试验所设置的液固比（激发剂与混合原料的质量比）加入激发剂，先低速搅拌2 min，再高速搅拌3 min，确保激发剂与原料粉末充分混合。为避免激发剂用量过少，导致胶凝材料无法形成硬化浆体，本试验设置梯度液固比为0.9、1.1、1.3、1.5和1.7。然后，将搅拌完全的混合物置于70 mm×70 mm×70 mm的铸铁模具中，并将浇筑完成后的试件在振动台上振动2 min，排除试件内多余气泡（振动频率为50 Hz）。最后，将振动完全的试件在室内环境养护1 d后拆模，并放置在恒温恒湿养护箱中，养护至规定龄期以进行抗压强度测试。

1.4 抗压强度测试

在地聚物进行立方体抗压强度试验前，预估试块的抗压强度为30～60 MPa，在控制端按0.6 MPa/s速度连续均匀加荷。试块开始急剧变形，接近破坏时，停止加载，记录破坏荷载，并计算立方体抗压强度，取3个试块的抗压强度的算术平均值作为该组试块的强度值（精确至0.1 MPa）。

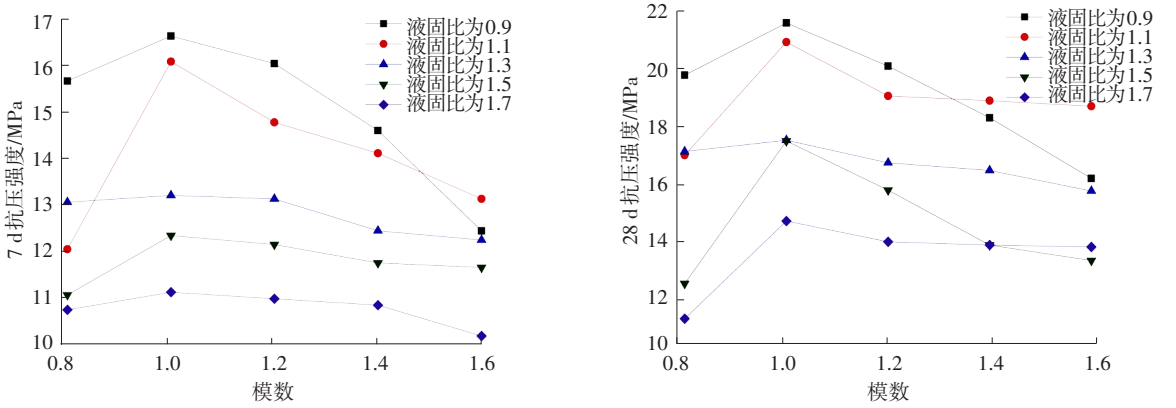
2 试验结果与分析

2.1 碱激发剂模数对矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度的影响

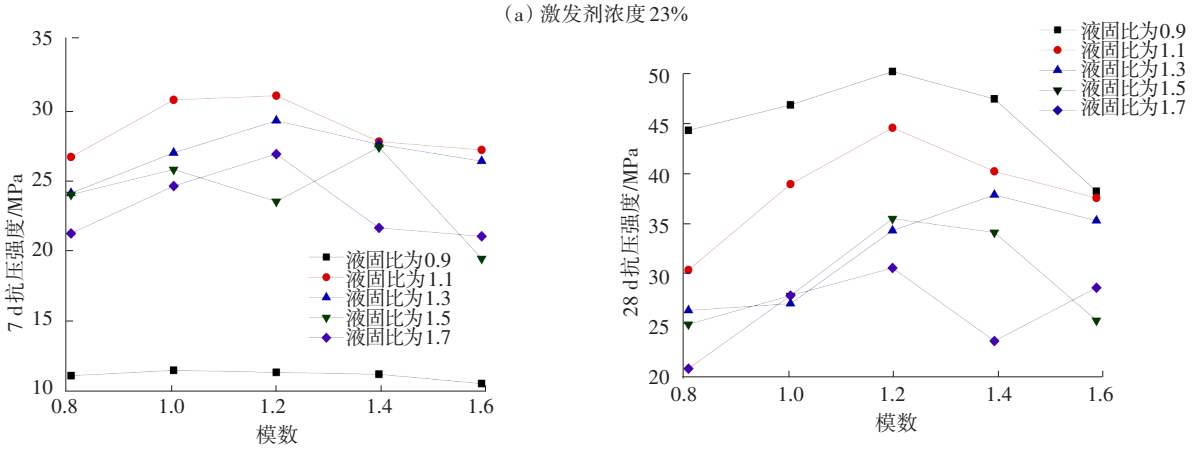
地聚物净浆抗压强度随激发剂模数的变化如图1所示。从图1可以看出，当浓度和液固比一定时，矿渣偏高岭土地聚物7、28 d抗压强度均随模数的增大呈先升高后降低的趋势。当激发剂浓度分别为23%、27%、31%、35%、39%，抗压强度的最大值

