

碱激发再生微粉-矿渣制备泡沫保温材料及其性能

姚田帅^{1,2,3}, 田 青^{1,2,3}, 张 苗^{1,2}, 祁 帅^{1,2}, 王 成^{1,2}, 阮梦月^{1,2}

(1. 河南大学土木建筑学院, 河南 开封 475004; 2. 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024; 3. 安徽省建设领域碳达峰碳中和战略研究院, 合肥 230601)

摘 要: 采用物理发泡法以再生微粉和矿渣为主要原料, NaOH 溶液为碱激发剂, 制备了泡沫保温材料, 通过测试泡沫的失活过程与浆体的流变特性, 并结合硬化后试件的物理力学性能, 探讨了碱激发剂掺量、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量以及预制泡沫掺量对泡沫保温材料性能的影响, 并借助图像分析法与 X 射线衍射分析了其微观结构及反应机理。结果表明: 试样的抗压强度随碱激发剂掺量的增加先增大后减小, 并在碱掺量为 5% 时达到最大值, 但碱掺量对孔隙率与干密度的影响较小。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入显著缩短了浆体的凝结时间, 使得浆体与预制泡沫达到较好的匹配状态, 可有效细化孔隙并提高试件的抗压强度与热惰性。改变泡沫掺量可有效调控材料的密度等级, 随着泡沫掺量的增加, 孔隙分布逐渐粗化, 抗压强度及导热系数不断下降。矿渣与再生微粉的活性皆可被有效激发, 两者可起到协调补充的作用, 达到协同利用固废的效果。

关键词: 再生微粉; 矿渣; 碱激发; 泡沫保温材料

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2966-12

网络出版时间: 2023-08-15



Preparation and Properties of Foam Insulation Material by Alkali-activate Recycled Powder-ground Granulated Blast Furnace Slag

YAO Tianshuai^{1,2,3}, TIAN Qing^{1,2,3}, ZHANG Miao^{1,2}, QI Shuai^{1,2}, WANG Cheng^{1,2}, RUAN Mengyue^{1,2}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China; 2. State Key Laboratory of Green Building Materials, Beijing 100024, China; 3. Anhui Institute of Strategic Study in Carbon Emissions Peak and Carbon Neutrality in Urban-rural Development, Hefei 230601, China)

Abstract: A foam insulation material was prepared by a wet foam mixing method with recycled powder and slag as main raw materials. The effects of alkali activator $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dosage and the preformed foam on the performance of foam insulation materials were investigated via testing the stabilization time of the foam, the condensing characteristics of the slurry, as well as the compressive strength, dry density, porosity and thermal conductivity of the specimens. The pore structure and reaction mechanism were analyzed by image analysis and X-ray diffraction. The results show that the compressive strength of the specimens firstly increases and then decreases with the increase of alkali exciter, and it reaches the maximum value at 5% of alkali activator, but the dosage of alkali activator has little effect on the porosity and dry density. The addition of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ significantly shortens the setting time of the slurry, thus favoring that the slurry and the prefabricated foam reach a better matching state, effectively refine the pores and improve the compressive strength and thermal inertia of the specimens. Different density grades of foam insulation materials can be prepared at different amounts of foam admixture. The pore size distribution becomes wider and the compressive strength and thermal conductivity decrease with the increase of foam admixture. The activity of both slag and recycled powder can be effectively stimulated, which can play a coordinating and complementary role to achieve the effect of synergistic utilization of solid waste.

Keywords: recycled powder; ground granulated blast furnace slag; alkali-activate; foam insulation material

收稿日期: 2023-04-27。 修订日期: 2023-06-21。

基金项目: 绿色建筑材料国家重点开放基金(2021GBM01); 河南省高等学校重点科研项目计划(22B560002); 安徽省建设领域碳达峰碳中和战略研究院开放课题资助(AHSTY-2022-02)。

第一作者: 姚田帅(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 田 青(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-04-27. Revised date: 2023-06-21.

First author: YAO Tianshuai (1998—), male, Master candidate

E-mail: yaotsxtt@126.com

Correspondent author: TIAN Qing (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: tqkele@126.com

无机泡沫保温材料是将预制泡沫加入到胶凝材料浆体中混合制备而成的多孔轻质材料, 具有保温性能好、密度可调节以及结构负载轻等优点^[1], 被广泛应用于建筑领域。以前常以水泥为主要原材料制备泡沫保温材料^[2-3], 然而水泥生产时将产生严重的环境负荷及巨大的能源消耗。在我国碳达峰碳中和的时代背景下, 采用各种低活性的固体废弃物进行大量使用或高效替代, 日益成为发展的核心与热点之一。

再生微粉(RP)是对废弃混凝土剥离破碎时产生的细小颗粒, 约占废弃混凝土总量的 5%~20%^[4]。对于再生微粉的循环再生利用, Rafael^[5]采用 NaOH 对再生微粉进行了激活研究, 发现在碱性环境下 Ca^{2+} 与 Al^{3+} 更易生成碱性凝胶物质, 促进了微观结构的致密化, 从而有效提升其强度。李琴等^[6]研究发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对再生微粉的激发效果优于 NaOH, 其原因在于在碱性条件下, Ca^{2+} 与水解产生的 SO_4^{2-} 和 Al_2O_3 发生反应形成钙矾石, 而钙矾石对于微观结构的改善有利于强度的提高^[7]。徐如林^[8]研究发现适量的 Na_2CO_3 也能增强再生微粉砂浆的力学性能, 试件强度随着 Na_2CO_3 掺量的增加先增大后降低, 当 Na_2CO_3 掺量为 3% 时, 强度达到最大值。上述研究对再生微粉的资源化利用进行了有益探讨, 但由于再生微粉中含有较多的低活性矿物, 大掺量取代水泥会劣化混凝土的工作与力学性能, 激活处理后的整体强度仍不能较好满足相应要求。

采用普通硅酸盐水泥制备泡沫保温材料时, 由普硅水泥作为单元体系的胶凝材料具有活性高、浆体的凝结时间易调控、基体性质较为优良且制备工艺成熟等优点, 但所用水泥的高碳排放量属性将导致严重的环境问题。再生微粉粒径细小, 具有较强的亲水性, 可与水形成黏度适宜的泡沫保温材料基体。但由于其较低的活性, 所制备基体材料的强度较难满足实际要求。矿渣作为高炉炼钢的副产品, 在碱激发剂的作用下可迅速激发活性产生强度^[9-10]。将再生微粉与矿渣构成二元固废体系, 既可形成黏度、

强度适宜的基体, 又可对固体废弃物进行高效综合利用。然而, 采用碱激发再生微粉-矿渣制备泡沫保温材料时, 对于此二元体系, 两者掺量比例的协调变化、不同碱激发剂掺量下的竞争关系、碱激发剂及外加剂种类等都会影响基体乃至泡沫保温材料的性能。相较于普硅水泥, 其水化反应机理更为复杂、制备方法尚未完全清晰, 大量利用再生微粉与矿渣制备泡沫保温材料则目前鲜见报道。

本工作以再生微粉和矿渣为主要原材料制备泡沫保温材料, 通过测试泡沫的失活时间与浆体的流变特性, 并结合硬化后试件的物理力学性能, 探讨碱激发剂掺量、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量以及预制泡沫掺量对泡沫保温材料性能的影响, 并借助图像分析法与 X 射线衍射分析其孔隙结构与反应机理, 旨在为再生微粉的资源化利用提供一定借鉴与参考。

1 实验

1.1 原材料

所用固体材料为矿渣粉与再生微粉。粒化高炉矿渣粉(GGBS)来自河南省开封市某炼钢厂。将取自开封市某老旧小区的废弃混凝土用来制备再生微粉, 对该混凝土进行去除骨料、颞破、球磨及烘干后处理后, 筛选出粒径小于 0.075 mm 的再生微粉。原材料的具体粒度使用英国马尔文 Mastersizer 3000 激光粒度分析仪进行测试。图 1 为矿渣与再生微粉的粒径分布图。可以看出 RP 与 GGBS 的粒径分布范围在 1~100 μm 之间。其中 RP 的比表面积为 537.5 m^2/kg , GGBS 的比表面积为 519.9 m^2/kg , RP 和 GGBS 的平均粒径分别为 17.4 μm 和 18.6 μm 。可以看出两者在比表面积和粒径分布方面较为相似, 具有良好的协调统一性。表 1 所示为矿渣和再生微粉的化学成分组成。图 2 所示为其矿物组成。试验用激发剂为氢氧化钠溶液, 由固体氢氧化钠颗粒(恒兴试剂, 分析纯)与自来水混合搅拌而成。依据《用于水泥混合材的工业废渣活性试验方法》(GB/T 12957—2005)测试矿渣和再生微粉的活性指数, 具体结果如表 2 所示。

表 1 原材料化学成分组成
Table 1 Chemical composition of raw materials

Raw material	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Na_2O	MgO	SrO	Total
Recycled powder (RP)	40.79	30.66	18.83	4.03	2.63	1.75	0.91	0.11				99.71
Ground granulated blast furnace slag (GGBS)	29.03	38.36	15.17	0.37	2.90	0.47	1.34		0.9	10.7		99.24

w is mass fraction.

