

## 激发剂模数对碱-矿渣-偏高岭土基地聚物干缩性能的影响机制

**摘要:** 本文选择煅烧后的偏高岭土、矿渣在 4 种不同激发剂模数水平下制备偏高岭土基地质聚合物。宏观上, 测量试件的干缩值, 得出干缩率; 微观上, 进行压汞试验, 从孔径分布的角度对地聚物的干缩进行分析, 揭示了其内在影响机制。结果表明, 当激发剂模数增加时, 地聚物孔径逐渐增大, 毛细管压力减小, 干缩率随之减小, 模数从 1.2 增加到 1.8, 干缩率随之从 0.4% 降到 0.2%, 达到了降低一半干缩的效果。

**关键词:** 碱-矿渣-偏高岭土基地聚物; 激发剂模数; 干燥收缩; 孔结构

## Influence of Activator Modulus on the Shrinkage of Alkali-slag-metakaolin Based Geopolymer

**Abstract:** In this paper, the calcined metakaolin and slag were selected to prepare the geopolymer at four different modulus of activator. Macroscopically, the dry shrinkage value of the specimens are measured to obtain the dry shrinkage rate. Microscopically, the mercury injection experiment was conducted to analyze the shrinkage of geopolymer from the perspective of pore size and, and reveal the inner influence mechanism. The results show that when the module of activator increases, the pore size of the geopolymer gradually increases, capillary pressure decreases, the shrinkage rate decreases. When the module increases from 1.2 to 1.8, the shrinkage rate decreases from 0.4% to 0.2%, achieved the effect of reducing the shrinkage by half.

**Key words:** alkali-slag-metakaolin based geopolymer; modulus of activator; drying shrinkage; pore microstructure

### 1 引言

碱-矿渣-偏高岭土地聚物 (Alkali-Slag-Metakaolin, ASM) 是通过碱激发硅铝酸盐得到的绿色胶凝材料, 其内部组成为低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶与 N-A-S-H 凝胶共存的致密结构, 具有碳排放低、强度高、耐腐蚀性和耐久性好等许多优良性能, 在未来有可能在公路及桥梁建设中

部分取代水泥。

但正是由于低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶的生成,使碱-矿渣-偏高岭土地聚物表现出较普通硅酸盐水泥 2~5 倍大的干缩性能<sup>[1-3]</sup>。如此大的干缩特性会使地聚物混凝土产生收缩裂缝而导致地聚物混凝土强度降低、耐久性能变差。表现在工程上就是混凝土的开裂造成结构破坏;混凝土抗渗性不好造成结构局部渗漏;混凝土结构开放性裂缝导致混凝土中的钢筋锈蚀;混凝土的收缩影响混凝土主体结构的稳定性。因此,考虑 ASM 作为硅酸盐水泥的替代品时,这种材料的干缩性能就成为实际应用中的关键因素。干缩性能受多种因素的影响,其中,激发剂各组分的用量,对其有着重要的影响。

地质聚合物可由激发剂激发含有活性硅铝酸盐的材料制备而得。对于激发剂的选择,目前国内外学者均认为以含有氢氧化钠和水玻璃的复合碱性激发剂的激发效果为最佳<sup>[4-5]</sup>。在地质聚合反应过程中,不同的激发剂模数会对地聚物的物相组成和微观结构等产生较大影响。水玻璃本身是由不同聚合度的氧化硅和氧化钠所组成,水玻璃的模数即  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  是反映水玻璃性能的重要参数,在地质聚合反应过程中,水玻璃模数起着生成先驱体及缩聚形成最终产物的重要作用。

