第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200234

硅灰对高强地聚物胶凝材料性能的影响

刘翼玮，张祖华，史才军，李 宁，雷 龙

(湖南大学土木工程学院，绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室，长沙 410082)

摘 要：以矿渣、粉煤灰和硅灰为原材料制备高强地聚物，利用单一质心设计法对原材料组成进行设计优化，研究了硅灰对凝结硬化过程以及对硬化浆体抗压强度的影响。结果表明：硅灰充分发挥了细颗粒作用，充填在矿渣和粉煤灰堆积空隙中，由此释放的激发剂提高了固体颗粒表面的液膜厚度，从而改善地聚物的流动性，降低浆体的触变性、屈服应力和塑性黏度；由于高活性，部分硅灰在强碱性溶液中快速溶解，使得激发剂中硅酸根离子浓度提高，碱度降低，从而使矿渣和粉煤灰的反应速率降低，减缓 C—A—S—H 凝胶形成，宏观上表现为凝结时间延长，加速期迟滞，反应热峰值和累计放热量降低，硬化体早期强度发展受到影响。当矿渣含量＞50%、粉煤灰含量＜30%且硅灰含量＜30%时，地聚物砂浆强度超过 100 MPa，满足新拌性能要求，具有制备超高性能混凝土的可行性。

关键词：超高性能混凝土；高强地聚物；硅灰；新拌性能；抗压强度；单一质心设计
中图分类号：TU528.7　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1689–11
网络出版时间：2020–09–19



Influence of Silica Fume on Performance of High-Strength Geopolymer

LIU Yiwei, *ZHANG Zuhua*, *SHI Caijun*, *LI Ning*, *LEl Long*
(Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Slag, fly ash and silica fume were used as reactive aluminosilicate materials to prepare high-strength geopolymer. The influence of silica fume on the setting and hardening of geopolymer was particularly investigated based on the optimization of solid raw materials and activator compositions by a simplex centroid design method. The results show that silica fume can be used as a filler in the packing void between slag and fly ash particles, thus increasing the liquid film thickness due to the release of activator from the voids. This reduces the thixotropy of the paste as well as yield stress and plastic viscosity, thereby improving the flowability of geopolymer. A rapid dissolution of silica fume in a highly-alkaline activator increases the concentration of silicates and decreases alkalinity, leading to deceleration of the reactions of slag and fly ash and the formation of C-A-S-H gels with the prolongation of setting, the retardation of acceleration period, and the decrease of peak reaction heat rate and cumulative reaction heat. This affects the early reaction products and compressive strength development of geopolymer. The compressive strength of the resultant geopolymer reaches higher than 100 MPa with a good workability and reasonable setting time when slag content is more than 50%, fly ash is less than 30% and silica fume is less than 30%, indicating a possibility of producing geopolymer-based UHPC.

Keywords: ultra-high performance concrete; high strength geopolymer; silica fume; fresh properties; hardened properties; simplex centroid design

超高性能混凝土(UHPC)具有优异的强度、韧性和耐久性，在大跨桥梁、超高层建筑、核电、海洋、军事等工程以及艺术建造中有着广阔的应用前景。UHPC 制备的特点之一是胶凝材料用量大，一般为普通混凝土的 2~4 倍，主要胶凝材料是硅酸盐水泥，能耗较高，因而导致 UHPC 的内蕴能量较高。地聚物是一类以大宗工业固体废弃物，如冶金渣、粉煤灰和赤泥等为原料，通过化学激发制备而成的胶凝

收稿日期：2020–03–31。　修订日期：2020–04–26。
基金项目：国家重点研发计划(2018YFC0705400)；国家自然科学基金面上项目(51878263)；湖南省研究生科研创新项目(CX20190291)。
第一作者：刘翼玮(1993—)，男，博士研究生。
通信作者：张祖华(1983—)，男，博士，教授，博士研究生导师。

Received date: 2020–03–31.　**Revised date:** 2020–04–26.
First author: LIU Yiwei (1993–), male, Doctorial candidate.
E-mail: yiweiliu@hnu.edu.cn
Corresponding author: ZHANG Zuhua (1983–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zuhuazhang@hnu.edu.cn

材料，与硅酸盐水泥相比，具有能耗低、耐腐蚀性好等优点[1–2]。因此，探索利用地聚物替代传统硅酸盐水泥制备 UHPC，具有降低内蕴能量、提高耐腐蚀性的潜力。

硅酸盐水泥基 UHPC 的制备一般是通过提高减水剂用量(降低水灰比)和掺和硅灰，提高浆体致密性，从而满足 UHPC 对胶凝材料的高强度和高致密性要求[3]。地聚物的制备所用强碱性激发剂使常用减水剂难以发挥其功效；原材料来源广泛，物理化学特性差异大，养护制度不同，硬化体的性能差异较大。为获得(超)高强度、高致密的地聚物，根据原材料特性，进行原材料和激发剂组成优化显得尤为重要，但目前国内外这一方面的系统研究仍较少。Amibly 等[4]根据最紧密堆积原理，使用 76%矿渣和 24%硅灰在水胶比为 0.32 条件下制备了超高强的地聚物浆体，其钢纤维增强的砂浆 28 d 抗压强度达 175 MPa。Wetzel 等[5]利用 63.0%矿渣、7.0%偏高岭土和 30%硅灰制备的地聚物在水胶比为 0.25 时抗压强度可达 150 MPa 以上。在凝结硬化控制方面，郭军[6]发现水玻璃激发的矿渣粉煤灰地聚物，其浆体流动度仅为 170 mm 左右，凝结时间不足 1 h；常用的外加剂不仅对高强地聚物的流动性和凝结时间无明显改善，还导致硬化体强度下降。因此，研究无外加剂条件下通过调整原料组成配比来调控浆体凝结硬化行为是开发满足 UHPC 性能要求的高强地聚物的关键。

本工作以矿渣、粉煤灰和硅灰作为原材料制备高强地聚物，重点考察硅灰掺量对于地聚物流动性能、反应过程和产物形成的影响，探究硅灰在碱激发体系中与硅酸盐水泥体系中的不同作用机制。

1 实验

1.1 原材料

所用矿渣、粉煤灰和硅灰的化学组成由 X 射线荧光分析测得，见表 1。颗粒的粒径分布由激光粒度仪测得，见图 1。激发剂包括液体硅酸钠和氢氧化钠，均购自长沙市亚中粤化工物贸公司，其中硅酸钠溶液中的 Na_2O、SiO_2 和水的质量分数分别为 8.4%、26.5%和 65.1%，工业级；氢氧化钠纯度 98%，工业级。砂浆制备所用细骨料为天然石英砂，最大粒径 2.36 mm，其筛分结果见表 2。水为长沙市市政供水。

表 1 矿渣、粉煤灰和硅灰的化学组成

Table 1 Chemical compositions of slag, fly ash and silica fume *w*/%

Material	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	SO_3	Others	LOI.
Slag	33.81	14.78	38.81	7.09	0.44	0.36	0.26	2.49		1.40
Fly ash	41.22	31.18	1.24	0.473		2.63			1.34	
Silica fume	95.38		1.84	0.26	0.85	0.61	0.16		0.9	2.48

w is mass fraction.

