



粉煤灰基地聚合物修补材料的组成设计与性能

邓新,徐方,朱新平,陈倩,倪明亮

(中国地质大学 工程学院,武汉 430074)

摘要:以粉煤灰、矿粉两种工业废料为主要原材料,模数为1.2~1.8的水玻璃作为激发剂制备地聚合物。采用五因素四水平的正交试验组成设计方案,测试了水胶比(W)、碱激发剂掺量(S)、矿粉取代率(B)和水玻璃模数(M)在不同水平下试样的流动度、凝结时间、抗压强度和拉伸粘结强度。通过对结果进行极差分析和因素指标分析,得出这种绿色环保型修补材料的组成设计与性能指标之间的关联。综合分析得出,当水胶比为0.28,碱激发剂掺量为0.14,矿粉取代率为0.4,水玻璃模数为1.2时,制备出的地聚合物性能良好,达到绿色环保型建筑修补材料的要求。

关键词:地聚合物;粉煤灰;矿粉;水玻璃;修补

中图分类号:TU528.041 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2016)01-0054-00

Mix design and performance analysis on the fly ash based geopolymer material for repair

Deng Xin, Xu Fang, Zhu Xinping, Chen Qian, Ni Mingliang

(Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R. China)

Abstract: We used two kinds of industrial waste of Fly ash and blast furnace slag as major raw materials, and modules of sodium silicate ranging from 1.2 to 1.8 as the activator to manufacture geopolymer. We conducted the orthogonal experiment in five-factor and four-level form, and studied water to binder ratio (W), alkali-activator proportion (S), blast furnace slag replacement ratio (B) and the module of sodium silicate (M) on the four essential properties including the fluidity, setting time, compressive strength and tensile bond strength of the geopolymer used in green materials for construction mending. The relation between mix design and performance index of the green repair material were investigated by range analysis and factor analysis. By synthetic analysis, an excellent geopolymer-based green material for construction mending could be manufactured when W , S , B and M were 0.28, 0.14, 0.4, 1.2, respectively.

Keywords: geopolymer; fly ash; blast furnace slag; sodium silicate; repairing

收稿日期:2015-11-10

基金项目:国家自然科学基金(51308518);中央高校基本科研业务费专项资金(CUGL150412)

作者简介:邓新(1991-),男,主要从事路基路面结构与材料研究,(E-mail)1847092062@qq.com.

徐方(通信作者),男,副教授,(E-mail)xufang@cug.edu.cn.

Received:2015-11-10

Foundation item: Natural Science Foundation of China (No. 51308518); Fundamental Research Funds for the Central Universities, China University of Geosciences (No. CUGL150412)

Author brief: Deng Xin (1991-), main research interests: subgrade and pavement structure and material, (E-mail) 1847092062@qq.com.

Xu Fang (corresponding author), associate professor, (E-mail)xufang@cug.edu.cn.

地聚合物最早由法国科学家 Joseph Davidovits 于 1978 年提出。地聚合物具有耐久性好、抗渗性强、早强等优越的性能^[1-4],其生产过程不需经过传统硅酸盐水泥的“两磨一烧”工艺,能源消耗和 CO₂ 的排放极低,是一种绿色环保型材料^[5]。近年来,国际上地聚合物研究的主要合成材料由传统的高岭土转向粉煤灰^[5-8]。2014 年,中国粉煤灰产量高达 5.78 亿吨,综合利用量为 4.05 亿吨,利用率仅为 70.07%。并且,中国粉煤灰的堆存量逐年递增,大量土地被占用。粉煤灰对资源与环境的负面作用亟待解决^[9]。

当前,地聚合物在国际上是研究最为热门的工程材料之一。然而,影响地聚合物材料性能的因素是多方面的^[10-12]。Tchakoute 等^[13]研究了 Al₂O₃/Na₂O 的摩尔比对地聚合物凝结时间、线性收缩和抗压强度的影响。Wang 等^[6]研究了矿粉取代粉煤灰合成的地聚合物的力学性能,结果表明,矿粉取代部分粉煤灰,合成的地聚合物力学性能得到明显改善。Vance 等^[7]研究了碱激发剂种类和浓度对粉煤灰基地聚物流变性能的影响。