梅琳<sup>[6]</sup>认为其他条件一定时,以水玻璃为碱组分的碱矿渣混凝土干缩率大于以 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{O}_3$  为碱组分的混凝土。在 1.0~1.5 范围内,碱矿渣混凝土限制膨胀率随水玻璃模数的增大而减小。张俊<sup>[7]</sup>等认为,在 10%~50%(占胶结材总量)范围内时,偏高岭土掺入能有效降低碱矿渣水泥砂浆的干缩率,降低幅度受水玻璃模数、 $\text{Na}_2\text{O}$  当量的影响。卢光位<sup>[8]</sup>等表示采用水玻璃作为激发剂,碱激发矿渣混凝土干缩率最大;碱激发矿渣混凝土的干缩率随水玻璃模数的增大而增大。上述学者对于激发剂模数对地聚物干缩性能影响的研究结论并不统一,关键在于硅铝酸盐矿物本身的来源不同导致地聚物在相同激发剂条件下也表现出较大差异。地聚物种类繁多,还在不断发展中,虽然目前关于激发剂模数对地聚物干缩性能的影响已有一定的研究,但对于 ASM 的研究报道却很少,因此,研究激发剂对 ASM 的干缩性能的影响显得尤为重要。

本文选择山西煤系偏高岭土、产自华新湘钢水泥的矿渣为原料,以氢氧化钠、水玻璃(硅酸钠)和去离子水为复合碱性激发剂,制备偏高岭土地质聚合物。以宏观的干缩实验和微观的压汞实验对 ASM 的干缩性能进行分析,着重探讨激发剂模数对地聚物的干缩影响机制,以指导工程实践。

## 2 试验

## 2.1 试验原料

### 2.1.1 偏高岭土 (MK)

本试验偏高岭土取自山西大同,为煤系高岭土在 600℃~700℃煅烧 24 小时所得。

### 2.1.2 矿渣(GGBFS)

本试验所采用的矿渣产自华新湘钢水泥。

### 2.1.3 水玻璃 (硅酸钠)

本试验水玻璃溶液为市售工业产品,模数  $M=2.8\sim 3.0$  (模数  $M$  为 $(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ 的摩尔比);密度为 1.37g/mL。

### 2.1.4 氢氧化钠

本试验采用市售的工业片状氢氧化钠,纯度为 99.9%。

## 2.2 试验方法与流程

### 2.2.1 制备碱-矿渣-偏高岭土地聚物浆体

实验采取控制变量法,分别配置所需的碱激发剂模数,将氢氧化钠固体溶解至于水玻璃溶液中,实验过程氢氧化钠溶解放热,需将氢氧化钠溶解后的溶液冷却至室温。通过下式得到  $M$  所需值,然后加入相应的氢氧化钠固体,然后添加相应比例的去离子水,调节至实验浓度即可。将矿渣与偏高岭土混合后,将碱激发剂倒入其中进行搅拌,搅拌时间为低速 2 分钟,再快速 3 分钟,可得到实验所需的浆体。注入模具后进行振动,分别进行快速振动和慢速振动,驱散局部大空隙,减少过多的气泡影响实验结果

$$M=[(m-m^a)/m^a]\times m\times 0.08 \quad (1)$$

式中,  $M$  为每克水玻璃为达到目标模数所添加的 NaOH 的质量(g);  $m$  为硅酸钠的出厂模数,为 2.8-3.0,计算 NaOH 的质量时,  $m$  取 2.9;  $m^a$  为目标水玻璃模数。

以水玻璃模数为自变量(模数分别为 1.2、1.4、1.6、1.8),激发剂浓度设置为 60%,液固比为 0.4,进行四组实验。

组号	模数 $M_a$	$M$	水玻璃用量 (g)	NaOH 用量 (g)
1	1.2	0.3287	500	164.33
2	1.4	0.2486	500	124.29
3	1.6	0.1885	500	94.25
4	1.8	0.1418	500	70.89

