

矿渣基地质聚合物多孔材料的制备与性能

罗新春^{1,2}, 汪长安²

(1. 景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403;
2. 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 以高炉矿渣(BFS)和偏高岭土(MK)为原料、钠水玻璃为激发剂、双氧水为发泡剂, 制备了地质聚合物多孔材料。研究了 MK 与 MK+BFS 的质量比、液固质量比、水玻璃含量、双氧水含量和养护温度对材料性能的影响。结果表明: 在总固相为 100 g 时, 当 $m(\text{MK})/m(\text{MK})+m(\text{BFS})$ 为 0.35、水玻璃含量为 50 g、液固比为 0.85、双氧水含量为 1.6 mL, 先在 70 °C 养护 12 h, 然后在室温下继续养护至相应的龄期, 此时材料的发泡效果和机械性能均达到最佳, 密度为 0.63 g/cm³, 抗压强度达到(6.8 ± 0.2) MPa, 使用温度高达 600 °C, 是一种较好的轻质高强度多孔材料。

关键词: 地质聚合物; 多孔材料; 高炉矿渣; 碱激发

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0450-07

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation and Properties of Slag-based Gelpolymer Porous Materials

LUO Xinchun^{1,2}, WANG Changan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;
2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Gelpolymer porous materials were prepared with blast furnace slag (BFS) and metakaolin (MK) as raw materials, sodium silicate as an activator, and hydrogen peroxide as a pore-forming agent. The effects of the MK/(MK+ BFS), liquid-solid ratio, water glass content, hydrogen peroxide content and curing temperature on the properties of the materials were investigated. The results show that the optimum properties of the prepared materials can be obtained at the total solid of 100 g, MK / (MK+ BFS) of 0.35, sodium silicate content of 50 g, liquid-solid ratio of 0.85, hydrogen peroxide content of 1.6 mL, curing at 70 °C for 12 h and then curing at room temperature to the corresponding age. The corresponding bulk density and compressive strength are 0.63 g/cm³ and (6.8 ± 0.2) MPa, respectively, and the resistant temperature is 600 °C. The geopolymers could be used as ideal lightweight, high strength, porous materials.

Keywords: geopolymer; foaming material; blast furnace slag; alkali-activated

Davidovits^[1]提出地质聚合物是一种由硅氧四面体和铝氧四面体结构单元组成的三维立体网状结构新型绿色无机非金属材料。通常以高岭土、粉煤灰、煤矸石等工业固体废弃物为主要原料, 通过碱或者酸激发反应制备^[2-5], 具有耐酸碱、耐火、耐高

温, 等优越机械性能。与普通 Portland 水泥相比, 具有低能耗、低 CO₂ 排放、绿色环保, 可以作为传统水泥的替代品^[6-8]。目前, 常用的建筑保温材料(聚苯乙烯、聚氨酯和酚醛树脂等)主要是有机聚合物发泡材料^[9-10], 这类材料具有保温性能好、密度小、

收稿日期: 2015-05-07。 修订日期: 2015-06-17。

基金项目: 国家自然科学基金(51172119)资助。

第一作者: 罗新春(1990—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 汪长安(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2015-05-07. Revised date: 2015-06-17.

First author: LUO Xinchun(1990—), male, Master candidate.

E-mail: jdzjfc@163.com

Correspondent author: WANG Changan(1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangca@mail.tsinghua.edu.cn

防水性能好等优点,与无机保温材料相比,在耐热性、防火性等方面仍存在较大差距,同时有机聚合物类保温材料所带来的环境问题也不容忽视。而以矿渣和偏高岭土(MK/BFS)为基体,通过发泡工艺,制成具有较高强度、高气孔率,低体积密度、低热导率多孔材料,在能源综合利用、水污染净化、保温隔热、隔声消声等方面将会替代发泡水泥和多孔陶瓷材料,具有广泛应用前景。

水泥发泡材料的研究与应用较为成熟^[11-14],但是很少有研究者将矿渣和偏高岭土混合来制备地质聚合物发泡材料。研究了研究了 MK 与 MK+BFS 的质量比、液固质量比、水玻璃含量、双氧水含量和养护温度对材料抗压强度、体积密度、热导率系数和高温稳定性的影响。