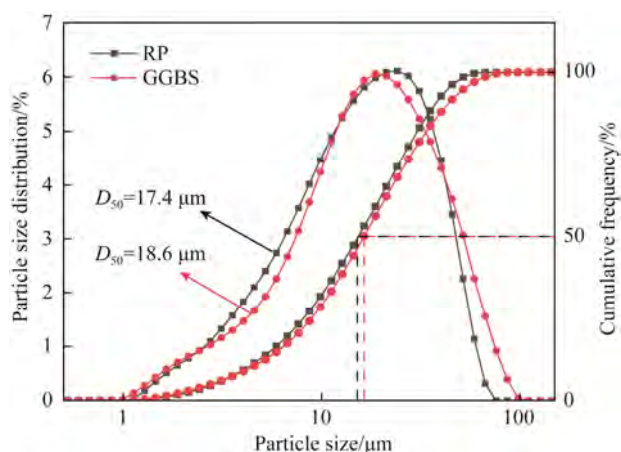
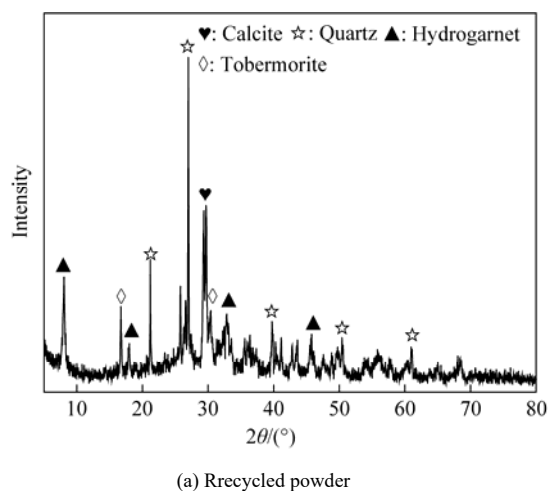


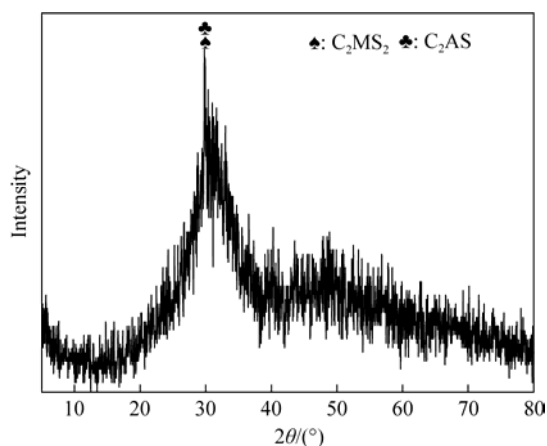
图1 再生微粉和矿渣粉的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of recycled powder and GGBS

由表1可知,再生微粉中含有较多的 SiO_2 、 CaO 及 Al_2O_3 等成分。结合XRD谱分析,再生微粉的矿物组成有方解石、托勃莫来石等水泥的直接



(a) Recycled powder



(b) GGBS

图2 原材料的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of raw materials

1.2 预制泡沫的制备

发泡剂选用皂角苷类发泡剂,水与发泡剂按照30:1的质量比混合均匀后通入一台小型空气压缩机(f-100型),进气速率维持在60%制备预制泡沫。泡沫的破灭过程测试如下:在一个量筒内填满预制泡沫,并定义为起始体积(V_{initial})。使用塑料薄膜覆盖量筒顶部,随着泡沫在量筒内部逐渐排水直至破裂,观察量筒内底部积水变化情况。当量筒内预制泡沫全部破裂时底部存水量为起始发泡液体积(V_{liquid}),如图3所示,发泡倍数定义为: $V_{\text{initial}}/V_{\text{liquid}}$,排水率为某一时刻量筒底部存水体积/起始发泡液体积。表3所示为所制备预制泡沫的基本性质,制备与测试环境为 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

水化产物。除此之外,还有一些无定形的矿物以及惰性二氧化硅,应为混凝土中砂石磨细所致^[11–12]。矿渣的化学成分以 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 为主。如图2b所示,所含矿物主要为钙镁黄长石(C_2MS_2)、钙铝黄长石(C_2AS)以及非晶态的玻璃相^[13–14]。两者的活性指数如表2所示,矿渣的活性指数达到119%,具有较高的反应活性,这与其非晶态的矿物组分相关。而再生微粉的活性指数仅为43%,这是因为再生微粉的主要成分为水泥水化后的产物,其结晶度较高,尽管经过机械研磨提升了部分活性,但活性仍然较差,反应度较低。

表2 矿渣与再生微粉的活性指数

Table 2 Activity index of GGBS and recycled powder

Sample	Compressive strength at 28 d/MPa	Reactivity index
Control	48.83	
GGBS	58.24	119.42%
RP	21.36	43.79%

表3 预制泡沫的性质

Table 3 Properties of preformed foam

V	V_0	V_0/V	Drainage rate			Foam-breaking time
			5 min	10 min	30 min	
25 mL	500 mL	20	7%	15%	34%	52 min

1.3 制备

试件的制备过程如下所述:首先将不同配比的RP与GGBS(共700 g)倒入水泥净浆搅拌机中,以30 r/min搅拌60 s混合均匀。再加入水和碱激发剂溶液以120 r/min的速度搅拌120 s制备复合浆体。然后将预制泡沫徐徐加入浆体中以30 r/min搅拌30 s。将掺有预制泡沫的浆体浇入40 mm×40 mm×160 mm的钢制模具内,在标准养护箱内养

护, 1d 后脱模并继续养护至适当龄期进行测试, 具体配合比如表 4 所示。

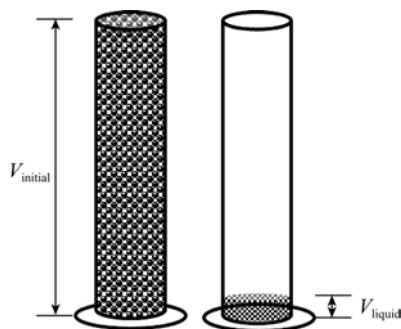


图 3 泡沫发泡倍数计算示意图

Fig. 3 Foam expansion multiplier calculation diagram

表 4 碱激发再生微粉-矿渣泡沫保温材料的配比

Table 4 Mix proportion of Alkali-activated recycled powder-slag(AARS) foam insulation material

Sample	GGBS	RP	NaOH	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Foam	Water	SP
1	210	490	21	0	15	560	3.5
2	210	490	35	0	15	560	3.5
3	210	490	49	0	15	560	3.5
4	210	490	63	0	15	560	3.5
5	210	490	77	0	15	560	3.5
6	210	490	35	3.5	15	560	3.5
7	210	490	35	7.0	15	560	3.5
8	210	490	35	10.5	15	560	3.5
9	210	490	35	14.0	15	560	3.5
10	210	490	35	10.5	5	560	3.5
11	210	490	35	10.5	10	560	3.5
12	210	490	35	10.5	20	560	3.5
13	210	490	35	10.5	25	560	3.5

Note: SP is polycarboxylate superplasticizer.