分别为24、49、53、67和75 MPa。浓度越高，抗压强度达到最大值时的模数越大。在一定浓度和液固比下，抗压强度随模数变化并不显著，强度增长较慢，其7、28 d抗压强度的最大变化值分别为15、17 MPa。

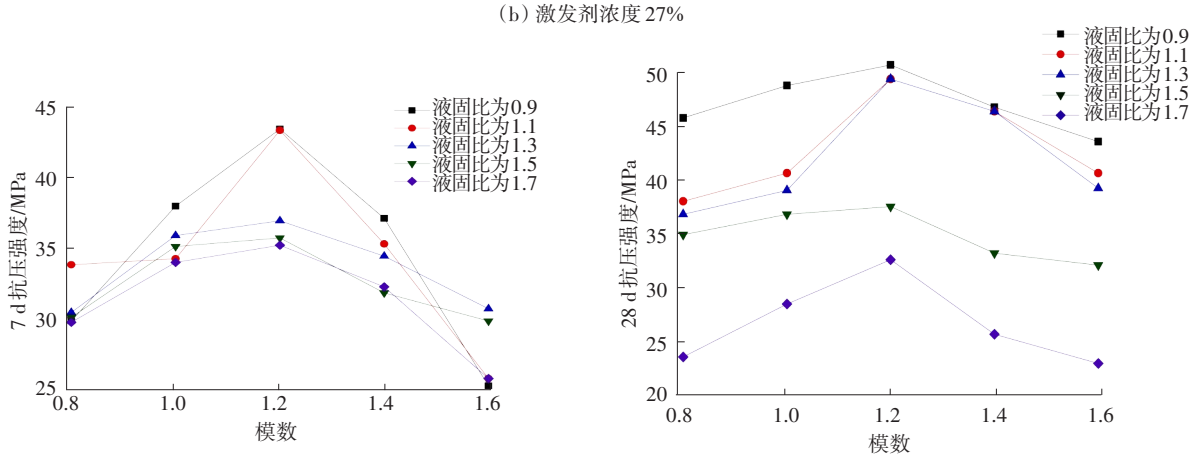
在一定的模数范围内，随着激发剂模数的减小，碱含量增加，矿物原料中的硅氧四面体和铝氧四面体解聚程度增大，并与碱激发剂中活性硅成分键合形成凝胶相。因此，模数在一定范围内减小，有利于地质聚合物的形成与发展。碱激发剂模数降至一定程度后，过高的碱含量，加速了二氧化硅和氧化铝的溶解，阻碍了缩聚反应。随着激发剂模数的进一步提升，较弱的激发剂碱性难以使矿物原料中的Si—O、Al—O键断裂，溶解所生成的可溶性单体数量减少，从而导致缩聚反应前驱体的数量减少，生成的带羟基胶凝体也难以发生缩聚反应[8]。凝胶体数量的减少是抗压强度降低的主要原因。由于矿渣本身潜在的水硬活性，在碱激发条件下生成水化硅酸钙（calcium silicate hydrated，简称为CSH）凝胶，具有较低的钙硅比。当碱激发剂加入掺了矿渣的偏高岭土时，同时发生了偏高岭土的地质聚合反应及矿渣的水化反应，其分别生成水化硅铝酸钠（NASH凝胶）与水化硅酸钙（CSH凝胶）。两种凝胶体系互相填充，形成致密的结构，具有良好的力学性能[9]。