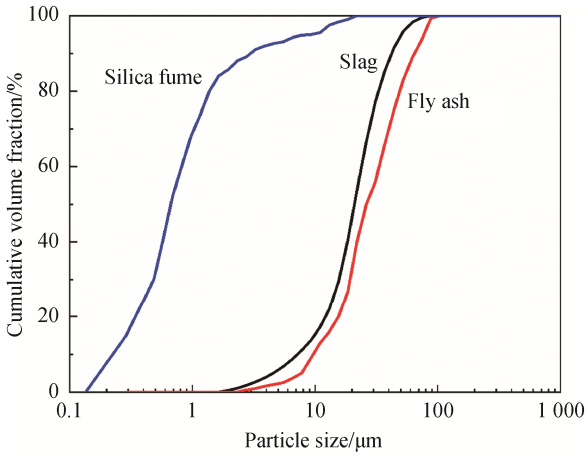


图 1 矿渣、粉煤灰和硅灰的粒径分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution of slag, fly ash and silica fume

表 2 天然石英砂筛分结果

Table 2 Sieving sizes of the natural quartz sand

Sieve pore size/mm	Mass fraction/%	
	Differential sieved	Accumulated
1.18	14.0	14.0
0.63	26.3	40.3
0.315	39.4	79.7
0.16	15.5	95.2
<0.16	4.8	100

1.2 浆体组成设计

采用单一质心设计法进行胶凝材料中固体原材料的相对组分设计优化，前期研究表明这是一种实用的混凝土材料组成设计优化方法[7–10]。考虑地聚物体系特殊性和实验结果的可靠性[7]，实验设定 10 组不同的原材料组成进行研究，详见表 3，各组分的分布见图 2。这 10 组原材料组合在不同激发条件下的性能响应以函数 $Y_{(x_1, x_2, x_3)}$表示，具体如式(1)所示：

$$Y_{(x_1, x_2, x_3)}=\beta_1x_1+\beta_2x_2+\beta_3x_3+\beta_{12}x_1x_2+\beta_{13}x_1x_3+\beta_{23}x_2x_3+\beta_{123}x_1x_2x_3 \quad (1)$$

其中：$x_i(i=1,2,3)$为不同原材料的用量，β_i 是组成因素矿渣、硅灰和粉煤灰的作用系数，β_{12} 表示矿渣与硅灰的相互作用系数，以此类推。

表 3　地聚物体系原材料相对组分及表观 Si/Al、Ca/Si 比

Table 3　Solid raw materials of geopolymer binder and the apparent Si/Al and Ca/Si ratios

Sample No.	Mass fraction/%			Mole ratio	
	Slag	Fly ash	Silica fume	Si/Al	Ca/Si
1	20	80	0	1.44	0.23
2	60	40	0	1.73	0.64
3	100	0	0	2.29	1.13
4	75	0	25	4.58	0.6
5	50	0	50	8.75	0.31
6	35	40	25	2.95	0.27
7	56.6	26.7	16.7	2.7	0.48
8	38.3	54.5	7.2	1.89	0.36
9	83.3	9.5	7.2	2.65	0.84
10	50.0	24.7	25.3	3.23	0.39

根据文献[5,11–12]，所有地聚物砂浆的水胶比设定为 0.32，碱含量(以 Na_2O 计)设定为 7%，胶砂比为 1.0，分 3 组研究激发剂模数分别为 1.0、1.5 和 2.0 时地聚物砂浆的流动性、凝结时间、抗压强度和真空吸水孔隙率(表 4)。激发剂在使用前 1 d 配

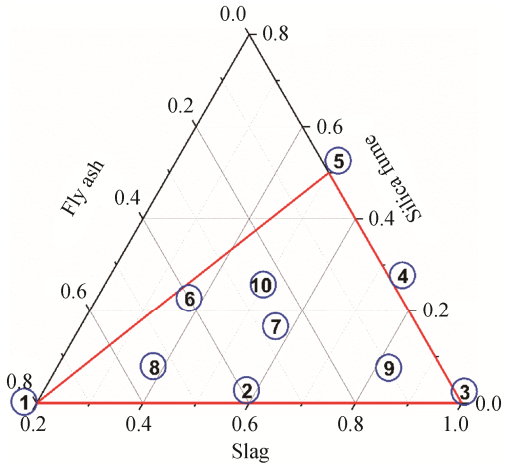


图 2　地聚物原材料组成分布

Fig. 2　Relative composition of raw materials in geopolymer

表 4　地聚物组成质量比

Table 4　Mixture proportion of geopolymer (mass ratio)

No.	Modulus	Slag	Fly ash	Silica fume	Fine aggregate	Water	NaOH	Waterglass
A1	1.0	0.20	0.80	0	1	0.18	0.06	0.23
A2		0.60	0.40	0	1	0.18	0.06	0.23
A3		1.00	0	0	1	0.18	0.06	0.23
A4		0.75	0	0.25	1	0.18	0.06	0.23
A5		0.50	0	0.50	1	0.18	0.06	0.23
A6		0.35	0.40	0.25	1	0.18	0.06	0.23
A7		0.57	0.27	0.16	1	0.18	0.06	0.23
A8		0.38	0.55	0.07	1	0.18	0.06	0.23
A9		0.83	0.10	0.07	1	0.18	0.06	0.23
A10		0.50	0.25	0.25	1	0.18	0.06	0.23
B1	1.5	0.20	0.80	0	1	0.11	0.05	0.35
B2		0.60	0.40	0	1	0.11	0.05	0.35
B3		1.00	0	0	1	0.11	0.05	0.35
B4		0.75	0	0.25	1	0.11	0.05	0.35
B5		0.50	0	0.50	1	0.11	0.05	0.35
B6		0.35	0.40	0.25	1	0.11	0.05	0.35
B7		0.57	0.27	0.16	1	0.11	0.05	0.35
B8		0.38	0.55	0.07	1	0.11	0.05	0.35
B9		0.83	0.10	0.07	1	0.11	0.05	0.35
B10		0.50	0.25	0.25	1	0.11	0.05	0.35
C1	2.0	0.20	0.80	0	1	0.04	0.04	0.46
C2		0.60	0.40	0	1	0.04	0.04	0.46
C3		1.00	0	0	1	0.04	0.04	0.46
C4		0.75	0	0.25	1	0.04	0.04	0.46
C5		0.50	0	0.50	1	0.04	0.04	0.46
C6		0.35	0.40	0.25	1	0.04	0.04	0.46
C7		0.57	0.27	0.16	1	0.04	0.04	0.46
C8		0.38	0.55	0.07	1	0.04	0.04	0.46
C9		0.83	0.10	0.07	1	0.04	0.04	0.46
C10		0.50	0.25	0.25	1	0.04	0.04	0.46
SF0	2.0	0.80	0.20	0	0	0.04	0.04	0.46
SF5		0.76	0.19	0.05	0	0.04	0.04	0.46
SF10		0.72	0.18	0.10	0	0.04	0.04	0.46
SF20		0.64	0.16	0.20	0	0.04	0.04	0.46
SF30		0.56	0.14	0.30	0	0.04	0.04	0.46