1.4 性能测试

1) 抗压强度测试: 采用 WHY-300 微机控制电子万能试验机对其抗压强度进行测试。试验采用应力加载, 加载速率为 0.6 kN/s。取 3 个试样的平均值作为该组试件的抗压强度值(精确至 0.01 MPa)。

2) 孔隙率与干密度测试: 制备两组相同组分的试块, 一组为没有掺入泡沫的净浆试块, 另一组为掺有不同泡沫量的 AARS 试块, 养护 28 d 后, 将试样置于 50 °C 干燥箱烘干至恒重, 计算不掺泡沫的净浆试块的密度 $\rho_{\text{solid}} = m_{\text{solid}} / V_{\text{solid}}$ 以及不同泡沫掺量试块的密度 $\rho_{\text{dry}} = m_{\text{dry}} / V_{\text{dry}}$, 并按照式

$$\rho = (1 - \frac{\rho_{\text{dry}}}{\rho_{\text{solid}}})$$

计算其孔隙率。参考标准 JG/T 266—2011 测试其干密度。

3) 导热系数测试: 制备尺寸为 300 mm×300 mm×30 mm 的泡沫保温材料, 先将样品置于鼓风干燥箱中烘干至质量恒定, 然后采用 JW-III 型热流计式导热仪, 依据标准 GB/T 10295—2008 进行导热系数测试。热板和冷板温度设置为 35 °C 和 15 °C。预热时间为 30 min, 测量时间为 180 min。

4) 凝结时间测试: 未掺泡沫的浆体的凝结过程测试参考标准 GB/T 1346—2011。

5) 吸水率测试: 将测得干密度的试件烘干至恒重后置于 (20±5) °C 的恒温水浴箱内, 参考 JG/T 266—2011 对其进行吸水率测试, 取 3 块试件的平均值为该组试件的体积吸水率。

2 结果与讨论

2.1 碱激发剂掺量对 AARS 泡沫保温材料性能的影响

经过预实验测试发现, 随着再生微粉与矿渣质量比的不断增加, AARS 基体材料的抗压强度逐渐下降。当 $m_{\text{RP}}:m_{\text{GGBS}}$ 为 5:5、6:4、7:3、8:2 以及 9:1 时, 试样的 28 d 抗压强度分别为 13.0、10.3、7.8、3.3 以及 1.9 MPa。当两者质量比由 7:3 增加至 8:2 时, 抗压强度下降较为明显, 而加入预制泡沫引入宏观孔隙后会进一步弱化其力学性能。因此, 为了最大程度的利用再生微粉并同时保证基体的强度, 控制再生微粉与矿渣的比例为 7:3, 所用水固比与泡沫掺量分别为 0.8 g 与 15.0 g, 探究不同碱激发剂掺量对 AARS 泡沫保温材料性能的影响。

泡沫保温材料最终的孔隙率及孔径分布与浆体的凝结特性密切相关^[2], AARS 浆体的凝结时间受碱激发剂掺量的影响如图 4a 所示。当碱激发剂掺量自 3% 增加至 11% 时, 浆体的凝结时间(初凝时间/终凝时间)分别为 314 min/585 min、278 min/532 min、247 min/487 min、201 min/451 min 以及 147 min/364 min。随着 NaOH 掺量的增加, AARS 浆体的凝结时间逐渐缩短。这是由于在碱性环境下, 矿渣中的非晶态网络结构会逐渐发生破坏、分解, 所产生的单聚物通过缩聚反应形成胶凝物质而凝结硬化。随着溶液碱性的增强, 更多的 OH⁻ 与矿渣发生作用, 显著加快了 Si—O 键、Ca—O 键等的破坏速度, 从而加速了单聚物的产生及缩聚反应的进行^[15], 缩短了凝结时间。

图 4b 为碱激发剂掺量对 AARS 泡沫保温材料抗压强度的影响。在 3 d 和 28 d 龄期下, 抗压强度随着 NaOH 掺量的增加呈现先增加后减小的趋势,

并在碱激发剂掺量为 5% 时达到最大值。当 NaOH 掺量较小时, 碱激发复合材料的整体强度较低, 主要是因为较低碱度的溶液无法完全激发复合材料中的活性组分, 并且再生微粉会对 NaOH 碱性离子产生一定的吸附作用, 从而影响了浆体强度的提升。

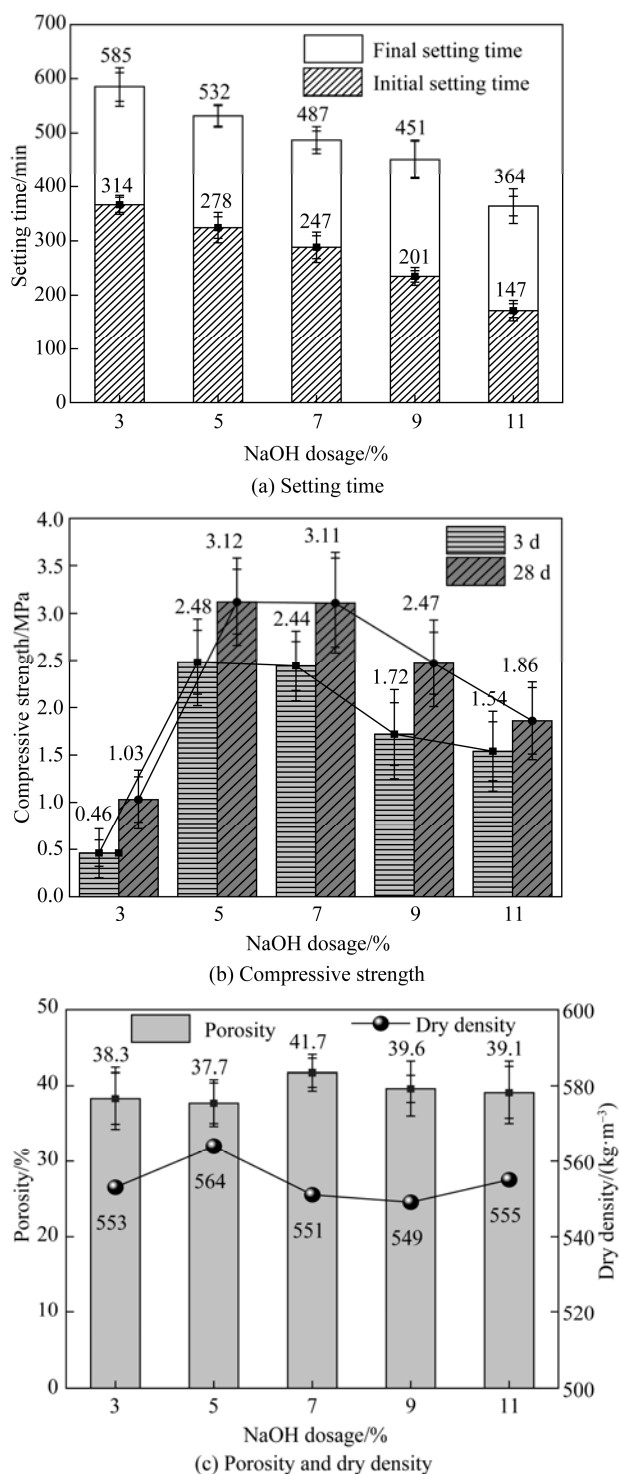


图 4 NaOH 掺量对 AARS 浆体及泡沫保温材料性能的影响
Fig. 4 Effect of NaOH dosage on properties of slurry and foam insulation materials

而随着 NaOH 掺量的增加, 溶液的碱性增强, 矿渣在 OH⁻ 的作用下逐渐解聚, 由于 [SiO₄]⁴⁻ 和 [AlO₄]⁵⁻ 的低扩散系数和 C-(A)-S-H 凝胶的低溶解度, 凝胶态反应产物在矿渣颗粒表面及其附近快速形成, 且凝胶态产物存在致密化过程^[16], 水化产物随着碱含量的增加而显著增多^[17], 从而使试样的强度快速提高。随着碱激发剂掺量的进一步增加, Si²⁺、Al³⁺ 等的溶解度进一步增大, 与碱激发剂反应并在其表面形成凝胶层。凝胶从颗粒表面向外延伸至孔隙中, 并发挥粘结作用将已溶解但尚未反应的固体颗粒包裹, 使得 [SiO₄]⁴⁻ 等的连通性降低, 不利于缩聚反应的进行, 强度随之降低^[17]。

碱激发剂掺量对 AARS 泡沫保温材料孔隙率和干密度的影响如图 4c 所示。随着 NaOH 掺量的增加, 泡沫保温材料的孔隙率和干密度在较小范围内波动。当使用物理发泡法制备泡沫保温材料时, 预制泡沫在浆体内的存活数量受到泡沫内部压力和浆体表面张力的共同影响。依据 Krieger & Dougherty 方程^[18]所述, 浆体的黏度与固相体积分数密切相关。由于考察碱激发剂掺量影响时, 采用了相同的水固比, 即浆体的黏度较为相近, 泡沫的存活率变化较小, 因此干密度与孔隙率亦变化较小。

2.2 CaCl₂·6H₂O 掺量对 AARS 泡沫保温材料性能的影响

如 2.1 节所示, 当碱激发剂掺量为 5% 时, 复合基体具有较高的强度, 但此时浆体的凝结时间较长 (初凝时间为 278 min), 结合表 3 中泡沫的存活时间数据, 两者较大的差距不可避免的将导致浆体内部的泡沫破裂。为了使 AARS 浆体与预制泡沫达到较好的匹配状态, 将 CaCl₂·6H₂O 作为促凝剂加入浆体。在碱激发剂掺量为 5% 的基础上, 分别掺入 0.5%、1.0%、1.5% 以及 2.0% 的 CaCl₂·6H₂O, 探究 CaCl₂·6H₂O 掺量对 AARS 泡沫保温材料性能的影响。