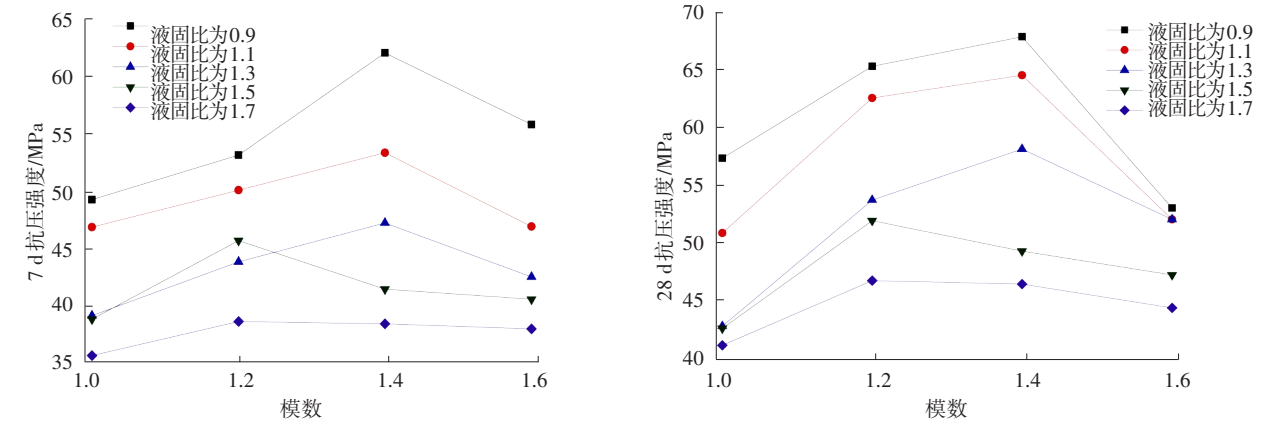
（a）激发剂浓度23%



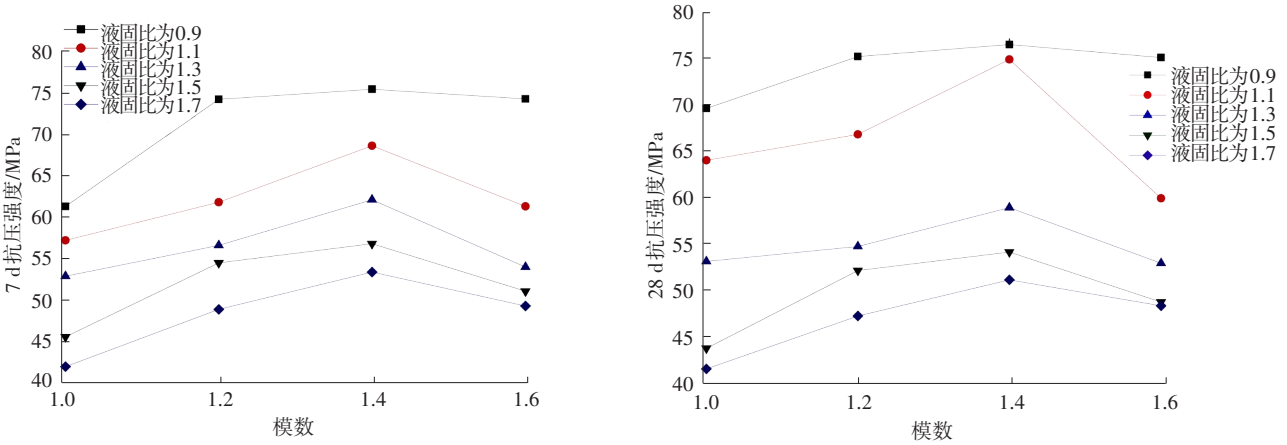
（b）激发剂浓度27%



（c）激发剂浓度31%



(d) 激发剂浓度35%



(e) 激发剂浓度39%