1 实验

1.1 原材料

高岭土在 800 °C 煅烧 2 h,得到偏高岭土($d_{50}=15.1\ \mu\text{m}$),通过 X 荧光成分分析仪(XRF)分析化学组成(见表 1)。高炉矿渣 $d_{50}=13.5\ \mu\text{m}$,硅酸钠溶液、固体氢氧化钠、双氧水、十二烷基磺酸钠、石英砂均为分析纯,蒸馏水自制。

表 2 矿渣地质聚合物发泡材料的原料配比

Table 2 Composition of raw materials of BFS-based geopolymer porous materials

Total solid/g	$m(\text{MK})/(m(\text{MK})+m(\text{BFS}))$ ratio	Liquid-solid ratio ¹	Water glass/g	Hydrogen peroxide/mL	SDS ² /g	Silica sand/g	Curing temperature/°C
100	0.1-0.5	0.79-0.91	30-70	1.3-2.5	0.6	5	25-90

1. Liquid-solid ratio refers to water glass solution to total solid; 2. SDS—Sodium dodecylsulphate; m —Mass.

1.3 样品表征

用 SYJ-200 型切割机切成规则形状,将样品表面打磨平整。用 WE-10B 型万能试验机测试抗压强度,样品直径为 30 mm,高为 40 mm。用 PPMS-9T 型测试仪对样品在 25 °C 条件下的导热系数进行测试。用 D8 ADVANCE 型衍射仪对材料进行物相分析。用佳能 600 D 数码相机对煅烧前后的实物进行拍照。

用 Archimedes 排水法测试体积密度 ρ 。先测干燥条件下的质量 m_0 ,然后将样品在开水中煮沸 1 h,取出后用拧干水的毛巾,将外表面的水拭干,在空气中测量其质量 m_1 ,在水中的质量 m_2 ,水的密度为 $\rho(\text{H}_2\text{O})$ 。

$$\rho = \frac{m_0}{m_1 - m_2} \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})$$

表 1 高炉矿渣和偏高岭土的化学成分

Table 1 Composition of blast furnace slag(BFS) and metakaolin(MK)

Oxides	Mass fraction/%	
	BFS	MK
SiO ₂	35.63	57.06
Al ₂ O ₃	13.39	37.8
CaO	36.17	
MgO	8.83	0.12
TiO ₂	0.43	0.60
SO ₃	1.87	0.61
Fe ₂ O ₃	0.37	0.94
K ₂ O	0.51	1.72

1.2 样品制备

将钠水玻璃、氢氧化钠和去离子水按一定比例,制成水玻璃模数 $M=1.3$ 的激发剂溶液,冷却至室温。再把激发剂溶液、十二烷基磺酸钠、矿渣和偏高岭土混料按照一定比例混合成浆料,机械搅拌 3 min 后向该浆料中滴入一定量的双氧水^[15],再搅拌 5 min。随后注入直径为 30 mm 的塑料模具中,放置在温度 70 °C、相对湿度 70% 的恒温恒湿箱中养护 12 h,脱模后在室温下下养护 7 d,得到矿渣地质聚合物轻质发泡材料。其中,双氧水作为发泡剂,十二烷基磺酸钠为阴离子表面活性剂,在发泡过程中作为稳泡剂使用。样品配比见表 2。

2 结果与讨论

2.1 MK/(MK+BFS)质量比对地质聚合物发泡材料性能的影响

图 1 为不同 MK 和(MK+BFS)质量比对地质聚合物轻质发泡材料抗压强度和体积密度的影响。由图 1 可知,随着偏高岭土含量的增加,样品抗压强度和体积密度变化趋势相同,均为先增大后减小。当质量比 MK/(MK+BFS)为 0.35 时,抗压强度最大为(6.0±0.2)MPa,此时体积密度为 0.61 g/cm³。由于高炉矿渣中 CaO 含量较高,使得混合后的浆料固化很快,从而造成结构不均匀性和内应力,进而造成开裂和干燥后较大的收缩。而偏高岭土的加入,有效减缓了浆料固化速率,提高了结构均匀性,降低矿渣地质聚合物的干燥收缩,避免了由于开裂而降