如图 5a 所示, CaCl₂·6H₂O 的加入显著缩短了 AARS 浆体的凝结时间。当 CaCl₂·6H₂O 的掺量自 0 增加到 1.0% 时, 浆体的初凝时间由 278 min 降低至 43 min, 终凝时间由 532 min 降低至 165 min。当 CaCl₂·6H₂O 的掺量自 1.0% 增加到 2.0% 时, 浆体的初凝时间由 43 min 降低至 17 min, 终凝时间由 165 min 降低至 39 min。CaCl₂·6H₂O 的加入使得浆体可在大部分泡沫存活时完成凝结, 即可有效固化泡沫。其作用机理主要为 CaCl₂·6H₂O 具有较高的溶解度, 溶于水后释放出大量的 Ca²⁺。在 AARS 浆

体中, Ca^{2+} 能够迅速与 OH^- 结合形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀, 沉淀的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及因溶液中 OH^- 浓度降低而诱发的沉淀物都可作为非均匀成核基体, 从而诱导硅铝凝胶的生成, 使其对浆体产生促凝作用^[19]。

不同 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量对试样抗压强度的影响如图 5b 所示。试样的抗压强度随 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量的增加而增加, 但增加的幅度较小。一方面, 随着浆体凝结时间的缩短, 试样内部的孔隙分布更加均匀^[20] (见孔结构分析章节), 这在宏观上有助于试样抗压强度的提高^[3]。另一方面, 未参与碱激发反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在养护过程中碳化结晶为方解石, 亦对抗压强度具有一定的促进作用。但由于 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的掺量整体较少, 其更多表现为对于浆体凝结时间的调控。

由图 5c 可以看出, 随着 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量的增

加, 试样的干密度逐渐降低, 孔隙率逐渐增大。这是因为随着促凝剂 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入, 浆体的凝结时间显著缩短, 使得浆体能够固化更多的泡沫, 从而有效避免了泡沫在浆体内部的失活。不同 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量对试样导热系数的影响如图 5d 所示, 不断降低的浆体凝结时间使得更多预制泡沫被有效固化在浆体内部, 这使得孔隙率逐渐增加, 热惰性逐渐增强。此外, 随着凝结时间的缩短, 预制泡沫在更短的时间内被固化从而形成了更小孔径的封闭孔隙, 这同样增加了试样的热惰性。综上, 当 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量为 1.5% 时, 浆体有着适宜的凝结时间(初凝时间为 32 min), 能够较好的匹配预制泡沫的存活时间。而随着 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量的进一步增加, 过短的凝结过程将不利于试样的成型操作, 故选择 1.5% 的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量进行后续试验。

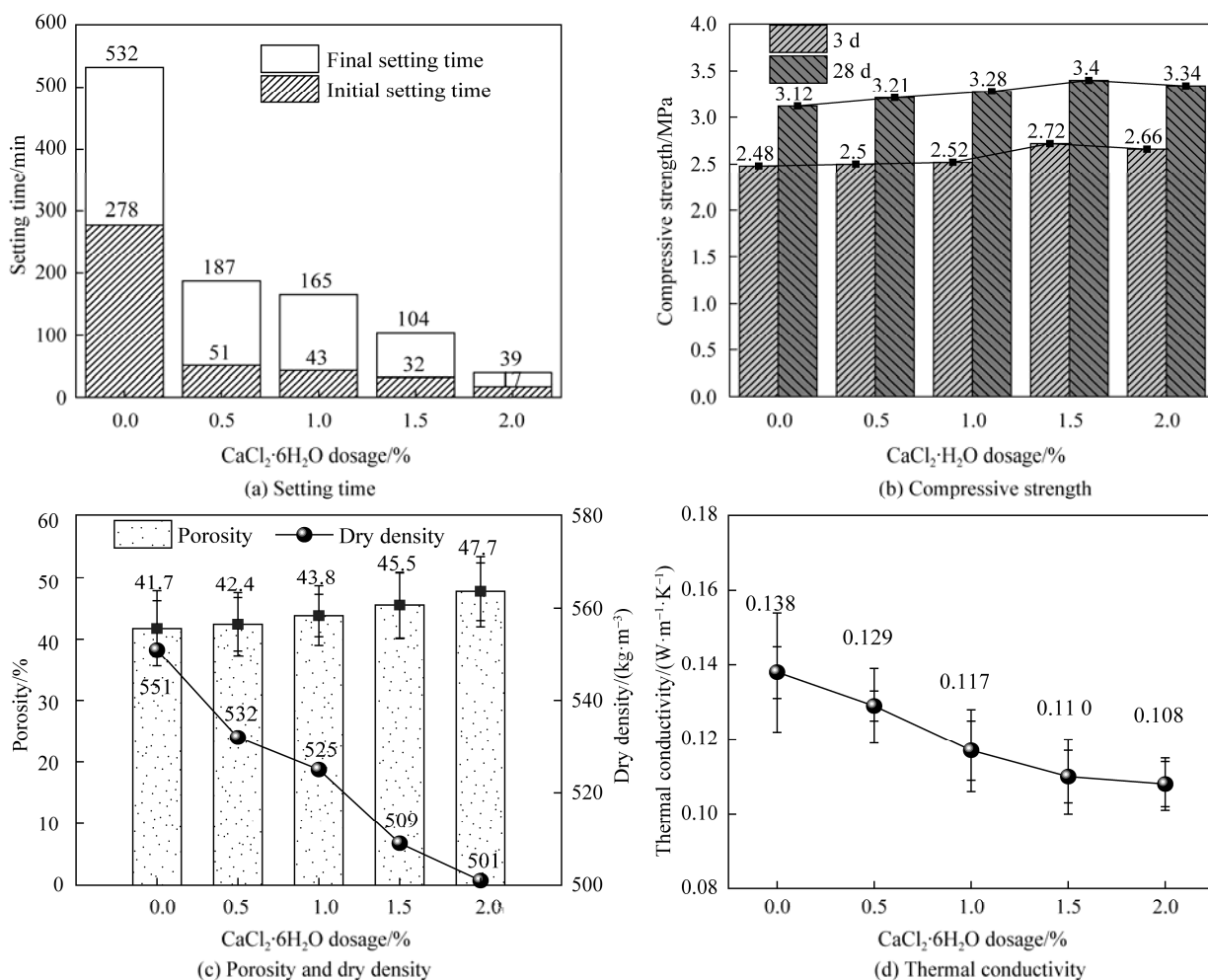


图 5 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量对 AARS 浆体及泡沫保温材料性能的影响

Fig. 5 Effect of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dosage on properties of slurry and foam insulation material

2.3 泡沫掺量对 AARS 泡沫保温材料性能的影响

泡沫保温材料的物理性能、力学性能以及导热性能等与所添加的预制泡沫量密切相关。为此, 通过改变泡沫掺量制备不同密度等级的泡沫保温

材料。固定 RP 用量为 70%, 碱激发剂与 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量分别为 5.0% 与 1.5%, 调整泡沫掺量为 5、10、15、20、25 g, 对不同预制泡沫掺量的试样进行孔隙率、干密度、抗压强度及导热

系数等测试。

图 6a 为不同泡沫掺量对 AARS 泡沫保温材料抗压强度的影响, 试样的抗压强度随着泡沫掺量的增加而下降。当泡沫掺量为 5 g 时, 试样的 28 d 抗压强度为 6.37 MPa, 而随着泡沫掺量增加至 15 g, 抗压强度降低至 3.40 MPa, 下降了 47%。当泡沫掺量进一步增加至 25 g 时, 试样的强度又下降至 1.01 MPa, 降低幅度达 84%。泡沫掺量对孔隙率及干密度的影响如图 6b 所示, 随着泡沫掺量的增加, 试样的干密度自 631 kg/m³ 下降至 486 kg/m³, 孔隙率从 32.7% 上升至 51.3%, 降低或增加幅度明显。上述性能的变化主要是因为随着泡沫掺量的增加, 试样中的固相体积减少, 孔隙体积增大, 从而干密度减小, 抗压强度下降。

图 6c 展示了不同泡沫掺量对试样导热系数的影响, 随着泡沫掺量的增加, 试样的导热系数逐渐降低。值得注意的是, 当泡沫掺量从 5 g 增加至 15 g 时, 导热系数自 0.165 降低至 0.110, 下降了 33%, 而当泡沫掺量自 15 g 增加至 25 g 时, 导热系数从

0.110 下降至 0.094, 下降了 15%。虽然泡沫掺量增加的质量相同, 但导热系数的降低幅度确差异明显。是由于当泡沫掺量较小时, 浆体内部有足够的空间去稳定、分散泡沫, 气泡的存活率较大, 孔隙分布相对均匀, 封闭的小孔隙有效降低了泡沫保温材料的导热系数。而随着泡沫掺量的增加, 浆体内部逐渐无法有效分散气泡, 泡沫间发生熟化或合并^[21–22], 封闭气孔的孔径变大甚至形成连通孔隙, 从而不利于导热系数的降低。

