

文章编号:1671-6833(2007)03-0005-04

地质聚合物在高温作用后物相变化的研究

郑娟荣, 刘丽娜

(郑州大学 土木工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:对地质聚合物在高温作用后的物相变化进行研究,地质聚合物的热分析(DSC和TG)表明,经65℃干燥1h的地质聚合物还保存14%的水,其中12%的水在300℃脱去,剩余的化学结合水在600℃才脱去;地质聚合物的XRD分析表明,在20℃~800℃间,地质聚合物呈无定形态,到1000℃时开始形成 KAlSiO_4 、 SiO_2 和 Al_2O_3 ;地质聚合物在高温作用后脱水或三维网状结构的解聚会使地质聚合物胶凝强度降低。

关键词:地质聚合物;高温后物相变化;三维网状结构;XRD;DSC和TG分析

中图分类号: TQ 172.78⁺6

文献标识码: A

0 引言

地质聚合物是法国的J. Davidovits在20世纪70年代末开发的,并将它取名为Geopolymer^[1-2]。地质聚合物具有普通水泥所没有的独特性能:优良的耐热性、耐酸性、耐久性和制备过程的节能环保性,因此,近30年来受到国内外材料研究者的极大关注。我国学者分别译为土聚水泥^[3]、土壤聚合水泥^[4]、地聚物材料^[5]、地质聚合物^[6]、矿物聚合物^[7]等。地质聚合物与传统波特兰水泥的本质区别是:前者是无定形的碱铝硅酸盐凝胶,具有类似沸石的三维网状结构^[1-2],后者的主要水化产物是C-S-H和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,主要靠氢键结合。

关于地质聚合物的热稳定性,文献[8-9]做过较详细的研究,结论是地质聚合物具有优良的热稳定性。但是,目前国内外对地质聚合物在高温作用下的物相变化及其对地质聚合物胶凝强度的影响研究还没有报道。下面对以偏高岭土、钾水玻璃、氢氧化钾和耐火骨料为主要原料,一定条件下形成的地质聚合物在高温作用下的物相变化及其胶凝强度的变化进行研究。

1 实验部分

1.1 原材料

偏高岭土:由苏州高岭土经750℃焙烧3h、自然冷却至室温,过104 μm分子筛而得;钾水玻

璃:工业级钾水玻璃(化学成分: SiO_2 33.57%, K_2O 17.67%, H_2O 47.30%);氢氧化钾:分析纯级试剂;骨料:莫来石和膨胀蛭石,它们的颗粒级配和堆积密度见表1;发泡剂:购自中国建材科学院(北京管庄)。

表1 骨料的颗粒级配和堆积密度

Tab.1 Grain grading and packing density of aggregates

原材料	堆积密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	颗粒级配%		
		0.5-4 mm	0.2-0.5 mm	0-0.2 mm
莫来石	1400	40	40	20
膨胀蛭石	300	40	40	20

1.2 样品制备方法

地质聚合物样品的制备^[11]:按分子式为 $0.8 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 配制反应混合物,使其陈化1h,然后在65℃保湿条件下养护1.5h,再在65℃温度下干燥1h,破碎、碾磨成细粉(过104 μm分子筛),供X射线衍射(XRD)、DSC和TG以及 NH_4^+ 交换容量等分析使用。

地质聚合物砂浆样品的制备:将陈化1h的地质聚合物浆体和骨料按 $m(\text{浆体}):m(\text{莫来石骨料})=1:1$; $m(\text{浆体}):m(\text{膨胀蛭石})=1:0.25$ 混合均匀,或者加入适量的泡沫增加制品的孔隙率,然后浇筑在40 mm×40 mm×40 mm的钢模中,在65℃保湿条件下养护1.5h(表面用保鲜膜覆盖),再在65℃温度下干燥1h,供高温剩余抗压

收稿日期:2007-03-28;修订日期:2007-05-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50572096)

