

文章编号:1671-6833(2008)04-0069-04

## 碱激发胶凝材料化学收缩或膨胀的试验研究

姚振亚, 郑娟荣, 刘丽娜

(郑州大学 土木工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 对碱激发胶凝材料与水-水泥体系的化学收缩或膨胀进行了试验研究, 其中水-水泥体系为对比样. 结果表明: 室温( $20 \pm 1$ ) $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 水-水泥体系、碱激发矿渣和碱激发粉煤灰体系都发生化学收缩, 且其收缩值随反应龄期的延长而增加; 在相同的龄期, 水-水泥体系的化学收缩最大, 碱激发矿渣体系的化学收缩最小; 碱激发偏高岭土体系发生化学膨胀, 且其膨胀值随反应龄期的延长而增加; 碱激发偏高岭土的反应产物是无定形类沸石(因为具有沸石的  $\text{NH}_4^+$  离子交换性质), 其中低聚合度的产物对化学膨胀有很大贡献; 碱激发矿渣体系和碱激发粉煤灰体系的主要反应产物的性质与水泥产物的性质相似, 但是存在少量无定形类沸石, 这对化学收缩有部分抵消作用.

**关键词:** 碱激发胶凝材料; 化学收缩; 无定形类沸石;  $\text{NH}_4^+$  离子交换容量

**中图分类号:** TQ 172.1 $^{\circ}$ 4

**文献标识码:** A

### 0 引言

碱激发胶凝材料就是一类新型环保胶凝材料, 由碱性激发剂和潜在胶凝材料组分组成, 其中碱性激发剂是苛性碱(MOH)和非硅酸盐的酸盐( $\text{M}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{M}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{M}_3\text{PO}_4$ 、MF等; M为碱金属); 潜在胶凝材料组分为粒化高炉矿渣、粒化磷渣、钢渣、粉煤灰、偏高岭土或以上两种或两种以上的混合物. 碱激发胶凝材料不需要煅烧, 可以利用大量工业废渣, 而且还发现这类胶凝材料的反应产物具有三维网状结构(与普通水泥有本质区别), 所以, 近几年这类胶凝材料引起了相关领域研究者的极大兴趣<sup>[1-4]</sup>, 近几年我国学者也对碱激发胶凝材料做了大量工作<sup>[2-4]</sup>, 但主要集中在这类材料的配制、强度发展的研究, 对于碱激发胶凝材料的体积变化研究得较少, 胶凝材料的体积变化是

制约其材料应用的关键问题之一. 胶凝材料的体积变化包括化学收缩、干湿变形、温度变形及徐变等. 笔者主要研究碱激发胶凝材料的化学收缩, 以普通硅酸盐水泥为对比样. 化学收缩又称水化收缩, 胶凝材料水化后, 固相体积增加, 但胶凝材料-水体系的绝对体积则减小, 这类收缩是很多胶凝材料水化具有的一种特性.

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

矿渣, 粉煤灰, 偏高岭土, 水泥成分及性质如表1所示. 碱性激活剂: 由市售水玻璃( $\text{SiO}_2$  27.38%,  $\text{Na}_2\text{O}$  8.25%,  $\text{H}_2\text{O}$  8.25%)和NaOH(化学纯级试剂)配制而成的改性水玻璃, 其模数为1.50, 固含量为45.10%.

