

DOI: 10.11918/202104058

# 粉煤灰-矿渣基地聚物混凝土力学性能与微观结构

黄 华<sup>1</sup>, 郭梦雪<sup>1</sup>, 张 伟<sup>2</sup>, 杨世林<sup>1</sup>

(1. 长安大学 建筑工程学院, 西安 710061; 2. 福建工程学院 土木工程学院, 福州 350116)

**摘要:** 为考察不同配合比对地聚物混凝土性能的影响, 开展了粉煤灰与矿渣比例、水玻璃模数以及水玻璃掺量(质量分数)对其宏观力学性能影响的实验研究, 并从微观层次扫描电子显微镜(SEM)、能量弥散X射线分析(EDS)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)以及压汞实验(MIP)对微观结构进行研究。结果表明: 养护龄期的增加, 使聚合反应进行的程度提高, SEM微观形貌中观察到的凝胶量与种类逐渐增多, 宏观上表现出更高的强度值; 水玻璃模数的降低引起反应体系中硅铝比降低以及Na<sup>+</sup>的增加, 促进了凝胶的生成, 使其表现出较高的力学性能; 粉煤灰与矿渣比例的减小, 即在矿渣为反应体系中引入钙的含量增多, 促进了凝胶的生成; 当水玻璃掺量由20%增加到25%时, 硅铝比由1.31增大到3.37, 试样的微观结构致密性与宏观强度均表现提升; 当水玻璃掺量过量时, 硅铝比由3.37降低到2.00, 导致凝胶结构不易形成, 表现出强度的下降。降低水玻璃模数与提高矿渣比例均可促进聚合反应的进行, 有助于地聚物混凝土力学性能与微观结构致密性的提升。

**关键词:** 粉煤灰; 高炉矿渣; 地聚物混凝土; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TU506

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)03-0074-11

## Mechanical property and microstructure of geopolymer concrete based on fly ash and slag

HUANG Hua<sup>1</sup>, GUO Mengxue<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>, YANG Shilin<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China;

2. School of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350116, China)

**Abstract:** To analyze the impact of mix proportions on the performance of geopolymer concrete (GC), the effects of the ratio of fly ash (FA) to granulated blast furnace slag (GGBS), the sodium silicate modulus, and the content (mass fraction) of sodium silicate on the mechanical properties of geopolymer concrete were studied. Further, the microstructure of geopolymer concrete was investigated by means of scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and mercury intrusion porosimetry (MIP) tests. Results show that with the increase in curing age, the degree of polymerization was higher, the amount and types of gel observed in SEM images increased, and the macroscopic strength of geopolymer concrete was higher. The decrease in the modulus of sodium silicate resulted in the decrease in Si/Al ratio and increase in Na<sup>+</sup>, which promoted the formation of gel and made the geopolymer concrete exhibit higher mechanical properties. A decrement in the ratio of fly ash to slag, i.e. the increase in the amount of Ca in the system, promoted the generation of gel. When the content of sodium silicate increased from 20% to 25%, Si/Al ratio increased from 1.31 to 3.37, and the microstructure density and macroscopic strength of geopolymer concrete samples were improved. However, when the content of sodium silicate was excessive, Si/Al ratio decreased from 3.37 to 2.00, and the formation of gel was difficult, showing a lower strength of the geopolymer concrete samples. Reducing the modulus of sodium silicate and increasing the proportion of slag can both promote the polymerization, which is helpful to the improvement of the mechanical properties and the compactness of the microstructure of geopolymer concrete.

**Keywords:** fly ash; granulated blast furnace slag; geopolymer concrete; mechanical property; microstructure

普通硅酸盐水泥(ordinary Portland cement, OPC)作为制备混凝土一种常用材料在建筑领域中广泛使用。然而,研究表明,在硅酸盐水泥生产过程

中CO<sub>2</sub>的排放量占全球CO<sub>2</sub>排放量的5%~7%<sup>[1]</sup>。因此,亟需研究一种对普通硅酸盐水泥具有辅助补充作用的新型胶凝材料以满足制备混凝土的需求并减少CO<sub>2</sub>的排放<sup>[2]</sup>。地聚物混凝土(geopolymer concrete, GC)是以富含硅铝元素的硅铝酸盐化合物为原材料,采用碱溶液激发的方法制备而得。文献[3]基于偏高岭土、工业水玻璃与氢氧化钠为碱激

收稿日期: 2021-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(51708060);

陕西省重点研发计划(2020KW-067)

作者简介: 黄 华(1979—),男,教授,博士生导师

通信作者: 张 伟, zhangweiphd@outlook.com

发剂原料制备了地聚物,从宏观与微观层次研究了不同含量的三磷酸腺苷对地聚物性能的影响。然而,相比基于偏高岭土制备的地聚物混凝土,以粉煤灰或矿渣为原材料的地聚物混凝土在制备过程中具有更低的全球变暖效应和材料成本。文献[4]以偏高岭土与粉煤灰为原材料制备的地聚物砂浆试件在碱激发模数为1.0且碱质量分数为44%时表现出最高的抗压强度。文献[5]研究了矿渣的掺入对粉煤灰基地聚物和易性、凝结时间以及抗压强度的影响,结果表明:将矿渣掺入F级粉煤灰地聚物中有助于获得与普通硅酸盐水泥相当的凝结时间与抗压强度。然而,矿渣存在可加工性以及凝结时间较低,从而造成施工不便的问题。粉煤灰的掺入可以提高地聚物混凝土的流动性。因此有必要对基于粉煤灰与矿渣的地聚物混凝土的性能进行研究。文献[6]基于宏观与微观分析,研究表明:掺入矿渣粉后结构致密性更高,显著改善粉煤灰地聚物的抗压强度与抗弯强度。国内外学者对粉煤灰-矿渣地聚物净浆(砂浆)宏观力学性能的研究较为成熟,而对微观机理缺乏较为深入的分析,尤其是粉煤灰-矿渣地聚物混凝土。本文以粉煤灰与矿渣为原材料,以钠水玻璃与氢氧化钠的混合溶液作为碱激发剂制备了基于粉煤灰与矿渣的地聚物混凝土。以基本力学性能为基础,通过SEM、EDS、XRD、FT-IR以及MIP微观分析手段,对粉煤灰-矿渣地聚物混凝土进行宏观与微观层次上的研究。

## 1 实验测试

### 1.1 实验材料

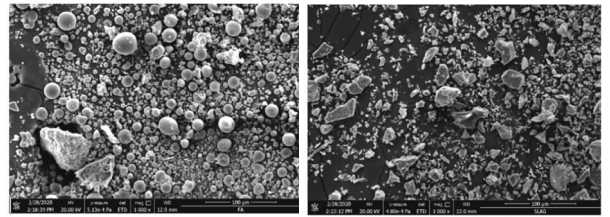
实验材料选用的粉煤灰及高炉矿渣的化学成分见表1。其中,粉煤灰、矿渣与水泥的烧失量分别为1.3、0.65与2.07。粉煤灰的平均粒径为0.032 mm,矿渣的密度与比表面积分别为2.93 g/cm<sup>3</sup>与459 m<sup>2</sup>/kg。图1、2分别给出了粉煤灰与矿渣的微观形貌与物相成分。从图1可以观察到,粉煤灰中存在大量的不同大小的光滑圆球颗粒与絮状物,而矿渣多呈现无定形分散状态的无规则块状及片状。粉煤灰XRD衍射谱图表明其主要成分为莫来石以及少量的石英。此外,当2θ在22.2°、29.4°和43.3°时,衍射峰均代表CaCO<sub>3</sub>,表明粉煤灰的含有未燃碳等成分,主要用于CaCO<sub>3</sub>的生成。图2(b)中可以观察到具有“馒头峰”的衍射峰。此外,矿渣中几乎没有观察到明显的晶体物质的衍射峰。制备普通混凝土试件的水泥选用“冀东”牌标号为PO 42.5的普通硅酸盐水泥,密度为3.1 g/cm<sup>3</sup>。其化学组成见表1。碱激发剂选用钠水玻璃与片状氢氧化钠的混合溶