尽管对地聚合物的性能及其影响因素已经有了

一定的研究,但对地聚合物的组成设计却少有研究,尤其是综合考虑粉煤灰基地聚合物性能与组成设计之间的关联研究不多^[8]。笔者以粉煤灰为主要原材料,对水胶比、碱激发剂掺量、矿粉取代率和水玻璃模数 4 个影响因素进行正交试验方案设计,测试了地聚合物作为修补材料的工作性能和早期力学性能。制备出适用于工程修补的地聚合物建筑修补材料,将对建筑修补和绿色建筑领域的研究和工程应用提供参考意义。

1 原材料与试验过程

1.1 原材料

试验原材料为粉煤灰、矿粉、水玻璃、分析纯、水泥、水和标准砂。粉煤灰为国家 I 级低钙粉煤灰,细度为 0.045 mm 筛筛余量 10.7%,主要成分为 Al₂O₃ 和 SiO₂,具体成分见表 1。矿粉为 S95 粒化高炉矿渣粉,比表面积 424 m²/kg,主要成分为 Al₂O₃、SiO₂ 和 CaO,具体成分见表 1。建筑用水玻璃,具体参数见表 2,分析纯中 NaOH 含量高于 96%,水泥为 P.O 32.5。

表 1 粉煤灰与矿粉的化学组成

Table 1 The chemical composition of fly ash and blast furnace slag %

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	烧失量
粉煤灰	50.34	35.97	3.711	0.552	4.798	0.45	0.812	0.053	1.361	1.953
矿粉	34.32	16.06	0.334	8.6	35.04	0.44	0.508	0.326	0.813	3.559

表 2 水玻璃主要参数

Table 2 Main parameters of sodium silicate

外观	模数	波美度	Na ₂ O/%	SiO ₂ /%
无色半透明	3.23	39.50	8.81	27.40

1.2 正交试验方案

选取水胶比(W)、碱激发剂掺量(S)、矿粉取代率(B)以及水玻璃模数(M)作为四因素。Keun-Hyeok 等^[14]的研究结果表明水灰比小于 0.3 时,合成的碱激发剂材料的抗压性能较优。在本试验中,水灰比的范围为 0.26~0.32,梯度为 0.02。彭小芹等^[15]和 Deb 等^[16]的研究表明水玻璃模数在 1.4 左右能够合成性能较好的地聚合物材料。在本试验中,水玻璃模数为 1.2~1.8,梯度为 0.2。对于碱激发剂掺量和矿粉取代率这两个因素,前人的研究少有涉及。对于矿粉掺量,在现有一些研究中^[15-16],参数设置差异较大。本试验在前期试验的基础上将碱激发剂掺量设置在 8%~17%之间,梯度为 3%,矿

粉取代率设置在 10%~40%之间,梯度为 10%。采用五因素四水平正交试验设计方案,其中因素五为空白列。正交试验因素水平表见表 3。

表 3 正交试验因素水平表

Table 3 The factors and levels of orthogonal test

水平	水灰比	碱激发剂掺量/%	矿粉占灰比/%	水玻璃模数
1	0.26	8	10	1.2
2	0.28	11	20	1.4
3	0.30	14	30	1.6
4	0.32	17	40	1.8

1.3 试验制备与养护

地聚合物试样的合成过程如图 1 所示。用分析纯调配水玻璃模数,NaOH 颗粒溶于水玻璃时会放出大量热量,此过程会损失一部分水,待溶液冷却后补偿损失水量,得到复合碱激发剂。

根据正交试验设计方案,一共进行 16 组试验,

抗压强度试样尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm, 拉伸粘结强度试样尺寸为 22.2 mm×22.5 mm×78 mm。“8”字模一边放置半个用 P. O 32.5 水泥配制的砂浆试件, 配合比为水灰比 0.5, 灰砂比 1:3。

混合料在净浆搅拌机中慢搅 120 s, 静置 20 s 后快搅 120 s, 搅拌后装模成型, 再将试模置于振实台上振捣 120 次, 振捣频率为 60 次/min, 振捣完成后将试样放入养护箱中, 在标准条件下养护到龄期。

