

碱当量对碱激发矿渣胶凝材料抗压强度及微观结构的影响

黄 般¹, 龚正洋^{2*}

¹广西交通投资集团百色高速公路运营有限公司, 广西 百色

²中国移动通信集团设计院有限公司重庆分公司, 重庆

收稿日期: 2023年8月14日; 录用日期: 2023年9月5日; 发布日期: 2023年9月18日

摘 要

为探讨碱当量对碱激发矿渣胶凝材料抗压强度及微观结构的影响; 本研究借助X射线衍射仪和扫描电镜对碱激发矿渣胶凝材料物相组成与微观结构形貌进行表征。结果表明: 当模数为1.5, 碱当量分别为4%、5%、6%、7%、8%时, 随碱当量的增加, 碱激发矿渣胶凝材料的凝结时间呈先减后增趋势, 抗压强度呈先增后减趋势。其中碱当量为6%时, 碱激发矿渣胶凝材料初终凝凝结时间最小, 分别为33 min、69 min; 28 d的抗压强度最大, 为65.3 MPa。由微观分析可知, 碱激发矿渣胶凝材料的水化产物为C-(A)-S-H凝胶, 且碱当量为6%时, 碱激发矿渣胶凝材料生成的水化产物较多, 微观结构形貌结构致密。

关键词

碱激发矿渣胶凝材料, 凝结时间, 抗压强度, 微观结构

Effect of Alkali Equivalent on Compressive Strength and Microstructure of Alkali-Activated Slag Cementitious Material

Ban Huang¹, Zhengyang Gong^{2*}

¹Guangxi Transportation Investment Group Baise Expressway Operation Co., Ltd., Baise Guangxi

²Chongqing Branch, China Mobile Group Design Institute Co., Ltd., Chongqing

Received: Aug. 14th, 2023; accepted: Sep. 5th, 2023; published: Sep. 18th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 黄般, 龚正洋. 碱当量对碱激发矿渣胶凝材料抗压强度及微观结构的影响[J]. 土木工程, 2023, 12(9): 1217-1222. DOI: 10.12677/hjce.2023.129141

Abstract

In order to investigate the effect of alkali equivalent on the compressive strength and microstructure of alkali-activated slag gelling materials, the phase composition and microstructure of alkali-activated slag gelling materials were characterized by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The results show that when the modulus is 1.5 and the alkali equivalent is 4%, 5%, 6%, 7% and 8% respectively, the setting time of the alkali-activated slag cementification material decreases first and then increases, and the compressive strength increases first and then decreases with the increase of the alkali equivalent. When the alkali equivalent is 6%, the initial and final setting time of alkali-activated slag cementification material is the smallest, which are 33 min and 69 min respectively. The compressive strength of 28 d was the highest, 65.3 MPa. It can be seen from the microscopic analysis that the hydration product of the alkali-activated slag cementing material is C-(A)-S-H gel, and when the alkali equivalent is 6%, the hydration products generated by the alkali-activated slag cementing material are more and the microstructure morphology and structure are dense.

Keywords

Alkali-Activated Slag Cementitious Material, Setting Time, Compressive Strength, Microstructure

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,随着世界工业的发展,水泥的消耗逐渐递增。然而,生产水泥不但会消耗大量的化石燃料和天然矿物资源,而且还会产生 CO_2 ,对地球环境造成严重的危害。为解决此问题,众多学者将研究转向工业固废(矿渣、粉煤灰等) [1]。碱激发矿渣胶凝材料是以高炉矿渣为原材料,氢氧化钠、硅酸钠及碳酸钠等碱组分为激发剂制备的胶凝材料,其生产能耗低,且具有优异的性能。因此,研究碱激发胶凝材料对实现工业固废的高效利用,降低水泥行业 CO_2 排放量和能源消耗具有重大的现实意义[2]。