按表中配合比制成激发剂,经计算取 336ml 激发剂,224ml 水,与 840g 偏高岭土,560g

矿渣混合制成地聚物，测试所得地聚物各龄期的干缩值。

### 2.2.2 地聚物收缩率的测试以及分析方法

(1) 干缩实验。本实验采用比长仪进行长度尺寸测量，将搅拌合格的混凝土浆体注入  $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 160\text{mm}$  的三联试件模具中，进行振动，减少因为注入以及搅拌时混入的大型气泡影响实验结果。将浆体注入三联试件模具的同时，取样注入环形模具，将维卡仪调零后，测试初凝时间以及终凝时间，当环头探针进入试件深度为  $0.5\text{mm}$ ，即探针不能留下明显痕迹时，水泥达到终凝状态。在此过程中进行相关长度的测量，接近初凝时，每隔 5 分钟便记录一次数据，接近终凝时，每 15 分钟记录一次数据，当达到初凝和终凝时需要再进行一次数据测量并记录，测量过程中要注意不可移动维卡仪，同时避免受振。

(2) 压汞实验。使用压汞仪 (MIP) 进行孔径和进汞量检测，需要汞和液氮。对碱-矿渣-偏高岭土地聚物来说，汞具有非浸润性，若想要将汞注入地聚物中，必须克服孔隙中的毛细管阻力。只有在克服毛细管阻力之后，通过汞被压入试件的含量体现出不同试件的孔径分布数量。实验操作首先将电脑和气瓶打开，开启吹风机，检查液氮还有汞量是否达标；将试件称重并记录后，将样品放入样品管中密封；开启系统进行低压实验，待低压实验结束后，进行高压实验；合并低压数据以及高压数据后，进行记录。