液。其中水玻璃中Na<sub>2</sub>O与SiO<sub>2</sub>的质量分数分别为8.38%与26.41%,模数为3.25。片状氢氧化钠的纯度为99%。细骨料采用细度模数为2.7的天然河砂,粗骨料选用粒径为5~16 mm的碎石。

表1 粉煤灰、矿渣与普通硅酸盐水泥化学组成

Tab. 1 Chemical composition of FA, GGBS, and OPC

化学成分	质量分数/%		
	粉煤灰	矿渣	硅酸盐水泥
SiO <sub>2</sub>	56	24.8	21.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	9.2	6.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	2.9	2.58
MgO	2	3.2	2.62
CaO	2.89	57.3	64.67
Na <sub>2</sub> O	1.11	—	0.34
SO <sub>3</sub>	2.1	1.02	2.03
K <sub>2</sub> O	1.5	0.89	—



(a) 粉煤灰 (FA) (b) 矿渣 (GGBS)

图1 原材料SEM微观形貌

Fig.1 SEM images of raw materials

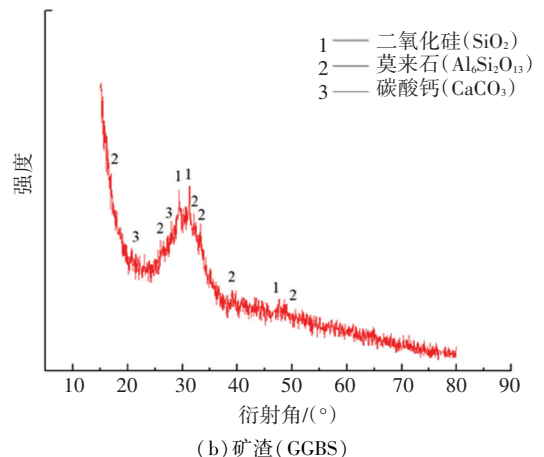
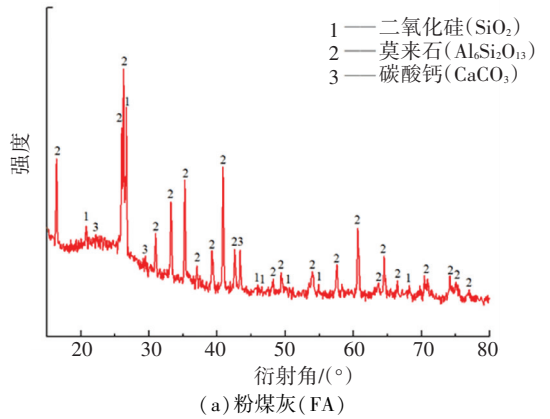


图2 原材料XRD衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of raw materials

### 1.2 配合比设计

设计了 8 组配合比方案,见表 2。整个实验设计过程中水胶比均为 0.35。制备普通混凝土试样时,水泥与骨料的用量分别为 422.29 kg/m<sup>3</sup> 与

1 302 kg/m<sup>3</sup>。本文研究了水玻璃溶液的含量、水玻璃模数以及粉煤灰与矿渣的比例对粉煤灰-矿渣地聚物混凝土的宏观与微观性能的影响。其中水玻璃模数为 SiO<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>O 的物质的量之比。

表 2 地聚物混凝土配合比设计

Tab.2 Mix proportions design of GC

试样	不同实验材料用量/(kg·m <sup>-3</sup> )						水玻璃质量 分数/%	模数
	粉煤灰	矿渣	水玻璃	氢氧化钠	外加水	骨料		
GC-1	148.8	223.2	93.0	14.197	115.104	1 302	25	1.0
GC-2	148.8	223.2	93.0	12.94	110.6	1 302	25	1.2
GC-3	148.8	223.2	93.0	11.054	103.844	1 302	25	1.5
GC-4	148.8	223.2	93.0	5.990	102.071	1 302	25	2.0
GC-5	186.0	186.0	93.0	16.182	105.639	1 302	25	1.2
GC-6	223.2	148.8	93.0	16.182	105.639	1 302	25	1.2
GC-7	148.8	223.2	74.4	16.182	105.639	1 302	20	1.2
GC-8	148.8	223.2	111.6	19.421	100.727	1 302	30	1.2

### 1.3 实验方法

宏观力学性能测试的加载方案、加载制度及强度计算按照 GB/T 50081—2019《普通混凝土力学性能实验方法标准》<sup>[7]</sup> 与 GB/T 50107—2010《混凝土强度检验评定标准》<sup>[8]</sup> 执行<sup>[8]</sup>。选用 100 mm×100 mm×100 mm 的非标准试件进行基本力学性能的测试。抗拉强度的测试选用 100 mm×100 mm×400 mm 的试块。另外,用扫描电子显微镜(SEM)对直径约为 5 mm、厚度为 1~1.5 mm 的试样进行微观形貌观察和分析。基于 X 射线衍射仪(XRD)测定不同配比下研磨后样品的物相组成。在本研究中,XRD 测试的扫描角 2θ 在 10°~90° 之间进行。FTIR 光谱分析测试在 500~4 000 cm<sup>-1</sup> 之间进行。MIP 的孔径测量在 0.003~1 100 μm 之间进行。

矿渣的聚合反应程度较低,使得 GC-4 在 28 d 时的抗压强度仅有 38.16 MPa。

## 2 实验结果分析

### 2.1 抗压强度

对比图 3 所示的不同配合比在不同龄期下的地聚物混凝土抗压强度可以发现:除 GC-4 外,普通混凝土试样在 3 d、7 d 以及 28 d 的抗压强度均低于地聚物混凝土。普通混凝土试样的 3 d 抗压强度达到 7 d 强度的 62.53%,而不同配比下地聚物混凝土试样的 3 d 强度达到 7 d 强度的 64.29%~71.09%。GC-2~GC-8 试块的早期抗压强度的增长趋势明显高于后期。抗压强度随养护龄期的增加而增加,3 d、7 d 时的抗压强度分别达到 28 d 强度值的 54.05%~64.66%、81.45%~86.81%。GC-2 的抗压强度在龄期 3 d 时达到 42.71 MPa,在养护 7 d 和 28 d 时分别提高到 57.34 MPa 和 66.05 MPa。由于碱性激发剂在实验过程中制备不当,导致粉煤灰与

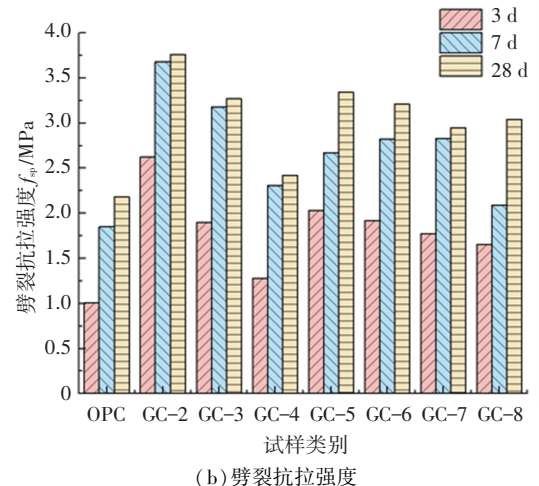
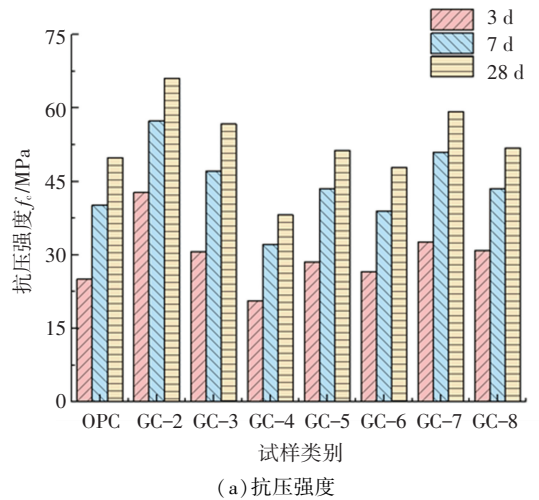