#### 1.2 试验方法<sup>[5]</sup>

表1 原材料的化学成分及性质

Tab. 1 Chemical compositions of raw materials

材料名称	烧失量 /%	CaO /%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ /%	$\text{SiO}_2$ /%	MgO /%	$\text{K}_2\text{O}$ /%	$\text{Na}_2\text{O}$ /%	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ /%	密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	比表面积 $\text{cm}^2/\text{g}$
矿渣粉	0.10	38.00	14.70	34.10	10.24	0.39	0.71	0.65	2.91	4 000
粉煤灰	3.46	6.61	30.61	50.96	0.63	0.78	0.17	5.61	2.40	3 500
偏高岭土	0.45	0.21	44.71	53.10	0.10	0.10	0.24	0.33	2.60	2 800
水泥	1.65	63.73	4.03	22.35	1.96	-	0.54	2.74	3.15	3 140

收稿日期: 2008-08-10; 修订日期: 2008-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50572096)

作者简介: 姚振亚(1985-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 郑娟荣(1964-), 女, 湖南道县人, 郑州大学教授, 博士, 从事建筑材料的教学和科研工作, E-mail: Zhengjr@126.com.

实验装置如图 1 所示,由 125 mL 广口瓶中心穿孔胶塞以 20 mL 的刻度吸管作为量管,刻度分度值为 0.1 mL. 实验前先配置碱溶液,提前将各种原材料放入温度为  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  的室内,等到原材料温度与周围环境温度相同后开始实验.

(a) 称取经干燥并冷却的潜在胶凝材料(矿渣粉、粉煤灰、偏高岭土)/水泥装入广口瓶中;

(b) 将量管插入胶塞中,量管与胶塞接触处用 502 胶密封;

(c) 向广口瓶中加适量碱溶液/水,用玻璃棒搅拌均匀,排出体系中的气泡;

(d) 注入机油至广口瓶瓶口处,用胶塞塞紧瓶口,并把胶塞和瓶口接触处用蜡密封;

(e) 用滴管通过量管向瓶中补充加入机油,使液面上升至量管的中部;

(f) 将装置放于温度为  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  的室内,待液面稳定后,即可读取液面起始读数.

试验设计:试验了 4 种胶凝材料体系:水-水泥、碱-矿渣、碱-粉煤灰和碱-偏高岭土,其中水-水泥体系是对比样;4 种胶凝材料体系的稠度都控制为水泥的标准稠度,其配比如表 2 所示.

每种胶凝材料的化学收缩实验做 3 个试样的测定(每个试样为 50 g),对每个试样按规定龄期分别读取液面值,取平均值的 2 倍作为试样相应龄期的体积变化值( $\text{mL}/100\text{g}$ ).

表 2 碱激发胶凝材料的配比

Tab. 2 Mix proportion of alkali-activated cementing materials

胶凝材料 种类	水:水 泥	碱:矿 渣粉	碱:粉 煤灰	碱:偏高 岭土
质量比	0.32	0.76	0.78	1.54

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 碱激发胶凝材料与水-水泥体系化学收缩的比较

碱激发胶凝材料与水-水泥体系化学收缩的对比试验结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出,水-水泥体系的化学收缩值随反应龄期的延长而增加,1 d 的化学收缩值( $2.2 \text{ mL}/100\text{g}$ )为其 28 d 化学收缩值( $4 \text{ mL}/100\text{g}$ )的 55%,3 d 的化学收缩值( $3.8 \text{ mL}/100\text{g}$ )占其 28 d 的化学收缩值的 95%,水-水泥体系的化学收缩特点是 1~3 d 增加明显,此后出现稳定期,21 d 后又缓慢收缩. 碱-矿渣体系的化学收缩值也随反应龄期延长而增加,与水-水泥体系的化学收缩值相比,碱-矿渣体

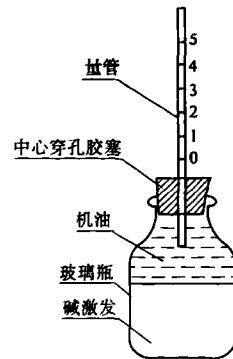


图 1 碱激发胶凝材料收缩或膨胀试验装置

Fig. 1 Test equipment of the chemical shrinkage or expansion of alkali-activated cementing materials