低材料的机械性能。同时,从材料内部结构上分析,加入适量的偏高岭土能够提高硅氧化物和铝氧化物的含量,除了生成 C-S-H(钙硅水合物)结构外,还有新的物相生成^[16],从而有效解决了材料易开裂问题,提高了机械强度。但当偏高岭土含量过高时(如超过原料总和的 35%),浆料固化过于缓慢且不完全,双氧水分解出来的气体更容易穿过浆料,阻碍了浆料反应,使样品在脱模后机械强度变差。

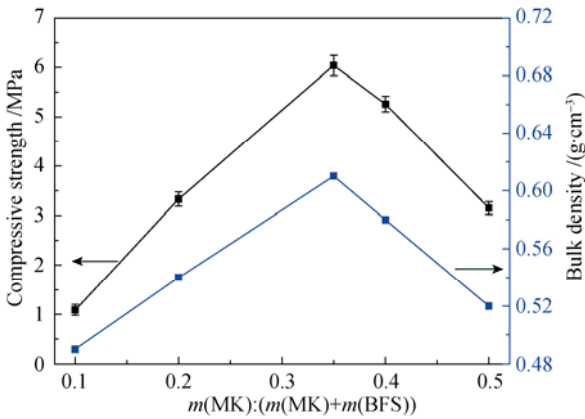


图1 MK 和(MK+BFS)质量比对地质聚合物的抗压强度和体积密度的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of MK and (MK+BFS) on compressive strength and bulk density of geopolymer

2.2 液固质量比对地质聚合物发泡材料的影响

图2为不同液固比对地质聚合物轻质发泡材料抗压强度和体积密度的影响。由图2可知,随着去离子水加入量增加,样品抗压强度和体积密度逐渐减小。这是因为水的含量主要影响浆料的黏度,从而影响双氧水的发泡行为和浆料固化行为。当水含量较低时,一方面,浆料黏度大,双氧水释放出的气体不容易在浆料中穿梭分散,导致气体聚集在浆料内部,形成大气泡,影响整个浆料的发泡效果;另一方面,水含量较低时,造成激发剂碱的浓度偏大,双氧水还未分解完全,浆料就已经固化,也会影响材料发泡效果。当水含量逐渐升高,即浆料黏度逐渐降低,双氧水的发泡行为趋向完全,浆料孔径慢慢变大,气孔率增多,材料的抗压强度和体积密度逐渐减低。当液固比超过 15%时,释放的气泡容易在浆料中穿梭,气孔越来越大,阻断了还未反应的颗粒,使地聚物发泡材料不能完全固化,脱模后材料力学性能变差。综合考虑,当液固比为 0.85 时,材料的抗压强度最大为 6.8 MPa,体积密度为 0.63 g/cm³。

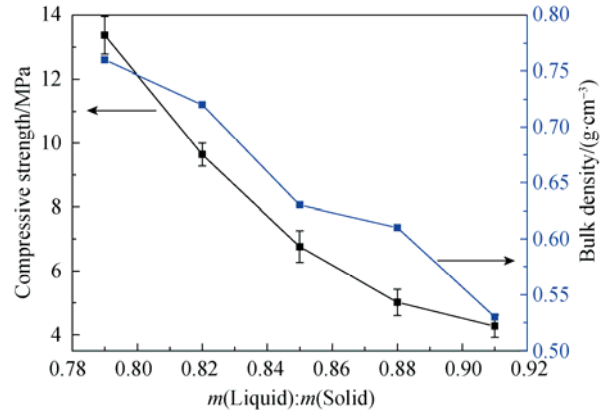


图2 液固质量比对地质聚合物抗压强度和体积密度的影响
Fig. 2 Effect of liquid-solid mass ratio on compressive strength and bulk density of geopolymer