图 3 不同配合比下地聚物混凝土试样力学性能  
Fig.3 Variation in strength values of GC samples with different mix proportions

随着水玻璃模数从 1.2 增加到 2.0, 试样的抗压强度逐渐降低。由于水玻璃模数的增加导致所需的氢氧化钠量减少, 然后使反应体系中  $\text{OH}^-$  和  $\text{Na}^+$  减少, 从而导致粉煤灰和矿渣的溶解速率降低, 从而抑制了聚合反应的进行。对比 GC-2、GC-5、GC-6 可以看出, 试块的抗压强度随着矿渣比例的降低而降低, 分别为 66.05、51.31、47.86 MPa。CaO 的引入能够促进水化产物的生成, 如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  形成的具有较高致密性与力学性能的 C-(A)-S-H 凝胶。如图 3(a) 所示, 试样的早期强度发展较快, 这归因于矿渣中存在的早期水化产物。随着水玻璃掺量 (质量分数) 从 20% 增加到 25%、30%, 试件的抗压强度表现出先增后减的趋势。水玻璃掺量的增加引起体系中的硅含量增加, 使得聚合反应更加完全, 从而表现出较高的抗压强度。然而, 当水玻璃掺量为 30% 时, 抗压强度下降。过量的水玻璃溶液导致反应体系的碱含量较大, 阻碍了凝胶结构的形成, 导致试样强度降低。此外, 过量的碱与空气中的  $\text{CO}_2$  发生反应, 导致地聚合物混凝土的抗压强度降低。因此, 一个合适的硅铝比可以使地聚合物混凝土获得更优的性能。

## 2.2 劈裂抗拉强度

如图 3(b) 所示, 对于粉煤灰与矿渣比值为 4:6、1:1、6:4 的试样, 28 d 劈裂抗拉强度值分别为 4.01、3.34、3.21 MPa。当矿渣比例由 60% 降低到 50% 和 40% 时, 劈裂抗拉强度分别下降 16.71% 和 19.95%。GC-2、GC-3 和 GC-4 的强度值随水玻璃模数的增加而降低, 分别下降了 7.23% 和 39.65%。随水玻璃掺量的增加, GC-2、GC-7 与 GC-8 的抗拉强度先增大后减小, 分别为 4.01、3.95、3.45 MPa。此外, 随着养护龄期的增加, 各配合比下的试件劈裂抗拉强度均有所提高, 但在标准养护 7 d 后强度提升不再显著。这可能是由于聚合反应的凝胶物质 N-A-S-H 凝胶在室温环境下不发生进一步反应。

国内外学者提出了地聚合物混凝土抗压强度和劈裂抗拉强度之间的关系式如图 4(a) 所示, 本文中建议的关系式如式(1)所示。本文建议的公式与现有文献与规范提出的抗拉强度预测模型表现出相同的趋势。Gardener 等<sup>[9]</sup>与 ACI 363R-92<sup>[10]</sup>中提出的模型均高于实验测试值, 尤其是 Gardener 等<sup>[9]</sup>的公式。此外, Jena 等<sup>[11]</sup>提供的抗拉强度预测方程更为接近本文实验测试值。本文建议关系式为

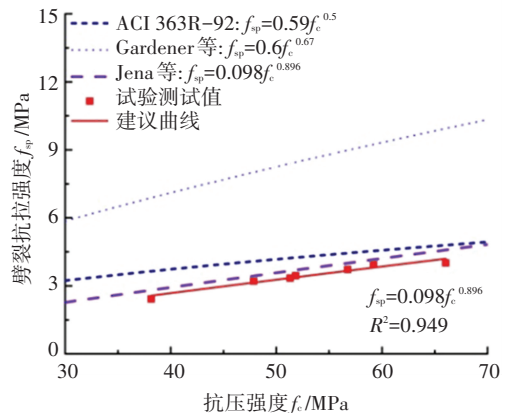
$$f_{sp} = 0.098f_c^{0.896} \quad (1)$$

## 2.3 抗折强度

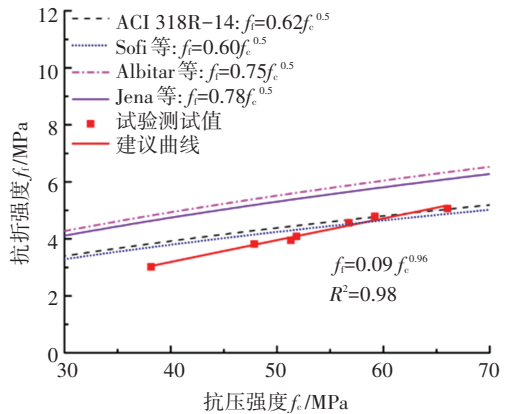
GC-2 在 28 d 时表现出最大的抗折强度为 5.06 MPa。当水玻璃模数从 1.2 增加到 1.5、2.0 时, 抗折强度分别下降了 9.88% 和 40.32%。地聚物混

凝土的抗折强度随着矿渣含量的增加而呈现上升趋势。此外, 当水玻璃掺量从 20% 增加到 25% 时, 地聚物混凝土的抗折强度提高到 5.06 MPa。然而, 当水玻璃掺量为 30% 时, 抗折强度降低。因此, 存在一个合适的水玻璃掺量使地聚物混凝土获得更优良的力学性能。基于现有研究建立的抗压强度和抗折强度之间的关系式, 本文中建议的关系式如式(2)所示。本文建议的公式与现有文献与规范提出的抗折强度预测模型表现出相同的趋势, 如图 4(b) 所示。其中, Jena 等<sup>[11]</sup>与 Albitar 等<sup>[12]</sup>提出的预测模型均高于实验测试值。此外, Sofi 等<sup>[13]</sup>和 ACI 318-14<sup>[14]</sup>提供的预测方程更接近实验值。本文建议关系式为

$$f_t = 0.09f_c^{0.96} \quad (2)$$



(a) 抗压强度与劈裂抗拉强度



(b) 抗压强度与抗折强度

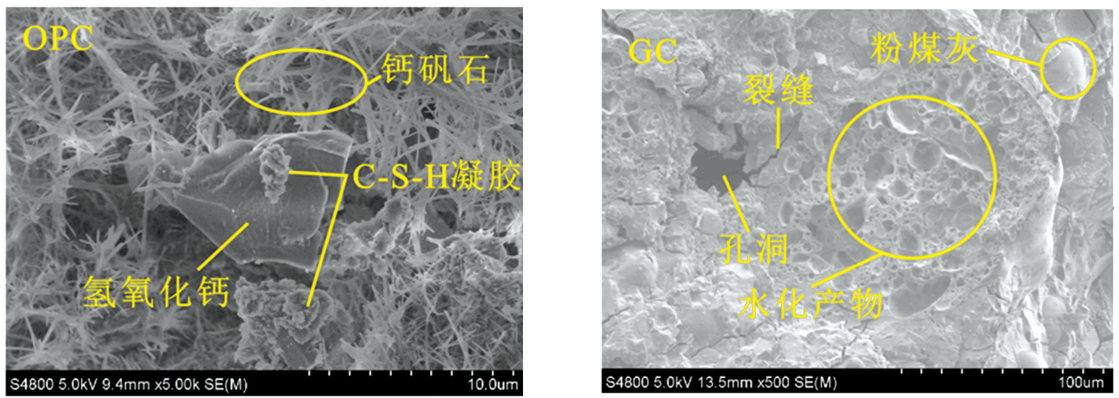
图 4 28 d 地聚合物混凝土强度值关系式

Fig.4 Relation between strength values of GC for 28 d

## 3 微观性能分析

### 3.1 扫描电子显微镜 (SEM)

OPC 试样的水化产物主要有氢氧化钙  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、钙矾石晶体 (Aft) 和 C-S-H 凝胶。  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  以六面体的形式存在, 这使得  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  难以在针状的钙矾石晶体中作为骨架, 如图 5 所示。与 OPC 试样的微观形貌相比, 地聚物混凝土的微观结构中主要观察到的是非晶体物质。



