

文章编号: 1671-6833(2004)04-0016-04

碱—偏高岭土基胶凝材料的热稳定性研究

郑娟荣¹, 张 涛², 覃维祖²

(1. 郑州大学土木工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 清华大学土木工程系, 北京 100083)

摘要: 将粉煤灰漂珠、G 碱—偏高岭土基胶凝材料 Geopolymer (普通水泥为对比样) 和水按比例混合, 成型为 3 cm × 3 cm × 3 cm 的试块并养护 28 d; 将试块在规定的温度和时间内煅烧, 并用其剩余抗压强度来判断其热稳定性. 试验结果表明: Geopolymer 的剩余抗压强度随煅烧温度升高而提高, 并从 800 °C 到 1 000 °C 呈现大幅度提高的趋势, 而相应的普通水泥的剩余抗压强度随煅烧温度升高而下降. 对 Geopolymer 和水泥的水化产物进行了差热分析和热失重分析, 发现 Geopolymer 具有优良的热稳定性, 这可能是由 Geopolymer 特殊的水化产物而引起的.

关键词: Geopolymer; 热稳定性; 剩余抗压强度; 差热分析; 热失重分析

中图分类号: TU 502.4 **文献标识码:** A

0 引言

20 世纪 70 年代末, 法国的 J. Davidovits 及其同事用碱激发偏高岭土形成了一类新型胶凝材料, 并称其为 Geopolymer^[1,2]. 到目前为此 J. Davidovits 等人获得了有关 Geopolymer 的专利权约 30 余项, 内容涉及到早强水泥、模具材料、耐火材料、核废料固封材料等等^{3~3}. Geopolymer 因其具有一系列独特的物理化学性能而受到人们的广泛关注. 作者对碱激发偏高岭土胶凝材料 (Geopolymer) 的热稳定性进行了研究, 结果表明 Geopolymer 与水泥的水化产物在高温作用下的性能特征有本质的区别.

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

1.1.1 偏高岭土

本研究过程所采用的偏高岭土由取自山西大同的煤质高岭土, 经破碎、粗磨、煅烧 (800 °C × 5 h), 再磨细到比表面积为 400 m²/kg, 其化学成份 (本文所涉及的组成、含量等均为质量分数或质量比), 如表 1 所示. 图 1 为偏高岭土的 X 射线衍射图, 表明偏高岭土主要为无定形物质, 其中含少量结晶质二氧化硅.

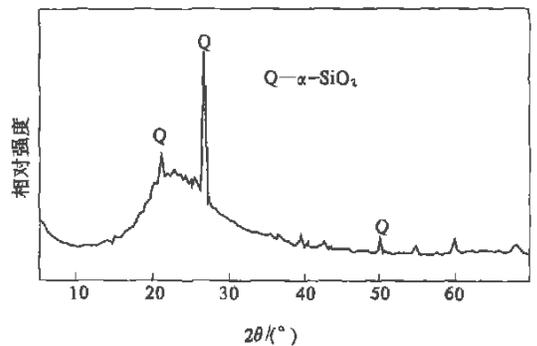


图 1 偏高岭土的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of metakadin

1.1.2 碱激发剂

由氢氧化钠、氢氧化钾、可溶性硅酸钠溶液 (水玻璃)、硅灰和水按配比配制成不同浓度或不同模数的碱激发剂, 其中氢氧化钠和氢氧化钾为化学纯试剂, 可溶性硅酸钠溶液和硅灰为工业产品.

1.1.3 粉煤灰漂珠

取自于内蒙古元宝山电厂.

1.1.4 砂和水

砂为标准砂; 水为自来水.

1.2 试验方法

试块的制备: 按表 2 中的配比配料, 加适量的水并拌合均匀, 通过调节加水量来控制混合物的

收稿日期: 2004-09-12; 修订日期: 2004-10-18

基金项目: 清华大学博士后基金资助项目

作者简介: 郑娟荣 (1964-), 女, 湖南省道县人, 郑州大学副教授, 博士, 博士后, 主要从事混凝土及新型建筑材料方面的研究.

跳桌流动度约为 200 mm, 然后成型为 3 cm × 3 cm × 3 cm 试块, 在室内空气养护 28d, 最后进行热稳定性测试.

