

文章编号:1007-9629(2023)01-0061-10

# 水玻璃模数对地聚物再生混凝土力学性能的影响

丁兆洋<sup>1,2</sup>, 苏群<sup>1</sup>, 李明泽<sup>3</sup>, 王晴<sup>3</sup>, 周静海<sup>1,\*</sup>

(1. 沈阳建筑大学土木工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070; 3. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

**摘要:**采用地聚物为胶凝材料、废弃混凝土为粗骨料, 制备了地聚物再生混凝土(GRAC), 研究了不同水玻璃模数( $n$ )条件下 GRAC 的力学性能, 分析了其微观结构对力学性能的影响机理. 结果表明: 地聚物的强度由两种凝胶态水化产物提供, 其分别具有层状的水化硅铝酸钙(C-A-S-H)结构和网络状的水化硅铝酸钠(N-A-S-H)结构; GRAC 的抗压强度随  $n$  降低而增加; GRAC 抗压强度的尺寸换算系数与  $n$  的大小相关, 强度标准差随  $n$  增加而减小; 在以  $n$  为变量的 GRAC 抗压强度本构方程中,  $n$  与 GRAC 应力-应变曲线的上升段拟合系数为多项式函数关系, 与下降段拟合系数为有理分式函数关系.

**关键词:**地聚物再生混凝土; 水玻璃模数; 尺寸换算系数; 应力-应变曲线; 本构方程

中图分类号: TU528.1

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.01.009

## Effect of Modulus of Water Glass on Mechanical Properties of Geopolymer Recycled Aggregate Concrete

DING Zhaoyang<sup>1,2</sup>, SU Qun<sup>1</sup>, LIMingze<sup>3</sup>, WANG Qing<sup>3</sup>, ZHOU Jinghai<sup>1,\*</sup>

(1. School of Civil Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

**Abstract:** Geopolymer recycled aggregate concrete (GRAC) was prepared by replacing cement with geopolymer and natural aggregate with demolished concrete. The effect of the modulus of water glass ( $n$ ) on the mechanical properties of GRAC was studied and the mechanism of influence of its microstructure on the mechanical properties was analyzed. The results show that there are two kinds of gel structures in geopolymer hydration products, aluminium-modified calcium silicate hydrate (C-A-S-H) layered structure and sodium aluminosilicate hydrate (N-A-S-H) network structure, both of which contribute to the strength of GRAC. The compressive strength of GRAC increases with the decrease of  $n$ . The dimensional conversion factor of compressive strength of GRAC is correlated with  $n$ , and the standard deviation of compressive strength decreases with the increase of  $n$ . In the constitutive equation of compressive strength of GRAC with  $n$  as variable, the up-portion coefficient has polynomial relation to  $n$ , and the down-portion coefficient has rational fraction relation to  $n$ .

**Key words:** geopolymer recycled aggregate concrete (GRAC); modulus of water glass; dimensional conversion factor; stress-strain curve; constitutive equation

地聚物是由法国材料学家 Davidovits<sup>[1]</sup>提出的一种以工业废弃物为原料, 经过碱性溶液激发得到的

收稿日期: 2021-11-01; 修订日期: 2022-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678374); 硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(SYSJJ2021-13); 住房和城乡建设部科技计划项目(2019-K-48); 沈阳市“双百工程”重大科技成果转化项目(Z19-4-011)

第一作者: 丁兆洋(1979—), 男, 辽宁沈阳人, 沈阳建筑大学高级实验师, 博士生. E-mail: dingzhaoyang@sjzu.edu.cn

通讯作者: 周静海(1965—), 男, 黑龙江尚志人, 沈阳建筑大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: zhoujinghai@sjzu.edu.cn

胶凝材料,它被认为是普通水泥的理想替代材料之一<sup>[2-3]</sup>.Provis<sup>[4]</sup>根据CaO含量的不同,将地聚物分为两大体系,分别为含Ca元素的水化硅铝酸钙(C-A-S-H)体系和不含Ca元素的水化硅铝酸钠(N-A-S-H)体系,这两种体系的地聚物具有不同的结构,其性能也有较大的差异.史才军等<sup>[5-7]</sup>从原材料组成、水化产物结构与特征以及硬化浆体微观结构发展等方面对地聚物等碱激发胶凝材料作了系列研究,推动了相关理论的发展.目前,研究人员已制备出强度达到30~90 MPa的地聚物混凝土<sup>[8-12]</sup>.地聚物再生混凝土(GRAC)采用地聚物为胶凝材料、再生骨料为集料,不仅可以大大减少自然资源的消耗,还将工业废渣和废弃混凝土等工业废弃物进行循环利用,是一种绿色环保的新型建筑材料.研究表明,碱激发条件和水玻璃模数( $n$ )是影响地聚物力学性能的主要因素,但其对GRAC的性能影响和相

关机理研究还较少.

本文通过改变水玻璃模数,系统研究了其对GRAC抗压强度、尺寸效应、应力-应变曲线、峰值应力、峰值应变及弹性模量等力学性能的影响,并建立了基于水玻璃模数的GRAC抗压强度本构方程,以期GRAC在实际工程中的应用提供依据和参考.

## 1 试验

### 1.1 原材料

粒化高炉矿渣粉(简称矿渣)产自鞍山钢铁股份有限公司,粉煤灰采用产自本溪的I级灰,矿渣和粉煤灰的化学组成<sup>1)</sup>见表1;水玻璃采用山东优索化工科技有限公司生产的水玻璃溶液,其化学组成及基本性质见表2;粗骨料采用由废弃混凝土经破碎、筛分后所得的再生骨料,其基本性能见表3;砂子采用细度模数为2.2的天然河砂.