(a) 普通混凝土试样

(b) 地聚物混凝土试样

图 5 普通混凝土与地聚物混凝土的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of OPC and GC samples

### 3.1.1 龄期的影响

从图 6 可以看出,与 7 d 和 28 d 相比,龄期为 3 d 时,地聚物混凝土微观结构较为松散。龄期为 3 d 时,可以明显观察到除粉煤灰和矿渣颗粒表面被絮状产物和颗粒状的凝胶覆盖外,水化产物也填充了孔洞或空隙中,为进一步的聚合反应提供了成核场所。这一现象解释了地聚物混凝土的早强特性。

### 3.1.2 粉煤灰与矿渣比例的影响

矿渣掺量为 60% 的地聚物混凝土比掺量为 50% 和 40% 的试样具有更密实的微观结构,同时前者的 SEM 图像中观察到更多未反应或部分反应的矿渣颗粒,这进一步解释了矿渣能够提高地聚物混凝土强度。此外,粉煤灰表面还黏附着一些针状物质,这主要是由未反应的水玻璃与水结合所生成的物质。随着矿渣比例的增加,针状物质减少。C-S-H 凝胶量的增加使粉煤灰颗粒由于凝胶的黏结效应而使颗粒聚合度提升,为进一步反应提供了成核场所,提高了地聚物混凝土的强度。

### 3.1.3 水玻璃模数的影响

水玻璃溶液的模数越低,使用的氢氧化钠越多,反应体系中的碱含量越高。水玻璃模数的增加使得聚合反应生成的凝胶减少,未反应的粉煤灰与矿渣颗粒增加,如图 6 所示。这是由于碱含量的增加提高了硅和铝的溶解速率,促进了凝胶的形成,从而提高了地聚物混凝土的强度。此外,GC-4 相比 GC-2 观察到更为明显的气孔与裂纹,即 GC-2 的微观结构更为致密。因此,随着碱激发剂模数的增加,试件的抗压强度和劈裂抗拉强度表现为逐渐降低。

### 3.1.4 水玻璃掺量的影响

当水玻璃掺量从 20% 增加到 25% 时,地聚物混凝土的抗压强度提高。与 GC-2 的 SEM 微观形貌

相比,在 GC-7 的微观结构中观察到更多的裂纹和孔洞。随着水玻璃溶液掺量的增加, $\text{SiO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  质量分数增加,促进了粉煤灰和矿渣的进一步反应。体系中  $\text{SiO}_2$  质量分数的增加促进了凝胶的生成,提高了粉煤灰与矿渣颗粒的聚合度。当水玻璃掺量为 30% 时,凝胶对粉煤灰或矿渣颗粒的附着率较低,最终使得试样的微观结构表现出较低的致密性。

## 3.2 能量弥散 X 射线分析 (EDS)

EDS 分析用于研究地聚物混凝土中的元素组成,见表 3。图 7、8 比较了普通混凝土和地聚物混凝土反应产物的化学元素组成。普通混凝土的主要元素是 Si、Ca 和 O,而地聚物混凝土的元素组成主要是 Si、Ca、Na、Mg、Al 和 O。与普通混凝土试样相比,地聚物混凝土中形成的 C-S-H 化学成分中钙含量较低,而铝含量较高。这种现象是因为制备地聚物混凝土的原材料为富含硅铝元素的化合物,含铝化合物一定程度上能够促进 C-S-H 对铝的吸收,进而形成了 C-A-S-H 凝胶<sup>[15]</sup>。硅和铝均匀分布的区域可视为粉煤灰颗粒,如图 8 (b) 所示。GC-2 中的 Spot 2 和 Spot 3 中钙硅含量较多,而钠铝含量较少,可认为该区域为 C-S-H 凝胶<sup>[16]</sup>。根据硅铝质量之比的不同,地聚物凝胶一般分为 3 类:T-PS、T-PSS、T-PSDS,其中 T 代表碱溶液中的金属元素。GC-2 的硅铝质量之比为 3.37,表明 GC-2 聚合反应生成的胶凝类型为 T-PSDS。GC-5 的硅铝比为 2.08,该区域的凝胶可被认为是 T-PSS 型。其他组的试样生成的凝胶为 T-PS 类型。GC-2 的力学性能表现最优,即 T-PSD 中的力学性能要优于 T-PSS 和 T-PS。随着水玻璃模数的增加,硅铝质量之比从 3.37、1.91 下降到 1.79,对应试样的力学性能逐渐降低。因此,硅铝比对地聚物混凝土的力学性能和微观结构有显著影响。