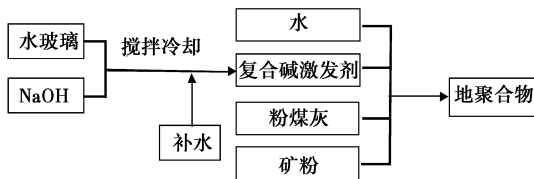


图 1 地聚合物制备过程

Fig. 1 Preparation process of geopolymers

1.4 性能测试

流动度测试方法按照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》第 13 条进行, 凝结时间测试方法按照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性》中第 8 条进行, 抗压强度测试方法按照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行, 拉伸粘结强度按照 DL/T 5126—2001《聚合物改性水泥砂浆试验规程》第 6.3 条进行。

2 试验结果和讨论

流动度、凝结时间、抗压强度和拉伸粘结强度测试结果如表 4 所示。

表 4 正交试验性能测试结果

Table 4 The performance results of orthogonal experiment

试样编号	水灰比	碱激发剂掺量	矿粉取代率	水玻璃模数	抗压强度/MPa		粘结强度/MPa		流动度/mm	初凝时间/min	终凝时间/min
					3 d	7 d	3 d	7 d			
1	1	1	1	1	13.33	20.07	0.54	1.12	0.00	63	93
2	1	2	2	2	32.60	36.00	1.45	1.86	0.00	68	83
3	1	3	3	3	31.17	48.43	1.08	2.05	13.00	45	60
4	1	4	4	4	42.63	49.83	1.32	1.13	16.90	46	58
5	2	1	2	3	15.67	27.50	1.09	0.76	10.70	18	33
6	2	2	1	4	8.37	17.70	0.82	1.02	0.00	80	95
7	2	3	4	1	52.60	59.90	1.72	2.00	18.60	60	80
8	2	4	3	2	27.37	29.57	1.92	2.08	15.00	117	147
9	3	1	3	4	19.20	32.20	1.01	1.28	15.60	35	50
10	3	2	4	3	40.73	50.07	1.08	0.81	17.80	27	52
11	3	3	1	2	8.57	20.03	0.98	1.19	22.00	198	228
12	3	4	2	1	15.73	23.73	1.18	1.98	17.70	195	255
13	4	1	4	2	27.80	36.97	0.66	1.27	20.00	20	40
14	4	2	3	1	33.57	36.57	1.63	1.12	19.80	65	95
15	4	3	2	4	18.63	26.52	0.92	0.74	21.40	58	88
16	4	4	1	3	8.57	14.13	0.75	1.33	15.80	258	288

2.1 流动度试验结果讨论

对 16 组试样流动度结果进行极差分析, 分析结果如表 5 所示。由表 5 的结果知, 影响地聚物流动度的因素主次顺序为 $W > S > B > M$, 水玻璃模数的极差值仅为 0.85, 远小于其他 3 个因素的极差值, 表明水玻璃模数对流动度的影响极小。对流动度结果进行因素指标分析, 分析结果如图 2 (图中 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 分别代表水胶比水平在 1、2、3、4 时

的取值, 其他 3 个因素依此类推, 图 3~5 和图 2 标注一致, 不再赘述)。由图 2 可知, 流动度随水胶比和矿粉取代率的增加而增加。水玻璃模数在 1.2~1.8 之间变化对流动度几乎没有影响。碱激发剂掺量水平在 0.14 左右, 流动度较好。研究表明, 实际工程中, 可以通过调节水胶比和矿粉取代率来调整流动度, 而碱激发剂掺量根据工程要求, 需在合理水平。

表 5 流动度的极差分析
Table 5 Range analysis of fluidity

极差/mm	流动度/mm			
	W	S	B	M
K_{1j}	7.48	11.58	9.45	14.03
K_{2j}	11.08	9.40	12.45	14.25
K_{3j}	18.28	18.75	15.85	14.33
K_{4j}	19.25	16.35	18.33	13.48
R_j	11.78	9.35	8.88	0.85

注: K_{1j} 、 K_{2j} 、 K_{3j} 、 K_{4j} 代表各因素取水平为 1、2、3、4 时流动度的均值; R_j 代表各因素的极差值。

2.2 凝结时间结果讨论

对 16 组试样的初凝时间和终凝时间结果进行极差分析,分析结果如表 6 所示。由表 6 可知,影响初凝时间和终凝时间因素主次顺序均为: $S > B > W > M$ 。碱激发剂掺量和矿粉取代率的极差值远大于水胶比和水玻璃模数的极差值,表明碱激发剂掺量和矿粉取代率是影响凝结时间的主控因素。由凝结时间因素指标分析图 7 知,各因素对初凝时间和终凝时间的影响趋势一致,随着水胶比和碱激发剂掺量的增加而增加,随着矿粉取代率和水玻璃模数的增加而减小。可以通过调节碱激发剂掺量和矿粉取代率这两个易控的主控因素来调节凝结时间。