表1 矿渣和粉煤灰的化学组成

Table 1 Chemical compositions of slag and fly ash

Material	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	IL
Slag	43.10	32.26	14.69	2.06	6.19			0.97
Fly ash	5.51	48.54	28.35	6.37	2.42	3.01	3.90	0.96

表2 水玻璃的化学组成及基本性质

Table 2 Chemical composition and basic properties of water glass

Chemical composition(by mass)/%			$n$	pH value	Density/(g·m <sup>-3</sup> )
Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			
7.96	26.10	65.94	3.3	13.1	1.47

表3 再生骨料的基本性能

Table 3 Basic properties of recycled aggregate

Particle size/mm	Bulk density/(kg·m <sup>-3</sup> )	Apparent density/(kg·m <sup>-3</sup> )	Water absorption ratio(by mass)/%	Crushing index(by mass)/%
5.0-31.5	1 180	2 560	8.75	14.20

### 1.2 配合比及试样制备

通过前期试验确定了GRAC的基准配合比<sup>[13]</sup>,其中砂率为0.39,液胶比为0.40,水玻璃溶液掺量为液体总质量的30%,矿渣和粉煤灰的掺量分别为胶凝材料总质量的70%、30%.使用不同模数的水玻璃配制GRAC,其配合比见表4.

水玻璃的分子式为Na<sub>2</sub>O· $n$ SiO<sub>2</sub>,其中 $n$ 为水玻璃模数,向 $n=3.3$ 的水玻璃溶液中缓慢加入NaOH颗粒,调整其符合表4中各配合比所需的水玻璃模数.每100 g水玻璃溶液中NaOH的加入量( $x$ ,g)根据式(1)

确定.将调整好 $n$ 的水玻璃溶液静置约10 min,待其冷却后备用.

$$n = \frac{26.1/60}{7.96/62 + x/80} = \frac{0.435}{0.128 + x/80} \quad (1)$$

GRAC的制备方法如下:将称量好的矿渣、粉煤灰和砂子加入搅拌机中缓慢搅拌2 min以混合均匀;将拌和水加入搅拌机中慢搅5 min以充分预湿物料;将冷却后的水玻璃溶液加入搅拌机中慢搅2 min后再快搅1 min;将再生骨料加入搅拌机中慢搅3 min后再快搅2 min;将拌和物倒入模具中,放在振捣台上

1)文中涉及的组成、掺量、液胶比等除特别说明外均为质量分数或质量比.

表4 GRAC的配合比  
Table 4 Mix proportions of GRAC

No.	$n$	Mix proportion/(kg·m <sup>-3</sup> )					
		Slag	Fly ash	Water glass	Water	Sand	Recycled aggregate
WG06	0.6	315	135	54	126	681	1 075
WG09	0.9	315	135	54	126	681	1 075
WG12	1.2	315	135	54	126	681	1 075
WG15	1.5	315	135	54	126	681	1 075
WG18	1.8	315	135	54	126	681	1 075
WG21	2.1	315	135	54	126	681	1 075
WG24	2.4	315	135	54	126	681	1 075

振捣60 s,然后将其表面用保鲜膜密封以保水;将带模具的试块放入(20±2)℃、相对湿度95%的标准养护室内养护1 d后拆模,然后继续养护至预定龄期。

### 1.3 试验方法

选用边长为150 mm的立方体模具制备GRAC试块以进行混凝土立方体抗压强度试验。每个配合比下制备9个试块,每3块为1组,测试其分别养护至3、7、28 d时的抗压强度,计算其强度代表值。

选用边长为100、150、200 mm的立方体模具制备GRAC试块以进行尺寸效应试验。每个配合比下制备6个相同尺寸的试块,测试其养护至28 d时的抗压强度,计算其强度代表值。

选用尺寸为150 mm×150 mm×300 mm的棱柱体模具制备GRAC试块,每个配合比下制备3个试块,养护至28 d后进行应力-应变试验,取其平均值作应力-应变曲线。

用深圳瑞格尔仪器有限公司生产的RGM-100A型万能试验机测试GRAC立方体试块的抗压强度。用长春新试验机有限责任公司生产的WAW30C型电液伺服万能试验机测试GRAC棱柱体试块的应力-应变曲线,加载速率为0.01 mm/min。

将养护至28 d,用 $n$ 为2.1、1.5和0.9的水玻璃配制的GRAC试块破碎取样,用日立S4800型扫描电子显微镜(SEM)和Horiba的X-Max N型能谱仪(EDS)进行物相形貌表征及化学成分分析;按照GRAC中胶凝材料的配合比制备净浆试块,并将养护至28 d、用 $n$ 为0.9~2.1的水玻璃制备的净浆试块取样后磨细,用岛津7000型X射线衍射仪(XRD)进行反应产物的物相组成分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 水玻璃模数对GRAC抗压强度的影响

水玻璃是一种能溶于水的硅酸盐,其内部结构

为<sup>[14]</sup>:以一个无定形的SiO<sub>2</sub>胶粒为核心,表面吸附硅酸负离子H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>,反离子的一部分Na<sup>+</sup>吸附在紧密层内,另一部分OH<sup>-</sup>分布在扩散层内,形成双电层结构。水玻璃失水可导致其硬化,这是因为随着水分的减少,当水玻璃达到临界浓度后,溶剂化层被迫减薄,扩散层的Na<sup>+</sup>被迫回到紧密层,胶粒失去稳定性而聚结增大或凝聚成凝胶<sup>[15]</sup>。在GRAC的拌和过程中,液体润湿胶凝材料和集料后,水分被迅速吸收,导致水玻璃率先固化形成立体网状骨架的硅凝胶,也就是所谓的前驱体<sup>[16]</sup>。随着反应的进行,矿渣和粉煤灰表面被碱性环境激发出的游离硅氧四面体单体和铝氧四面体单体迅速与前驱体结合,逐渐生长并相互连接,形成硬化浆体最初的骨架结构,这种骨架结构是否完整,将直接影响地聚物的强度。