2.3 水玻璃含量对地聚物发泡材料的影响

由图3可知,随着水玻璃含量的增加,地聚物发泡材料的抗压强度先增加后减小,而材料体积密度则为先减小后增大。当水玻璃质量为 50 g,抗压强度最大。一方面,水玻璃的含量越高,浆料的固化速率越快,从而影响双氧水的充分发泡,材料气孔率下降,密度增加;另一方面,发泡的气体来不及均匀分散就已经固化,导致后面分解的气体聚集变大,容易造成材料内部出现大小不一的孔径,甚至使材料膨胀开裂,材料强度降低。反之,水玻璃含量低,则浆料固化反应不完全,导致样品机械性能差。

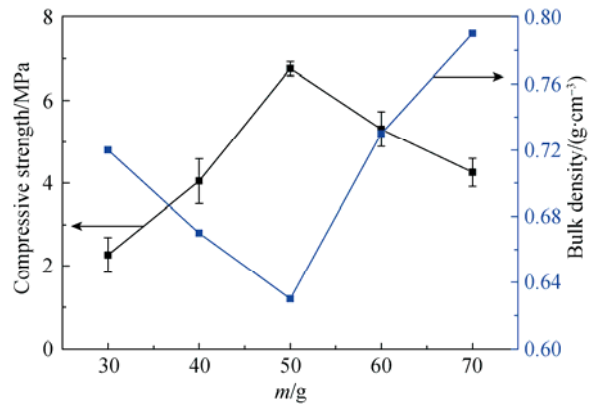


图3 水玻璃质量对地质聚合物抗压强度和体积密度的影响
Fig. 3 Effect of water glass content on compressive strength and bulk density of geopolymer

由于介质的酸碱度对双氧水的稳定性有很大影响,在碱性条件下,双氧水能快速分解。当水玻璃含量超出某一值的时候,双氧水的分解速率加快,导致气体聚合出现大孔。当碱含量为 50 g,样品的发泡效果和机械性能最好。体积密度为 0.62 g/cm³,

平均抗压强度为(5.9±0.2) MPa。

2.4 双氧水含量对地质聚合物发泡材料的影响

图 4 为双氧水含量对地质聚合物轻质发泡材料抗压强度和体积密度的影响。由图 4 可知，随着双氧水含量的增加，材料抗压强度和体积密度逐渐降低。这是因为随着双氧水含量的增加，反应放出的气体逐渐增多，材料气孔率升高，气孔尺寸变大，气孔孔壁变薄，使得抗压强度和体积密度减小。

图 5 为不同双氧水含量材料的数码相机照片。从图 5a 可以看出，当双氧水体积为 1.2 mL 时，材料的气孔孔径较小，整体气孔率较低。由图 5c 可以看出，当双氧水体积为 2.2 mL 时，材料气孔变大，孔壁变薄。当双氧水体积为 1.6 mL 时，样品发泡效果和机械性能较好，抗压强度为 6.8 MPa，体积密度

为 0.63 g/cm³。

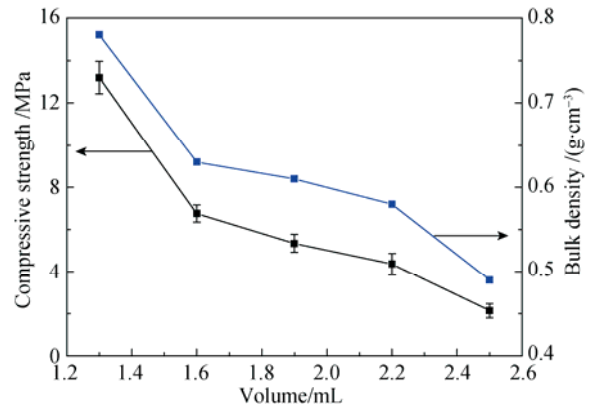
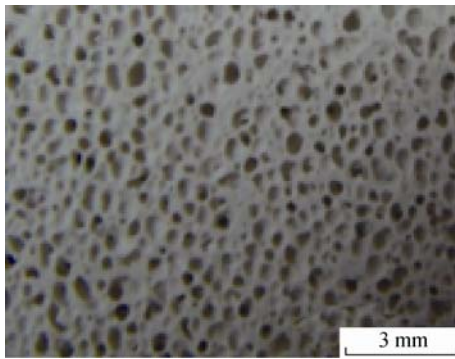
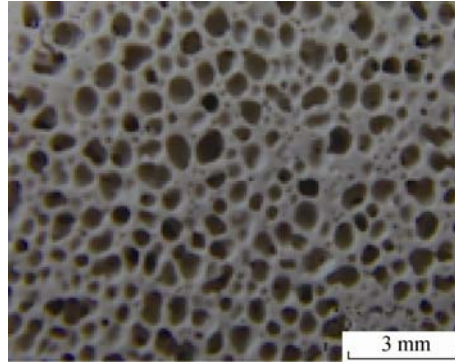