作者简介:郑娟荣(1964-),女,湖南道县人,郑州大学教授,主要从事新型胶凝材料的研究及应用。

强度测试使用。

1.3 测试方法

差示热分析(DSC)和热失重(TG):利用 SETaRAM 热分析仪,氮气保护(20 mL/min),加热速度为 10 °C/min。

XRD 测试方法:利用日本理学 Dmax-3B X-射线粉末衍射仪,工作条件为 35 kV-30 mA;扫描速度为 5 deg/min, CuK α 靶。

高温剩余抗压强度测试:将待测样品放入计算机控制的电炉中,分别加热到 200 °C、400 °C、600 °C、800 °C 和 1 000 °C,加热速度为 5 °C~7 °C/min,到达规定的温度时保温 1 h,然后在电炉中自然冷却到室温,最后按国家标准(GB17671-1999)规定的方法,在 W-600 压力机上测试抗压强度。

体积密度:试样在测试抗压强度之前,先称质量,然后用游标卡尺测出长、宽、高并计算其体积,最后计算出单位体积的质量(即体积密度)。

NH $_4^+$ 交换容量测试:按文献[10]的试验方法测试。

2 试验结果及讨论

2.1 试验结果

2.1.1 地质聚合物的热分析

地质聚合物的差示热分析(DSC)和热重分析(TG)如图 1 所示。

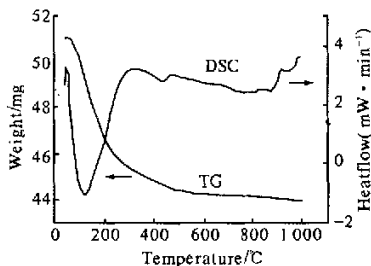


图 1 地质聚合物的 DSC 和 TG 图

Fig.1 DSC and TG curves of geopolymer

从图 1 的 DSC 曲线可看出:地质聚合物在 300 °C 内有一个大的脱水吸热峰,峰值在 110 °C;在 400 °C~500 °C 之间有一个小的吸热峰,这可能是没反应完的偏高岭土结构断键的结果^[8-9];当温度到达 1 000 °C 时,有一个放热峰的趋势,这可能是地质聚合物开始解聚并形成相应氧化物的结果(见图 2)。从图 1 的 TG 曲线还可看出:在 65 °C 温度下干燥 1 h 的地质聚合物还存在大约 14% 的水,其中 12% 的水在 300 °C 脱去,剩余的化学

结合水直到 600 °C 才脱去。

3.1.2 地质聚合物的 XRD 分析

地质聚合物经受高温作用后的 XRD 分析如图 2 所示。

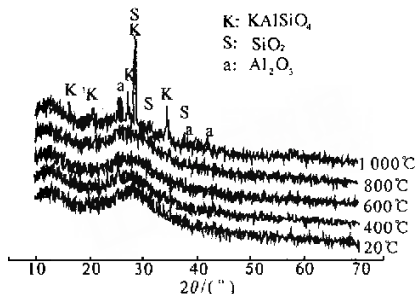


图 2 地质聚合物经受高温作用后的 XRD 图

Fig.2 Typical XRD traces of geopolymer

从图 2 可看出:在 20 °C~800 °C 之间,地质聚合物都保持为 X 射线无定形态;在 400 °C 时,有少量 Al $_2$ O $_3$ X 射线衍射线,这可能是剩余的偏高岭土分解而成,但在 600 °C 时,少量 Al $_2$ O $_3$ 的 X 射线衍射线消失;到 1 000 °C 时,地质聚合物开始解聚并形成 KAlSiO $_4$ 、Al $_2$ O $_3$ 和 SiO $_2$ 等氧化物。