碱含量对碱激发矿渣胶凝材料的水化反应有显著影响。詹疆准等[3]研究发现,随着碱掺量增加,碱激发粉煤灰-矿渣砂浆抗压、抗折强度增加。其中龄期为 28 d,碱当量为 6%、矿渣掺量为 100%时,碱激发粉煤灰-矿渣砂浆抗压强度达到峰值 110.84 MPa,抗折强度达到峰值 10.77 MPa。碱当量越大,体系水化产物数量越多,结构越密实。卢珺等[4]研究发现,对于粉煤灰-矿渣体系,采用偏硅酸钠作激发剂时,碱当量为 8%时,砂浆抗压强度最高;随着激发剂掺量的增加,砂浆流动度增加,凝结时间缩短;体系主要水化产物为 C-S-H 凝胶,且随着碱当量的提高,粉煤灰和矿渣的反应程度变大,水化产物中凝胶的量增加。张淑文等[5]以水玻璃模数、碱当量及矿渣用量为因素,进行 3 因素 3 水平的正交试验。结果表明,各因素对水玻璃激发碱矿渣混凝土 28 d 抗压强度的影响顺序为:碱当量 > 水玻璃模数 > 矿渣用量。然而,多数研究并没有解释碱含量在碱激发矿渣胶凝材料水化过程所起的作用,因此,碱含量在碱激发矿渣胶凝材料中所起的作用及反应机理还有待于进一步研究。

基于相关研究成果,本研究将碱性激发剂激发矿渣制备碱激发矿渣胶凝材料,对所获得的胶凝材料凝结时间及抗压强度进行性能研究,并通过 X 射线衍射仪(XRD),电镜扫描(SEM)观测,从微观上分析

碱激发矿渣胶凝材料的物相组成及微观形貌, 为碱激发矿渣胶凝材料的再生利用上提供一定的指导意义。

2. 研究方法

2.1. 原材料

(1) 矿渣: 产自广西百色宝盈矿业有限公司, 其比表面积为 $408 \text{ m}^2/\text{kg}$, 密度为 $2.66 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。原材料化学组成情况如表 1 所示;

(2) 水玻璃: 产自百色市森源硅酸钠厂, 其模数为 3.3, 含固量为 35%;

(3) 氢氧化钠: 产自百色市森源硅酸钠厂, 纯度为 98% (质量分数);

(4) 水为自来水。

Table 1. Chemical composition of raw materials/wt%

表 1. 原材料的化学组成/wt%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
矿渣	32.0	14.3	0.5	38.4	7.9

2.2. 激发剂

碱当量是指激发剂中 Na₂O 与矿渣的质量比, 分别为 4%、5%、6%、7%、8%。固定模数为 1.5。试验用的激发剂由水玻璃, NaOH 和去自来水按比例组成, 并陈化 24 h 备用。

2.3. 试验方法

碱激发矿渣胶凝材料的配合比见表 2 所示。凝结时间参照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》GB/T 1346-2011)进行。抗压强度参照《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671-1999)进行, 水胶比为 0.35, 将矿渣及激发剂搅拌均匀后注入 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的模具中, 震动排出气泡, 再将模具移入标准养护箱(温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 相对湿度 $> 90\%$)养护 24 h 后脱模, 并继续养护至测试龄期(1, 3, 7, 28 d), 每个龄期测试结果取 3 个试件抗压强度的平均值。

XRD, SEM 的试块均采用养护至 28 d 的试块。将试块放入丙酮中浸泡 3 d 以中止反应, 并放入干燥箱干燥。选取合适大小的碎块进行扫描电镜分析, 另取一部分碎块研磨进行 XRD 分析。