不同泡沫掺量对试样吸水率的影响如图 6d 所示。随着泡沫掺量的增加, 体积吸水率逐渐增大并与泡沫掺量呈线性关系。由于 RP 颗粒具有较强的亲水性, 试样内部的 RP 颗粒发挥着“桥梁”作用吸收以及传输水分, 随着泡沫掺量增加, 内部开口孔隙以及连通孔隙的增多进一步增强材料的吸水特性。综合考虑 AARS 泡沫保温材料的抗压强度、导热系数以及吸水特性, 选择 20 g 的泡沫掺量。此时, 试样的抗压强度达到 2.19 MPa, 导热系数为 0.102 W/(m·K), 满足泡沫混凝土 A06 等级标准要求^[23]。

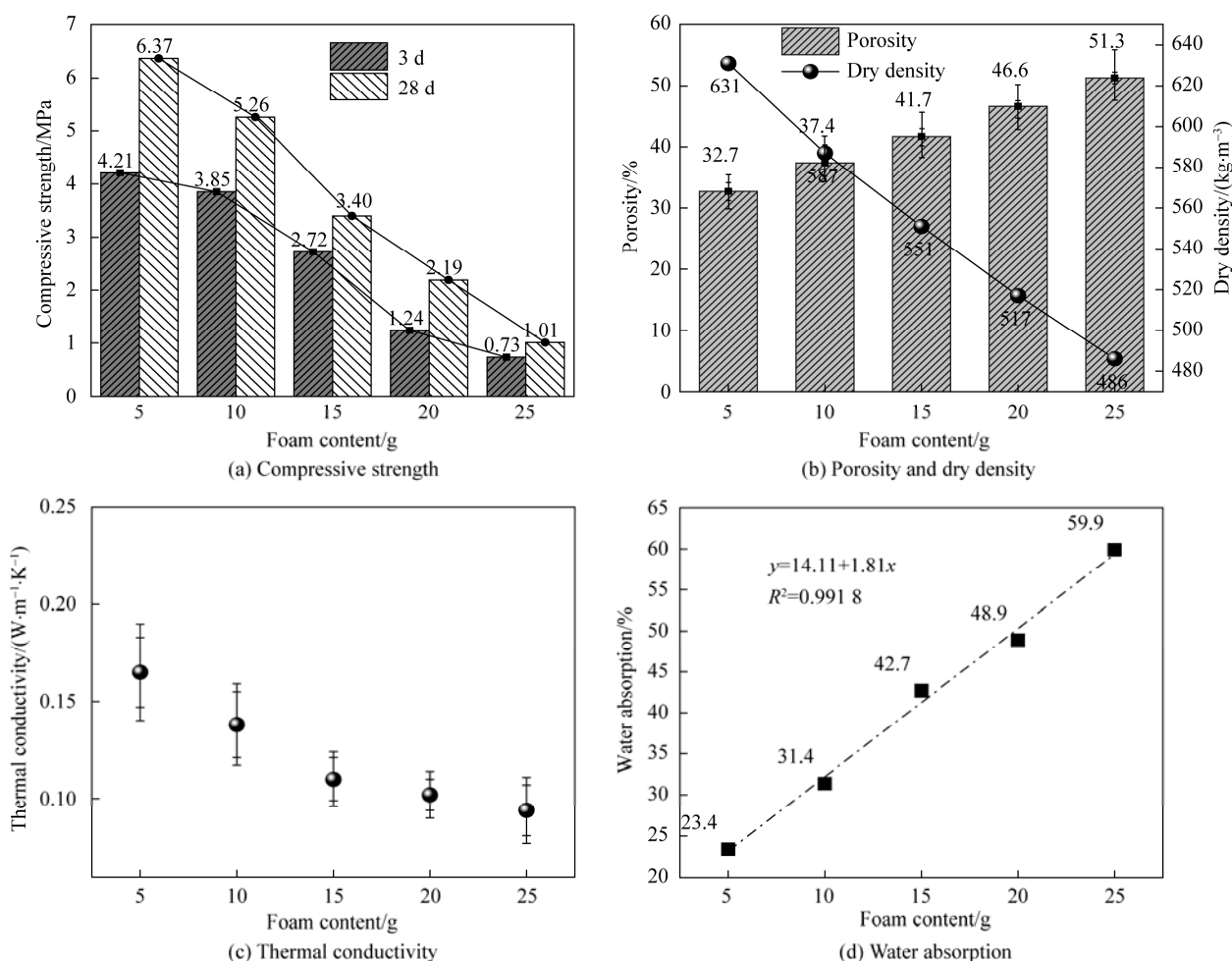


图 6 泡沫掺量对 AARS 泡沫保温材料性能的影响

Fig. 6 Effect of foam content on properties of foam insulation materials

3 微观分析

3.1 孔结构分析

运用 Image pro plus 软件(IPP)对 AARS 泡沫保温材料的孔隙结构进行观察与计量, 并分析各因素对孔隙结构的影响。对泡沫保温材料的“上部、中部和下部” 3 个位置进行截面采样, 利用 JVC-TK-C1031EC 摄像机将其放大 30 倍后拍摄, 并通过 Nuke 软件染色后导入 IPP 进行计算分析。如图 7 所示。

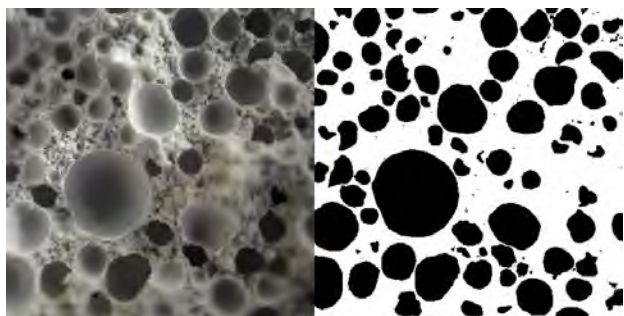


图 7 AARS 泡沫保温材料截面示意图

Fig. 7 Schematic diagram of AARS foam insulation cross-section

图 8 所示为碱激发剂掺量对泡沫保温材料孔径分布的影响。当 NaOH 掺量为 3% 时, 单位视域内孔的数量为 100 个, D_{50} 与 D_{90} 分别为 101 μm 和 310 μm 。而随着 NaOH 掺量增加至 5%、7%、

9% 以及 11%, 单位视域内孔的数量分别为 127 个、127 个、147 个以及 63 个, D_{50} 与 D_{90} 分别为 89、62、57、211 μm 以及 242、268、261、399 μm 。过少或过多的碱激发剂不仅使抗压强度差异明显, 同时对试样的孔径分布影响显著。当碱激发剂掺量为 3% 时, 浆体较慢的水化速率与凝结时间皆不利于预制泡沫在浆体内部的均匀、稳定分布, 从而导致了气泡的逸出或合并。根据奥斯特瓦尔德理论^[21], 较小气泡受到浆体压力的挤压而不断萎缩并合并成大气泡, 这在宏观上表现为试样干密度的增加, 以及单位视域内孔的数量减少。当碱含量过多时, 浆体内部较强的碱性环境会加速预制泡沫表面水膜的扩张和破裂, 导致了更多大尺寸孔隙的出现。

图 9 为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量对 AARS 泡沫保温材料孔径分布的影响。当 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量为 0、0.5%、1.0%、1.5% 以及 2.0% 时, 单位视域内孔的数量分别为 74、77、93、102 个以及 123 个。随着促凝剂的加入, 浆体的凝结时间与预制泡沫的存活时间逐渐相互匹配, 单位视域内孔的数量呈现整体增加的趋势。不同 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量试样的 D_{50} 分别为 160、159、127、98 μm 以及 91 μm , D_{90} 分别为 340、328、294、291、260 μm 。随着 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量的增加, 浆体凝结时间的缩短对孔径分布起到了明显的细化作用。当 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量在 1% 以上