图1为水玻璃模数对GRAC抗压强度的影响。由图1可见: $n=0.6$ 时,GRAC发生闪凝; $n>0.6$ 时,GRAC各龄期的抗压强度与 $n$ 呈反比关系; $n=2.4$ 时,GRAC不凝结。

根据Purdon<sup>[17]</sup>的“碱激活”理论和Davidovits<sup>[1]</sup>的“解聚-缩聚”理论,矿物原料中的Ca<sup>2+</sup>、Si<sup>4+</sup>和Al<sup>3+</sup>由碱中的Na<sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>激发而解聚,其中Si<sup>4+</sup>与Al<sup>3+</sup>可以分

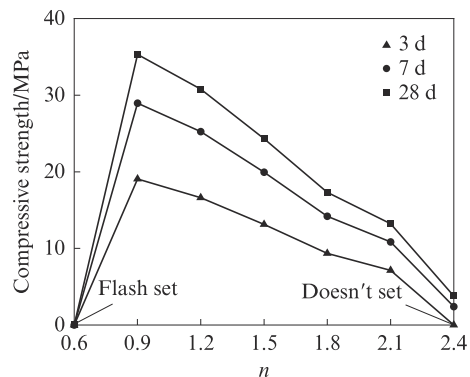


图1 水玻璃模数对GRAC抗压强度的影响  
Fig. 1 Effect of moduli of water glass on compressive strengths of GRAC

别形成硅氧四面体单体和铝氧四面体单体,这些单体在浓度达到饱和时会汇聚到硅凝胶前驱体上并发生缩聚反应; $\text{Ca}^{2+}$ 也会和游离的 $\text{Si}^{4+}$ 结合形成水化硅酸钙凝胶;地聚物的水化产物中含有两种凝胶体结构<sup>[4]</sup>,一种是主要由Al、Si元素组成、呈三维网络的水化铝硅酸钠(N-A-S-H)结构,另一种是主要由Ca、Si元素组成、呈层状的水化硅铝酸钙(C-A-S-H)结构。

水玻璃模数的改变本质上是水玻璃双电层结构的改变<sup>[14]</sup>。当水玻璃模数过高时( $n=2.4$ ),其双电层结构太薄,没有足够的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 来激发矿物原料的活性,因而胶凝体系不凝结,无法形成强度;当水玻璃模数过低时( $n=0.6$ ),单体的缩聚反应提前发生,因而胶凝体系产生闪凝现象,强度极低或没有强度;当水玻璃模数从2.1逐渐降低到0.9时,增加NaOH的含量使得水玻璃双电层结构中的扩散层增厚,产生更多的游离 $\text{Na}^+$ 和游离 $\text{OH}^-$ ,从而激发矿物原料释放出更多的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ ,生成更多的N-A-S-H和C-A-S-H,硬化浆体结构更加致密和完整,GRAC强度随之提高。

图2为不同水玻璃模数下地聚物净浆的XRD图谱。由图2可见:地聚物净浆的主要水化产物为水化硅酸钙(tobermorite)、a型含钙类沸石(zeolite)和莫来石(mullite);地聚物净浆的水化产物呈网状N-A-S-H结构和层状C-A-S-H结构;随着水玻璃模数的降低,水化硅酸钙特征峰强度基本没有变化,而莫来石和类沸石特征峰强度明显增加,表明N-A-S-H凝胶含量增加,此时地聚物净浆网络结构更为致密,硬化浆体强度提高。

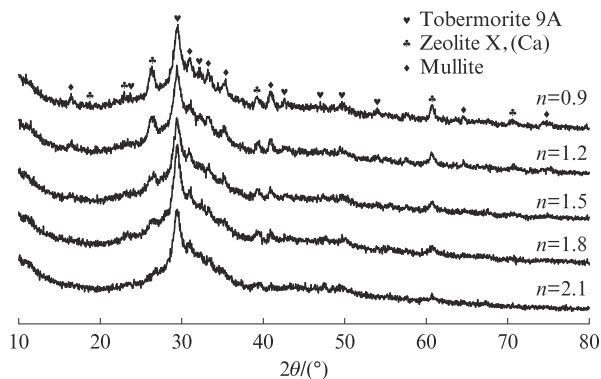


图2 不同水玻璃模数下地聚物净浆的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of geopolymer pastes with water glasses of different moduli

图3为水玻璃模数为2.1、1.5和0.9时GRAC的SEM图片和EDS分析。

由图3(a)可见:当 $n=2.1$ 时,GRAC内部存在大

量未反应或部分反应的球状粉煤灰颗粒和多边形矿渣颗粒,以及少量凝胶态的水化产物,形成了疏松多孔的微观结构;当 $n$ 较高时,水玻璃双电层结构中的扩散层较薄,游离 $\text{Na}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 含量较低,因而矿物原料中被激发出的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 较少,缩聚形成的水化产物含量较低,颗粒之间的胶结作用较弱,导致GRAC结构疏松,抗压强度较低。

由图3(b)可见:当 $n=1.5$ 时,GRAC中未反应的矿物原料大量减少,形成了较为密实的微观结构;未完全反应的粉煤灰颗粒表面形成了网络状结构的物相,表明随着水玻璃双电层结构的增大,更多的矿物原料参与反应形成水化产物,因而提高了GRAC的抗压强度。