Table 2. Mix ratio of alkali-activated slag cementitious material

表 2. 碱激发矿渣胶凝材料配合比

编号	矿渣	模数	碱当量
D4			4
D5			5
D6	100	1.5	6
D7			7
D8			8

注: 碱激发矿渣胶凝材料配合比参照已有研究进行适配, 最后选定的。

3. 结果与讨论

3.1. 凝结时间

图 1 为碱激发矿渣胶凝材料的初终凝凝结时间图。由图 1 可知, 随碱当量的增加, 碱激发矿渣胶凝

材料的初终凝时间呈先减后增的趋势, 碱当量为 6% 时, 碱激发矿渣胶凝材料的初终凝时间最小, 分别为 33 min, 69 min; 碱当量为 4% 时, 碱激发矿渣胶凝材料的初终凝时间分别为 89 min、118 min; 碱当量为 8% 时, 碱激发矿渣胶凝材料的初终凝时间分别为 45 min、78 min; 碱当量为 6% 时, 碱激发矿渣胶凝材料的初终凝时间比碱当量为 4% 时分别减小了 62.9%、41.5%, 其原因是, 随碱当量的增加, 溶液碱性增强, 水化反应速率加快, 凝结时间减小[6]。碱当量为 8% 时, 碱激发矿渣胶凝材料的初终凝时间比碱当量为 4% 时分别增加了 36.4%、13.0%, 其原因是溶液碱性增强, 矿渣中的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 等离子会迅速溶解出与 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 活性基团反应生成凝胶沉淀覆盖在未反应的矿渣颗粒表面, 阻碍了原材料参与反应, 从而导致碱激发矿渣胶凝材料的凝结时间增加[6]。

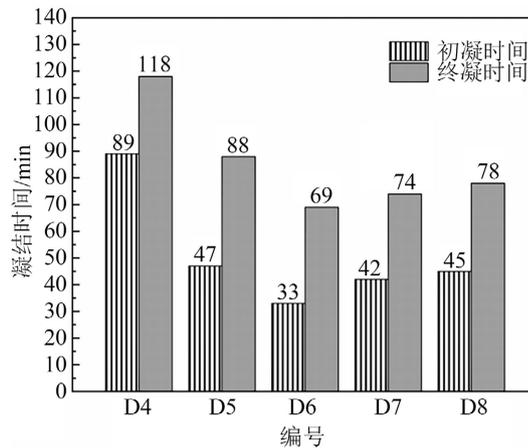


Figure 1. Setting time diagram of alkali-activated slag cementitious material
图 1. 碱激发矿渣胶凝材料凝结时间图

3.2. 抗压强度

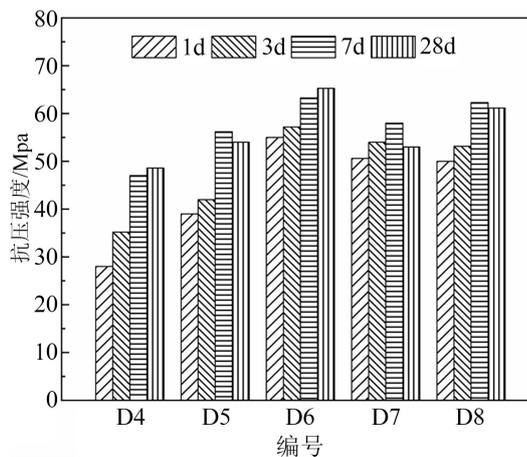


Figure 2. Compressive strength diagram of alkali-activated slag cementitious material
图 2. 碱激发矿渣胶凝材料抗压强度图

图 2 为碱激发矿渣胶凝材料的抗压强度图。由图 2 可知, 碱当量为 6% 时, 碱激发矿渣胶凝材料的抗压强度最大。龄期分别为 1, 3, 7, 28 d 时, 碱激发矿渣胶凝材料抗压强度分别为 55, 57.2, 63.29, 65.3 MPa; 龄期 1 d 时, 碱当量为 6% 的碱激发矿渣胶凝材料的抗压强度比碱当量分别为 4、5、7、8% 时分别

增长了 96.4%, 62.5%, 34.6%, 34.3%; 龄期 28 d 时, 碱当量为 6% 的碱激发矿渣胶凝材料的抗压强度比碱当量分别为 4、5、7、8% 时分别增长了 10.0%, 7.6%, 1.6%, 6.8%。随碱当量的增加, 碱激发矿渣胶凝材料的抗压强度呈先增后减趋势, 说明碱当量存在一个最佳值使碱激发矿渣胶凝材料抗压强度最大。碱当量较小时, 溶液中碱含量较低, 反应生成的 C-S-H 凝胶及 C-A-S-H 凝胶量少致使抗压强度较低; 碱当量越高, 反应生成凝胶沉淀覆盖在未反应的矿渣颗粒表面, 阻碍了原材料参与反应, 从而导致碱激发矿渣胶凝材料的抗压强度有所下降[6]。