## 3 结果与讨论

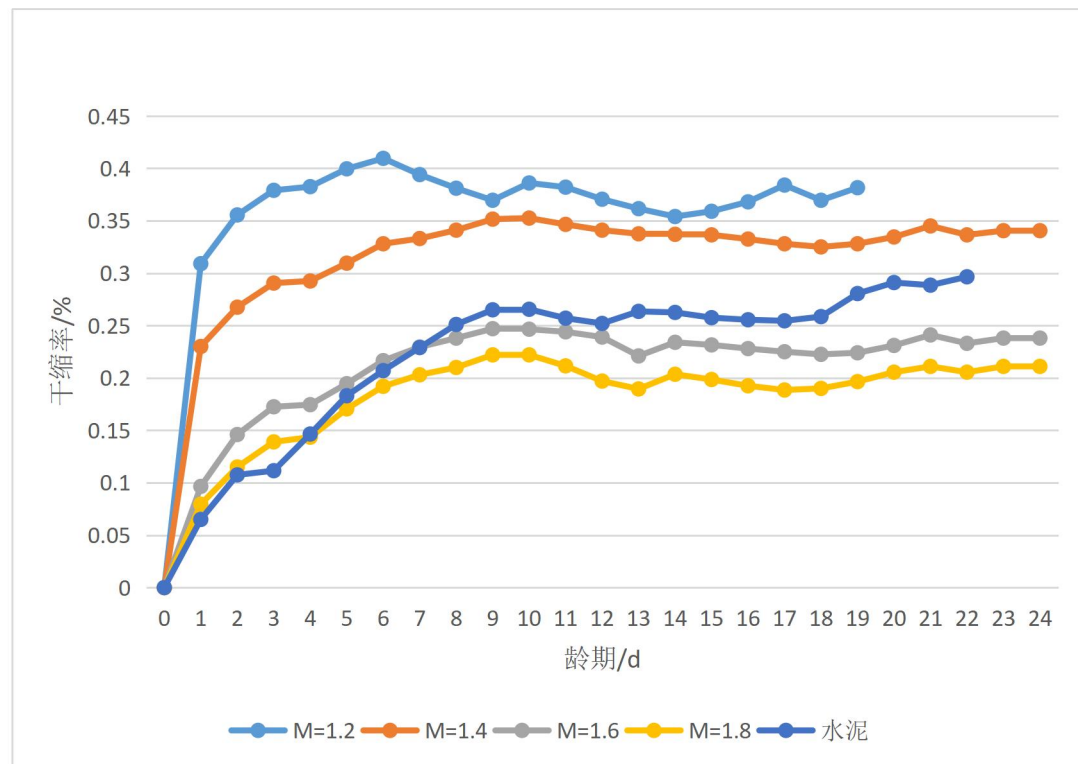
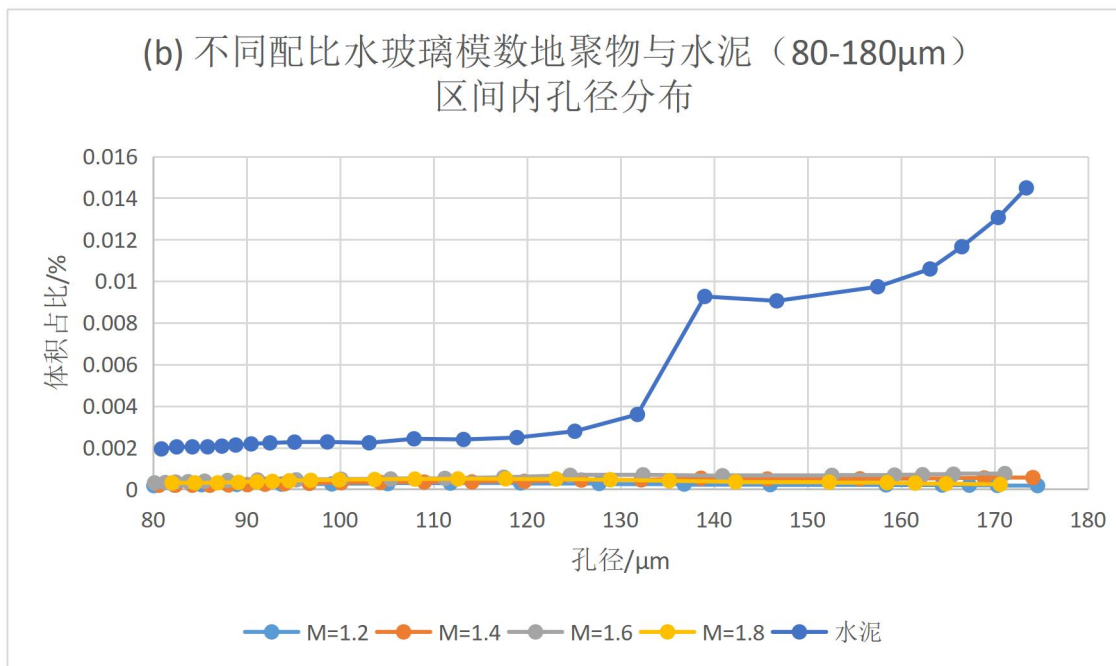
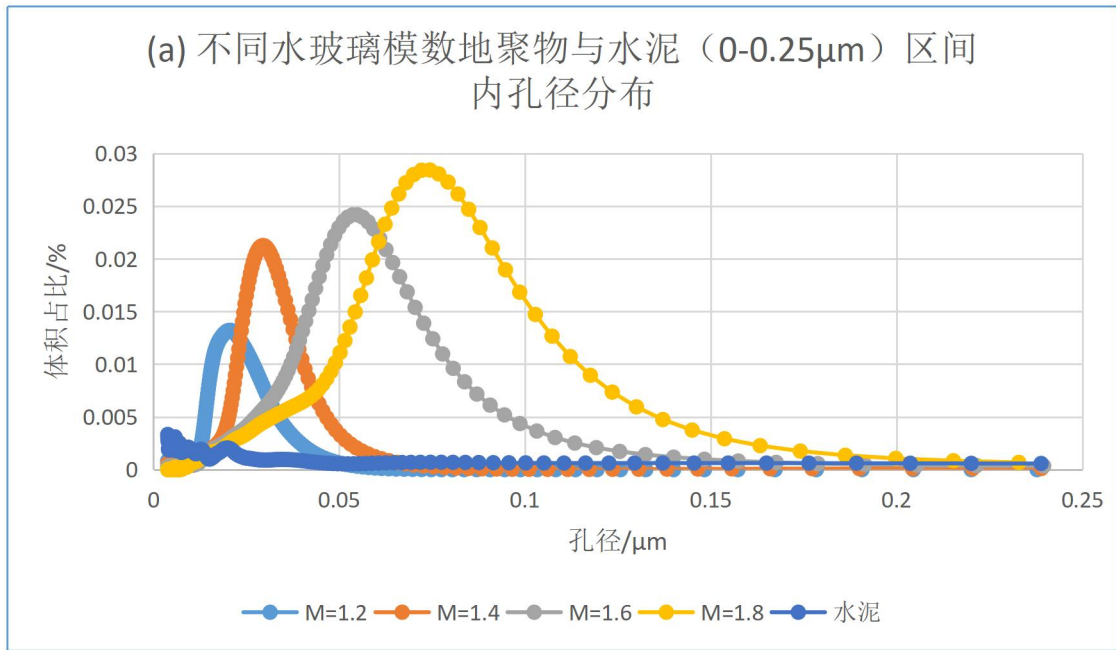