由图3(c)可见:随着 $n$ 继续降低至0.9,GRAC结构更为致密,试块表面已经没有未水化或水化不完全的矿物原料颗粒,而是被两种分别以点A和点B为代表的地聚物水化产物所覆盖;将点A区域放大后示于图3(d),对其进行EDS分析,表明其含有Si、Al、O和Na元素,为网状、不含Ca元素的N-A-S-H凝胶;将点B区域放大后示于图3(e),对其进行EDS分析,表明其含有Ca、Si、Al、O和Na元素,且Ca元素含量较高,结构非常致密,为层状、含有Ca元素的C-A-S-H凝胶;地聚物水化产物中的两种凝胶交织在一起,共同为GRAC贡献强度。

## 2.2 水玻璃模数对GRAC尺寸换算系数的影响

图4为水玻璃模数对不同尺寸GRAC立方体抗压强度的影响。由图4可见:不同 $n$ 下,GRAC的抗压强度与立方体试块的尺寸均呈反比关系;试件边长为150、200 mm的立方体试块的抗压强度比边长为100 mm的立方体试块的抗压强度分别降低12.7%、18.2%。这是由于所选用的再生骨料在加工过程中都会出现原始裂纹,尺寸较大的试块单位体积中含有更多的粗骨料,其内部的原始裂纹也更多,导致其抗压强度较低<sup>[18]</sup>。

根据GB/T 50081《普通混凝土力学性能试验方法标准》,标准试件是指边长为150 mm的立方体试件,其他非标准试件的尺寸换算系数( $\alpha$ )如式(2)、(3)所示,其中 $f_{\text{cu},100}$ 、 $f_{\text{cu},150}$ 和 $f_{\text{cu},200}$ 分别表示边长为100、150、200 mm的立方体试件的抗压强度, $\alpha_{100}$ 和 $\alpha_{200}$ 分别表示边长为100、200 mm试件的尺寸换算系数,普通混凝土试件的 $\alpha_{100}=0.95$ 、 $\alpha_{200}=1.05$ 。

$$\alpha_{100} = f_{\text{cu},150} / f_{\text{cu},100} \quad (2)$$

$$\alpha_{200} = f_{\text{cu},150} / f_{\text{cu},200} \quad (3)$$

图5为水玻璃模数对GRAC尺寸换算系数的影响。由图5可见:GRAC的尺寸换算系数均不在0.95~1.05

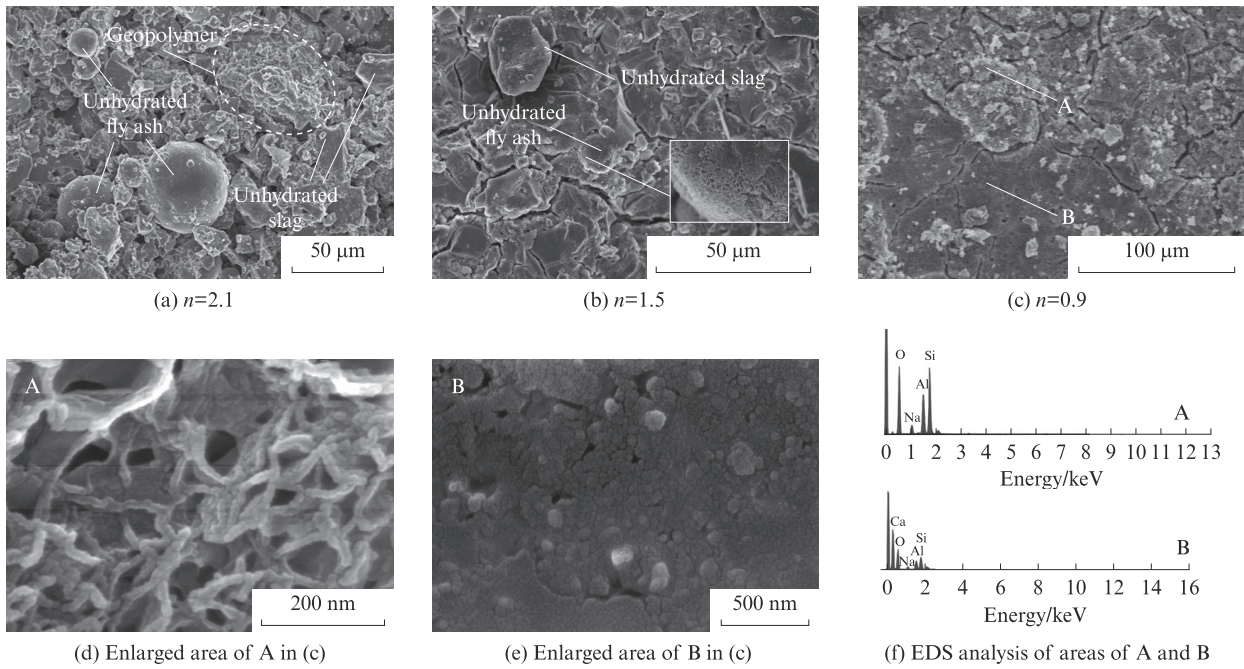


图3 不同水玻璃模数下GRAC的SEM图片和EDS分析  
Fig. 3 SEM images and EDS analysis of GRAC with water glasses of different moduli