图1 激发剂模数对地聚物净浆抗压强度影响

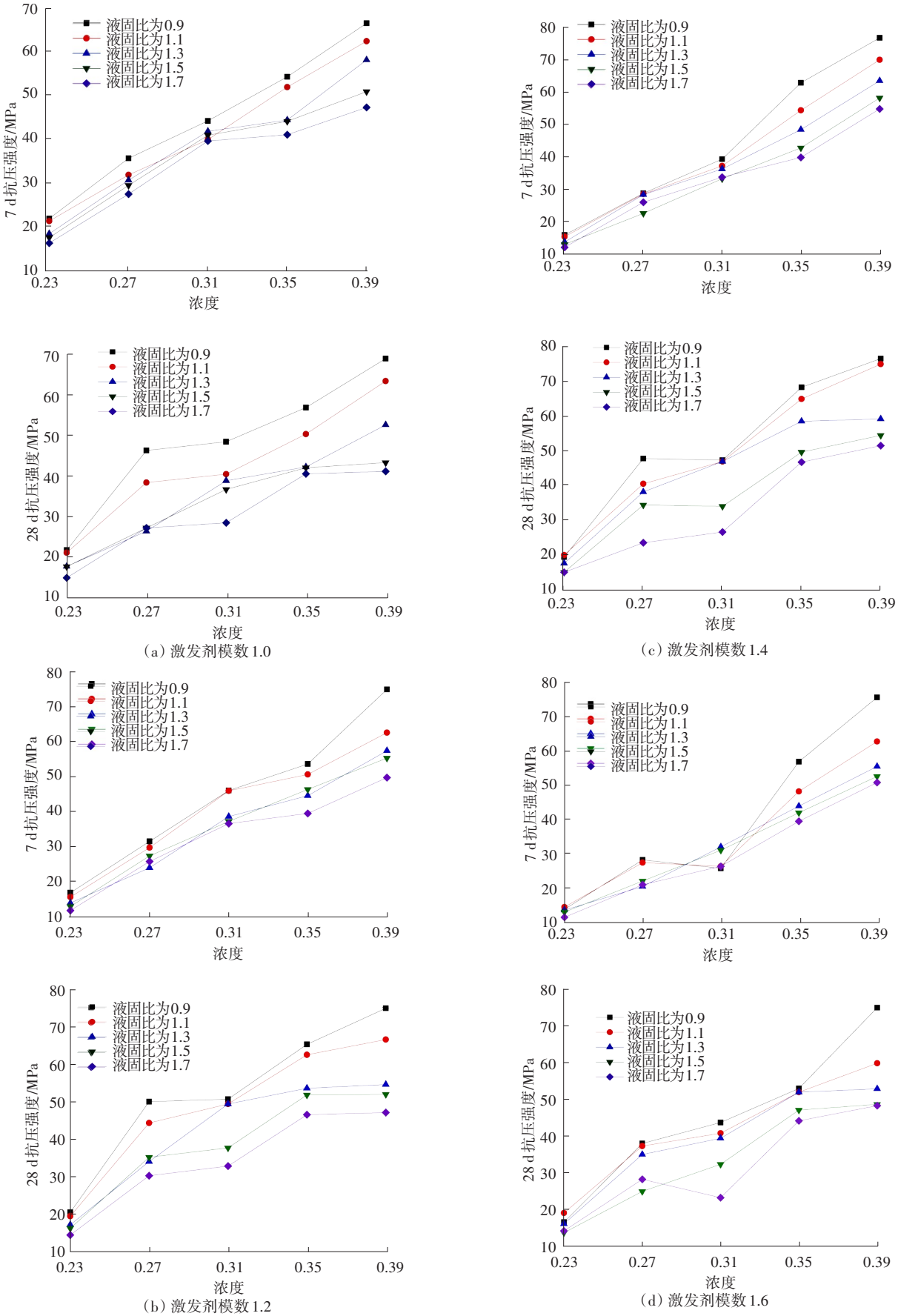
Fig. 1 Influence of the activator modulus on the compressive strength of geopolymer