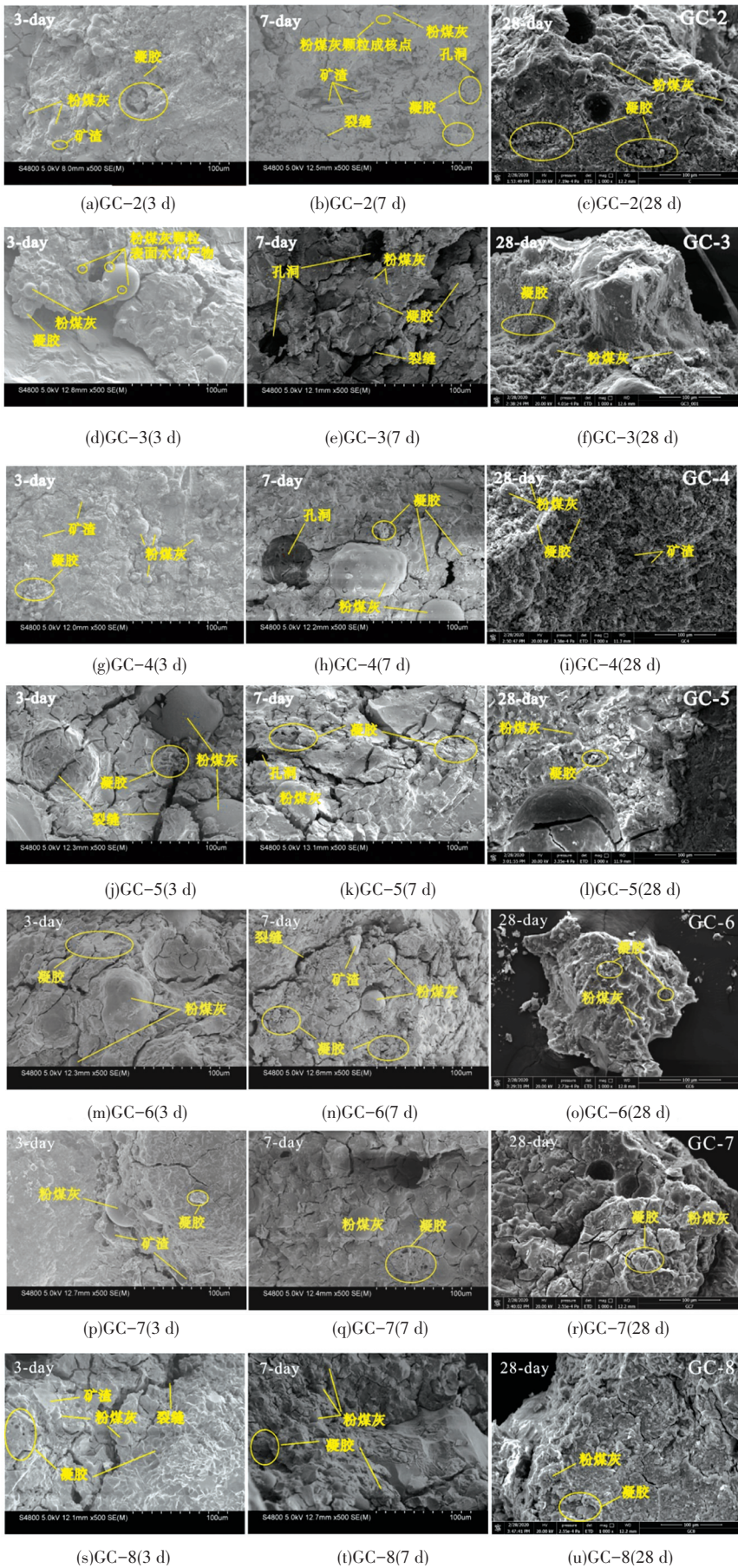


图 6 不同配合比的地聚物混凝土的 SEM 图像

Fig.6 SEM images of GC with different mix proportions

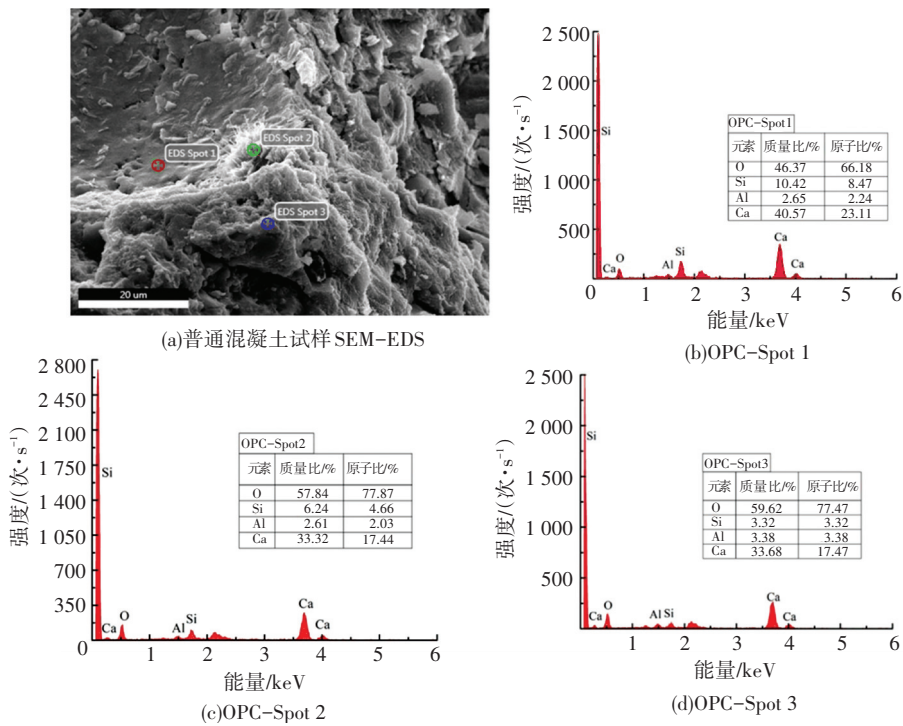


图 7 普通混凝土 EDS 元素分析

Fig.7 Element component analysis of OPC by EDS

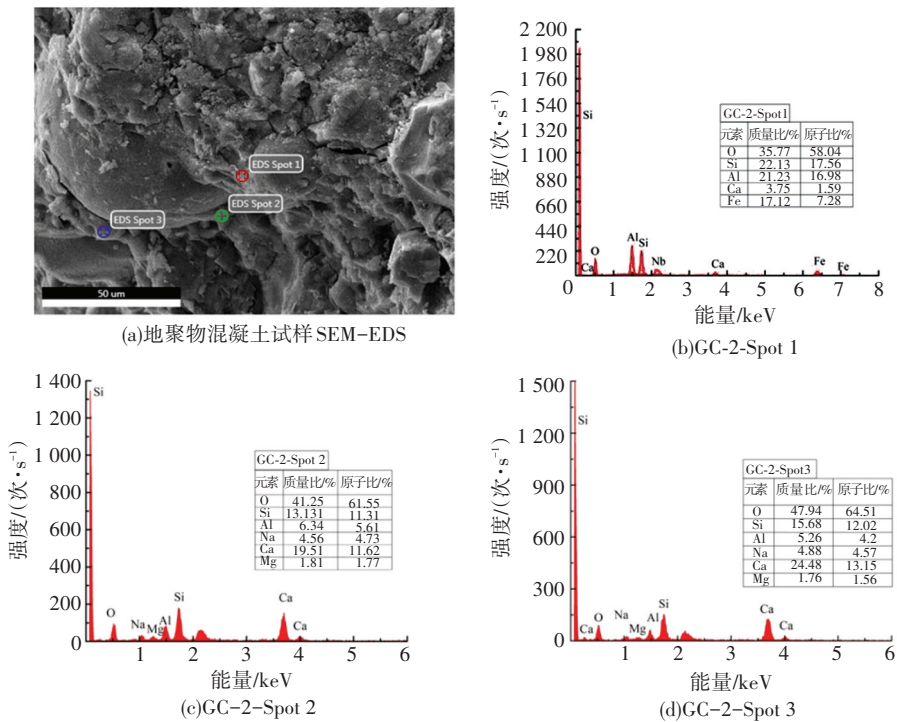


图 8 地聚物混凝土的 EDS 元素分析

Fig.8 Element component analysis of GC by EDS

从地聚物的聚合过程可以发现,Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>和Ca<sup>2+</sup>在平衡Al在解离过程中所产生的负电荷方面起着重要作用。当钠铝元素质量之比小于1时,说明Na<sup>+</sup>不足以平衡反应体系中负电荷,不利于聚合反应中N-A-S-H凝胶的形成。从表3可以看出,除

GC-2试样外,其他试样均不满足条件。与Si—O键相比,Ca—O键容易发生化学键的断裂与离子溶出。因此,钙硅元素质量之比越低,反应体系中的Si—O含量越高,则发生聚合反应断裂Si—O键时所需的能量越大,表现为宏观力学强度越高。当钙

铝元素质量之比大于 0.5 时,反应体系中最终的凝胶产物为 C-S-H、(N)C-A-S-H 的混合物。此外,在地聚物试样中检测到了 Fe 元素,这是由于粉煤灰中的铁可以用于形成玻璃相和磁铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。

表 3 地聚物混凝土元素质量分数

试样	Si	Al	Na	Ca	Mg	O
OPC	7.68	2.04	—	23.65	—	66.63
GC-2	19.59	5.82	6.40	5.78	2.15	58.73
GC-3	9.15	4.78	6.05	5.83	3.93	68.66
GC-4	7.60	4.25	5.07	8.15	3.91	71.03
GC-5	13.54	6.51	8.24	5.39	5.53	60.79
GC-6	10.50	7.04	4.94	9.64	5.66	62.22
GC-7	8.84	6.73	4.73	5.86	6.50	66.26
GC-8	9.22	4.60	7.60	10.90	2.59	62.66

### 3.3 X 射线衍射分析 (XRD)

根据图 9 所示,可以发现基于粉煤灰和矿渣的地聚物混凝土主要由非晶态晶体、石英相和莫来石相组成。通过对比粉煤灰和矿渣的 XRD 衍射谱图,发现不同配合比下的地聚物混凝土的峰谷范围有轻微的变化,表明粉煤灰和矿渣中的非晶态组分参与了聚合反应。