表 6 凝结时间的极差分析
Table 6 Range analysis of setting time

极差/min	初凝时间/min				终凝时间/min			
	W	S	B	M	W	S	B	M
K_{1j}	55.50	34.00	149.75	95.75	73.50	54.00	176.0	130.75
K_{2j}	68.75	60.00	84.75	100.75	88.75	81.25	114.75	124.50
K_{3j}	113.75	90.25	65.50	87.00	146.25	114.00	88.00	108.25
K_{4j}	100.25	154.0	38.25	54.75	127.75	187.00	57.50	72.75
R_j	58.25	120.00	111.50	46.00	72.75	133	118.50	58.00

2.3 抗压强度结果讨论

对 16 组试样的 3 d 和 7 d 抗压强度结果进行极差分析,分析结果如表 7 所示。由表 7 可知,影响抗压强度的因素主次顺序为 $B > S > W > M$ 。矿粉取代率的 3 d 抗压强度的影响极差是 31.2,分别是水胶比、碱激发剂掺量和水玻璃模数极差值的 3.5、3.2 和 4.7 倍;矿粉取代率的 7 d 抗压强度的影响极差是 31.23,分别是水胶比、碱激发剂掺量和水玻璃模数极差的 3.1、3.3 和 7 倍。可见,矿粉取代率是影响抗压强度的主控因素,并且,矿粉对粉煤灰基地

聚合物抗压强度的影响较大,掺加矿粉可以显著提高粉煤灰基地聚合物的抗压强度。3 d 和 7 d 抗压强度的因素指标分析结果如图 4 所示,可知,随着矿粉取代率的增加,抗压强度有大幅增加的趋势。随着水胶比的增加,抗压强度有较大幅度的减小趋势。水玻璃模数在 1.2~1.8 时,水玻璃模数对抗压强度几乎没有影响。碱激发剂掺量在 0.11 和 0.14 时,抗压强度取得较大值,表明碱激发剂掺量为 0.11~0.14 时,抗压强度较大。

表 7 抗压强度的极差分析
Table 7 Range analysis of compressive strength

极差	3 d 抗压强度/MPa				7 d 抗压强度/MPa			
	W	S	B	M	W	S	B	M
K_{1j}	29.93	19.00	9.73	28.80	38.58	29.20	17.98	35.08
K_{2j}	26.03	28.83	20.65	24.10	33.68	35.10	28.43	30.65
K_{3j}	21.05	27.75	27.85	24.05	31.50	38.70	36.70	35.03
K_{4j}	20.15	23.58	40.93	22.20	28.55	29.30	49.20	31.55
R_j	8.88	9.83	31.20	6.60	10.03	9.50	31.23	4.43

2.4 拉伸粘结强度结果讨论

对 3 和 7 d 拉伸粘结强度结果进行极差分析, 分析结果如表 8 所示。由表 8 可知, 影响 3 d 拉伸粘结强度因素的主次顺序为 $B > S > W > M$, 影响 7 d 拉伸粘结强度因素的主次顺序为 $M > S > B > W$ 。与抗压强度不同点在于, 各因素对拉伸粘结强度的影响区别不大。通过图 5 的因素指标分析可知, 随着水胶比和水玻璃模数的增加, 拉伸粘结强度减小; 随着碱激发剂的增加, 拉伸粘结强度也增加。

随着矿粉取代率的增加, 拉伸粘结强度呈现先增加后减小的趋势, 当矿粉取代率在 0.3 时, 拉伸粘结强度取得较大值。该研究结果表明, 矿粉虽可以显著改善粉煤灰基地聚合物的抗压强度, 但是对拉伸粘结强度的贡献却较少, 随着矿粉取代率的增加, 抗压强度会随之增加, 但在这个掺量水平范围内, 拉伸粘结强度会出现降低。这表明, 矿粉在一定程度上使粉煤灰基地聚合物的脆性增强, 实际工程中, 应合理添加矿粉。