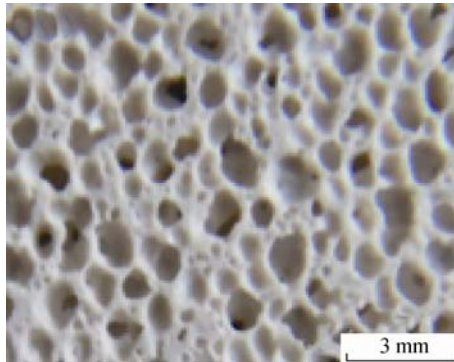
图 4 双氧水含量对地质聚合物抗压强度和体积密度的影响
Fig. 4 Effect of hydrogen peroxide volume on compressive strength and bulk density of geopolymers



(a) 1.3 mL



(b) 1.6 mL



(c) 2.2 mL

图 5 不同双氧水含量地质聚合物的数码相机照片

Fig. 5 Digital camera picture of geopolymers with different hydrogen peroxide content

2.5 养护温度对地质聚合物发泡材料的影响

图 6 为养护温度对地质聚合物轻质发泡材料抗压强度和体积密度的影响。所有样品在 25 °C 养护 2 h 后再放在其它温度下养护。由图 6 可知，随着养护温度提高，材料抗压强度逐渐增大，同时可以看出，材料体积密度受养护温度影响不大。在 25 °C 养护 2 h，双氧水基本分解完全，浆料初步固化，即整

个发泡体系已经形成。在提高养护温度的情况下，只会促进浆料进一步固化，使地质聚合物反应完全，而不会影响浆料的发泡效果。但当温度超过 70 °C 时，材料在脱水过程中会有一些的收缩，造成材料脱模后表面会有小裂纹出现。从图 7 可知，材料气孔大小和孔隙分布相受养护温度影响不大。综合考虑，固化温度为 70 °C 最佳。

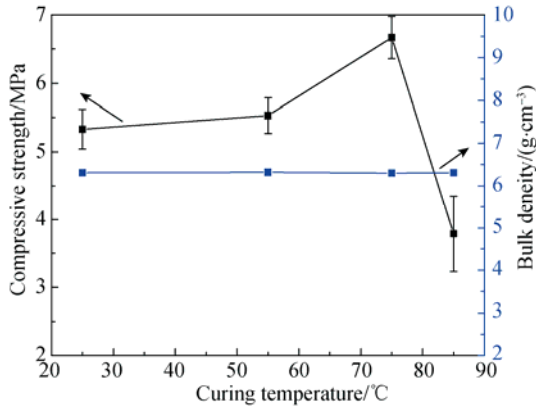
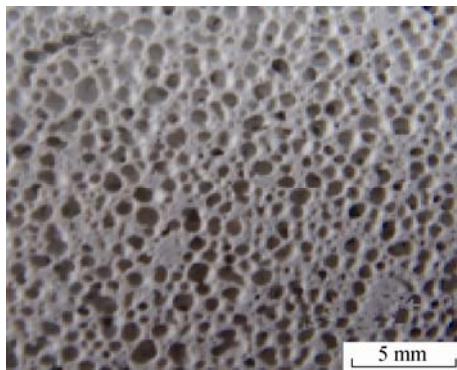
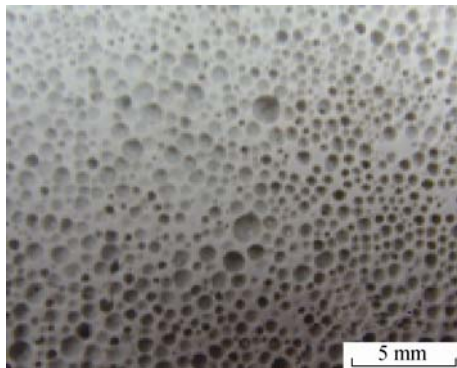