温到规定的温度并保温 120 min, 然后自然降温到室温, 按《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671-1999) 方法测试其剩余抗压强度, 通过试块的剩余抗压强度来判定其热稳定性.

热稳定性的测试: 将试块放在电炉中自然升

表 1 原材料的化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of raw materials

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量
偏高岭土	53.15	44.71	0.33	0.21	0.10	0.10	0.24	0.46	0.27	0.45

表 2 碱-偏高岭土基胶凝材料的热稳定性试验试块的配比

Tab. 2 The mix proportions of specimens for testing

编号	high-temperature stability					%
	1	2	3	4	5	
骨料(砂或漂珠)	90	80	70	60	50	40
Geopolymer	10	20	30	40	50	60

说明: Geopolymer 由适量的碱和偏高岭土所组成.

2 试验结果

图 2~图 4 是碱偏高岭土基胶凝材料热稳定性的试验结果.

从图 2 可看出, 当骨料为标准砂时, 硅酸盐水泥和 Geopolymer 所形成的砂浆试块随煅烧温度的升高, 其剩余抗压强度都大幅度下降. 当骨料为漂珠时, 硅酸盐水泥试块随煅烧温度升高, 其剩余抗压强度也是下降的; Geopolymer 为胶结剂的试块随煅烧温度升高, 其剩余抗压强度是上升的(见图 3). 对于骨料为漂珠时, Geopolymer 掺量为 10%~60% 所形成的试块随煅烧温度升高, 其剩余抗压强度都是上升的, 并且从室温(约 20 °C)至 800 °C 呈逐渐升高, 从 800 °C~1 000 °C 呈大幅度升高(见图 4). 上述试验结果表明: 在高温作用下, 试块的稳定性与骨料和胶结剂都有密切关系.

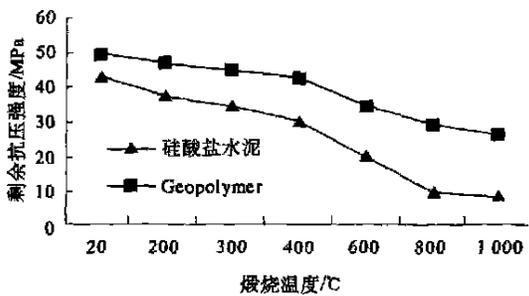


图 2 试块在不同温度下(保温 2h)的剩余抗压强度(骨料为标准砂)

Fig. 2 Remnant compressive strengths at different temperatures (standard sand as aggregate)

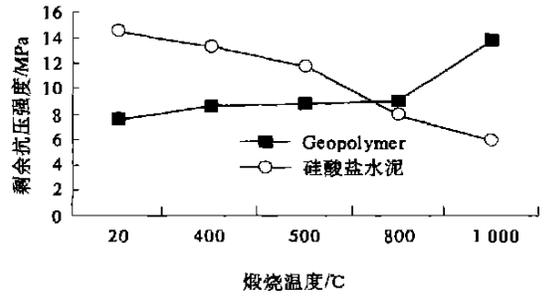


图 3 试块在不同温度下(保温 2h)的剩余抗压强度(骨料为漂珠)

Fig. 3 Remnant compressive strengths at different temperatures (floated bead as aggregate)

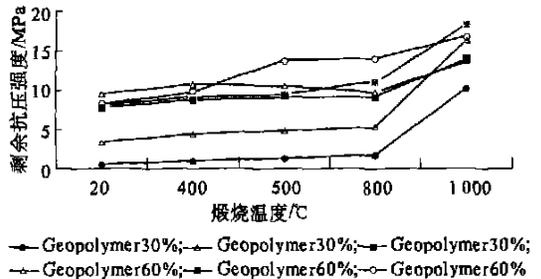


图 4 试块在不同温度下(保温 2h)的剩余抗压强度(骨料为漂珠)

Fig. 4 Remnant compressive strengths at different temperatures (floated bead as aggregate)

3 试验结果讨论

标准砂为骨料: 在升温过程中, 标准砂的体积是不稳定的. 标准砂是成分比较纯的石英砂(SiO₂), 二氧化硅(SiO₂) 具有 7 种不同变体晶型, 在升温或降温过程中, 由于各种变体相互转换而发生体积变化. 正是因为石英砂在加热过程的体积膨胀和降温过程的体积收缩, 才使砂浆试块的胶结性大大降低, 无论胶结剂是水泥还是 Geopolymer, 其胶砂试块的强度大幅度下降(见图 2).