#### 3.3.1 龄期的影响

随着养护龄期的增加,除观察到粉煤灰和矿渣中石英、莫来石等物相的特征峰外,养护龄期为 7 d 与 28 d 时还发现了一些新的物相特征峰,主要为 C-S-H、C-A-S-H、N-A-S-H 凝胶、钠长石( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )和钙长石( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )。不同配合比下的地聚物混凝土试样均表现出 C-S-H 凝胶先于 C-A-S-H 凝胶和 N-A-S-H 凝胶形成的特点。养护龄期越高,聚合反应继续进行,C-S-H 凝胶中的 Ca 加速了粉煤灰和炉渣中 Si 和 Al 的溶解,且 Ca 的消耗量逐渐增加。因此,反应体系中逐渐形成了 C-A-S-H 和 N-A-S-H,最终表现为 C-S-H 凝胶、C-A-S-H 凝胶和 N-A-S-H 凝胶共存。这一现象使地聚物混凝土的结构更加密实,也进一步解释了地聚物混凝土的抗压强度随着养护龄期的增加而提高。体系中  $\text{SiO}_2$  的特征峰没有明显的位移或强度变化,说明体系中  $\text{SiO}_2$  很少参与聚合反应。养护龄期为 3 d、7 d 时从  $2\theta = 50.6^\circ$  到  $2\theta = 51.2^\circ$  的  $\text{SiO}_2$  的衍射峰几乎没有变化,龄期为 28 d 时并未观察到该衍射峰,而出现了钠长石的特征峰。一方面可能是由于二氧化硅中的硅在碱性体系中溶解并合成新相,另一方面可能被新的反应产物所覆盖。

#### 3.3.2 粉煤灰与矿渣比例的影响

当矿渣质量分数分别为 50% 和 60% 时,在衍射

角  $2\theta$  为  $50^\circ$  以及  $54^\circ$  处均能发现 C-S-H 凝胶的存在。然而当矿渣质量分数为 40% 时,试样在龄期 3 d 时并未发现 C-S-H 凝胶。从衍射峰面积看,GC-5 中 C-S-H 凝胶含量高于 GC-2,这说明钙含量的增加对早期强度有一定的影响。同时,在养护后期,GC-5 与 GC-6 中未反应物相的特征峰相比 GC-2 较多,如莫来石相。这也进一步反映了随着矿渣含量的增加,反应体系的聚合反应进行的更完全。此外,在 GC-2 中观察到 N-A-S-H 凝胶,但在 GC-5 以及 GC-6 中均没有发现,因此,由于 C-S-H、C-A-S-H ( $2\theta = 35.1^\circ$ ) 以及 N-A-S-H 的共存,GC-2 相比 GC-5 以及 GC-6 表现出更优的力学性能。

#### 3.3.3 水玻璃模数的影响

龄期为 3 d 时,GC-2 试样中可以观察到 C-S-H 的存在 ( $2\theta = 50.1^\circ$ ),而在 GC-3 以及 GC-4 中没有看到 C-S-H 凝胶的特征峰。随着龄期的增加,试样中的凝胶含量以及种类增多。龄期为 28 d 时,GC-2 中可以发现 N-A-S-H 凝胶 ( $2\theta = 51.6^\circ$ ),而在 GC-3 与 GC-4 中仍未发现 N-A-S-H 凝胶。此外,随着水玻璃模数的增加, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  的含量逐渐减低。这是由于水玻璃模数的降低导致体系中硅铝比降低以及  $\text{Na}^+$  的增加,从而更容易合成含钠化合物,如  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  以及 N-A-S-H 凝胶。在 GC-2 试样中几乎没有观察到来自于粉煤灰或者矿渣中的莫来石相。然而,在 GC-3 ( $2\theta = 16.4^\circ$ ) 与 GC-4 ( $2\theta = 16.3^\circ$ ) 的 XRD 衍射图中发现了莫来石相,且在 GC-4 中的含量较高。这是因为水玻璃模数的降低导致溶液中  $\text{OH}^-$  含量增加,从而加速了粉煤灰和矿渣中 Si 和 Al 的溶解,使得聚合反应更加完全。

#### 3.3.4 水玻璃掺量的影响

如图 9 所示,GC-2 中几乎没有检测到莫来石相,但在 GC-7 和 GC-8 中从不同衍射角均能观察到莫来石相。因此,这一现象说明聚合反应的进行需要一个合适的水玻璃掺量。水玻璃掺量的增加使溶液的碱度增加,从而能够促进聚合反应的进行。但水玻璃掺量过多也会抑制聚合反应的进行。加入过量的水玻璃溶液会使整个体系中水的含量增加,从而导致离子的相对溶解度降低;此外,快速生成的反应产物可能会覆盖在反应物表面,阻止聚合反应的继续进行。与 GC-2 以及 GC-7 相比,GC-8 中  $\text{CaCO}_3$  的含量较高。过量的水玻璃溶液,使得空气中的  $\text{CO}_2$  与水玻璃溶液发生碳化反应,降低了体系的碱度,从而延缓了聚合反应的进行。此外,GC-2 中很少检测到 N-A-S-H 凝胶,而 GC-7 以及 GC-8 中 C-S-H 凝胶含量高于 GC-2,说明用适量的水玻璃溶液可以将 C-S-H 凝胶转化为 N-A-S-H 凝胶。