置，室温下密封保存。根据上述原材料组成设计结果，进一步探究硅灰对地聚物净浆新拌和硬化性能的影响，其中硅灰占比 0%、5%、10%、20%和 30%，矿渣与粉煤灰的质量比为 4:1，激发剂模数为 2.0。

地聚物砂浆的搅拌方法同普通硅酸盐水泥砂浆类似。先将矿渣、粉煤灰和硅灰等原材料称量，用砂浆搅拌机慢速干混 3 min，后加入石英砂慢速搅拌 1 min，然后缓慢倒入激发剂慢搅 10 min，搅拌时间总计 14 min。净浆制备过程同上，仅除去加入石英砂搅拌的步骤，故搅拌时间为 13 min。浇筑成型后，试样覆盖塑料薄膜，在 20 ℃、相对湿度 65%实验室内静置 24 h，脱模后移入 80 ℃蒸汽养护箱中蒸养 24 h。

1.3 测试方法

1.3.1 流动度测试 根据 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》进行地聚物砂浆流动性能测试，测量结果取自 2 次结果的平均值。

1.3.2 流变性能测试 流变性能使用安东帕(Anton-Paar)公司 MCR 302 流变仪进行测试。先对净浆进行预剪切，后采用阶梯上升-下降的方式(见图 3)测得地聚物净浆扭矩与转速的关系。根据前期研究[13]，矿渣-粉煤灰基地聚物浆体流变性能符合 Bingham 模型，在稳定状态下扭矩与转速符合式(2)之关系。取剪切过程下半段，以该式进行拟合，可获得浆体剪切应力和塑性黏度，回归系数达 0.99.

$$\tau=\tau_0+\eta\gamma \tag{2}$$

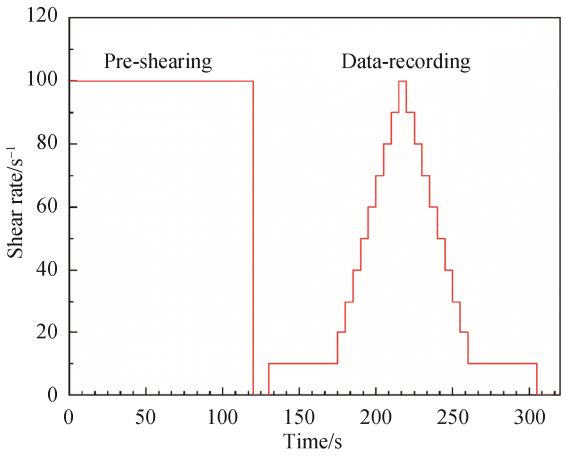


图 3 地聚物净浆流变性能测试制度

Fig. 3 Test procedure of rheological performance of geopolymer paste

1.3.3 凝结时间 根据 GB/T 50080—2016《普通混凝土拌和性能标准》，使用贯入阻力仪法，进行地聚物砂浆初凝时间和终凝结时间测定。

1.3.4 反应动力学测试 称量表 2 中对应的地聚物净浆组成的干粉 5 g 放入安培瓶中，取与之对应质量的激发剂注入安培瓶，使用电动微型搅拌器快速搅拌 30 s，然后迅速置于 TAM Air 等温量热仪中进行测试。测量温度为 20 ℃，时长为 24 h。

1.3.5 抗压强度 试样为 40 mm×40 mm×40 mm 立方体，在万能试验机上按 1.5 MPa/s 加载速率进行测试，取 6 个试样抗压强度测试结果的平均值作为代表值，并计算相对误差。

1.3.6 吸水率 砂浆注入直径 50 mm、高 100 mm 的试模中。待养护完毕后，切成厚度为 5 mm 的薄片，每个试样取 3 片用作测试。将试样进行 24 h 真空水饱和，使用静水天平，称量其浸没水中的质量，饱和面干质量和经 60 ℃烘干至恒重。最后按式(3)计算试样的真空饱和吸水率，取 3 片所测的平均值作为试样的代表值。

$$P=(W_1-W_2)/(W_1-W_3) \tag{3}$$

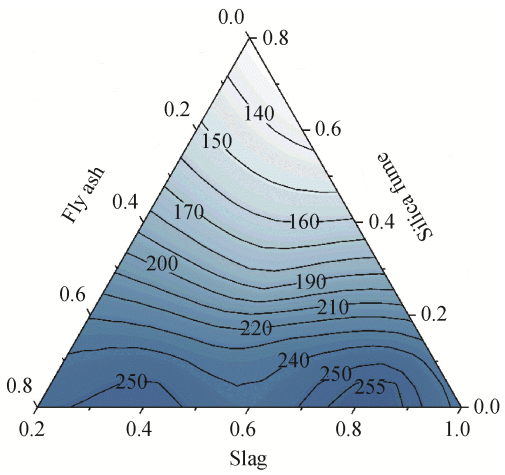
其中：P 为吸水率；W_1 为薄片的饱和面干质量；W_2 为薄片烘干至质量恒定；W_3 为薄片浸没水中的质量。假设水的密度为 1.0 g/cm^3，P 为孔隙率。

1.3.7 热重分析 将净浆粉末在 60 ℃真空干燥 24 h，并研磨过 300 目筛。细粉使用 Netzsch STA 409PC 型热分析仪进行分析，测温区间为 20~1 000 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