2.1.3 高温剩余抗压强度和体积密度

地质聚合物砂浆的高温剩余抗压强度和体积密度如图 3 所示。

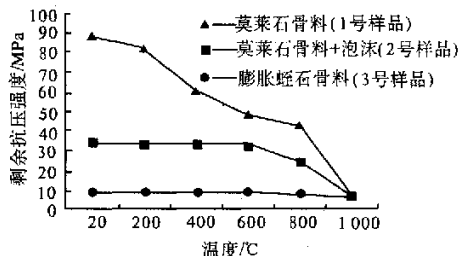


图 3 地质聚合物砂浆的高温剩余抗压强度

Fig.3 Residual compressive strengths of geopolymer mortars

分析图 3,对于 1 号样品,当骨料为级配良好的莫莱石时,所制备的地质聚合物砂浆的体积密度为 2 200 kg/m 3 ,初始(没煅烧前)抗压强度高(为 88.1 MPa);但是随煅烧温度升高,其剩余抗压强度下降很明显并且可分为 3 个温度阶段(20 °C~600 °C,600 °C~800 °C,800 °C~1 000 °C),当温度从 20 °C 升高到 600 °C 时,1 号样品的剩余抗压强度明显降低;当温度从 600 °C 升高到 800 °C 时,1 号样品的剩余抗压强度降低较缓慢;当温度从 800 °C 升高到 1 000 °C 时,1 号样品的剩余抗压强度又急剧降低。

对于2号和3号样品,由于分别引入泡沫和膨胀蛭石作骨料,体积密度和初始抗压强度都降低.当温度从20℃升高到600℃时,2号和3号样品的剩余抗压强度没有降低;当温度从600℃升高到800℃时,2号和3号样品的剩余抗压强度都缓慢降低;当温度从800℃升高到1000℃时,2号和3号样品的剩余抗压强度又急剧降低.

3.2 结果讨论

由于地质聚合物是一种无定形物质,在高温作用后的物相变化仅仅根据热分析和XRD分析很难作出正确的判断.为进一步了解地质聚合物在高温后的物相变化,先了解地质聚合物在加热前的结构特征,为此,对地质聚合物进行 NH_4^+ 交换容量测试,测试结果见表2.

表2 地质聚合物的 NH_4^+ 交换容量

Tab.2 Capacity of NH_4^+ ion exchange of geopolymers

NH_4^+ 交换容量	偏高 岭土	凝固前	地质聚 合物	纯斜发 沸石 ^[10]
Ec/(mmol/100 g)	3	38	168	220

从表2可以看出:地质聚合物与沸石粉具有相近的 NH_4^+ 交换能力,而作为地质聚合物合成原材料的偏高岭土和地质聚合物凝固前几乎没有 NH_4^+ 交换能力.地质聚合物具有阳离子交换能力,说明地质聚合物具有类似沸石结构的三维网状结构,阳离子和水分子充满在硅氧四面体和铝氧四面体形成的晶穴(笼)、晶孔和孔道中^[11].

地质聚合物中脱去的水可能在密实的内部结构形成水蒸汽压而产生微裂缝,结果抗压强度明显下降;反之,具有轻质多孔的内部结构,水蒸汽容易逸出而不会影响样品的抗压强度,说明这一阶段地质聚合物的骨架结构完好.当温度接近1000℃时,地质聚合物开始断键、解聚并形成 KAlSiO_4 、 Al_2O_3 和 SiO_2 ,这时地质聚合物的三维网状结构遭到严重破坏,样品的剩余抗压强度大幅度下降.

4 结论

(1)地质聚合物的热分析表明,在65℃温度下烘干1h的地质聚合物还存在14%的水,其中12%的水在300℃脱去,剩余的化学结合水直到

600℃才脱去.

(2)地质聚合物的XRD分析表明,在20℃~800℃之间,地质聚合物都保持为X射线无定形状态;到1000℃时,地质聚合物开始形成 KAlSiO_4 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等氧化物.

(3)地质聚合物的 NH_4^+ 交换容量测试表明,地质聚合物与沸石粉具有相近的 NH_4^+ 交换能力,地质聚合物具有沸石前躯体的三维网状结构.

(4)在20℃~600℃之间,即地质聚合物的脱水阶段, SiO_2 和 Al_2O_3 形成的骨架结构完好;当温度接近1000℃时,地质聚合物开始断键、解聚并开始形成相应的氧化物.