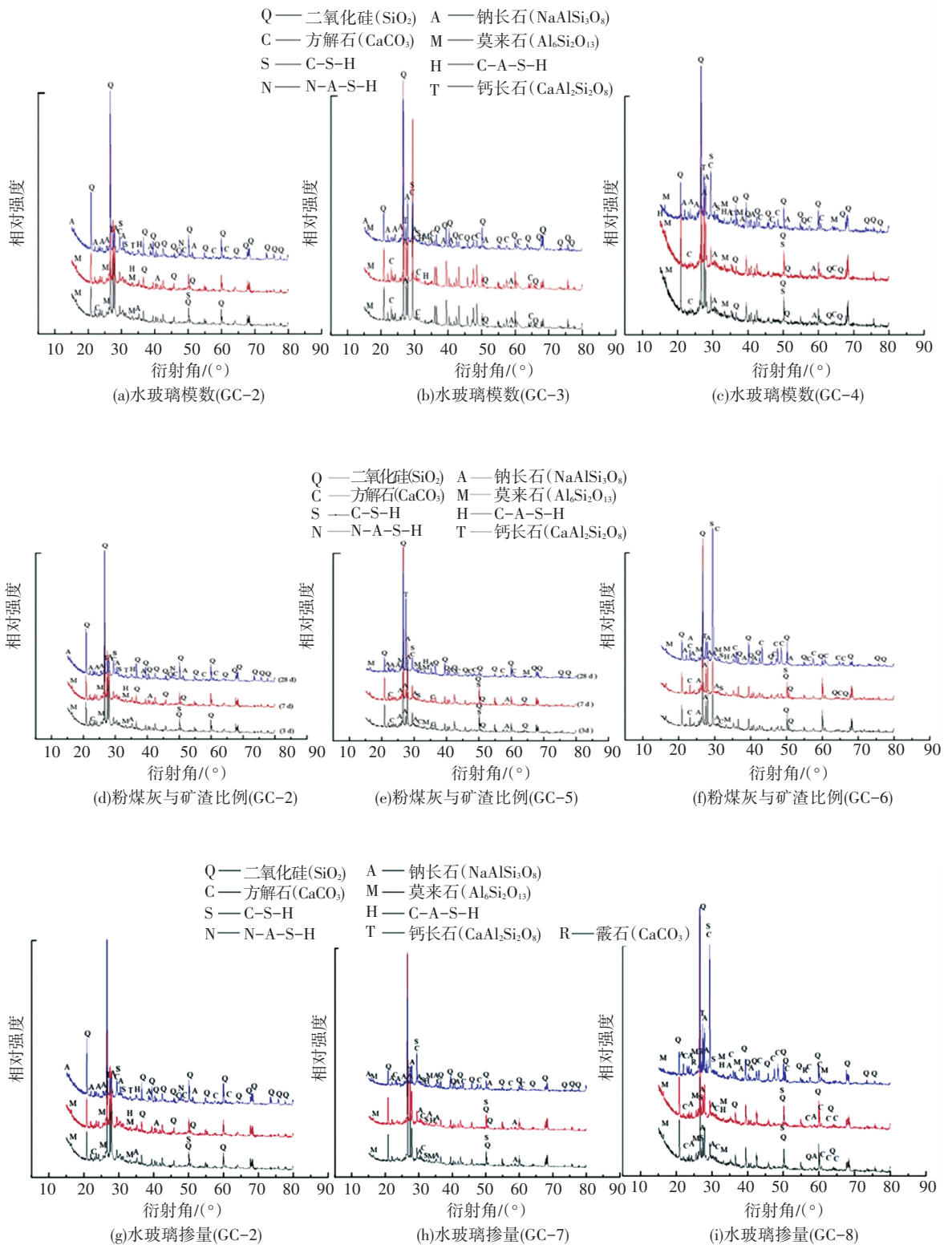


图 9 地聚物混凝土的 XRD 衍射谱图

Fig.9 XRD patterns of GC

### 3.4 傅里叶红外光谱分析

图 10 给出了普通混凝土、粉煤灰、矿渣以及基于粉煤灰-矿渣的地聚物混凝土在 28 d 时的红外光谱。对于普通混凝土试样,  $873\text{ cm}^{-1}$  和  $1411\text{ cm}^{-1}$  处的谱带表示  $\text{CO}_3^{2-}$  的振动, 而  $3640\text{ cm}^{-1}$  处的谱带代

表  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中的 O—H 拉伸。地聚物混凝土试样与粉煤灰和矿渣在中波数区域 ( $1300\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ ) 的谱带存在明显差异, 表明粉煤灰与矿渣在碱性条件下发生了聚合反应。矿渣试样在  $873\text{ cm}^{-1}$  处的谱带表示碳酸盐中 C—O—C 键的振动。粉煤灰在

812  $\text{cm}^{-1}$ 处的谱带与  $\text{AlO}_6$ 八面体中的  $\text{Al}-\text{O}$  弯曲振动有关。与地聚物混凝土试样相比,该谱带发生明显变化,表明聚合过程中  $\text{AlO}_6$ 结构发生破坏。地聚物混凝土试样中 1 641  $\text{cm}^{-1}$ 处对应于水分子中  $\text{O}-\text{H}$ 的变形<sup>[17]</sup>。此外,在地聚物混凝土试样中观察到了 1 411  $\text{cm}^{-1}$ 的谱带,这与碳酸盐的  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 键的拉伸模式有关,也解释了试样表面发生碳化的现象。967~989  $\text{cm}^{-1}$ 处的谱带对应  $\text{SiO}_4$ 四面体溶出的  $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$ 的不对称拉伸(T代表 Si 或 Al),进而溶出的硅铝元素参与了 C-S(A)-H 凝胶的形成<sup>[18]</sup>。在低波数带(772  $\text{cm}^{-1}$ 和 642  $\text{cm}^{-1}$ )处观察到  $\text{Al}-\text{O}$ 的拉伸模式,而在 709  $\text{cm}^{-1}$ 处的谱带属于  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动。

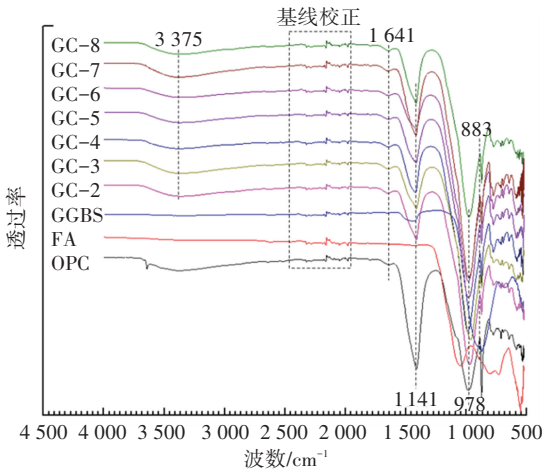


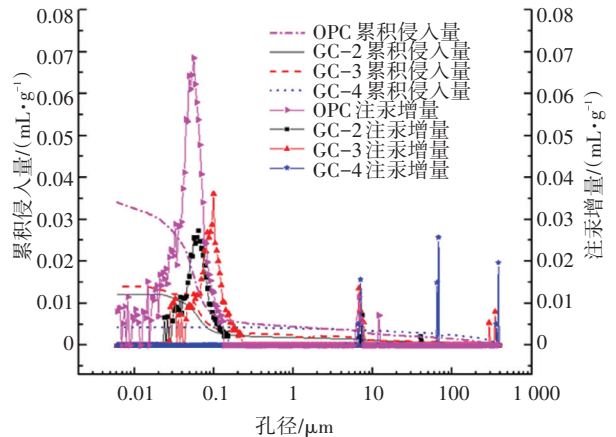
图 10 普通混凝土与地聚物混凝土试样的 FT-IR 光谱

Fig.10 FT-IR spectra of OPC and GC samples

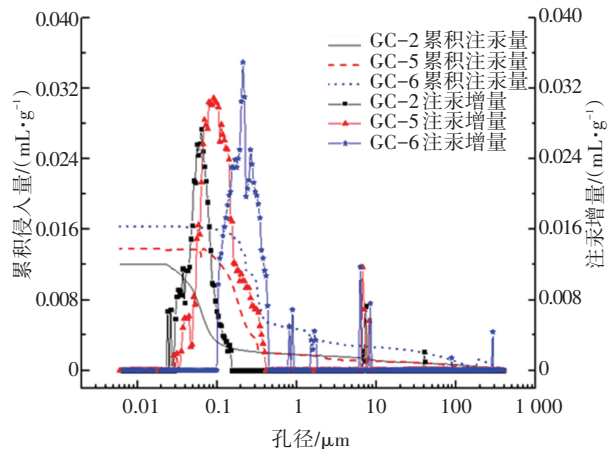
### 3.5 压汞实验

本文中普通混凝土以及不同配合比下地聚物混凝土试样的 MIP 不同孔径分布见表 4,表中  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\lambda$  分别指试样的孔隙率、平均孔径、最可几孔径以及总孔隙体积。绘制累积侵入量和注汞增量与孔径之间的曲线,如图 11 所示。与地聚物混凝土相比,普通混凝土的孔隙率更高。普通混凝土的孔径主要分布在 0.01~1  $\mu\text{m}$  之间,其百分比高达 74.31%。地聚物混凝土大多数孔径主要介于 0.1~1  $\mu\text{m}$  之间,并且最可几孔径主要在 0.01~1  $\mu\text{m}$  之间。随着水玻璃模量从 1.2 增加到 1.5,GC 的孔隙率从 1.03 增加到 2.43。与 GC-2 试样相比,GC-3 的 MIP 曲线峰值向右移动。GC-4 的孔隙率为 0.77,低于其他试样的孔隙率。但是,从表 5 中可以发现 GC-4 的平均孔径和最可几孔径分别为 2.97  $\mu\text{m}$  和 68.31  $\mu\text{m}$ 。这是由于在实验过程中碱激发剂的制备不良,导致粉煤灰和矿渣的聚合反应程度较低。因此,试样的孔隙率不是评估试样的孔结构和力学性能的唯一标准。当矿渣质量分数从 40% 增加到