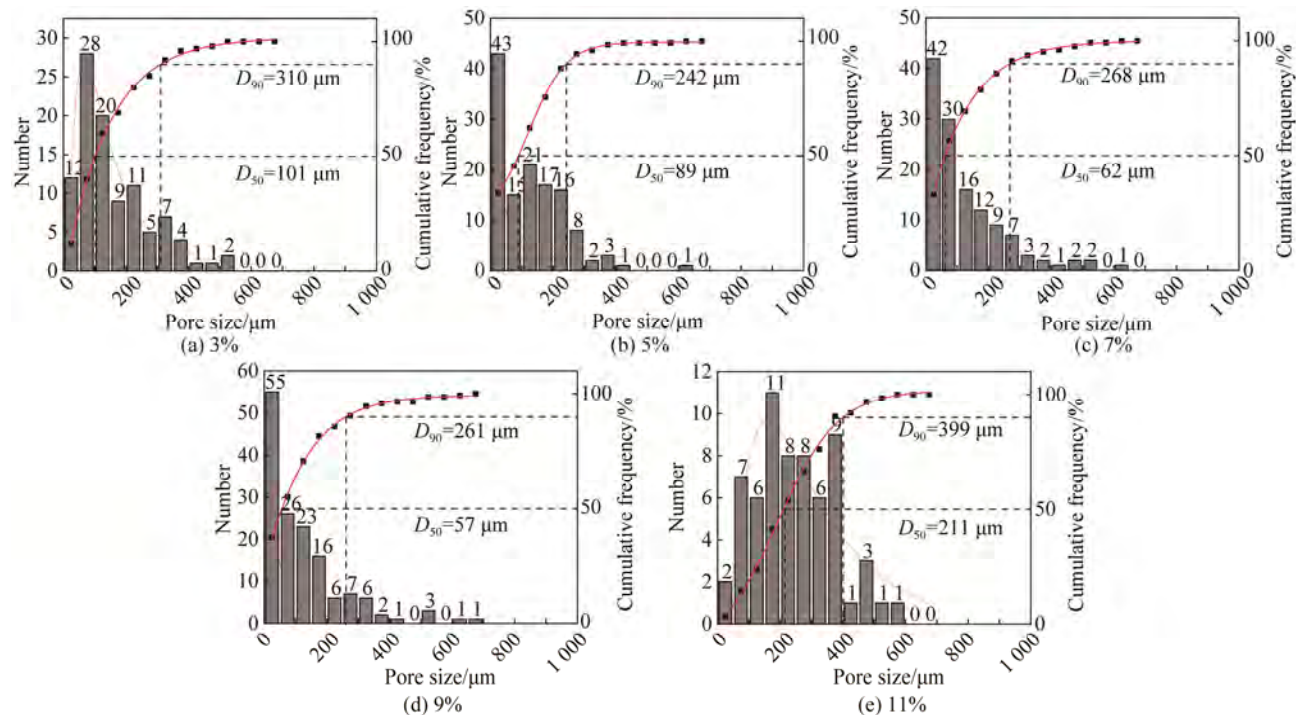
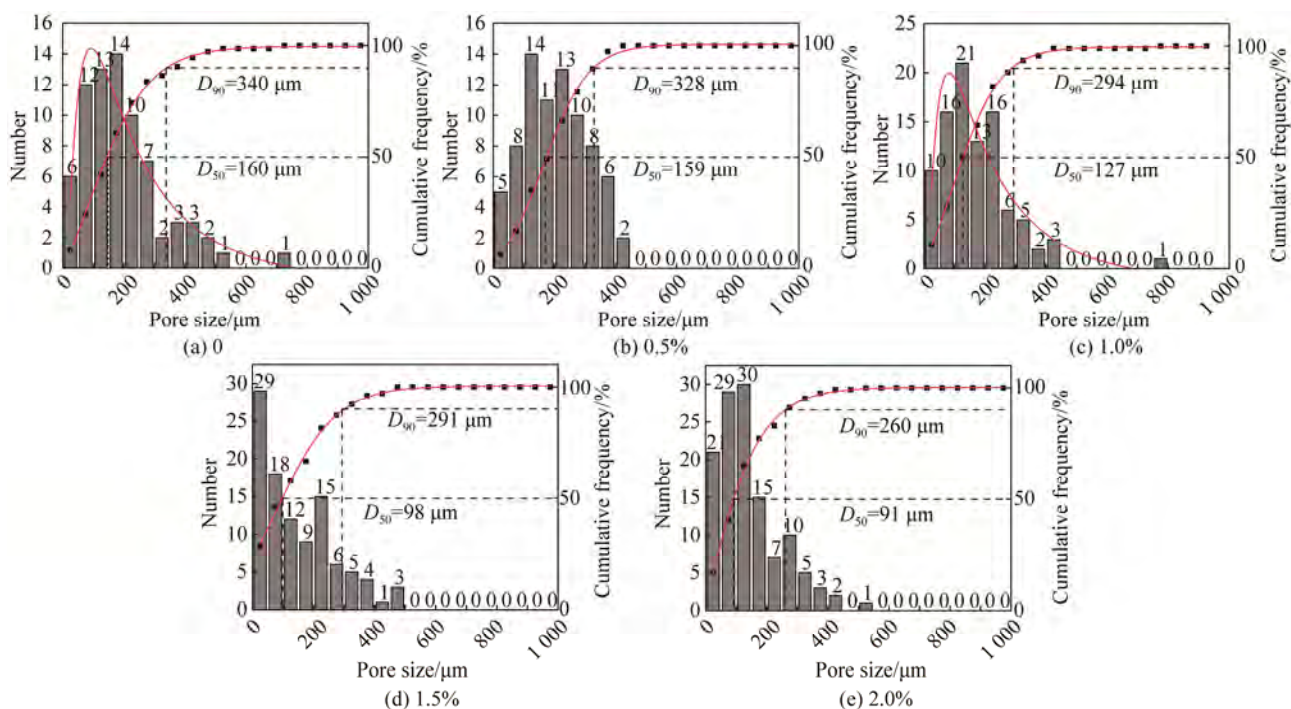


图 8 NaOH 掺量对泡沫保温材料孔径分布的影响

Fig. 8 Effect of NaOH dosage on the pore size distribution of foam insulation materials

图9 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量对泡沫保温材料孔径分布的影响Fig. 9 Effect of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dosage on the pore size distribution of foam insulation materials

时, Feret 直径大于 700 μm 的孔隙几乎全部消失, 300 μm 以下的孔隙占据大多数, 孔径分布频率符合 lognormal 函数, 达到了较好的兼顾力学性能与保温性能的优化状态。

图 10 为不同泡沫掺量对孔径分布的影响。随着泡沫掺量由 5 g 增加至 25 g, 试样的 D_{50} 分别为 85、

99、127、134 μm 以及 141 μm , D_{90} 分别为 244、288、293、330 μm 以及 347 μm , 两个参数整体都呈现逐步增大的趋势。且随着泡沫掺量的增加, Feret 直径为 100~300 μm 的气孔数量下降, 直径为 300~500 μm 以及 >700 μm 的气孔数量逐渐增多。依据奥斯特瓦尔德理论, 为了降低界面的总体自由能, 大气泡会

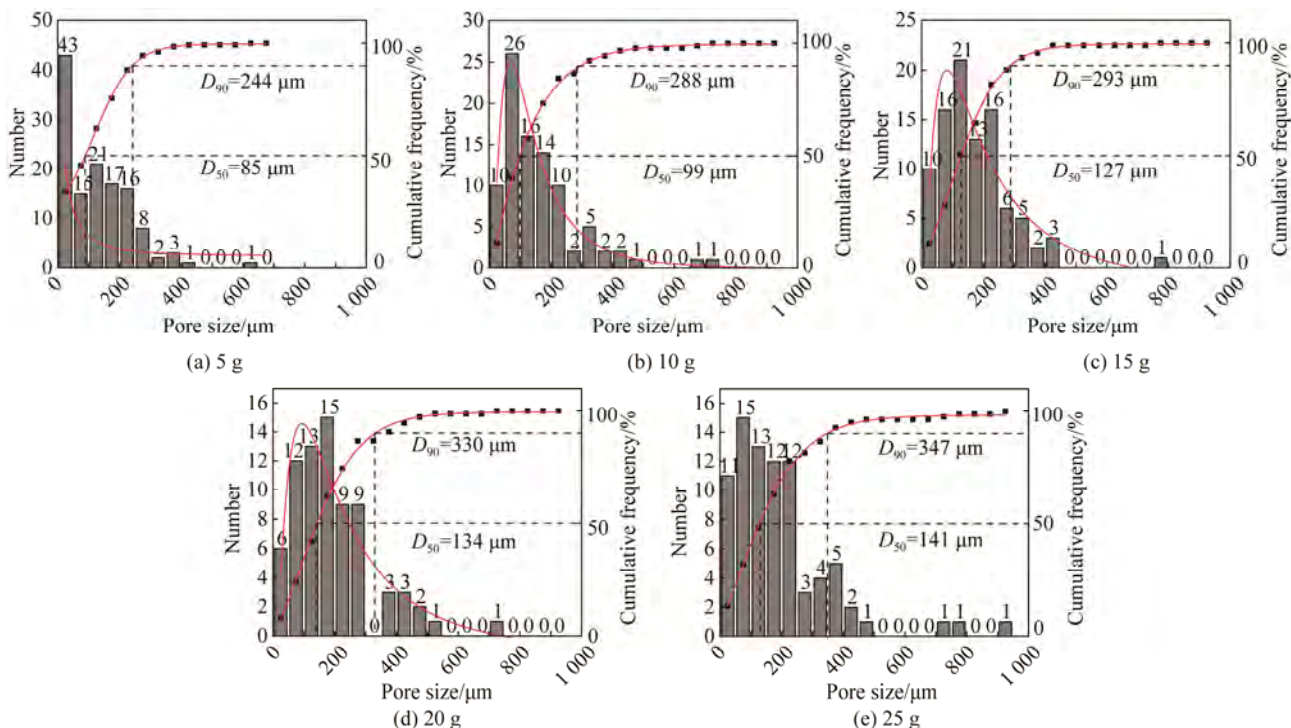


图10 泡沫掺量对泡沫保温材料孔径分布的影响

Fig. 10 Effect of foam content on the pore size distribution of foam insulation materials