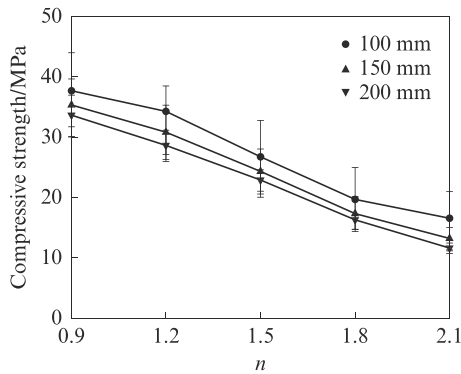


图4 水玻璃模数对不同尺寸GRAC立方体抗压强度的影响  
Fig. 4 Effect of moduli of water glass on compressive strengths of GRAC cubes with different sizes

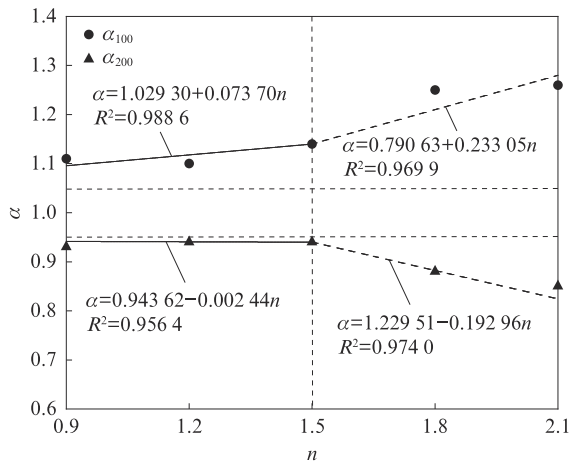


图5 水玻璃模数对GRAC尺寸换算系数的影响  
Fig. 5 Effect of moduli of water glass on dimensional conversion factors of GRAC

之间,表明普通混凝土与GRAC在材料组成上的差异使得前者的尺寸换算系数并不适用于后者;将水玻璃模数和尺寸换算系数进行分段线性拟合,分段点为 $n=1.5$ ;当 $0.9 \leq n < 1.5$ 时, $\alpha_{100}$ 和 $\alpha_{200}$ 随 $n$ 的变化较为平缓;当 $1.5 \leq n \leq 2.1$ 时, $\alpha_{100}$ 和 $\alpha_{200}$ 随 $n$ 的变化较为剧烈。

### 2.3 水玻璃模数对GRAC强度标准差的影响

GRAC中的胶凝材料和粗骨料分别为工业废渣和再生混凝土,因而其强度的离散性较大,性能不如普通混凝土稳定.图6为水玻璃模数对不同尺寸GRAC强度标准差( $\sigma$ )的影响。

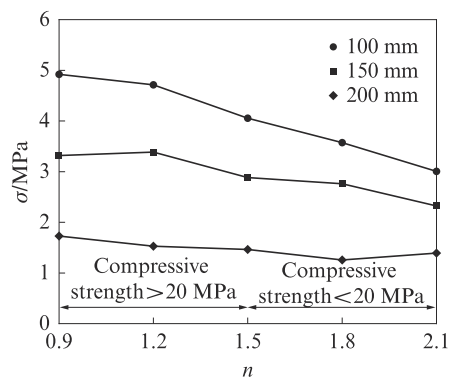


图6 水玻璃模数对不同尺寸GRAC强度标准差的影响  
Fig. 6 Effect of moduli of water glass on standard deviations of compressive strength of GRAC with different sizes

$\sigma$ 可用于评判混凝土的强度质量稳定性,当预拌混凝土或预制混凝土构件的强度不低于20 MPa时, $\sigma > 5.0$ 时混凝土强度质量较差, $\sigma \leq 3.5$ 时混凝土强度

质量优良;当混凝土强度低于20 MPa时, $\sigma > 5.0$ 时混凝土强度质量较差, $\sigma \leq 3.0$ 时混凝土强度质量优良.由图6可见:随着 $n$ 的增加,GRAC抗压强度标准差逐渐减小; $n$ 为0.9~1.2时,GRAC的立方体抗压强度均大于20 MPa, $\sigma$ 随试块尺寸的增大由略小于5.0降到远小于3.5,此时边长为200 mm的GRAC立方体试块质量优良; $n$ 为1.5~1.8时,边长为150、200 mm的GRAC立方体试块质量均为优良; $n=2.1$ 时,各尺寸GRAC的立方体抗压强度均低于20 MPa,且 $\sigma$ 均不高于3.0,表明在该强度范围内,各尺寸的GRAC立方体试块质量均为优良.

#### 2.4 水玻璃模数对GRAC应力-应变曲线的影响

图7为不同水玻璃模数下GRAC的应力-应变( $f$ - $\epsilon$ )曲线.由图7可见:应力低于45%峰值应力时为弹性阶段,此时不同水玻璃模数下GRAC的应力-应变曲线均近似呈直线,表明GRAC的内部应力较低,未能引起新裂缝的产生和原生裂缝的扩展,水玻璃模数的降低会使GRAC内部的孔隙率减少,结构更加致密(图3),从而使其能够吸收更多的能量而不产生附加应变,即刚性提升、弹性模量增大;应力为峰值应力的45%~80%时对应弹塑性阶段,此时GRAC开始产生塑性变形,表面出现裂纹,且裂纹随应力增加快速扩展,GRAC的应力-应变曲线逐渐偏离直线,产生弯曲,斜率开始降低;应力为峰值应力的80%~100%时对应纯塑性阶段,此时应力-应变曲线的斜率进一步降低;弹塑性阶段和纯塑性阶段应力-应变曲线斜率的降低幅度随水玻璃模数的降低逐渐变小,可有效减缓GRAC内部的塑性变形;峰值应力随水玻璃模数降低逐渐增大;当应力达到峰值点后,混凝土试块发生脆性破坏,应力-应变曲线开始下降,其斜率变为负数,下降段曲线均为先陡后

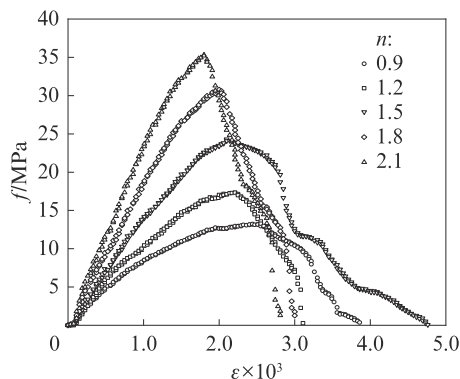


图7 不同水玻璃模数下GRAC的应力-应变曲线  
Fig. 7 Stress-strain curves of GRAC with water glasses of different moduli

缓,其具体形状各异,离散性较大,无明显规律.