表 8 拉伸粘结强度的极差分析
Table 8 Range analysis of tensile bond strength

极差	3 d 拉伸粘结强度/MPa				7 d 拉伸粘结强度/MPa			
	W	S	B	M	W	S	B	M
K_{1j}	1.46	0.83	0.77	1.27	1.54	1.11	1.17	1.56
K_{2j}	1.39	1.05	1.16	1.25	1.47	1.20	1.34	1.60
K_{3j}	1.06	1.18	1.41	1.00	1.32	1.50	1.63	1.24
K_{4j}	0.99	1.29	1.20	1.02	1.12	1.63	1.30	1.04
R_j	0.40	0.47	0.64	0.27	0.43	0.52	0.47	0.56

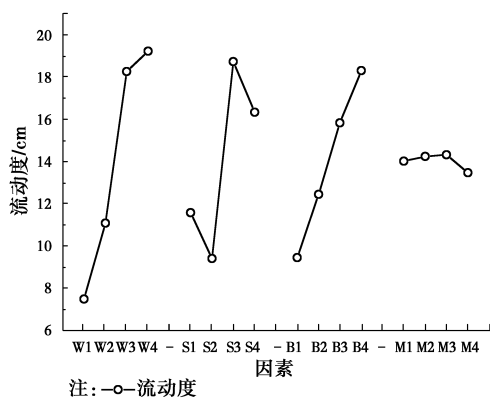


图 2 流动性因素指标分析

Fig. 2 Factor analysis of fluidity

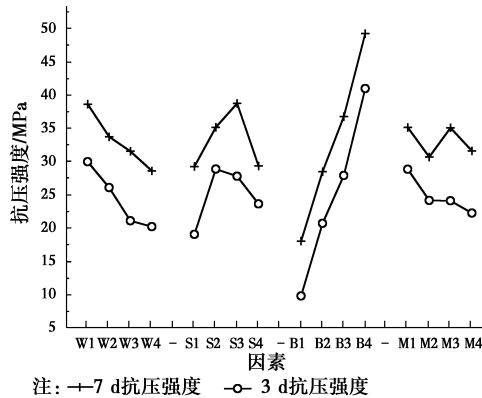


图 4 抗压强度因素指标分析

Fig. 4 Factor analysis of compressive strength

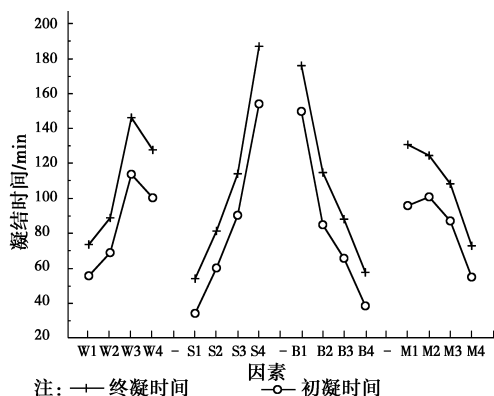


图 3 凝结时间因素指标分析

Fig. 3 Factor analysis of setting time

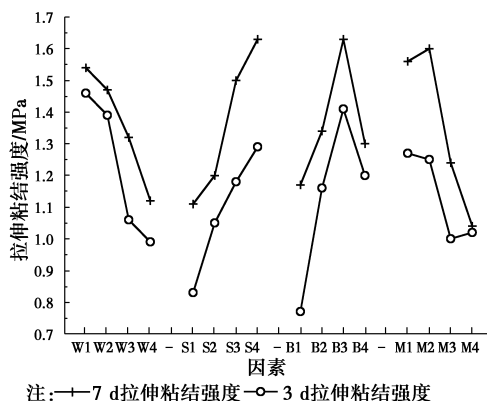


图 5 拉伸粘结强度因素指标分析

Fig. 5 Factor analysis of tensile bond strength

2.5 综合应用分析

正交试验方案中,当水胶比为 0.28,碱激发剂掺量为 0.14,矿粉取代率为 0.4,水玻璃模数为 1.2 时,制备出的地聚合物性能指标如表 9 所示。由表

9 可知,该配比的地聚合物胶凝材料具备工作性能良好和快硬高强的性能,满足建筑快速修补的要求,可以应用到实际工程修补中。

表 9 优化配比性能
Table 9 Performance of the optimal proportion

流动度/mm	初凝时间/min	终凝时间/min	3 d 抗压强度/MPa	7 d 抗压强度/MPa	3 d 粘结强度/MPa	7 d 粘结强度/MPa
18.6	60	80	52.6	59.9	1.72	2.00