2.2 碱激发剂浓度对矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度的影响

激发剂浓度对地聚物净浆凝结时间的影响如图2所示。从图2可以看出,液固比和模数一定时,矿渣偏高岭土地聚物7、28 d抗压强度均随浓度的增加而提高。在模数分别为1.0、1.2、1.4、1.6时,其抗压强度随浓度变化分别由最低的16.03、17.40、14.37和12.14 MPa变化至62.67、73.82、76.03和74.65 MPa,强度提升效果显著。激发剂模数与激发剂用量固定时,激发剂浓度的变化表示碱激发矿渣-偏高岭土体系中水含量的变化。有学者在偏高岭土地聚物制备过程中发现,较少的用水量,会导致地聚物的流动性降低,进而降低硅铝酸盐的溶解程度。在地聚合反应的硅铝质原料溶解阶段,水在反应初期充当了运输的媒介作用,较低的水钠摩尔比会限制硅、铝单体的自由移动[10]。由于在地质聚合的反应体系中,水存在于地聚物凝胶中,并不直接参与反应。因此,浆料内含水量的增加,意味着样品内部会有较多的水存在于地聚物间的孔道内,使块体的孔隙率增大。这些自由水在反应后期从地聚物凝胶中蒸发出来,留下大量的毛细孔,降低了结构的致密性,最终导致抗压强度下降。

在较低模数(1.0)及较高模数(1.4、1.6)下,抗压强度的变化速度高于所用激发剂模数为1.2的组次的,表明矿渣偏-高岭土地聚物的抗压强度随激发剂浓度的变化在较高或较低模数下更加敏感。

从图2还可以看出,用相同模数的激发剂制备的地聚物抗压强度随液固比的增大而降低。当激发剂浓度较低时,矿渣偏高岭土地聚物的强度与流动度呈正比关系,当浓度较高时,两者呈反比关系。而强度随凝结时间的变化则未发现明显规律,再次表明:随着激发剂浓度的提高,地质聚合反应的溶解、重组以及缩聚等反应阶段是有序展开的,在控制模数保持相同时,反应体系内碱含量增加,加速了水化反应速率,快速凝结净浆,从而使流动度迅速降低,抗压强度提高。有研究表明[9],当碱激发剂浓度一定时,掺入矿渣能够提高偏高岭土的地质聚合反应水平,导致其与偏高岭土所组成的复合体系对激发剂浓度的敏感性更强,这与本试验所得的规律一致。