图8为不同水玻璃模数下GRAC的弹性模量、峰值应力及相应的峰值应变,其中弹性模量取自图7中应力-应变曲线上上升段原点至40%峰值应力点之间的割线模量.由图8可见:GRAC弹性模量随水玻璃模数降低而增加,增幅可达最低值的128%,此时GRAC抵抗弹性变形的能力增大,抗压强度提高;峰值应力随水玻璃模数降低显著提升,增幅可达最低值的138%;GRAC峰值应变随水玻璃模数降低显著下降,降幅可达最高值的26%;水玻璃模数降低,胶凝体系中的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 含量增加,可以激发出更多的游离硅氧四面体单体和铝氧四面体单体,形成更加完整的地聚物网络骨架结构,因此GRAC抗压强度提高,变形能力提升,表现为峰值应力提高,峰值应变减小.

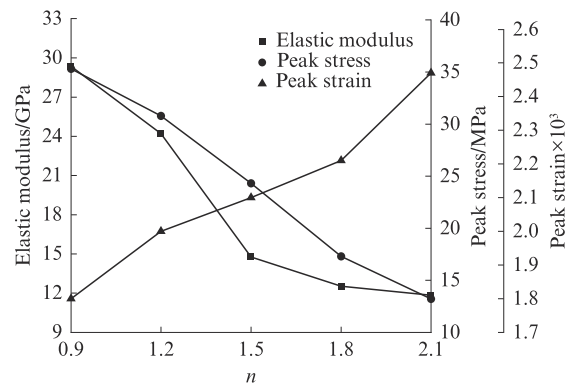


图8 不同水玻璃模数下GRAC的弹性模量、峰值应力和峰值应变  
Fig. 8 Elastic moduli, peak stresses and peak strains of GRAC with water glasses of different moduli

#### 2.5 本构方程的建立

图9为不同水玻璃模数下GRAC的单轴受压应力-应变归一化曲线及其几何特征.图9(a)中的 $f_{pr}$ 为轴心抗压强度, $\epsilon_{pr}$ 为峰值压应变.图9(b)中的 $x$ 代表横坐标变量 $\epsilon/\epsilon_{pr}$ , $y$ 代表纵坐标变量 $f/f_{pr}$ .图9(b)中的实线与图9(a)中GRAC的应力-应变归一化曲线变化趋势相对应,实线上的O、A、B、C、D、E为GRAC应力-应变曲线的特征点.由图9(b)中的实线可见:OA为GRAC的弹性阶段;AB为GRAC的弹塑性阶段,B点为临界点;BC为GRAC的塑形阶段,C点为峰值点;CD和DE均为下降阶段,D点为应力和应变的拐点.图9(b)中的虚线为GRAC的应力-应变归一化曲线的一次导数曲线,由此得到应力-应变归一化曲线的边界条件,如表5所示.表5中1~5阶段分别对应应力-应变归一化曲线的原点、上升段、峰值点、下降段和全曲线.

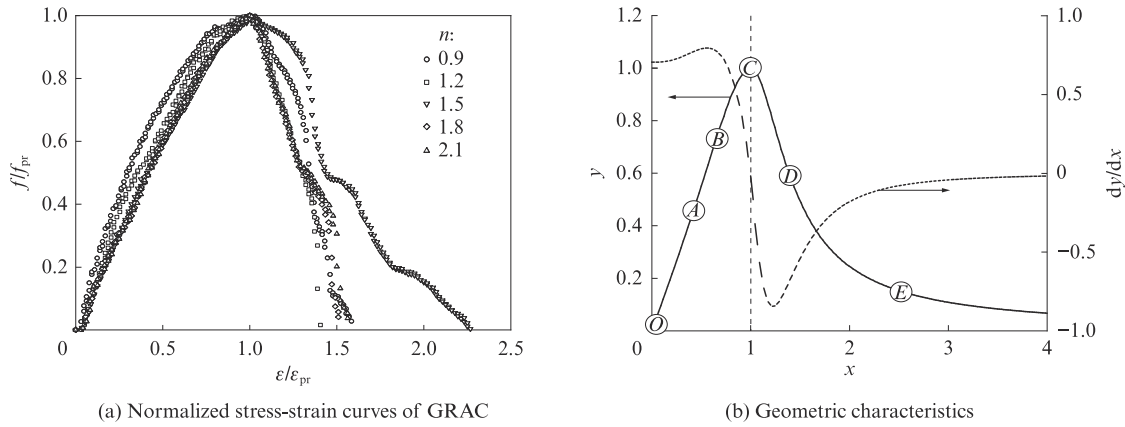


图9 不同水玻璃模数下GRAC的单轴受压应力-应变归一化曲线及其几何特征

Fig. 9 Normalized stress-strain curves of GRAC with water glasses of different moduli under uniaxial compression and their geometric characteristics

采用多项式数学模型和有理分式数学模型对图9中的GRAC单轴受压应力-应变归一化曲线进行

分段拟合,拟合模型如表6所示.表6中 $a_0、a_1、a_2、a_3、a_4、a_5、a_6、a_7$ 和 $b_0、b_1、b_2、b_3、b_4、b_5$ 均为系数.