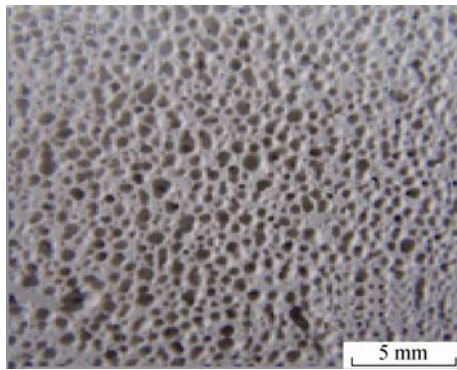
图 6 养护温度对地质聚合物抗压强度和体密度的影响
Fig. 6 Effect of curing temperature on compressive strength and volume density of geopolymer



(a) 25 °C



(b) 55 °C



(c) 85 °C

图 7 不同养护温度下样品的数码相机照片
Fig. 7 Digital camera picture of gelpolymer porous materials at different curing temperatures

2.6 高温热稳定性

将样品放入马弗炉中分别在 200、400、600、800 和 1000 °C 条件下煅烧 2 h。煅烧前后测量样品的质量损失和线收缩率，并观测样品的外观形貌。图 8 为样品在热处理过程中的质量损失和线性变化率。从图 8 可以看出，随着煅烧温度的升高，样品线性收缩率逐渐增大，在 600 °C 之前，样品线性收缩率在 4% 以内，主要是因为水分散失而发生收缩所致。在 600~800 °C，样品收缩很快，但质量变化不大，可能是随着温度升高，样品出现部分烧结现象，导致收缩变大，材料出现较大裂纹，机械性能变差。

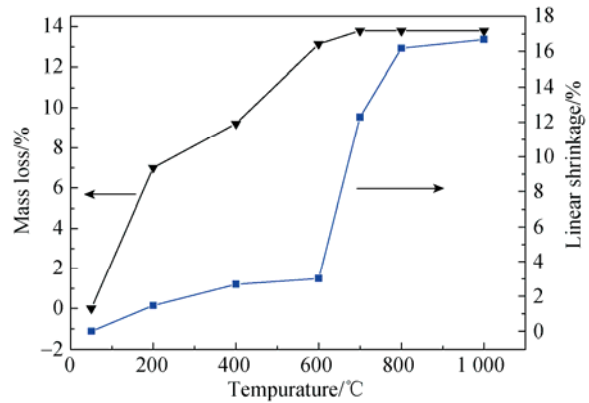


图 8 煅烧温度对样品质量变化率和线收缩率的影响
Fig. 8 Effect of calcining temperature on mass change rate and linear shrinkage rate of samples

图 9 为矿渣基地质聚合物多孔材料热处理前后实物的数码相机照片。由图 9 可以看出，在 600 °C 之前，样品颜色没有改变，有小范围的收缩，出现很小的微小裂纹，主要是由于多余水分的排除，样品因发生很小的收缩，产生微小裂纹。但当热处理温度高于 800 °C 时，样品颜色变成黑色，主要是一些铁和锰的氧化物，同时发现，表面出现较多的微小裂纹，可能是在较高温度，样品发生相变和部分烧结现象，材料在热处理后，形状仍然保持完好。综合考虑，低于 600 °C 时，样品机械性能和物理性能均表现良好。