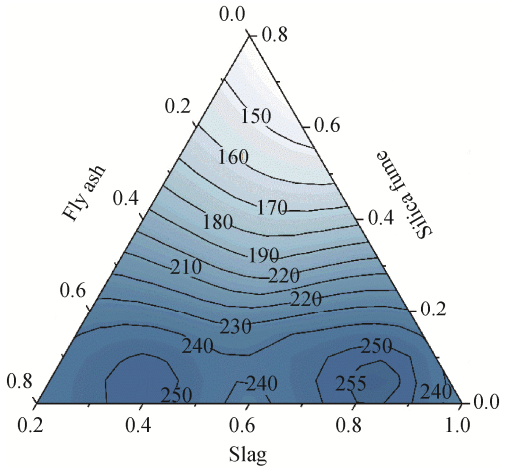
2 结果与讨论

2.1 不同激发剂模数下原材料相对组成对地聚物砂浆新拌和硬化性能的影响

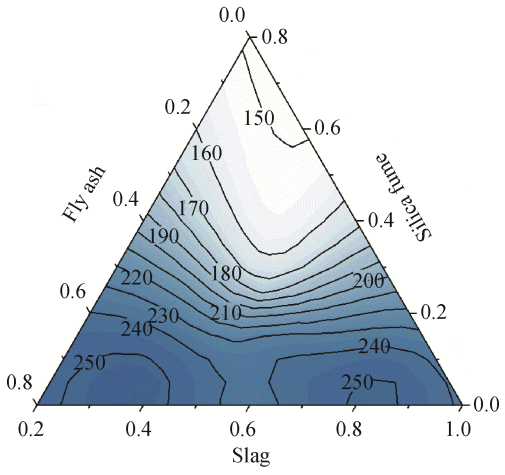
2.1.1 流动度 图 4 为不同激发剂模数下地聚物砂浆流动度等高线曲线。激发剂模数从 1.0 增至 1.5 时，浆体的整体流动度提高，模数进一步增至 2.0 时，流动度略有下降。激发剂模数提高，在相同 Na_2O 含量下，硅酸根离子浓度提高，颗粒表面液相的电荷排斥增强，提高了流动度；然而，激发剂模数提高到 2.0 时，激发剂本身的粘度也相应提高，不利于浆体流动[14–15]。矿渣含量在很大范围内变化时，浆体均可获得较高的流动度，如当矿渣含量在 25%~70%之间，粉煤灰含量 0%~70%之间，硅灰含量在 5%~20%之间时，砂浆流动度超过 240 mm。对于低矿渣体系，浆体流动性提高得益于原材料中含有较多粉煤灰；另一方面，对于高钙体系，尽管粉煤灰含量降低，但硅灰掺入有利于改善浆体流动性。当硅灰含量超过 20%左右时，流动度降低，说明过量硅灰会引起流动性能下降。



(a) 1.0



(b) 1.5



(c) 2.0

图 4　不同激发剂模数地聚物砂浆的流动度等高线(单位：mm)

Fig. 4　Flowability contours of geopolymer mortars with different modulus of activators (Unit: mm)

由表 5 可知，β_{123} 为正值且数值较大，表明矿渣、粉煤灰和硅灰混合对浆体流动度有显著正向协同作用。此外，β_{12} 和 β_{23} 均为正数，表明在实验值范围内硅灰分别与矿渣(原材料 1)和粉煤灰(原材料 3)结合，都能改善浆体流动性，且激发剂模数越大，硅灰的正效应越显著。

表 5　影响地聚物砂浆流动度的组成因素的作用系数

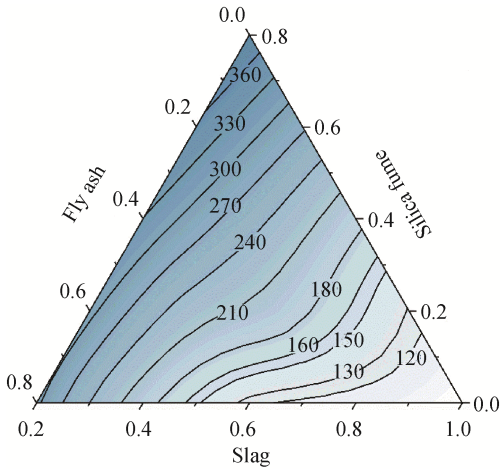
Table 5　Interaction coefficients of compositional factors of geopolymer mortars on flowability

Modulus	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}
1.0	232	–310	244	636	36	76	898
1.5	229	–404	235	867	38	420	558
2.0	223	–743	254	1357	0	749	494

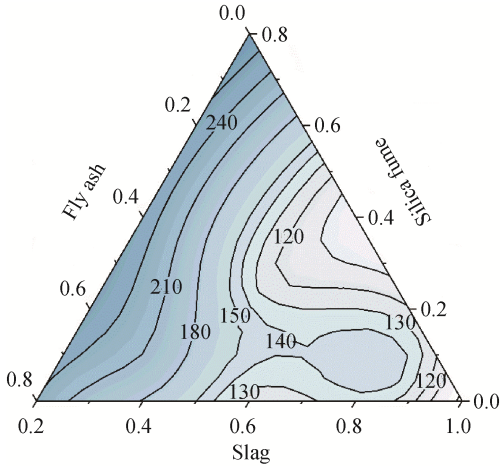
2.1.2　凝结时间　　图 5 和图 6 分别为不同激发剂模数下地聚物砂浆的初凝时间和终凝时间等高线图。当模数从 1.0 增至 2.0 时，浆体的初、终凝时间总体上先缩短后延长。当激发剂模数为 1.0 和 1.5 时，最短初凝时间为 110 min；当激发剂模数为 2.0，最短初凝时间延至 330 min，这说明激发剂模数从 1.0 增至 1.5 时，激发剂的碱度(pH 值)和硅酸根离子数量及其聚合度分布有利于促进早期反应，并形成凝胶体，加速了硬化进程[14,16]，而当模数增至 2.0 时，由于激发剂碱度降低，原材料的溶解变缓[16]，形成凝胶的速率下降，从而使得凝结硬化延长。

图 5 和图 6 还表明，随着矿渣含量增大，初终凝时间均缩短。如当模数为 1.5 时，当矿渣含量从 20%增至 100%初终凝时间分别从 240 min 和 270 min 缩短至 110 min 和 140 min。矿渣活性高，Ca 和 Al 碱性条件下能快速溶解，并促进产物生成[18]。粉煤灰由于其自身活性较低，对凝结时间的影响不大。硅灰对凝结时间作用受矿渣和粉煤灰含量的影响。当硅灰含量超过 40%时，体系中矿渣和粉煤灰含量相对降低，凝结时间显著延长。

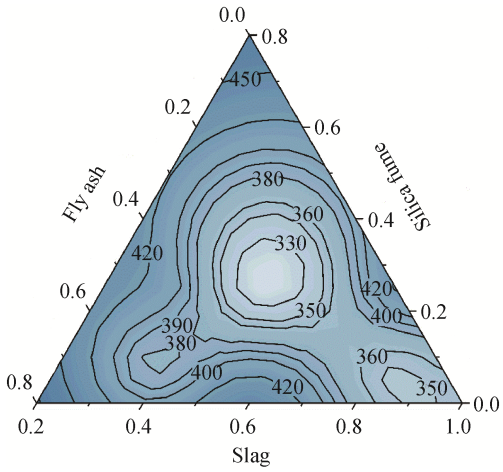
由表 6 可知，β_{123} 均为正值，表明硅灰掺入矿渣-粉煤灰混合物中，具有延长凝结时间的作用，但在不同模数下各因素的相互作用系数差异显著，说明模数对于凝结时间的影响具有更显著作用。β_{12} 和 β_{23} 在模数为 1.0 时为负数，说明加入硅灰不能延长碱激发矿渣或粉煤灰体系的凝结时间；但当模数为 1.5 和 2.0 时为正值，表明激发剂中硅酸根离子浓度提高后，硅灰掺入对延长初凝和终凝都是正向作用。