漂珠为骨料: 漂珠是在约 1 400 °C 的高温下形成的玻璃液并急速冷却而形成的玻璃体, 这种玻璃体再在 1 000 °C 范围内加热和降温, 没有新

物相的生成,因而其体积是稳定的;当骨料是漂珠时,试块在高温作用下的强度变化能反应胶结剂的热稳定性.当骨料是漂珠,胶结剂是硅酸盐水泥时,试块的强度随温度升高还是下降,这是由硅酸盐水泥的水化产物的性质决定的.硅酸盐水泥硬化浆体(养护 28d)的差热曲线见图 5.

从图 5 可看出,硅酸盐水泥硬化浆体在加热到 121 °C 时,出现一个放热谷,这是高硫型硫铝酸钙的分解吸热谷;在 147 °C 时,出现单硫型硫铝酸钙的分解吸热谷;在 100 °C~300 °C 也有水分子逸出,因为从室温加热到 300 °C 左右有一个大的吸热谷;在 478 °C 出现 Ca(OH)₂ 的分解吸热谷;在 770 °C 出现 C-S-H 的脱水吸热谷;在 916 °C 出现一个小的放热峰,这可能是脱水后所形成的无定形硅酸钙结晶产生的放热峰⁹.从上述分析可知,硅酸盐水泥硬化浆体在加热过程,发生了一系列物理化学反应.由于硅酸盐水泥水化产物主要以范德瓦尔斯键以及氢键为主,在加热过程中,水分子的逸出、水化产物的分解都会降低其粘结力,所以,以硅酸盐水泥为胶结剂的试块,即使骨料为漂珠,随加热温度升高,其剩余抗压强度也是下降的.

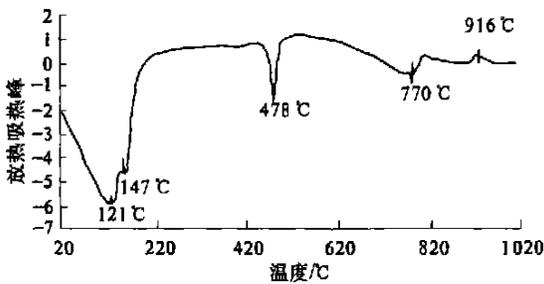


图 5 硅酸盐水泥硬化浆体(养护 28d)的差热分析曲线(DTA)
Fig. 5 Typical DTA curve of hardened ordinary cement paste cured for 28 days

Geopolymer(养护 28d)的差热分析曲线(DTA)和热失重曲线见图 6 和图 7.

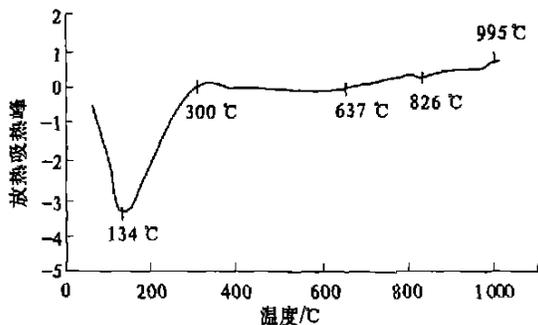


图 6 Geopolymer(养护 28d)的差热分析曲线(DTA)
Fig. 6 Typical DTA curve of Geopolymer cured for 28 days

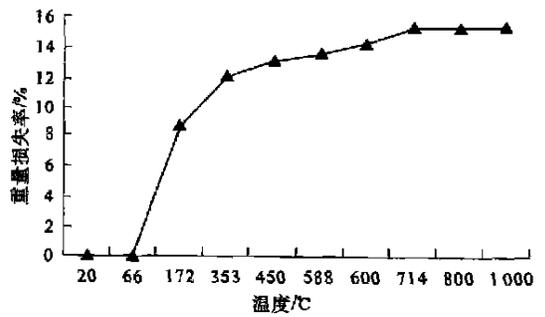


图 7 Geopolymer(养护 28d)的热重曲线(TGA)