2.7 物相分析

图 10 为地质聚合物发泡材料在不同温度下煅烧 2 h 后的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 10 可以看出，600 °C 之前，材料物相组成基本不变，地质聚合物主要为无定型态，其结晶相主要是石英相，当温度高于 800 °C 时，晶相中有 2 种新物相生成，分别是霞石和钙铝黄长石。这表明，600~800 °C 时，石英相相对稳定，800 °C 以后，材料结构发生了变化，生成了大量片状钙铝黄长石，材料在烧结过程中开

裂甚至脱落，稳定性变差，这说明，该材料使用温度低于 600 °C。

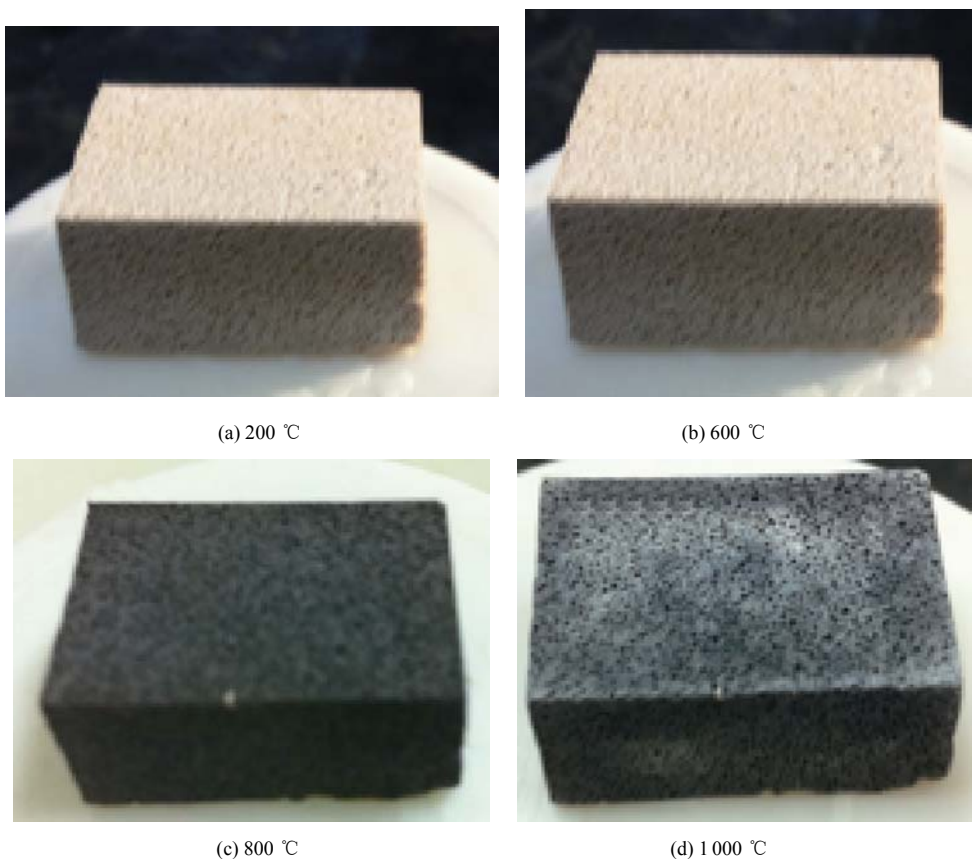


图 9 地质聚合物发泡材料的外观形貌

Fig. 9 Morphology of porous geopolymers after calcined at different temperatures

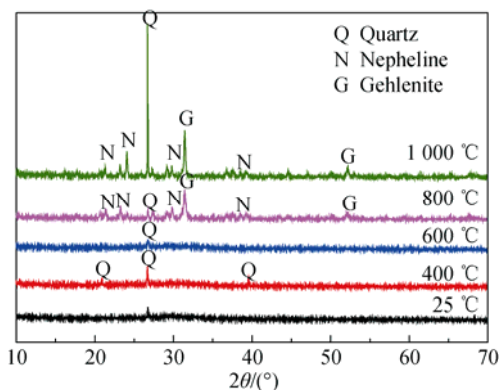


图 10 地质聚合物发泡材料在不同温度下煅烧 2 h 后的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of geopolymers foam materials at different calcining temperatures for 2 h