(a) 1.0



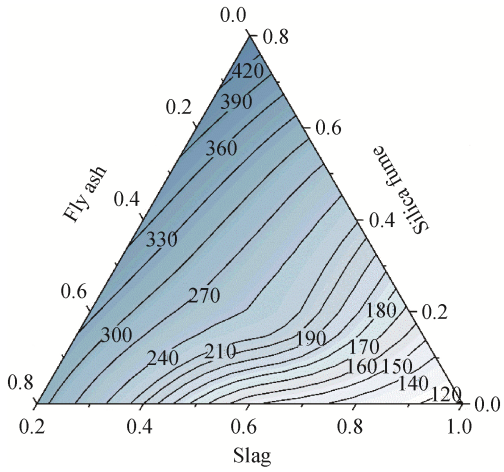
(b) 1.5



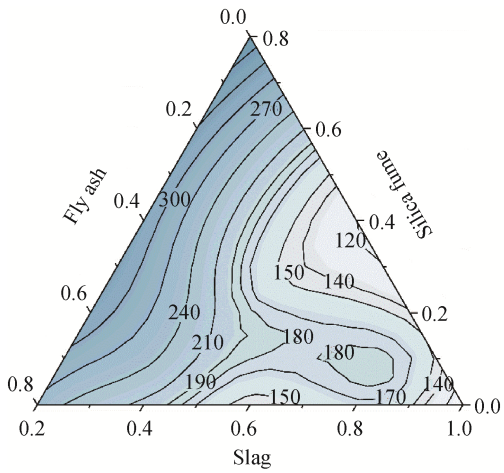
(c) 2.0

图 5 不同激发剂模数地聚物砂浆的初凝时间等高线(单位：min)

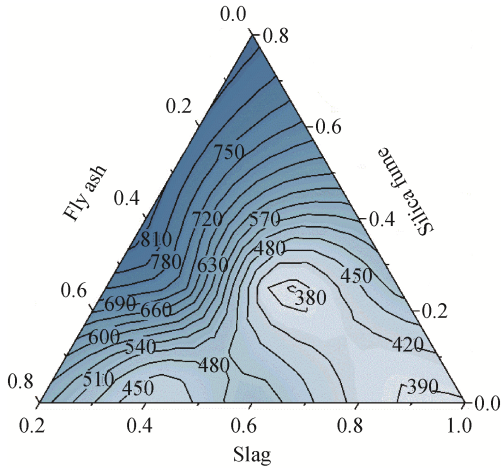
Fig. 5 Initial setting time contours of geopolymer mortar with different modulus of activators (Unit: min)



(a) 1.0



(b)1.5



(c) 2.0

图 6 不同激发剂模数地聚物砂浆的终凝时间等高线(单位：min)

Fig. 6 Final setting time contours of geopolymer mortars with different modulus of activators (Unit: min)

表 6　不同激发剂模数下影响地聚物砂浆初、终凝结时间的组成因素的作用系数

Table 6　Interaction coefficients of compositional factors of geopolymer mortars on initial and final setting times under different activator modulus

Modulus	Stage	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}
1.0	Initial setting	87	484	440	–247	–446	–1 450	3 985
	Final setting	110	397	436	–0.01	–392	–792	2 835
1.5	Initial setting	48	–1 328	291	2 452	–118	1691	335
	Final setting	77	–1 529	341	2 706	–240	939	4 070
2.0	Initial setting	244	–645	436	2324	401	48	102
	Final setting	341	820	5 345	255	–57	1392	552

2.1.3　抗压强度与孔隙率　　图 7 为不同激发剂模数地聚物砂浆的抗压强度等高线。原材料相对含量对强度的影响显著。矿渣含量高、粉煤灰含量低时有利于强度发展，这是因为矿渣活性较粉煤灰更高，快速溶解的 Ca 和 Al 能与硅酸根离子结合，形成致密的 C-A-S-H 凝胶，这与前期的研究一致[19]。在激发剂模数为 1.5 或 2.0 条件下，当矿渣含量＞50%、粉煤灰含量＜30%且硅灰含量＜30%时，试件抗压强度超过 100 MPa，结合图 4~图 6 的测试结果，在该组成范围内，地聚物浆体流动度较高，凝结时间合理，基本满足新拌 UHPC 浆体的要求。适量硅灰与矿渣和粉煤灰对抗压强度有正向协同作用。

表 7 表明，β_1 表现为最高的正值，说明矿渣含量是决定体系强度的最主要因素。受激发剂模数影响，β_{123} 发生正负变化，当激发剂模数为 1.5 时，系数为正且其绝对值最大，这说明在此激发剂条件下，矿渣，粉煤灰和硅灰的协同反应效果最好；但当激发剂模数为 2.0 时，系数为负，这说明此条件下矿渣、粉煤灰和硅灰的协同反应效果较差。表 7 进一步说明，在地聚物体系中掺和部分硅灰能否提高强度取决于激发条件，这一机制与硅酸盐水泥基材料不同。

一般认为，胶凝材料的抗压强度与孔隙率存在反比关系[8,20]。由图 8a 可见，抗压强度总体上随孔隙率减小而提高，但当孔隙率小于 0.21 时，抗压强度随孔隙率降低而出现不同程度的降低，这一特点在不同激发剂模数下相似。在模数为 1.0 和 1.5 时，碱激发 100%矿渣的体系尽管孔隙率较低，但强度并非最高，这可能与矿渣基地聚物高收缩相关。图 8b 为抗压强度与 Si/Al 比的关系，试样抗压强度都随着 Si/Al 比的增加而先增大后减小，并不受激发剂模数变化影响，当 Si/Al 比为 2.6 左右时，可获得最高的抗压强度，这一趋势与前期研究结果一致[19,21]。

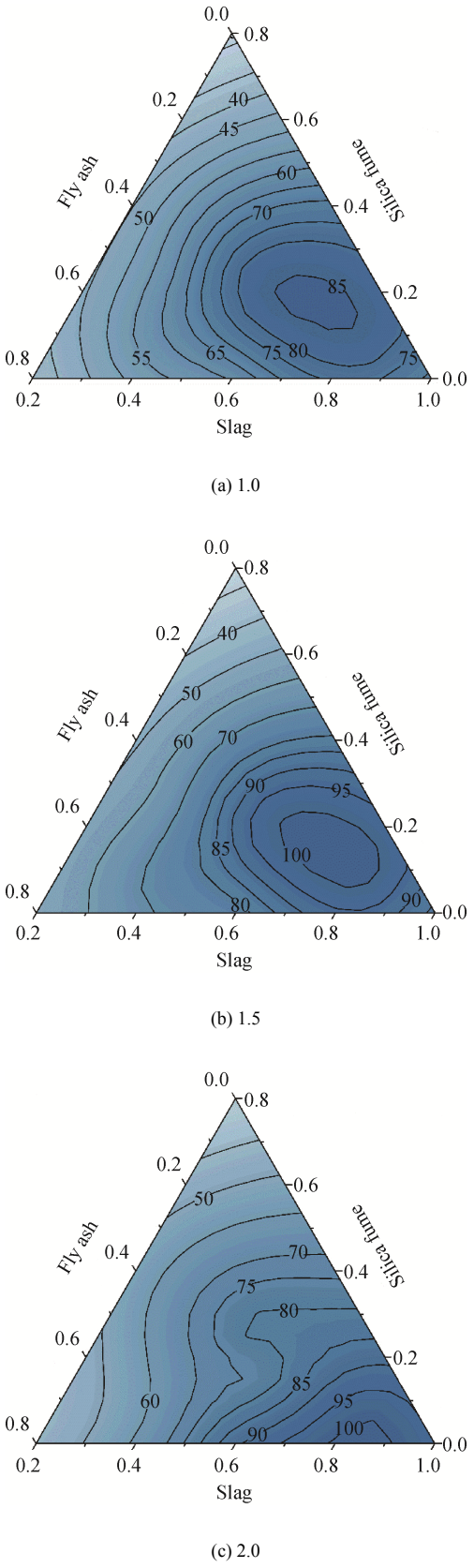


图 7　不同激发剂模数地聚物砂浆的抗压强度等高线图(单位：MPa)