(a) 激发剂模数 1.0　　(c) 激发剂模数 1.4

(b) 激发剂模数 1.2　　(d) 激发剂模数 1.6

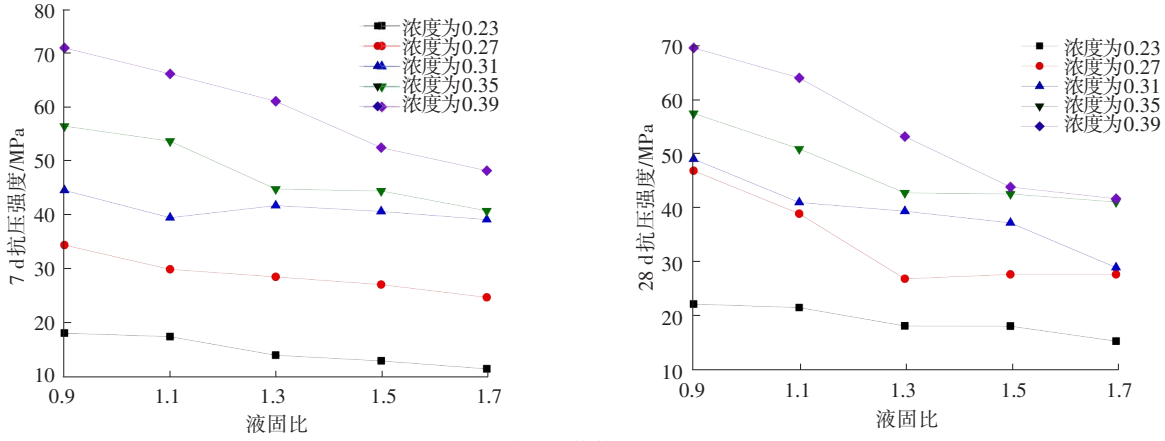
图 2　激发剂浓度对地聚物抗压强度影响

Fig.2　Influence of activator concentration on the compressile strength of geopolymer net slurry

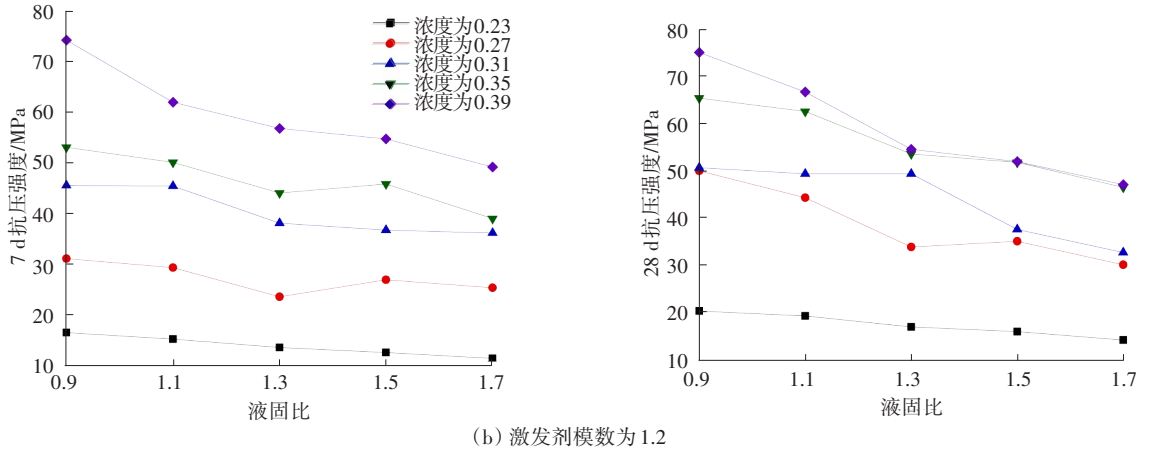
2.3 液固比对矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度的影响

液固比对地聚物净浆抗压强度的影响如图3所示。从图3可以看出，碱激发剂的浓度和模数一定时，矿渣偏高岭土地聚物7、28 d的抗压强度均随液固比的增大而降低。不同模数的地聚物，均在液固比为0.9时抗压强度达到最大，而在液固比为1.7时抗压强度达到最小。陈晨等人[11]指出，碱激发剂的含量会影响原料的溶解，进一步影响聚合反应产物，较高的液固比能给凝胶的形成提供足够的反应空间和时间，从而反应程度较高。而在本试验中则出现了相反的结果，结合所有分析结果发现是激发剂用量过高所致。在达到原料溶解缩聚反应所需的碱度下，液固比超出阈值后，地聚物抗压强度随其增加而下降。