3.3. XRD

图 3 为碱激发矿渣胶凝材料 28 d 的 XRD 图。由图 3 可知, 碱激发矿渣胶凝材料的三条曲线以无定型弥散峰的形式展现, 且主要弥散峰的位置基本一致, 主要在 $27^{\circ}\sim 34^{\circ}$ 之间。说明相同激发剂溶液, 不同碱含量时, 碱激发矿渣胶凝材料具有完全相同的物相结构。从图 3 可看出, 在 2θ 为 29° 左右处出现了一个较宽的衍射峰, 其对应低结晶度的 C-(A)-S-H 凝胶, 随碱当量的增加, 在 2θ 为 $31^{\circ}\sim 34^{\circ}$ 之间检测到钙铝黄长石特征衍射峰。随着碱当量的增加, XRD 图中 C-(A)-S-H 衍射峰的强度呈先增后减趋势, 说明此研究中, 碱当量为 6% 时, 碱溶液对碱激发矿渣胶凝材料的水化产物有促进作用, 碱当量越大, 对水化产物的生成具有不利影响。这与 2.1、2.2 节研究结果一致。

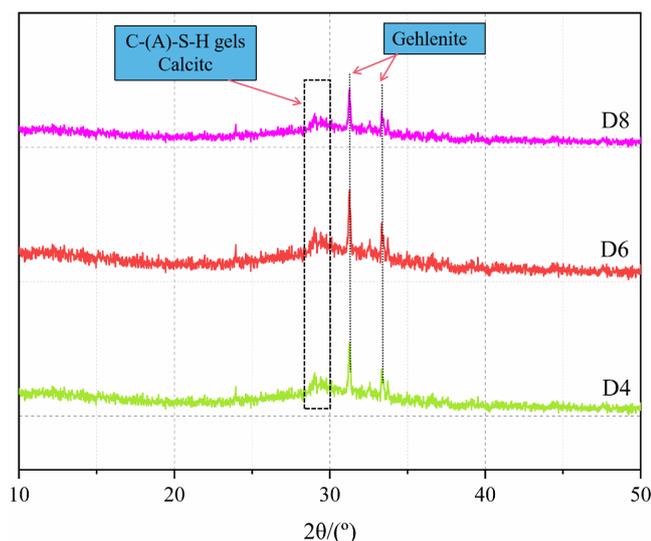


Figure 3. XRD pattern of alkali-activated slag cementitious material
图 3. 碱激发矿渣胶凝材料 XRD 图

3.4. SEM

图 4 为碱激发矿渣胶凝材料放大 1000× 的 SEM 图。由图 4 可知, 碱当量为 4% 时, 碱激发矿渣胶凝材料的结构产生裂缝且较为疏松; 碱当量为 6% 时, 胶凝材料内部裂缝减小, 结构致密; 碱当量为 8% 时, 胶凝材料内部裂缝增加, 结构较致密。基于 2.1、2.2 节试验分析结果及图 4(a)、图 4(b)、图 4(c) 可以得出, 碱当量从 4% 增加到 6% 时, 碱激发矿渣胶凝材料生成的水化产物增加, 使其内部结构更加致密, 抗压强度增加。碱当量从 6% 增加到 8% 时, 碱激发矿渣胶凝材料内部结构裂缝增加, 其抗压强度减小。其原因是碱当量存在一个最佳值使碱激发矿渣胶凝材料抗压强度最大; 碱当量越高, 反应生成凝胶沉淀覆盖在未反应的矿渣颗粒表面, 阻碍了原材料参与反应, 从而导致碱激发矿渣胶凝材料的抗压强度有所下降。