表5 应力-应变归一化曲线的边界条件

Table 5 Boundary conditions of normalized stress-strain curves

Stage	Position	Boundary condition
1	Original point	$x=0,y=0$
2	Up-portion	$0 < x < 1, dy/dx > 0$
3	Peak point	$x=1,y=1, dy/dx=0$
4	Down-portion	$x > 1, dy/dx < 0$
5	Whole curve	$x \geq 0, 0 \leq y \leq 1$

表6 应力-应变归一化曲线的数学拟合模型

Table 6 Mathematical fitting models of normalized stress-strain curves

Functional form	$0 \leq x < 1$	$x \geq 1$
Polynomial	$y = a_0 + a_1x + a_2x^4 + a_3x^5$	$y = b_0 + b_1x^{-1} + b_2x^{-2}$
Rational fraction	$y = \frac{a_4x + a_5}{x^2 + a_6x + a_7}$	$y = \frac{x}{b_3x^2 + b_4x + b_5}$

图10为采用表6中的2种数学模型分别对不同水玻璃模数下GRAC的应力-应变归一化曲线进行拟合的结果.图11为图10中两种数学模型的拟合优度( $R^2$ ).由图11可见:用两种模型拟合得到的应力-应变归一化曲线的上升段曲线的拟合优度相似,但有理分式模型可以更好地拟合下降段曲线的试验结果,用多项式模型拟合曲线则会明显低估其应力值.

由图10和图11可见:两种数学模型的拟合优度均达到0.8以上,上升段的拟合优度甚至接近于1.0;上升段采用多项式数学模型、下降段采用有理分式数学模型可以较好地拟合GRAC的应力-应变曲线;应力-应变曲线的拟合公式如式(4)所示.

$$y = \begin{cases} ax + (5 - 4a)x^4 + (3a - 4)x^5, & 0 \leq x < 1 \\ \frac{x}{b(x - 1)^2 + x}, & x \geq 1 \end{cases} \quad (4)$$

式中: $a、b$ 分别为应力-应变曲线的上升段和下降段参数.

为验证曲线拟合时所选取数学模型的合理性,分别对不同水玻璃模数的GRAC应力-应变曲线进行分段拟合,结果如图12所示,拟合方程的参数及相应的拟合优度列于表7.由图12和表7可见:拟合曲线与试验数据吻合良好;曲线上升段的拟合优度均接近于1.0,下降段拟合优度均大于0.8,表明可采用所选取的数学模型进行GRAC应力-应变曲线的非线性分析.

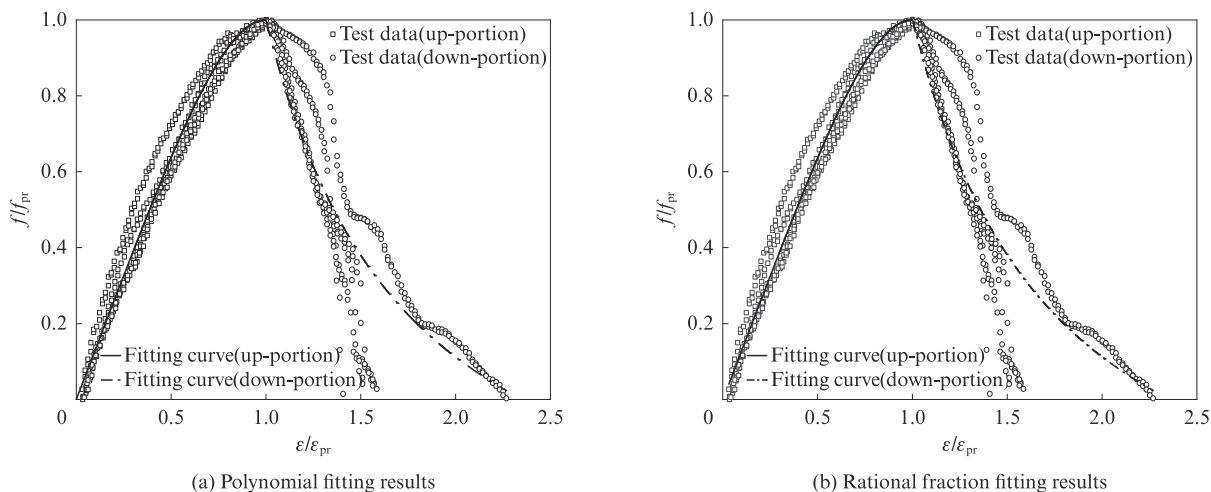


图10 不同水玻璃模数下GRAC 应力-应变归一化曲线的拟合结果

Fig. 10 Fitting results of normalized stress-strain curves of GRAC with water glasses of different moduli

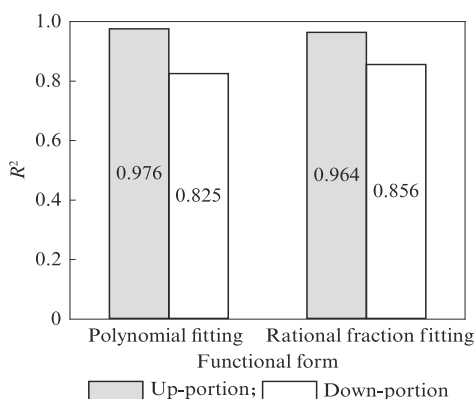


图11 两种数学模型的拟合优度

Fig. 11 Determination coefficients of two mathematical models

将水玻璃模数  $n$  与应力-应变曲线本构方程的上升段参数  $a$  和下降段参数  $b$  分别进行拟合, 得到  $n$  和  $a, b$  之间的关系式, 如式(5)、(6)所示.