参考文献:

- [1] DAVIDOVITS J. Mineral polymers and methods of making them [P]. U. S. Patent: 4349386, Sept. 1982.
- [2] DAVIDOVITS J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process [P]. U. S. Patent: 4472199, Sept. 1984.
- [3] 吴怡婷,施惠生.制备土聚水泥中若干因素的影响[J].水泥,2003,3:1-3.
- [4] 代新祥,文梓芸.新型土壤聚合物研究进展[J].合成材料老化与应用,2001,3:27-30.
- [5] 郑娟荣,覃维祖.地聚物材料的研究进展[J].新型建筑材料,2000,4:11-12.
- [6] 袁鸿昌,汪尧忠.地质聚合物材料的发展及其在我国的应用前景[J].硅酸盐通报,1998,17(2):397-407.
- [7] 马鸿文,杨静.矿物聚合物:研究现状与发展前景[J].地学前缘,2002,9(4):397-407.
- [8] VALERIA F F B, KENNETH J D M. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers [J]. Materials Letters, 2003,57:1477-1482.
- [9] VALERIA F F B, KENNETH J D M, CLELIO THAU-MATURGO. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica; sodium polysialate polymers [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2000,2:309-317.
- [10] 余振宝.沸石加工与应用[M].北京:化学工业出版社,2005,231-232.
- [11] 上海试剂五厂.分子筛制备与应用[M].上海:上海人民出版社,1976,12-15.

Study on the Physical Phase Changes of Geopolymer After Exposure to High Temperature

ZHENG Juan-rong, LIU Li-na

(School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A research program is carried out to investigate the physical phase changes of geopolymer after exposure to high temperature up to 1 000 °C. DSC and TG analyses indicate that the geopolymer dried at 65 °C retains about 14% water, the most of which is lost at 300 °C, the remainder continues to evolve gradually up to 600 °C. XRD analyses indicate that the geopolymer remains X-ray amorphous in the 20 °C ~ 800 °C temperature ranges. By 1 000 °C, the geopolymer begins to form potassium aluminum silicate (KAlSiO_4), silicon oxide (SiO_2) and aluminum oxide (Al_2O_3). Water removal or depolymerization of geopolymer after exposure to high temperature reduces cementing strengths of the geopolymer.

Key words: geopolymer; physical phase changes after exposure high temperature; three-dimensional networking structure; XRD; DSC and TG analyses

(上接第 4 页)

- [4] 方开泰,马长兴. 正交与均匀试验设计[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 42 - 43.
- [5] 薛鹏飞,毛达岭,刘立新. 改性砂浆砌体受剪性能的试验研究[J]. 郑州大学学报(理学版), 2006, 27 (1): 48 - 50.
- [6] 上海市科学技术交流站 组编. 正交试验设计法——多因素的试验方法[M]. 上海: 上海人民出版社, 1975. 38 - 39.
- [7] 刘立新. 砌体结构(第 2 版)[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2003. 11 - 13.
- [8] 童丽萍,贺 萍. 黄河淤泥承重砖砌体结构整体受压变形性能的试验研究[J]. 工业建筑, 2006, 36 (5): 56 - 58.
- [9] 施楚贤. 砌体结构理论与设计(第 2 版)[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003. 142 - 143.

Design and Analysis of Orthogonal Experiment for Yellow River Silt Cellular Bricks

TONG Li-ping, XIONG Feng-ming, LIU Wei

(School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to consider the elements affecting the slender high column members made of Yellow River silt cellular bricks through finite experiments, this paper uses the design method of orthogonal experiment to conduct compressive strength tests to these post members and through measurement get the limit bearing power and strain data of each member. In terms of the treatment of test data and analysis for the results, the authors study the compressive bearing capacity and deformation performance of slender high column members under the vertical load and find the influence relationship between checking considerations and the influence factors so as to provide some useful reference for the design and construction of Yellow River silt bricking structures.

Key words: Yellow River silt cellular brick; slender high column; orthogonal experiment; analysis of variance