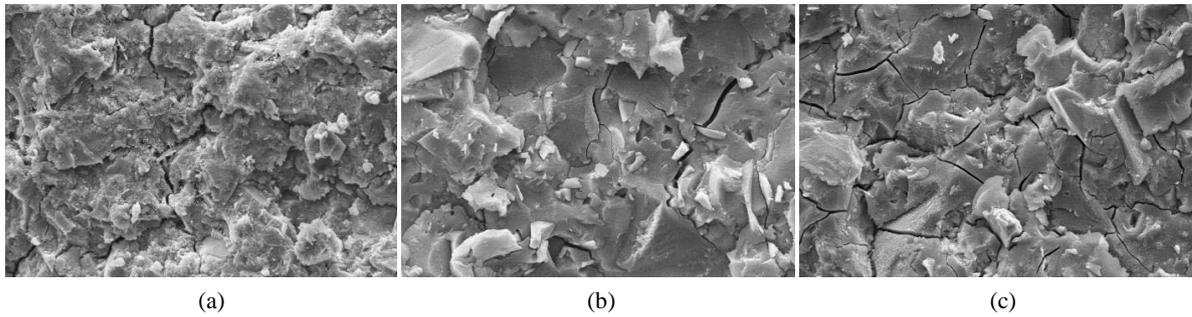


Figure 4. SEM image of alkali-activated slag cementitious material. (a) Alkali equivalent 4%; (b) Alkali equivalent 6%; (c) Alkali equivalent 8%

图 4. 碱激发矿渣胶凝材料 SEM 图。(a) 碱当量 4%; (b) 碱当量 6%; (c) 碱当量 8%

4. 结论

文中研究了不同碱当量对碱激发矿渣胶凝材料凝结时间, 抗压强度及微观结构研究, 得出主要结论如下:

(1) 碱当量在 4%~8% 范围内时, 碱激发矿渣胶凝材料的凝结时间随碱当量的增加呈先减后增趋势, 当碱当量为 6% 时, 碱激发矿渣胶凝材料的初终凝凝结时间最小, 分别为 33 min、69 min。

(2) 碱当量在 4%~8% 范围内时, 碱激发矿渣胶凝材料抗压强度随碱当量的增加呈先增后减趋势。当碱当量为 6%, 龄期 28 d 时, 碱激发矿渣胶凝材料抗压强度最大, 为 65.3 MPa。

(3) XRD 测试表明, 碱激发矿渣胶凝材料的主要水化产物为 C-(A)-S-H 凝胶, 其生成量随碱当量的增加呈先增后减趋势。碱当量较低时, 溶液无法提供足够碱性环境激发矿渣的活性, 导致生成的水化产物减小, 强度较低; 碱当量较大时, 反应生成凝胶沉淀覆盖在未反应的矿渣颗粒表面, 阻碍了原材料参与反应, 从而导致碱激发矿渣胶凝材料的抗压强度有所下降。

(4) SEM 测试表明, 碱当量从 4% 增加到 6% 时, 碱激发矿渣胶凝材料生成的水化产物增加, 使其内部结构更加致密, 抗压强度增加。碱当量从 6% 增加到 8% 时, 碱激发矿渣胶凝材料内部结构裂缝增加, 其抗压强度减小。

参考文献

- [1] Thomanetz, E. (2012) Solid Recovered Fuels in the Cement Industry with Special Respect to Hazardous Waste. *Waste Management & Research*, **30**, 404-412. <https://doi.org/10.1177/0734242X12440480>
- [2] Palomo, A. and Palacios, M. (2003) Alkali-Activated Cementitious Materials: Alternative Matrices for the Immobilisation of Hazardous Wastes: Part II. Stabilisation of chromium and lead. *Cement and Concrete Research*, **33**, 289-295. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00964-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00964-X)
- [3] 詹疆淮, 李宏波, 傅博, 等. 不同碱当量、粉煤灰和矿渣掺量对碱激发粉煤灰-矿渣地聚物力学性能及微观结构的影响[J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(28): 12218-12224.
- [4] 卢珺, 康春阳, 李秋. 偏硅酸钠激发胶凝材料性能及微观结构[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(10): 3412-3416+3438.
- [5] 张淑文, 万小梅, 赵铁军, 等. 碱矿渣混凝土配合比优化研究[J]. *新型建筑材料*, 2017, 44(10): 39-42.
- [6] 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]: [硕士学位论文]. 银川: 宁夏大学, 2023.