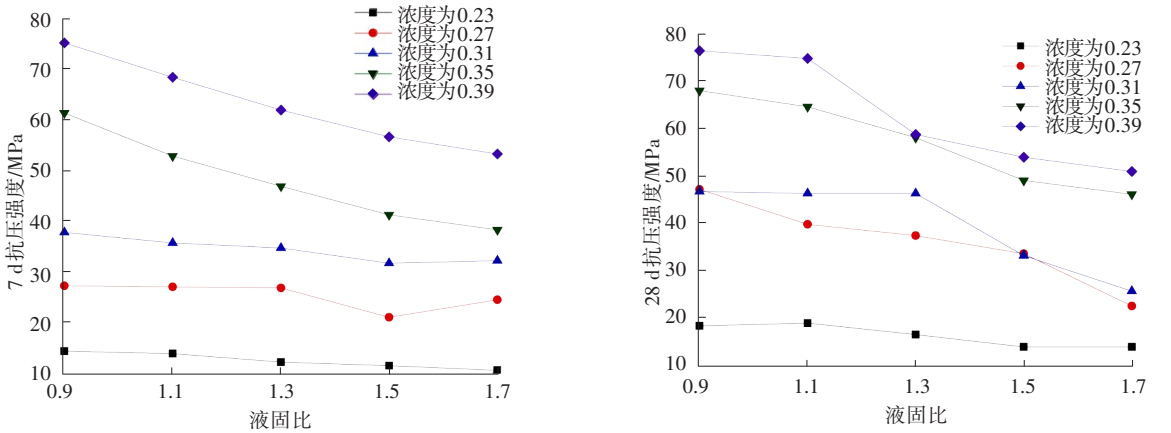
同时，地聚物7与28 d抗压强度相差不大，模数为1.0、1.2、1.4、1.6时，其7与28 d强度最高分别相差8.64、13.34、12.26和12.50 MPa。这可能是随水化龄期的延长，用水量的增多会衰减地聚物的抗压强度。去离子水的加入，增加了浆料的流动性。在地聚合反应初期，水作为运输和转运介质，能够促使更多的游离碱透过凝胶颗粒与被包覆的矿物原料接触，有利于聚合反应的发生，因而导致地聚物在初期抗压强度较高。而在反应后期，过量的水会阻碍硅铝质低聚体间的缩聚放热。因此，水量增多后，在抑制缩聚反应进行的同时，生成的凝胶量也会随之减少，导致28 d抗压强度提升并不显著。



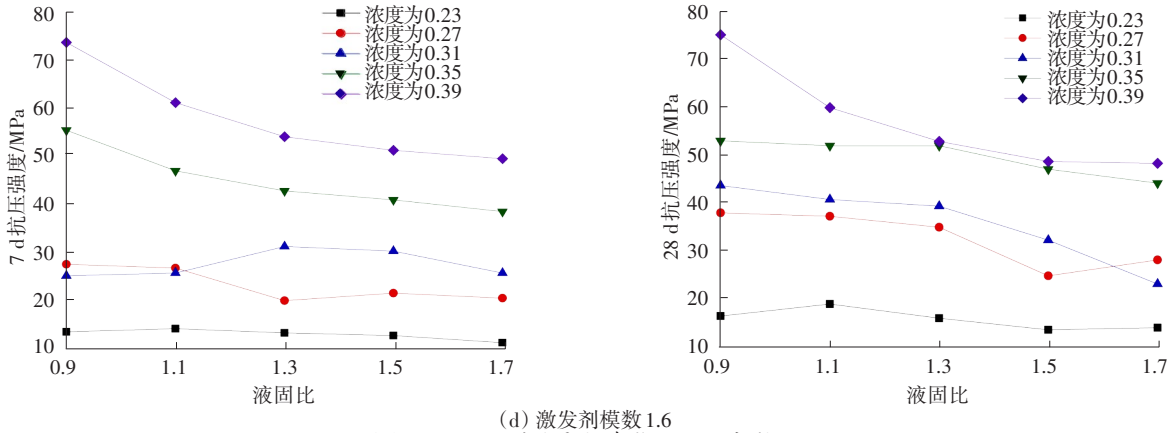
(a) 激发剂模数为1.0



(b) 激发剂模数为1.2



(c) 激发剂模数为1.4



（d）激发剂模数1.6

图3　液固比对地聚物净浆抗压强度影响

Fig. 3　Influence of liquid-solid ratio on the compressive strength of geopolymer

3　结论

研究矿渣-偏高岭土地聚物的力学性能，能更好地探究该复合胶凝材料不同反应阶段的作用机理。以质量比为6∶4的矿渣与偏高岭土混合物为原料，探究了激发剂模数、浓度及液固比3个因素对所生成地聚物抗压强度的影响，每个参数设置5个梯度，共完成了125组净浆试件，得到结论为：