图 1 不同配比地聚物和水泥的干缩

图 1 记录了不同激发剂模数条件下地聚物 OPC 的干缩率随龄期的变化关系。从图中还可以看出，地聚物与水泥两者的图像虽然总体上在增长，然后趋于稳定，但也都在部分龄期出现了下降的现象。说明材料在干缩的同时，也会发生程度较小的膨胀，其原因可能有三种，第一种是凝胶膨胀，地聚物和传统的普通硅酸盐水泥都会产生 C-S-H 凝胶，即水化硅酸钙凝胶，这种水化反应会释放一定量的热量。水化硅酸钙凝胶会随着时间的推移，继续吸收水分并发生化学反应，最终导致混凝土材料体积的膨胀。还有可能是因为材料中的非晶态二氧化硅反应导致的膨胀，当混凝土中含有高硅灰还有一些碱性物质时，这些物质和混凝土中的硅酸盐反应会产生非晶态二氧化硅，并导致混凝土材料膨胀。另外，一些天然沉积岩石中含有伊利石等具有膨胀性的矿物质，如果这些岩石用作混凝土骨料，也可能导致混凝土膨胀。因此，膨胀原因可能是以上因素之一或其组合。

从图中还可以看出，在 5d 的龄期范围内，地聚物的干缩迅速增加。郑俊<sup>[9]</sup>等人认为，处于干燥环境下，混凝土试件表层中的水份向环境中散失，内层混凝土中水分在湿度梯度作用下向表层缓慢迁移从而使混凝土内外层相对湿度随龄期不断降低且内层与外层混凝土间存在明显的湿度梯度差，这也是导致混凝土收缩变形差的主要原因，掺粉煤灰由于使混凝土早期密实度降低，相对湿度降低速率较快。因此，早期地聚物的干缩迅速增加。

当龄期达到 7d 时收缩增长逐渐稳定，干缩率最高达到 0.4%。然而，OPC 的干燥收缩在龄期为 5d 内增加缓慢，收缩率较小，但随后收缩率开始持续增长，直到 10d 左右趋于稳定，最终收缩率大于模数为 1.6 和 1.8 的地聚物收缩率。不同激发剂模数下地聚物的干缩率增长趋势基本一致，且当激发剂模数降低时，ASM 地聚物的干缩率随之增大。为了探索干缩机制，下文进一步分析了 ASM 地聚物和 OPC 的孔径分布。上述现象将在后文结合孔径进行分析与解释。