3 结 论

1)水胶比增加,粉煤灰基地聚合物的流动度和凝结时间会增加,但抗压强度和粘结强度呈现下降的趋势;碱性激发剂掺量增加,粉煤灰基地聚合物的流动度、凝结时间和早期强度均有增加的趋势,可以通过调节碱性激发剂掺量来调控粉煤灰地聚合物的工作性能和早期力学性能。

2)当矿粉取代率为 0.1~0.4 时,矿粉对粉煤灰地聚合物的强度起到促进作用,可以通过矿粉取代粉煤灰制备早期强度高的地聚合物,从而应用于工程修补。

3)水玻璃模数在 1.2~1.8 时,模数对粉煤灰基地聚合物的工作性能和在早期力学性能影响较小,从控制成本的角度出发,可以将水玻璃模数定为 1.8。

4)在配比设计范围内,当水胶比为 0.28,碱激发剂掺量为 0.14,矿粉取代率为 0.4,水玻璃模数为 1.2 时,制备出的地聚合物性能良好,适用于建筑修补,是一种绿色环保型的建筑修补材料。

参考文献:

[1] 张书政,龚克成. 地聚合物[J]. 材料科学与工程学报, 2003,21(3):430-436.
Zhang S Z, Gong K C. Geopolymer [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 21 (3): 430-436. (in Chinese)

[2] Provis J L, Bernal S A. Geopolymers and related alkali-activated materials [J]. Annual Review of Materials Research, 2014, 44: 299-327.

[3] Salahuddin M B M, Norkhairunnisa M, Mustapha F N. A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers [J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4273-4281.

[4] Temuujin J, Minjigmaa A, Bayarzul U, et al. Fundamentals of geopolymers and related alkali activated materials [J]. Materials Science Forum, 2015, 803:144-147.

[5] Okoye F N, Durgaprasad J, Singh N B. Mechanical properties of alkali activated fly ash/Kaolin based geopolymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2015, 98:685-691.

[6] Wang W C, Wang H Y, Lo M H. The fresh and engineering properties of alkali activated slag as a function of fly ash replacement and alkali concentration [J]. Construction and Building Materials, 2014, 84: 224-229.

[7] Vance K, Dakhane A, Sant G, et al. Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration [J]. Rheol Acta, 2014, 53 (10/11): 843-855.

[8] Junaid M T, Kayali O, Khennane A, et al. A mix design procedure for low calcium alkali activated fly ash-based concretes [J]. Construction and Building Materials, 2015, 79:301-310.

[9] 贾屹海. Na-粉煤灰地质聚合物制备与性能研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2009.
Jia Y H. Synthesis and characterization of fly ash based Na-Geopolymer [D]. Beijing: China University of Mining & Technology-Beijing, 2009. (in Chinese)

[10] Aughenbaugh K L, Williamson T, Juenger M C G. Critical evaluation of strength prediction methods for alkali-activated fly ash [J]. Materials and Structures, 2015, 48(3):607-620.

[11] Rahim R H A, Azizli K A, Man Z, et al. Effect of solid to liquid ratio on the mechanical and physical properties of fly ash geopolymer without sodium silicate [J]. Process and Advanced Materials Engineering, 2014, 625:46-49.

- [12] Duxson P, Provis J L. Designing precursors for geopolymer cements [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(12): 3864-3869.
- [13] Tchakoute H K, Elimbi A, Kenne B B D, et al. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method; Effect of Al_2O_3/Na_2O molar ratio of soda-volcanic ash [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(1): 269-276.
- [14] Yang K H, Cho A R, Song J K. Effect of water - binder ratio on the mechanical properties of calciumhydroxide-based alkali-activated slag concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 29: 504-511.
- [15] 彭小芹, 杨涛, 王开宇, 等. 地聚合物混凝土及其在水泥混凝土路面快速修补中的应用[J]. *西南交通大学学报*, 2011, 46(2): 205-210.
- Peng X Q, Yang T, Wang K Y, et al. Preparation of geopolymeric concrete and its application to rapid repair of cement concrete pavement [J]. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 2011, 46(2): 205-210. (in Chinese)
- [16] Deb P S, Nath P, Sarker P K. The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature [J]. *Materials and Design*, 2014, 62: 32-39.

(编辑 王秀玲)