Fig. 7 Loss of weight curve of Geopolymer cured for 28 days

从图 6 和图 7 可看出,Geopolymer 反应物在 353 °C 以内有一个较大的因自由水和吸附水脱水而产生的吸热谷,其重量损失率占总重量损失率的 80%;在 826 °C 有一个极小的吸热谷,这可能是少量的胶体物质分解;在 995 °C 产生一个很小的放热峰,这可能是分解后的无定形物质再结晶的结果.从 353 °C 到 714 °C 一直有重量损失,其量占总重量损失率的 20%.根据 Geopolymer 的化学组成,其反应产物中,没有由阴离子团而分解的气体;这一温度范围,又无明显的物相变化,所以,353 °C 到 714 °C 的重量损失可能是羟基脱水而产生.试块在 353 °C 到 714 °C 范围,强度随温度升高而增加,这又说明 Geopolymer 反应物中的羟基脱水并不影响反应物的结构.如果,Geopolymer 的反应物像水泥水化产物一样是以范德瓦尔斯键和氢键为主,羟基脱水是降低胶结强度的.所以,Geopolymer 反应物的胶结强度不是以范德瓦尔斯键和氢键为主,这与水泥的水化产物有本质的区别.

此外,Geopolymer 反应产物从 800 °C ~ 1 000 °C,其胶结强度大幅度上升,这可能是 Geopolymer 中存在大量易熔的含碱金属的物质起矿化剂作用,产生陶瓷化的结果.

4 结论

碱-偏高岭土基胶凝材料是一类新型碱胶凝材料.目前,碱-偏高岭土胶凝材料的理论研究和潜在的工业应用研究在国内外还处于探索阶段.本文作者对碱-偏高岭土基胶凝材料的热稳定性进行了试验研究,并对其水化产物进行了热分析,研究结果表明:碱-偏高岭土基胶凝材料的高温剩余抗压强度随煅烧温度升高而提高,并从 800 °C 到 1 000 °C 呈现大幅度提高的趋势.对 Geopolymer 和水泥的水化产物进行热分析表明:

Geopolymer 反应物的胶结强度不是以范德瓦尔斯键和氢键为主,这与水泥的水化产物有本质的区别.

参考文献:

- [1] DAVIDOVITS J . Mineral polymers and methods of making them [P] . U . S . Patent : 4349386 , 1982-09-01 .
- [2] DAVIDOVITS J . Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process [P] . U . S . Patent : 4472199 , 1984-09-10 .
- [3] DAVIDOVITS J . Early high - strength mineral polymer [P] . U . S . Patent : 4509985 , 1985-04-12 .
- [4] VAN J G S , VAN J S J Deventer , SCHWARZMAN A . The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals : Part II . Material and Leaching Characteristics [J] . Miner . Eng , 1998 , 13 : 75~91 .
- [5] SWANEPOEL J C , STRYDDM C A . Utilisation of fly ash in a geopolymeric material [J] , Applied Geochemistry , 2002 , 17 : 1143~1148 .
- [6] 武汉工业大学,东南大学,同济大学,等.物相分析 [M] . 武汉:武汉工业大学出版社,1994 .

High - temperature Stability of Cementitious Materials Based on Metakaolin

ZHENG Juan - rong ¹ , ZHANG Tao ² , QIN Wei - zu ²

(1 . College of Civil Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China ; 2 . Department of Civil Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

Abstract : The aim of this research is to clarify that alkali - activated metakaolin cementitious materials (Geopolymer) is a new type of cementitious material against ordinary cement by researching high - temperature stability of Geopolymer . The research methods include floated bead in fly ash and Geopolymer (ordinary cement as the control sample) and water are blended according to a given mix proportion , then , the mixture is cast into 3cm × 3cm × 3cm metal model and cured for 28 days . Finally , the specimens are calcined in a given temperature and time retention , and the remnant compressive strengths of specimens are used to estimate the high - temperature stability of Geopolymer . The results show that the remnant compressive strengths of Geopolymer after high - temperature function are increased with increasing calcination temperature and increased by a big margin when the calcinations temperature is raised from 800 °C to 1 000 °C . While the corresponding remnant compressive strengths of ordinary cement after high - temperature function are decreased with increasing calcination temperature . Furthermore , the comparative study of hydration products of Geopolymer and Portland cement are also carried out by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) in this paper . The conclusion in this paper is that Geopolymer have excellent high - temperature stability , this may be resulted from the unique hydration products of Geopolymer .

Key words : Geopolymer ; high - temperature stability ; remnant compressive strengths ; DTA ; TGA