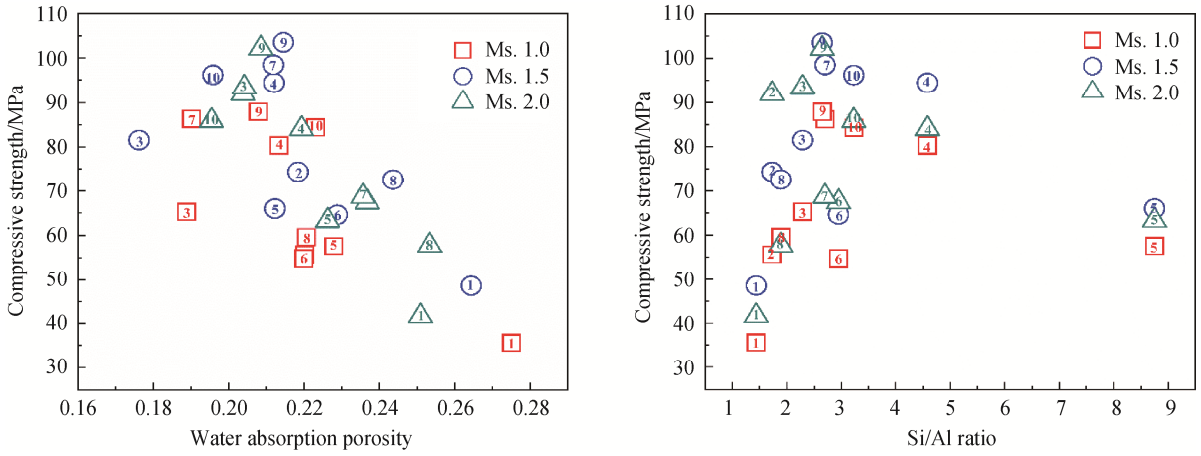
Fig. 7　Compressive strength contours of geopolymer mortars with different modulus of activators (Unit: MPa)

表 7 不同激发剂模数下影响地聚物砂浆的抗压强度的组成因素的作用系数

Table 7 Interaction coefficients of compositional factors of geopolymer mortars on compressive strengths under different activator modulus

Modulus	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}
1.0	68	–116	20	302	17	–36	769
1.5	84	–128	27	349	65	–465	1 815
2.0	97	0.1	–0.2	65	120	187	–274

地聚物的抗压强度取决于微观结构和凝胶粒子本征的力学性质(弹性模量)以及原材料的反应程度，若凝胶粒子的强度下降和反应程度下降的负面影响超过了孔隙率降低带来的强度提高，则宏观上可能表现为抗压强度下降，因此，通过原材料合理的配合，在提高反应程度和凝胶体强度条件下进一步降低孔隙率是获得高强地聚物的有效方法。



(a) (b)

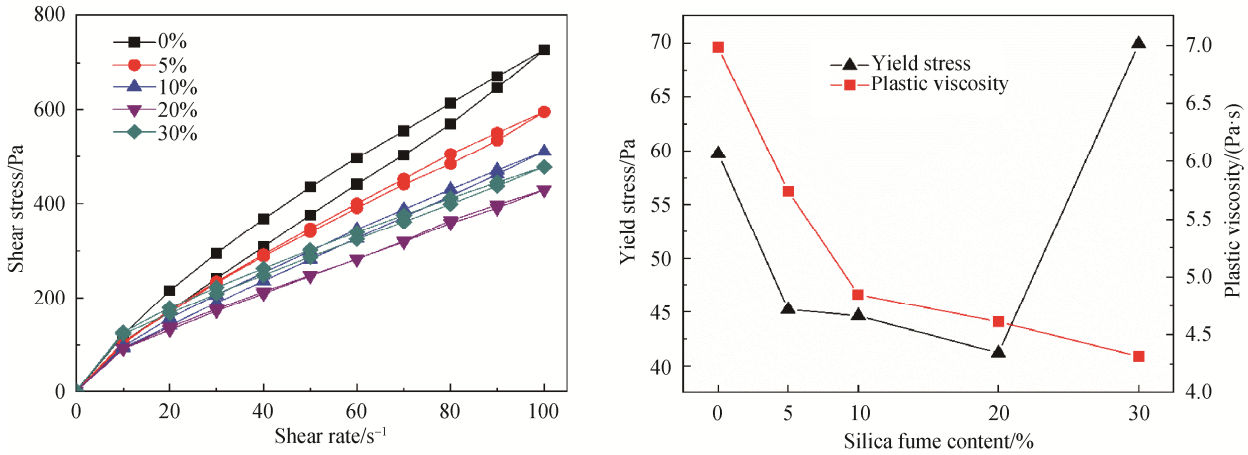
图 8 地聚物砂浆抗压强度与孔隙率和 Si/Al 比的关系

Fig. 8 Compressive strengths of geopolymer mortars *vs*. water absorption porosity and Si/Al ratio

2.2 硅灰对地聚物砂浆新拌和凝结硬化性能的作用机制

以上研究发现当激发剂模数为 1.5 和 2.0 时，适量硅灰掺入矿渣-粉煤灰混合体系可改善地聚物砂浆的凝结和硬化性能。为进一步理解硅灰的作用机理，在模数 2.0 时，设置了第 IV 组的 5 个净浆试样，重点研究硅灰对新拌浆体和硬化体性能的影响。

2.2.1 流变性能 图 9 为硅灰掺量对地聚物净浆触变性和屈服应力与塑性黏度的影响。当硅灰含量≤20%时，由于硅灰颗粒粒径小，且颗粒形态为球状，具有填充和“滚珠”效应，由此所释放的矿渣和粉煤灰堆积空隙中的激发剂增大了固体颗粒表面的实际液膜厚度，显著降低了浆体塑性黏度和屈服应力，触变环的面积和斜率减小，浆体流动性能得