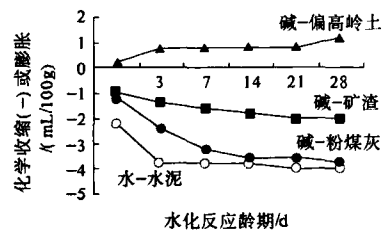


图 2 碱激发胶凝材料的化学收缩值与水化龄期的关系

Fig. 2 Relation between the chemical shrinkage of alkali-activated cementing materials and hydration ages

系在各个设定龄期的化学收缩为水-水泥体系的 50%;碱-矿渣体系 1 d 化学收缩值( $1 \text{ mL}/100\text{g}$ )为其 28 d 化学收缩值( $2 \text{ mL}/100\text{g}$ )的 50%,7 d 的化学收缩值( $1.6 \text{ mL}/100\text{g}$ )为其 28 d 化学收缩值的 80%左右,碱-矿渣体系的化学收缩是随龄期延长逐渐缓慢增长的. 碱-粉煤灰体系的化学收缩值也是随反应龄期的延长而增加,碱-粉煤灰体系在各个设定龄期的化学收缩较水-水泥体系小,两者在 28 d 时的化学收缩值接近;碱-粉煤灰体系 1 d 的化学收缩值( $1.2 \text{ mL}/100\text{g}$ )为其 28 d 化学收缩值( $3.8 \text{ mL}/100\text{g}$ )的 32%,7 d 的化学收缩值( $3.2 \text{ mL}/100\text{g}$ )占其 28 d 化学收缩值的 84%左右,碱-粉煤灰体系的化学收缩是随龄期延长逐渐增长的. 与水-水泥体系相比,碱-偏高岭土体系在化学反应过程中的体积变化是膨胀,其化学膨胀值在测定的龄期内随反应龄期的延长而增加,1 d 的化学膨胀值( $0.2 \text{ mL}/100\text{g}$ )为 28 d 化学膨胀值( $1.2 \text{ mL}/100\text{g}$ )的 17%,7 d 的化学收缩值( $0.8 \text{ mL}/100\text{g}$ )为其 28 d 化学膨胀值的 67%,碱-偏高岭土体系的化学膨胀特点是 7 d 内增加明显,此后出现稳定期,21 d 后又缓慢膨胀.

## 2.2 结果讨论

胶凝材料水化反应过程的体积变化由其水化产物性质决定。硅酸盐水泥的水化特点:一是水泥中各种矿物溶解速率很快,二是水化速率很慢<sup>[6]</sup>。R. Trettin<sup>[7]</sup>提出: $C_3S$ 在水化15 s开始形成球状C-S-H构成的絮团状覆盖层,15 min厚度增至60 nm。熟料矿物或水泥的水化速率常以单位时间内的水化程度或水化深度来表示,水化程度是指在一定时间内发生水化作用的量和完全水化量的比值;而水化深度是指已水化层的厚度。表3是各熟料矿物单独水化不同龄期时的水化深度。从表3可见直径( $d_m$ )为50  $\mu m$ 的 $C_3S$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$ 颗粒经过180 d,水化深度多于1/2半径,而 $C_2S$ 水化部分还未到其半径的1/5。进一步分析表明, $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$ 和 $C_4AF$ 颗粒3 d的水化深度分别是其28 d的水化深度的41%、67%、96%和91%,这表明水泥3 d内水化明显,此后水化很缓慢。笔者的试验结果与表3的水泥熟料矿物的水化深度随龄期延长的变化规律一致。所以,笔者测定的化学收缩值或膨胀值的大小及规律性能反映胶凝材料反应产物的性质和特点。