3 结论

1) 当 MK 和(MK+BFS)质量比为 0.35、水玻璃含量为 50 g、液固质量比为 0.85、双氧水含量为 1.6 mL，在 25 °C 下养护 2 h 后，再将温度升高为 70 °C 养护，材料发泡效果和机械性能达到最佳，抗

压强度达到(6.8 ± 0.2) MPa，体积密度为 0.63 g/cm³。

2) 600 °C 之前材料物相组成基本不变，800 °C 左右，有霞石和钙铝黄长石生成，材料性能变差。

3) 地质聚合物发泡材料的热稳定性能较好，在 600 °C 内，线收缩 3.2%，与水泥发泡材料相比，具有体积密度小、抗压强度大和绿色环保等特点。

4) 地质聚合物轻质发泡材料的发泡效果受很多因素影响，主要是双氧水含量和液固质量比。

参考文献:

[1] DAVIDOVITS J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials[J]. J Therm Anal Calorim, 2008, 37(8):1633–1656.
 [2] DAVIDOVITS J. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. J Therm Anal Calorim, 1989, 35(2): 429–441.
 [3] O’CONNOR S J, MACKENZINE K J D. A new hydroxide-based synthesis method for inorganic polymers[J]. J Mater Sci, 2010, 45(12): 3284–3288.
 [4] HARDJITO D, WALLAH S E, SUMAJOUW D M J, et al. On the development of fly ash-based geopolymer concrete[J]. ACI Mater J, 2004, 10(6): 467–472.
 [5] BAKHAREV T, SANJAYAN J G, CHENG Y B, et al. Alkali activation of Australian slag cements[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(1): 113–120.

- [6] WU H C, SUN P. New building materials from fly ash-based lightweight inorganic polymer[J]. *Constr Build Mater*, 2007, 21(1): 211–217.
- [7] DUXSON P J, PROVIS J, LUKEY G, et al. Geopolymer technology: the current state of the art[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(9): 2917–2933.
- [8] NEMATOLLAHI B, SANJAYAN J. Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer[J]. *Mater Des*, 2014, 57(5): 667–672.
- [9] 钱伯章, 朱建芳. 建筑节能保温材料技术进展[J]. *建筑节能*, 2009, 37(2): 56–60.
QIAN Bozhang, ZHU Jianfang. *Build Energy Efficiency*(in Chinese), 2009, 37(2): 56–60.
- [10] 朱清玮, 武发德, 赵金平. 外墙保温材料研究现状与进展[J]. *新型建筑材料*, 2012(6): 12–15.
ZHU Qingwei, WU Fade, ZHAO Jinping. *New Build Mater*(in Chinese), 2012(6): 12–15.
- [11] 韩甲兴, 杨刚, 王幼琴, 等. 工业废弃物在泡沫混凝土中的应用[J]. *上海建材*, 2012(6): 17–18.
HAN Jiaying, YANG Qang, WANG Youqin, et al. *Shanghai Build Mater* (in Chinese), 2012(6): 17–18.
- [12] 俞心刚, 李德军, 田学春, 等. 煤矸石泡沫混凝土的研究[J]. *新型建筑材料*, 2008(1): 16–19.
YU Xingang, LI Dejun, TIAN Xuechun, et al. *New Build Mater*(in Chinese), 2008, (1): 16–19.
- [13] 谢明辉, 刘宝仁. 大掺量粉煤灰泡沫混凝土的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
XIE Minghui, LIU Baoren. *Research of foam concrete with high volume of fly-ash* (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2006.
- [14] 乔欢欢. 利用普通水泥制备免蒸养泡沫混凝土的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2008: 36–39.
QIAO Huanhuan. *Research of foam concrete from steamed with ordinary cement* (in Chinese, dissertation). Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2008: 36–39.
- [15] FENG J, ZHANG R, GONG L, et al. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity[J]. *Mater Des*, 2015, 65(1): 529–533.
- [16] YIP C K, LUKEY G C, VAN DEVENTER J S J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(9): 1688–1697.