吞并小气泡从而在浆体内部形成较大的孔隙, 这是较大气孔(300~500 μm 和大于 700 μm)产生的主要原因^[22]。随着泡沫掺量的增加, 试样的抗压强度自 6.37 MPa 下降至 1.01 MPa, 这是因为大孔比例的增加导致试样内部形成应力集中, 从而强度下降。

孔隙大小与分布方式同样显著影响试样的保温性能, 当孔隙较小时, 气体分子在孔隙内碰撞的次数增加, 导致气体分子能量被快速耗散, 从而阻碍了传热^[24]。而存在较大孔隙时, 可能会导致热量的直接传递, 从而对保温性能产生不利影响。随着泡沫掺量的增加, 微观尺度上表现为大尺寸孔隙数量的增加, 这也是试样的导热系数没有进一步下降而逐渐趋于平稳的原因之一^[25-26]。

图 11 和图 12 给出了不同影响因素下孔结构的累积频率以及由累积频率得到的 2 个参数 D_{50} 和 D_{90} 。如图 11a 和图 12a 所示。在不同碱激发剂掺量下的气孔累积频率较为分散, 这表明其内部气孔尺寸分布呈现较大的差异, 差距较大的气孔尺寸分布会影响试样的强度分布。由 2.1 小节可知, 当碱掺量为 5% 时, 试样的抗压强度为同组别中的最优值,

在累积分布曲线中对之对应的是孔隙更为均匀细小的分布。随着碱激发剂掺量的增加, 试样的 D_{50} 分别为 101、89、62、57 μm 以及 211 μm , D_{90} 分别为 310、242、268、261 μm 以及 399 μm 。这是因为浆体内部的碱性逐渐增强, 较强的碱性环境会使预制泡沫表面的蛋白质结构失稳, 从而加速了预制泡沫的歧化, 这在微观上反映为在碱掺量为 11% 时试样孔隙的 D_{50} 和 D_{90} 都呈现明显的增加。

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量对孔结构累积频率以及 D_{50} 和 D_{90} 的影响如图 11b 和图 12b 所示。随着 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量的增加, 试样孔隙的累计频率呈现不断减小的趋势, 这表明 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为促凝剂不仅在宏观上可以缩短浆体的凝结时间, 在微观上可以通过有效的缩短凝结时间来更有效的使浆体的凝结时间匹配预制泡沫的存活时间, 从而达到孔隙逐渐分布均匀的目的。随着 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量的增加, 试样的 D_{50} 分别为 160、159、127、98 μm 以及 91 μm , D_{90} 分别为 340、328、294、291 μm 以及 260 μm 。这表明适当的缩短浆体的凝结时间可以有效的细化均匀孔径。

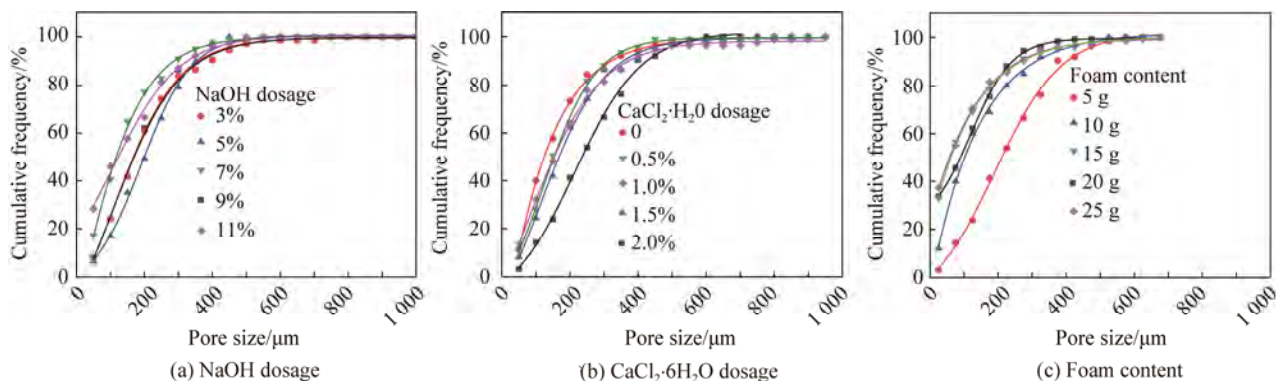


图 11 不同因素对孔结构累积频率的影响

Fig. 11 Influence of different factors on the cumulative frequency of pore structure

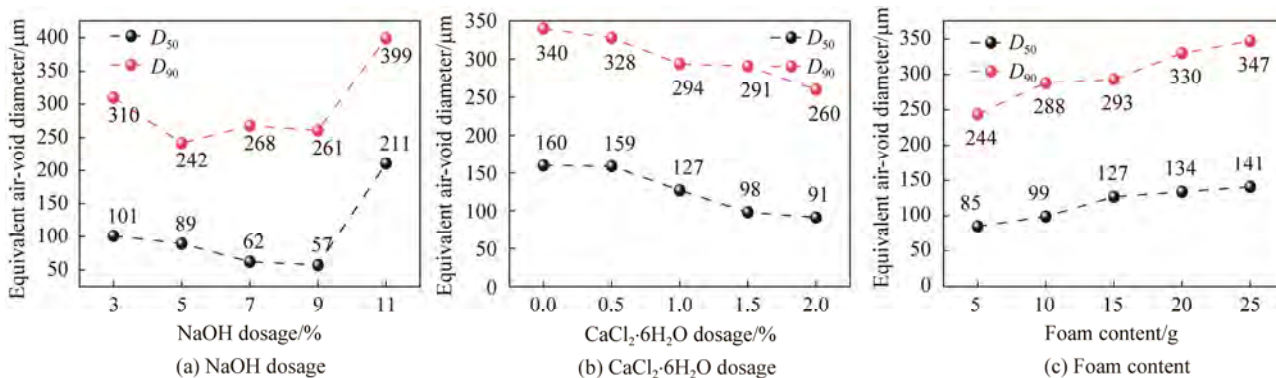


图 12 不同因素对孔参数的影响

Fig. 12 Influence of different factors on the pore parameters

预制泡沫掺量对孔结构累积频率以及 D_{50} 和 D_{90} 的影响如图 11c 和图 12c 所示。随着预制泡沫掺量的增加, 孔隙的尺寸累积频率逐渐增加。这是因为随着预制泡沫的增加, 单位浆体内的体积减少, 压力增大。在压力的作用下预制泡沫会不可避免的发生合并, 从而导致了孔径的增大。而随着预制泡沫掺量的增加, 试样孔隙的 D_{50} 为 85、99、127、134 μm 以及 141 μm 、 D_{90} 为 244、288、293、330 μm 以及 347 μm , 试样的孔隙呈现逐渐增加的趋势。

3.2 XRD 分析

所用原材料、碱激发矿渣以及 AARS 样品 28d 的 XRD 谱如图 13 所示。矿渣(GGBS)在未被激发前的特征峰主要为非晶态的“馒头峰”, 纯矿渣粉经过 NaOH 溶液激发反应后(AAS), 在 12° 和 30° 左右出现衍射峰, 经分析为水化硅酸钙(C-S-H)凝胶以及部分凝胶碳化生成的方解石^[27]。碱激发再生微粉-矿渣复合材料(AARS)的 XRD 谱中, 其特征峰有方解石(Calcite)、水化硅酸钙凝胶(C-S-H)、水化石榴石(Hydrogarnet)、石英(Quartz)等。对比再生微粉(RP)的特征峰, 石英(Quartz)的衍射峰强度下降, 这是生成硅酸盐类无定形凝胶产物的具体体现。在研磨及碱溶液 OH 的作用下, 原材料石英相中的 Si-O 键断裂, 并与体系中的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等反应生成了非晶相的聚合产物。AARS 中水化石榴石(Hydrogarnet)特征峰的减弱, 这是由于在碱性环境下, 铝硅酸盐矿物的共价键断裂而生成硅铝质的配合物并与浆体内的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等生成聚合硅铝酸盐水化产物而逐渐固结硬化^[28–29]。经 XRD 分析可知, 在碱性环境下, 矿渣由于活性较高首先发生反应, 随着矿渣逐渐被消耗, 再生微粉中的非晶相以及石英等也会发生一定程度的反应, 两者起到协调补充的作用, 达到了协同利用固废的效果。