碱-偏高岭土胶凝材料体系随化学反应龄期的延长,其体积发生膨胀(见图2),这说明该反应产物的体积大于反应前碱和偏高岭土的总体积。目前,关于碱-偏高岭土胶凝材料体系的化学反应过程(即凝结硬化机理)还不完全清楚,但是,一般认为其凝结硬化机理主要包括解聚、定向迁移、再聚合等过程<sup>[8]</sup>;碱-偏高岭土胶凝材料的反应产物是沸石结晶前的沸石胶体,也称为沸石的前驱体(precursor of zeolite)、无定形类沸石(amorphous analogues of zeolites)、水合陶瓷(hydroceramics)或似陶瓷材料(ceramics-like materials)等,由于该反应产物是一种无定形的、凝胶状的或半结晶的,所以其生成的量或微结构很难测定或鉴别。笔者采用 $NH_4^+$ 离子交换容量来评价碱激发胶凝材料的反应产物(见文献[9]),试验结果如图3所示。从图3可看出,水-水泥体系的 $NH_4^+$ 离子交换容量小于50 mmol/100g并且随水化龄期的延长几乎不变,这说明水-水泥体系对 $NH_4^+$ 离子没有交换作用(即反应产物中没有沸石的前驱体);碱激发偏高岭土体系28 d的 $NH_4^+$ 离子交换容量(267.2 mmol/100g)接近纯丝光沸石的 $NH_4^+$ 离子交换容量(270 mmol/100g),这说明碱激发偏高岭土的反应产物具有类似沸石的结构(即三维网状结构);碱激发偏高岭土体系的 $NH_4^+$

离子交换容量随反应龄期的延长而增加,并且1~7 d内增加明显,此后基本稳定,21 d又略有增加,这与其化学膨胀值的变化规律基本一致。这说明碱激发偏高岭土体系中7 d内形成的低聚合物对体积膨胀有很大贡献,随着聚合反应的进行,形成较大的网络结构,体积会趋于稳定;当进一步形成低聚合物时,体积又会进一步膨胀。所以,碱激发偏高岭土体系的反应特点:解聚、定向迁移、再聚合为一个反应过程,这一过程是循环进行的并且非常缓慢,文献[10]中对反应2年多的样品进行分析,发现还存在大量的没反应的偏高岭土。从图3还可看出,碱激发矿渣体系和碱激发粉煤灰体系28 d的 $NH_4^+$ 离子交换容量在100 mmol/100g左右(前者约高于后者),这说明这两个体系的反应产物中存在少量的类似沸石结构的产物。碱激发矿渣体系和碱激发粉煤灰体系的主要反应产物的性质与水泥产物的性质相似,因为这两者都发生化学收缩,但收缩值均小于水泥。所以,碱激发矿渣体系和碱激发粉煤灰体系的反应产物和反应特点比水-水泥体系和碱-偏高岭土体系都更复杂。

表3 水泥熟料矿物的水化深度( $d_m = 50 \mu m$ )<sup>[6]</sup>

Tab.3 Hydration thickness of clinker minerals

矿物	3d	7d	28d	90d	180d
$C_3S$	3.1	4.2	7.5	14.3	14.7
$C_2S$	0.6	0.8	0.9	2.5	2.8
$C_3A$	9.9	9.6	10.3	12.8	13.7
$C_4AF$	7.3	7.6	8.0	12.2	13.2

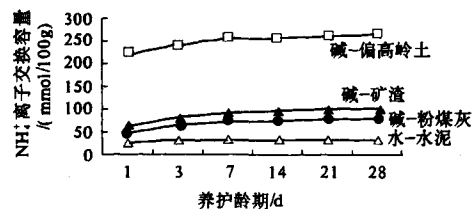


图3 碱激发胶凝材料的 $NH_4^+$ 离子交换容量

Fig.3 The capacity of  $NH_4^+$  ion exchange of alkali-activated cementing materials

## 3 结论

(1)水-水泥体系的化学收缩值随反应龄期的延长而增加,前3 d增加明显,此后出现稳定期,21 d后又缓慢收缩;碱-矿渣体系和碱粉煤灰体系的化学收缩随龄期延长逐渐增长,前者小