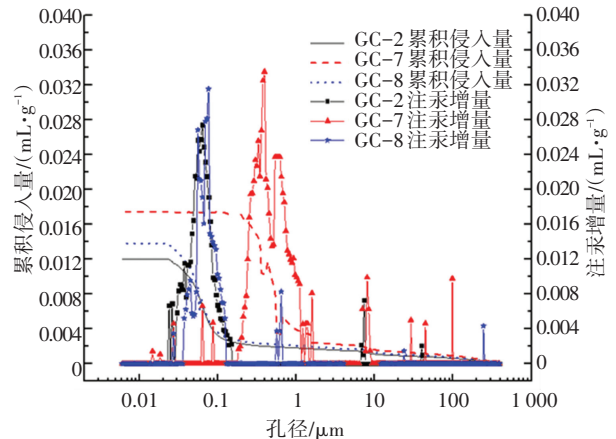
60%时,GC 试样的孔隙率降低了 66.01%。这与宏观强度值随矿渣含量的变化趋势一致。与 GC-7 相比,GC-8 的孔隙率和最可几孔径分别降低了 25.03% 和 80.42%。GC-7 相比 GC-2 孔径在 0.1~1  $\mu\text{m}$  之间的占比增加了 82.60%。对于地聚物混凝土试样,存在少量的无孔或细孔,其孔径小于 0.01  $\mu\text{m}$ 。这是因为压汞实验中大多数凝胶孔在水银的外界压力下发生破坏,以致很难被观测到。



(a) 水玻璃模数



(b) 粉煤灰与矿渣比例



(c) 水玻璃掺量

图 11 普通混凝土与地聚物混凝土试样的 MIP 结果

Fig.11 MIP results of OPC and GC samples

表 4 普通混凝土与地聚物混凝土 28 d 时 MIP 结果

Tab.4 MIP results of OPC and GC samples after curing for 28 days

试样	$\alpha / \%$	$\beta / \mu\text{m}$	$\gamma / \mu\text{m}$	$\lambda / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	孔径分布占比/%				
					$<0.01 \mu\text{m}$	$0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$	$0.1 \sim 1 \mu\text{m}$	$1 \sim 10 \mu\text{m}$	$>10 \mu\text{m}$
OPC	7.740	0.038	0.056	0.034	4.203	74.301	8.365	5.032	8.100
GC-2	1.025	0.057	0.066	0.004	0.797	65.073	10.394	14.668	9.068
GC-3	2.430	1.017	0.099	0.009	0.061	41.961	39.025	11.149	7.865
GC-4	0.770	2.970	68.309	0.003	0.360	2.007	4.599	13.228	79.806
GC-5	1.945	0.093	0.091	0.008	0.057	36.320	34.213	22.667	4.133
GC-6	3.016	0.159	0.217	0.011	0.035	17.045	54.904	25.206	19.855
GC-7	4.614	0.076	0.383	0.019	0.962	10.291	59.736	13.199	15.179
GC-8	3.459	0.111	0.075	0.014	0.100	53.018	25.213	5.600	16.069

## 4 结 论

1) 地聚物混凝土相比普通混凝土表现出更优的力学性能;此外,与普通混凝土早强性能类似,龄期为 3 d 的地聚物混凝土强度达到 7 d 强度的 64.29%~71.09%。

2) 试样随着矿渣比例的增大而表现出更高的力学性能;水玻璃模数越大,反应体系的碱性越强,试样宏观强度越低;随着水玻璃掺量由 20%、25% 增加到 30% 时,试样的力学强度值表现出先增后减的趋势。此外,MIP 孔径测试结果表明试样分布在 0.01~0.1  $\mu\text{m}$  之间的孔占比随着水玻璃掺量的增加表现出先增后减,即存在一个合适的硅铝比使地聚物混凝土获得更优的力学性能。

3) 随着龄期的增加,地聚物混凝土的微观结构随着凝胶含量的增加表现出更高的致密性。EDS、XRD、FT-IR 以及 MIP 微观测试结果发现:若反应体系中同时存在 C-S-H、C-A-S-H 以及 N-A-S-H 凝胶,试样表现出更为致密的微观结构以及更高的宏观力学性能,即水玻璃模数 1.2,水玻璃掺量 25% 以及粉煤灰与矿渣质量比为 4:6 时试样表现出较优性能。

4) 与普通混凝土类似,地聚物混凝土同样表现出脆性较大的缺点,这极大的限制了地聚物的应用与发展。因此,应对改善地聚物脆性进行进一步研究。

## 参考文献

- [1] GOLEWSKI G L. Generalized fracture toughness and compressive strength of sustainable concrete including low calcium fly ash[J]. *Materials*, 2017, 10(12):1393
- [2] 周中一,王涛,滕睿,等.轻型装配式框架-变形可控地聚物墙抗震性能[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2019, 51(12):46  
ZHOU Zhongyi, WANG Tao, TENG Rui, et al. Seismic performance of assembled lightweight steel frame with deformation controllable connection of geopolymer wall [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2019, 51(12):46
- [3] YU G L, JIA Y M. Preparation of geopolymer composites based on alkali excitation [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2021, 14(7):1
- [4] 管伯伦,郭荣鑫,齐荣庆,等.偏高岭土-粉煤灰基地聚物砂浆力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(4):1250  
GUAN Bolun, GUO Rongxin, QI Rongqing, et al. Mechanical properties of geopolymer mortar based on metakaolin and fly ash [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(4):1250
- [5] NATH P, SARKER P K. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 66:163
- [6] 杨世玉,赵人达,靳贺松,等.地聚物砂浆的力学性能与孔结构分析特征分析[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(3):126  
YANG Shiyu, ZHAO Renda, JIN Hesong, et al. Analysis on mechanical properties and fractal characteristics of micropore structure of geopolymer mortar [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 48(3):126
- [7] 混凝土物理力学性能试验方法标准:GB/T 50081—2019[S].北京:中国建筑工业出版社, 2019  
Standard for test methods of concrete physical and mechanical properties; GB/T 50081—2019 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2019
- [8] 混凝土强度检验评定标准:GB/T 50107—2010[S].北京:中国建筑工业出版社, 2010  
Standard for evaluation of concrete compressive strength; GB/T 50107—2010 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2010
- [9] GARDENER N J, POON S M. Time and temperature effects on tensile, bond, and compressive strengths[J]. *Journal of Process Control*, 1976, 73(7):405
- [10] State-of-the-art report on high-strength concrete: ACI 363R-92 [R]. Farmington Hills: ACI Committee, 1992
- [11] JENA S, PANIGRAHI R. Performance assessment of geopolymer concrete with partial replacement of ferrochrome slag as coarse aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220:525
- [12] ALBITAR M, VISTINTIN P, ALI M S M, et al. Assessing behaviour of fresh and hardened geopolymer concrete mixed with class-F fly ash [J]. *KSCCE Journal of Civil Engineering*, 2015, 19:1445
- [13] SOFI M, VANDEVENTER J S J, MENDIS P A, et al. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs) [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37:251
- [14] Building code requirements for structural concrete: ACI 318R-14 [R]. Farmington Hills: ACI Committee, 2014
- [15] WEI Y, GAO X, LIANG S. A combined SPM/NL/EDS method to quantify properties of inner and outer C-S-H in OPC and slag-blended cement pastes[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 85:56
- [16] SHA D, PAN B F, SUN Y R. A novel raw material for geopolymers: coal-based synthetic natural gas slag[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 262:1
- [17] ZHANG Z H, ZHU Y C, ZHU H J, et al. Effect of drying procedures on pore structure and phase evolution of alkaliactivated cements[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 96:194
- [18] ZHANG Y S, SUN W, CHEN Q L, et al. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143:206