图二 不同配比水玻璃模数地聚物与水泥孔径分布

图2显示了采用不同激发剂模数所制备的ASM地聚物及OPC的孔径与该孔径体积占所有孔径总体积之比的关系。从图2(a)中可以看出随着激发剂模数的增加，峰向右移，峰值增大，峰宽增大。意味着随着激发剂模数增加，地聚物孔径逐渐增大，最大孔径微孔的体积占比增大，大孔径微孔体积占比变多。当激发剂模数在1.2-1.8时，地聚物的孔径大多分布在0-0.2 $\mu\text{m}$ 的微孔中。

激发剂模数会影响地质聚合反应体系的碱性，从而影响反应物的反应水平，进而影响反应产物的生成，而生成物是有着大分子聚合结构的凝胶，这种凝胶有着比 OPC 更低的 Ca/Si 比，粒径更小，干燥后的孔隙孔径更小。介孔( $<25\mu\text{m}$ )是引起收缩的根本原因，且孔径越小，引起的半月板拉应力越大，收缩越大。崔潮<sup>[10]</sup>等人认为，ASM 基地聚物的孔隙均分布于介孔中，随着激发剂模数的增加，地质聚合反应及矿渣的水化反应水平降低，形成的 C-S-H 凝胶减少。这类 C-S-H 凝胶较 OPC 的 C-S-H 凝胶的 Ca/Si 比更低，粒径更小，干燥后所形成的孔径也就越小<sup>[11]</sup>。陈治坤<sup>[12]</sup>等人认为，激发剂模数增大，则 NaOH 含量减少，过少的 NaOH 无法提供足够的强碱性环境，偏高岭土中的 Si-O、Al-O 键很难断裂，溶解产物较少。少量的溶解产物形成带有羟基的胶凝体后也很难发生缩聚反应，生成高强度的 N-A-S-H 大分子聚合结构较少。彭晖<sup>[13]</sup>等人认为，碱激发剂模数越高，较弱的碱性环境越不利于偏高岭土的溶解，导致溶解生成单聚体和多聚体数量有所减少，也不利于聚合反应进行。因此随着激发剂模数增加，地聚物收缩率减小。反之，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<sup>[14]</sup>。高碱性溶液可以促进偏高岭土、矿渣颗粒的溶解和分解，从而导致合成的凝胶孔的细化，凝胶孔增加，毛细管张力增加，胶凝材料收缩增大<sup>[15]</sup>。因此，随着激发剂模数减小，地聚物收缩率增加。

由图 3 (b) 可知，OPC 的孔径大多分布在  $>130\mu\text{m}$  的大孔中，远大于地聚物的孔径。水泥在凝结硬化的过程中，内部的粘结方式是充填模式。水化反应后的凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的晶体、巧研石等物质相互胶结粘结在一起，这样的水化颗粒间连接性能不是很好。孔径较大，干缩相对较小。大孔失水引起的毛细管压力较小，半径更小的孔导致的毛细管压力更大<sup>[16]</sup>。由于硬化浆体的失水是从大孔开始的，因此早期失水引起的毛细管压力较小，此时所产生的拉应力对其干缩影响较小，因此 OPC 在短龄期内的收缩率相对较低。随着水分的持续损失，较小的毛细孔开始失水，毛细管压力逐渐增大<sup>[17]</sup>。OPC 中仍然存在介孔，也有部分孔分布于孔径还要小于  $0.01\mu\text{m}$  的微孔中，这些孔隙对 OPC 的干燥收缩有很大的影响，这部分孔内的水分散失较慢，因此 OPC 的干缩持续时间较长，最终干缩率甚至比模数为 1.6 和 1.8 的地聚物干燥收缩率还要大。

地质聚合反应在凝结硬化过程中，内部的粘结方式是焊接模式。将原有矿物中的硅—氧和铝—氧结构打破，形成新的硅—氧—铝—氧网络结构，打破的活性处重新与活性体结合，因而连接性能很好<sup>[18]</sup>。因此，地聚物内部比较致密，孔径小，所以干缩一般情况下比水泥大。

## 4 结 论

本文采用单一变量的试验方法,研究了不同激发剂模数对于碱-矿渣-偏高岭土地质聚合物干缩性能的影响,可得到以下结论:

(1) 地聚物的干缩性能受激发剂模数的影响显著,在本文试验原料及配比参数条件下,不同激发剂模数下地聚物的干缩率增长趋势基本一致,其干缩率在激发剂模数 1.2 时达到最大为 0.4%,且当激发剂模数增加时,地聚物的干缩率随之减小。当模数为 1.8 时,干缩率达到最小为 0.2%,相较于模数 1.2 时,干缩率降低一半,因此,激发剂模数的调整可作为地质聚合物干缩率控制的主要手段之一;

(2) 本文试验原料及配比参数条件下,地聚物在收缩的同时也发生了膨胀,但收缩大于膨胀,最后呈现收缩状态;

(3) 本文试验原料及配比参数条件下,在 5d 的龄期范围内,地聚物的干缩迅速增加,水泥的干缩较缓慢;

(4) 本文试验原料及配比参数条件下,当激发剂模数在 1.2-1.8 时,地聚物的孔径大多分布在 0-0.2 $\mu\text{m}$  的微孔中。随着激发剂模数增加,地聚物孔径逐渐增大。水泥的孔径大多分布在 >130 $\mu\text{m}$  的大孔中,远大于地聚物的孔径。

## 参 考 文 献

- [1]陈科,杨长辉,潘群等.碱-矿渣水泥砂浆的干缩特性[J].重庆大学学报,2012,35(05):64-68.
- [2]T Bakhareva, J. G Sanjayana, Y. B Cheng. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(9): 1367-1374.
- [3]Antonio A. Melo Neto, Maria Alba Cincotto, Wellington Repette. Drying and auto-genous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(4): 565-574.
- [4]李海宏,张耀君,李辉,等.碱激发不同活性粉煤灰地质聚合物的研究[J].西安石油大学学报,2007,22(3):89-91.
- [5]Palomo A, Grutzeck M W, Blanco M T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future [J]. Cem Concr Res, 1999, 29(8):1323-1329.
- [6]梅琳.碱矿渣混凝土干缩性能及改善措施研究[D].重庆大学,2010.
- [7]张俊,丛钢,杨长辉.偏高岭土对碱矿渣水泥砂浆干缩性能的影响[J].混凝

土,2010,(10):115-117.

[8]卢光位,余政兵,傅博.碱激发矿渣混凝土干缩特性研究[J].重庆建筑,2013,12(05):49-52.

[9]郑俊,高小建,曾京生等.高性能混凝土干燥收缩与相对湿度间关系研究[J].低温建筑技术,2009,31(10):13-15.

[10]崔潮,孙小惠,王岚等.活性氧化镁对碱-矿渣-偏高岭土基地聚物干缩特性的影响机制[J/OL].建筑材料学报:1-11[2023-04-04].

[11]蒲心诚.高强混凝土与高强碱矿渣混凝土[J].混凝土,1994(03):9-18.

[12]陈治坤,崔潮,赵建伟,肖斌,彭晖.激发剂模数及活性对偏高岭土基地聚物强度的影响研究[J].公路与汽运,2016(06):76-79.

[13]彭晖,李一聪,罗冬,刘扬,蔡春声.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(06):1390-1397.

[14]郭洁,彭晖.矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度影响因素研究[J].交通科学与工程,2022,38(03):33-39.DOI:10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022.03.007.

[15]詹疆淮.碱激发偏高岭土—矿渣复合胶凝材料体积稳定性研究[D].宁夏大学,2022.DOI:10.27257/d.cnki.gnxhc.2022.001704.

[16]李爽.碱激发矿渣—偏高岭土胶结材收缩性能研究[D].重庆大学,2019.

[17]廖佳庆.碱矿渣水泥与混凝土化学收缩和干缩行为研究[D].重庆大学,2007.

[18]崔潮.偏高岭土地质聚合物的研发与应用[D].长沙理工大学,2014.