于后者,但碱粉煤灰体系与水-水泥体系在 28 d 的化学收缩值接近;碱-偏高岭土体系在化学反应过程的体积变化是膨胀,且前 7 d 内增加明显,此后出现稳定期,21 d 后又缓慢膨胀。

(2)水-水泥体系的化学收缩值与水泥熟料矿物的水化深度随龄期延长的变化规律一致,所以,水-水泥体系的化学收缩值的大小与变化规律能反应水化产物的性质和水化特点。

(3)碱激发偏高岭土体系的化学膨胀值和其  $\text{NH}_4^+$  离子交换容量随反应龄期的延长变化规律基本一致;碱激发偏高岭土的反应产物具有类似沸石的结构(即三维网状结构),并且 7 d 内形成的低聚合物对体积膨胀有很大贡献。碱激发矿渣体系和碱激发粉煤灰体系的主要反应产物的性质与水泥产物的性质相似,但是存在少量的类似沸石结构的产物,对化学收缩有一定的抵消作用。

#### 参考文献:

- [1] 史才军. 碱-激发水泥混凝土研究中的一些误区和挑战[C]. 第二届全国化学激发胶凝材料研讨会论文集,西安建筑科技大学,2007.
- [2] 郑娟荣,刘丽娜. 地质聚合物在高温作用后物相变化研究[J]. 郑州大学学报:工学版,2007,28(3):

5~7.

- [3] 郑娟荣,刘丽娜. 地质聚合物的形成条件研究. 郑州大学学报:工学版,2008,29(2):44~47.
- [4] 施惠生. 土聚水泥制备的探索试验与研究[J]. 水泥技术,2005,(4):15~18.
- [5] 廖佳庆,杨长辉,陈科. 碱矿渣水泥化学收缩研究[C]. 第二届全国化学激发胶凝材料研讨会论文集,西安建筑科技大学,2007.
- [6] 沈威,黄文熙,闵盘荣. 水泥工艺学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1991.53~330.
- [7] TRETTIN R. Reactivity and mechanism of hydration of cement phases[C]. Proceeding of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, 1997. 2ii050.
- [8] XUA H, J. S. J. DEVENTER V. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals[J]. Int. J. Miner. Process. 2000,59:247~266.
- [9] 郑娟荣,周同和,刘丽娜. 碱-偏高岭石-矿渣系胶凝材料的凝结硬化性能研究[J]. 硅酸盐通报,2007,(6):1064~1067.
- [10] PALOMO A, GLASSER F F. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin[J]. Br. Ceram. Trans. J. 1992, 91:107~112.

## Test Investigation on the Chemical Shrinkage or Expansion of Alkali-activated Cementing Materials

YAO Zhen-ya, ZHENG Juan-rong, LIU Li-na

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

**Abstract:** Test investigation on the chemical shrinkage or expansion of alkali-activated cementing materials and water-cement were carried out in this paper, in which water-cement was as control sample. The results showed that under curing temperature of  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  condition, alkali-activated slag and alkali-activated fly ash cementing materials and water-cement all showed chemical shrinkage and those values grew with the increase of chemical reaction ages; of which, the chemical shrinkage values of water-cement were the biggest and that of alkali-activated slag cementing material were the smallest at the same age; alkali-activated metakaolinite cementing material showed chemical expansion and its value grew with the increase of chemical reaction ages, its reaction products were amorphous analogues of zeolites (because of having the capacity of  $\text{NH}_4^+$  ion exchange of zeolites), in which the reaction products with low degree of polymerization did notable contribution for the chemical expansion; the main reaction products alkali-activated slag and alkali-activated fly ash cementing materials were similar to that of water-cement, in which there also were a small amount of amorphous analogues of zeolites, this partly neutralized the chemical shrinkage.

**Key words:** alkali-activated cementing materials; chemical shrinkage or expansion; amorphous analogues of zeolites; capacity of  $\text{NH}_4^+$  ion exchange