1）矿渣-偏高岭土地聚物7、28 d抗压强度随激发剂浓度的升高而增大，随液固比的升高而降低，浓度可由最低的14.37 MPa变化至76.03 MPa，在液固比为0.9时抗压强度值均达到最大，而在液固比为1.7时抗压强度最小。

2）激发剂模数在一定范围内减小，有利于地聚物抗压强度的形成。反应体系内水含量过多，能使地聚物早期抗压强度提高，但后期抗压强度受到抑制。

参考文献（references）：

[1] 李一聪，王世玉，钟卿瑜，等. 偏高岭土地聚物配合比对力学性能的影响研究[J]. 交通科学与工程，2020，36（2）：35-39.（LI Yicong，WANG Shiyu，ZHONG Qingyu，et al. Study on the effect of raw material composition on the mechanical properties of metakaolin-based geopolymer [J]. Journal of Transport Science and Engineering，2020，36（2）：35-39.（in chinese））

[2] DUXSON P，FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A，PROVIS J L，et al. Geopolymer technology：The current state of the art [J].Journal of Materials Science，2007，42（9）：2917-2933.

[3] 马艳霞，聂思凡，郭佳庆. 硫酸盐渍土地区粉煤灰混凝土力学性能试验研究[J]. 长沙理工大学学报（自然科学版），2022，19（1）：64-72.（MA Yanxia，NiE Sifan，GUO Jiaqing. Experimental research on mechanical properties of flag ash concrete in sulfate saline soil area [J]. Journal of changsha University of Science & Technology（Natural Science），2022，19（1）：64-72.（in chinese））

[4] XU H，VAN DEVENTER J S J，LUKEY G C. Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2001，40（17）：3749-3756.

[5] KOMNITSAS K，ZAHARAKI D. Geopolymerisation：A review and prospects for the minerals industry [J]. Minerals Engineering，2007，20（14）：1261-1277.

[6] XU H，VAN DEVENTER J S J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals [J]. International Journal of Mineral Processing，2000，59（3）：247-266.

[7] 贾计林. 粉煤灰在公路工程中的应用[J]. 公路与汽运，2013（6）：125-127.（JIA Jilin. Application of fly ash in highway engineering [J]. Highways & Automotive Applications，2013（6）：125-127.（in chinese））

[8] LV S J，WANG T T，CHENG T W，et al. Main factors affecting mechanical characteristics of geopolymer revealed by experimental design and associated statistical analysis [J]. Construction and Building Materials，2013，43：589-597.

[9] 彭晖，李一聪，罗冬，等. 碱激发偏高岭土/矿渣复合胶凝体系反应水平及影响因素分析[J]. 建筑材料学报，2020，23（6）：1390-1397.（PENG Hui，LI Yicong，LUO Dong，et al. Analysis of reaction level and factors of alkali activated metakaolin/GGBFS [J]. Journal of Building Materials，2020，23（6）：1390-1397.（in chinese））

[10] BAKRIA A M ，KAMARUDIN H，BINHUSSAIN M，et al. The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers [J]. Physics Procedia，2011，22：286-291.

[11] 陈晨，程婷，贡伟亮，等. 粉煤灰地聚物反应体系下的反应动力学研究[J]. 硅酸盐通报，2016，35（9）：2717-2723.（CHEN Chen，CHENG Ting，GONG Weiliang，et al. Reaction kinetics of fly ash based geopolymer systems [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society，2016，35（9）：2717-2723.（in chinese））

（责任编辑：刘国奇；校对：罗容　李脉；英文编辑：田湘）