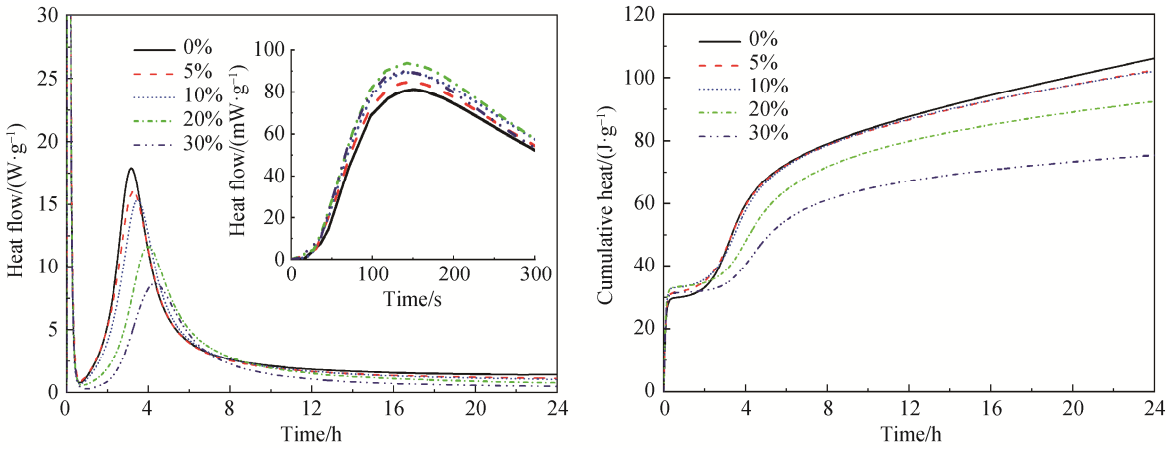
(a) Hixotropic hysteresis loops (b) Yield stress and plastic viscosity

图 9 硅灰掺量对地聚物浆体的触变性和屈服应力与塑性黏度的影响

Fig. 9 Effect of silica fume content on the thixotropic hysteresis loops and yield stress and plastic viscosity of fresh geopolymer pastes

到提高，这一机制与超细粉煤灰微珠改善地聚物浆体流变性相似[13]。另一方面，当硅灰含量达到 30%时，尽管浆体的塑性黏度持续降低，由于硅灰颗粒比表面积大，表面润湿需液量提高，使得屈服应力突然增大，反而降低了改善浆体流动性能的效果，这在早期碱激发矿渣和粉煤灰体系的研究中也有所发现[22–24]。硅灰对浆体的流变性能的影响较好地解释了砂浆流动度的变化趋势(图 4)。

图 10 为硅灰对地聚物净浆反应放热速率和累计放热量的影响。随着硅灰含量提高，硅灰比表面积大，原材料颗粒与激发剂的接触面增大，早期溶解放热速率提高(放热峰 I)，但硅灰含量提高到 30%时，溶解放热速率低于硅灰含量 20%的体系，这说明硅灰在地聚物体系中并未发挥硅酸盐水泥体系中的“晶核”作用[8,25]，反而延长了诱导期和加速期。这与 2.1.2 节的结果对应。由于硅灰活性高，在高碱度环境下的迅速溶解，使激发剂中硅酸根离子浓度提高，实际上提高了激发剂的模数，降低激发剂的碱度，导致矿渣和粉煤灰的溶解放缓[16,26]。另外，硅灰含量增大意味矿渣含量相对减小，CaO 和 Al_2O_3 在体系中的总含量降低，这也使 C-A-S-H 凝胶形成迟滞[26]，使得凝胶体形成对应的放热速率(放热峰 II)降低。因此，硅灰在矿渣粉煤灰体系中起着延缓浆体凝结的作用。

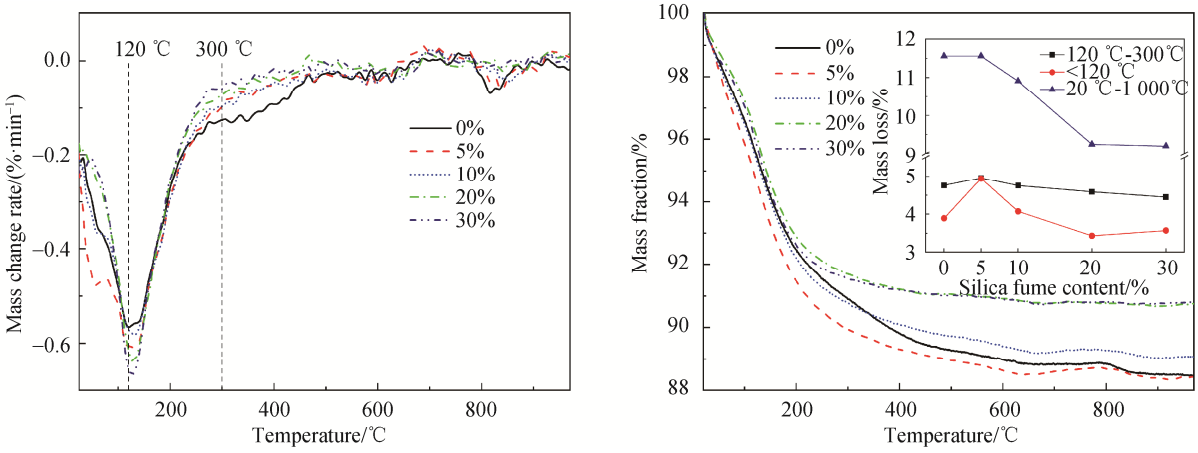


(a) Reaction heat flow　　(b) Cumulative reaction heat

图 10　硅灰对地聚物净浆的反应放热速率和累计放热量的影响

Fig. 10　Effect of silica fume on initial and final setting times of reaction heat flow and cumulative reaction heat of geopolymer pastes

2.2.2　硬化体热分析　　由反应产物的热重分析图 11a 可见，120~300 ℃之间发生的是 C-A-S-H 凝胶脱水，250~600 ℃质量损失为 C-A-S-H 凝胶和类水滑石相的分解[27–28]，600 ℃之后的质量损失对应试样中碳酸钙的分解和脱水的 C-A-S-H 凝胶转变为 β-硅灰石的叠加[29]。基于 Zhang 等[26]和 Gao 等[30]的研究，通过分析试样在<120 ℃、120~300 ℃间和 20~1 000 ℃间的质量损失来半定量 C-A-S-H 凝胶的生成



(a) DTG　　(b) TG and mass loss

图 11　地聚物净浆的 DTG/TG 曲线和不同温度区间质量损失情况

Fig. 11　DTG and TG curves of geopolymer pastes and its mass loss at different temperatures

情况，结果如图 11b 所示，在<120 ℃和 120~300 ℃间，硅灰掺量为 5%样品的质量损失最大，但当硅灰含量超过 5%时，质量损失逐渐减少，说明掺入 5%硅灰时，提高了 C-A-S-H 凝胶含量，利于提高基体强度；但随着硅灰含量超过 5%，由于激发剂碱度降低以及矿渣、粉煤灰用量减少，导致 C-A-S-H 凝胶含量减少，影响产物微观结构以及宏观力学性质，造成了硅灰在激发剂模数为 2.0 时对强度的负效应。另外，产物的 Si/Al 比、Ca/Si 比也可能发生变化，从而影响微观力学，这一方面的机制需通过微观性能测试以及产物组成测试验证，将在未来研究中做进一步探究。