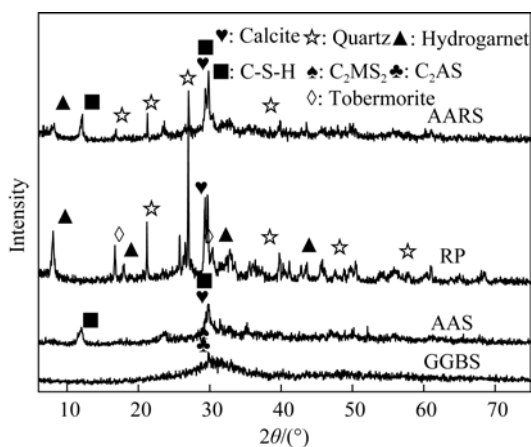


图 13 不同样品的 XRD 谱

Fig. 13 XRD patterns of different specimens

4 结论

1) AARS 泡沫保温材料的力学性能主要受到碱激发剂、孔隙率以及孔径分布等的影响。当 $m_{\text{RP}}:m_{\text{GGBS}}$ 为 7:3, 碱激发剂掺量为 5% 时抗压强度达到最大值。

2) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在碱性环境下沉淀的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可作为非均匀成核基质, 还能生成低钙水化硅酸钙凝胶, 加速浆体凝结, 强度增长。当 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺量为 1.5% 时, 浆体的初凝时间缩短至 32 min, 与预制泡沫的存活时间存在较优的匹配度且试样强度较高并适宜成型。

3) 综合考虑泡沫保温材料的工作性与 RP 的利用率, 当 RP 掺量为 70% 时, 预制泡沫掺量为 20 g 时, 所制备的泡沫保温材料的抗压强度为 2.19 MPa, 导热系数为 0.102 W/(m·K)。

4) 在 RP 与 GGBS 胶凝体系中, 由于 GGBS 的活性较高, 在碱性环境下率先反应, RP 的反应速率较慢, 其水化产物能对复合胶凝体系起到协调补充的作用。

参考文献:

- [1] RAJ A, SATHYAN D, MINIK M. Physical and functional characteristics of foam concrete: a review[J]. Constr Build Mater, 2019, 221: 787–799.
- [2] SANG G C, ZHU Y Y, YANG G, et al. Preparation and characterization of high porosity cement-based foam material[J]. Constr Build Mater, 2015, 91: 133–137.
- [3] ZHANG X Z, YANG Q, SHI Y Y, et al. Effects of different control methods on the mechanical and thermal properties of ultra-light foamed concrete[J]. Constr Build Mater, 2020, 262: 120082.
- [4] 付勇, 薛翠真, 何江红, 等. 混凝土再生微粉颗粒特征及其砂浆性能研究[J]. 材料导报, 2022, 36(10): 98–103.
FU Yong, XUE Cuizhen, HE Jianghong, et al. Mater Rev (in Chinese), 2022, 36(10): 98–103.
- [5] ROBAYO-SALAZAR R A, RIVERA J F, MEJÍA DE GUTIÉRREZ R. Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes[J]. Constr Build Mater, 2017, 149: 130–138.
- [6] 李琴, 张春红, 孙可伟. 不同激发剂激发建筑垃圾再生微粉活性研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(7): 2187–2192+2197.
LI Qing, ZHANG Chunhong, SUN Kewei. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2016, 35(7): 2187–2192+2197.
- [7] LUUKKONEN T, ABDOLLAHNEJAD Z, YLINIEMI J, et al. One-part alkali-activated materials: a review[J]. Cem Concr Res, 2018, 103: 21–34.
- [8] 徐如林. 建筑垃圾粉料的活性激发及其应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
XU Rulin. Activation and application of construction waste powders (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
- [9] LIC, SUN H H, LI L T. A review: the comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(9): 1341–1349.

- [10] YANG K H, LEE K H, SONG J K, et al. Properties and sustainability of alkali-activated slag foamed concrete[J]. *J Clean Prod*, 2014, 68: 226–233.
- [11] 刘超, 胡天峰, 刘化威, 等. 再生复合微粉对混凝土力学性能及微观结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(4): 726–735.
LIU Chao, HU Tianfeng, LIU Huawei, et al. *J Build Mater (in Chinese)*, 2021, 24(4): 726–735.
- [12] 刘栋, 张鹏宇, 刘彤, 等. 建筑垃圾中再生微粉材性表征及潜在活性的激发[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(8): 2635–2641.
LIU Dong, ZHANG Pengyu, LIU Tong, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2016, 35(8): 2635–2641.
- [13] 刘淑贤, 苏严, 杨敏, 等. 钢渣—矿渣复合胶凝材料的制备及胶凝活性激发试验研究[J]. *金属矿山*, 2022(11): 252–258.
LIU SX, SU Y, YANG M, et al. *Met Mine (in Chinese)*, 2022(11): 252–258.
- [14] 厉超. 矿渣、高/低钙粉煤灰玻璃体及其水化特性研究[D]. 清华大学, 2011.
LI Chao. Study on slag, high/low calcium fly ash glassbody and its hydration characteristics[D]. Beijing: Tsinghua University.
- [15] XU H, VAN DEVENTER J S J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals[J]. *Int J Miner Process*, 2000, 59(3): 247–266.
- [16] 李静. 氢氧化钠-矿渣和改性水玻璃-矿渣胶凝材料的组成与结构及其对碳化和干缩性能的影响[D]. 华南理工大学, 2020.
LI Jing. Composition and structure of sodiumhydroxide-slagandmodified sodium silicate-slagcementitiousmaterials and their effects on carbonizationand drying shrinkage properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology.
- [17] 钟白茜, 杨南如. 水玻璃—矿渣水泥的水化性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 1994, 13(1): 4–8.
ZHONG Baixi, YANG Nanru. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 1994, 13(1): 4–8.
- [18] KRIEGER I M, DOUGHERTY T J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres[J]. *Trans Soc Rheol*, 1959, 3(1): 137–152.
- [19] 叶家元, 张文生, 史迪. 钙对碱激发胶凝材料的促凝增强作用[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1101–1112.
YE Jiayuan, ZHANG Wensheng, SHI Di. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(8): 1101–1112.
- [20] SHEW, ZHANG Y S, JONES M R. Using the ultrasonic wave transmission method to study the setting behavior of foamed concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 51: 62–74.
- [21] VOORHEES P W. The theory of Ostwald ripening[J]. *J Stat Phys*, 1985, 38(1): 231–252.
- [22] CARSON J K, LOVATT S J, TANNER D J, et al. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2005, 48(11): 2150–2158.
- [23] JG/T 266-2011, 泡沫混凝土[S].
- [24] 宋强, 张鹏, 鲍玖文, 等. 泡沫混凝土的研究进展与应用[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 398–410.
SONG Qiang, ZHANG Peng, BAO Jiuwen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(2): 398–410.
- [25] 袁志颖, 陈波, 陈家林, 等. 泡沫混凝土孔结构表征及其对力学性能的影响[J/OL]. *复合材料学报*, 2023, 5: 1–11.
YUAN Zhiying, CHEN Bo, CHEN Jialin et al. *Acta Mater Compos Sin (in Chinese)*, 2023, 5: 1–11.
- [26] 庞超明, 王少华. 泡沫混凝土孔结构的表征及其对性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2017, 20(1): 93–98.
PANG Chaoming, WANG Shaohua. *J Build Mater (in Chinese)*, 2017, 20(1): 93–98.
- [27] 何娟, 何俊红, 王宇斌. 碱矿渣水泥基胶凝材料的碳化特征研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(4): 927–930.
HE Juan, HE Junhong, WANG Yunbin. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2015, 34(4): 927–930.
- [28] 闫琨, 刘万超, 和新忠, 等. 水化石榴石对赤泥基聚物形成过程的影响研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(2): 527–531.
YAN Kun, LIU Wanchao, HE Xinzhong, et al. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2020, 39(2): 527–531.
- [29] 朱小峰, 张延安, 王艳秀, 等. 碳酸钠分解水化石榴石的非等温动力学研究(英文)[J]. *中国化学工程学报*, 2015, 23(10): 1634–1639.
ZHU Xiaofeng, ZHANG Tingan, WANG Yanxiu, et al. *Chin J Chem Eng (in Chinese)*, 2015, 23(10): 1634–1639.