3 结论

1) 在激发剂模数为 1.5~2.0 条件下，当矿渣含量＞50%、粉煤灰含量＜30%且硅灰含量＜30%时，可以制备出抗压强度超过100 MPa 高强地聚物砂浆；激发剂模数和原材料组成对地聚物砂浆的流动度、凝结时间和抗压强度有显著影响，可以通过原材料组成设计调节浆体的新拌和硬化性能，因此，利用高强地聚物制备 UHPC 具有可行性。

2) 硅灰改变了地聚物净浆的触变性，塑性黏度和屈服应力随硅灰含量增大而减小，但当硅灰用量为 30%时，浆体的屈服应力急剧增大。硅灰活性较高，快速溶解导致浆体初始溶解放热速率提高，但形成凝胶的速率降低，初终凝时间延长。

3) 硅灰对硬化体的影响取决于激发剂组成和硅灰含量。合适的激发条件下，少量硅灰可以发挥充填作用并促进胶凝材料形成，但掺量过大会反而导致负面作用，其主要原因在于硅灰的快速溶解改变了激发剂的实际模数以及碱度，影响了对矿渣和粉煤灰的激发作用，同时可能改变了凝胶体的微观力学性能。

参考文献:

[1] ZHANG J, SHI C, ZHANG Z, et al. Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies[J]. Constr Build Mater, 2017, 152: 598–613.

[2] ZHANG Z, ZHU Y, YANG T, et al. Conversion of local industrial wastes into greener cement through geopolymer technology: A case study of high-magnesium nickel slag[J]. J Clean Prod, 2017, 141: 463–471.

[3] SHI C, WU Z, XIAO J, et al. A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design[J]. Constr Build Mater, 2015, 101: 741–751.

[4] AMBILY P, RAVISANKAR S, et al. Development of ultra-high-performance geopolymer concrete[J]. Mag Concr Res, 2013, 66(2): 82–89.

[5] WETZEL A, MIDDENDORF B. Influence of silica fume on properties of fresh and hardened ultra-high performance concrete based on alkali-activated slag[J]. Cem Concr Compos, 2019, 100: 53–59.

[6] 郭军. 碱激发超高性能混凝土(UHPC)的制备与性能研究[D]. 福州: 福州大学, 2017.
GUO Jun. Research on process and properties of alkali-activated cement based ultra-high performance concrete (in Chinese, dissertation). Fuzhou: Fuzhou University, 2017.

[7] HE P, ZHANG B, LU J, et al. A ternary optimization of alkali-activated cement mortars incorporating glass powder, slag and calcium aluminate cement[J]. Constr Build Mater, 2020, 240: 117983.

[8] SHI C, WANG D, WU L, et al. The hydration and microstructure of ultra high-strength concrete with cement–silica fume–slag binder[J]. Cem Concr Compos, 2015, 61: 44–52.

[9] JIAO D, SHI C, YUAN Q, et al. Mixture design of concrete using simplex centroid design method[J]. Cem Concr Compos, 2018, 89: 76–88.

[10] 史才军，王德辉，安晓鹏，等. 基于多种性能要求的混凝土组成设计方法[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 230–238.
SHI Caijun, WANG Dehui, AN Xiaopeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 230–238.

[11] LIU Y, SHI C, ZHANG Z, et al. A preliminary study on development of ultra-high strength geopolymer mortars[C]// 2nd International Conference on UHPC Materials and Structures, Fuzhou, China, 2018: 253–262.

[12] LI N, SHI C, ZHANG Z, et al. A mixture proportioning method for the development of performance-based alkali-activated slag-based concrete[J]. Cem Concr Compos, 2018, 93: 163–174.

[13] YANG T, ZHU H, ZHANG Z, et al. Effect of fly ash microsphere on the rheology and microstructure of alkali-activated fly ash/slag pastes[J]. Cem Concr Res, 2018, 109: 198–207.

[14] AYDIN S, BÜLENT B. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars[J]. Compos Part B: Eng, 2014, 57: 166–172.

[15] PUERTAS F, VARGA C, ALONSO M-M. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution[J]. Cem Concr Compos, 2014, 53: 279–288.

[16] RAVIKUMAR D, NEITHALATH N. Reaction kinetics in sodium silicate powder and liquid activated slag binders evaluated using isothermal calorimetry[J]. Thermochim Acta, 2012, 546: 32–43.

[17] BARBOSA V, MACKENZIE K, THAUMATURGO C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers[J]. Int J Inorg Mater, 2000, 2(4): 309–317.

[18] SANJAY K, KUMAR R, MEHROTRA S-P. Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer[J]. J Mater Sci, 2010, 45(3): 607–615.

[19] LI N, SHI C, WANG Q, et al. Composition design and performance of alkali-activated cements[J]. Mater Struct, 2017, 50(3): 178.

[20] 王德辉，史才军. 水泥-硅灰-矿粉-粉煤灰四组分水泥基超高强混凝土的硬化过程[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3951–3956.
WANG Dehui, SHI Caijun. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(12): 3951–3956.

[21] LEONG H, ONG D, SANJAYAN J, et al. The effect of different Na2O and K2O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer[J]. Constr Build Mater, 2016, 106: 500–511.

[22] ALANAZI H, HU J, KIM Y. Effect of slag, silica fume, and metakaolin on properties and performance of alkali-activated fly ash cured at ambient temperature[J]. Constr Build Materials, 2019, 197: 747–756.

[23] COLLINS F, SANJAYAN J. Effects of ultra-fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(3): 459–462.

[24] 刘宇，黎梦圆，阎培渝. 矿物掺合料对胶凝材料浆体流变性能和触变性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(5): 594–601.
LIU Yu, LI Mengyuan, YAN Peiyu. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(5): 594–601.

[25] RONG Z, SUN W, XIAO H, et al. Effect of silica fume and fly ash on hydration and microstructure evolution of cement based composites at low water–binder ratios[J]. Constr Build Mater, 2014, 51: 446–450.

[26] ZHANG S, KEULEN A, ARBI K, et al. Waste glass as partial mineral precursor in alkali-activated slag/fly ash system[J]. Cem Concr Res, 2017, 102: 29–40.

[27] GAO X, YU Q, BROUWERS H-J-H. Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag–fly ash blends[J]. Constr Build Mater, 2015, 80: 105–115.

[28] ZHANG Z, ZHU Y, ZHU H, et al. Effect of drying procedures on pore structure and phase evolution of alkali-activated cements[J]. Cem Concr Compos, 2019, 96: 194–203.

[29] HE Y, ZHENG X, LÜ L, et al. Dehydration characteristics of C-S-H with Ca/Si ratio 1.0 prepared via precipitation[J]. J Wuhan Univ Technol-Mater Sci Ed, 2018, 33(3): 619–624.

[30] GAO X, YU Q, BROUWERS H-J-H. Properties of alkali activated slag–fly ash blends with limestone addition[J]. Cem Concr Compos, 2015, 59: 119–128.