表7 GRAC 应力-应变曲线拟合方程的参数及其拟合优度

Table 7 Parameters and determination coefficients of normalized stress-strain curves of GRAC

$n$	$a$	$R^2(a)$	$b$	$R^2(b)$
0.9	1.597	0.992 5	15.759	0.836 0
1.2	1.366	0.995 2	13.892	0.917 0
1.5	1.258	0.994 2	9.122	0.929 3
1.8	1.175	0.997 8	7.583	0.922 7
2.1	1.166	0.997 5	3.422	0.921 0

$$a = 2.2026 - 0.7466n + 0.1340n^2 \quad (5)$$

$$b = 10.3277n - 5.5359 \quad (6)$$

将式(5)和式(6)代入式(4), 再将  $x = \epsilon/\epsilon_{pr}, y = f/f_{pr}$  代入到该方程中, 得到以  $n$  为变量的 GRAC 抗压强度本构方程, 如式(7)所示.

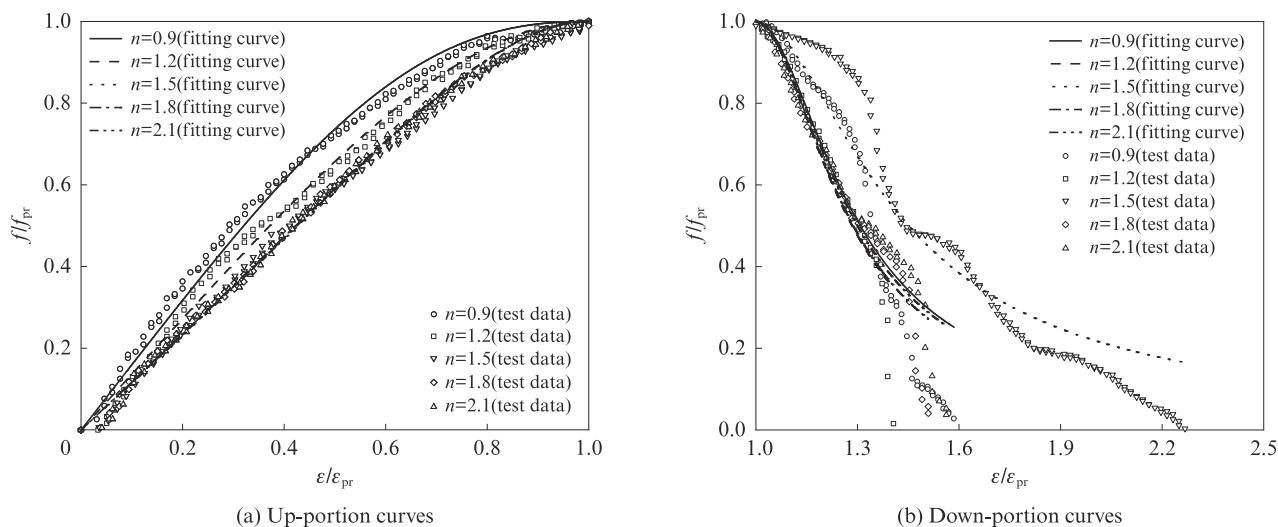


图12 拟合曲线与实测曲线

Fig. 12 Fitting curves and test curves



$$f = \begin{cases} f_{pr} \times \left[ (2.020\ 26 - 0.746\ 6n + 0.134\ 0n^2) \times \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_{pr}} - 4 \frac{\epsilon^4}{\epsilon_{pr}^4} + 3 \frac{\epsilon^5}{\epsilon_{pr}^5} \right) + 5 \frac{\epsilon^4}{\epsilon_{pr}^4} - 4 \frac{\epsilon^5}{\epsilon_{pr}^5} \right], & \epsilon \leq \epsilon_{pr} \\ f_{pr} \times \frac{\epsilon/\epsilon_{pr}}{(10.327\ 7n - 5.535\ 9) \times (\epsilon/\epsilon_{pr} - 1)^2 + \epsilon/\epsilon_{pr}}, & \epsilon > \epsilon_{pr} \end{cases} \quad (7)$$

### 3 结论

(1)地聚物中存在两种结构的凝胶体:层状的C-A-S-H结构和三维网络状的N-A-S-H结构,两种凝胶结构共同为地聚物提供强度。

(2)水玻璃模数降低导致其内部双电层结构扩散层增大,从而激发出原料中更多的Ca<sup>2+</sup>、Si<sup>4+</sup>和Al<sup>3+</sup>,使地聚物的强度得到提升,但当水玻璃模数降低至0.6时,会产生闪凝现象。

(3)GRAC立方体抗压强度的尺寸换算系数与水玻璃模数的大小相关;抗压强度标准差随水玻璃模数增加而减小;当水玻璃模数为0.9~1.2时,边长不小于200 mm的立方体试块质量优良;当水玻璃模数为1.5~1.8时,边长不小于150 mm的立方体试块质量优良;当水玻璃模数为2.1时,3种边长的立方体试块质量均优良。

(4)GRAC抗压强度应力-应变曲线所示的弹性模量和峰值应力与水玻璃模数呈反比关系,峰值应变与水玻璃模数呈正比关系。

(5)对GRAC的应力-应变归一化曲线进行分段拟合,上升段采用多项式数学模型,下降段采用有理分式数学模型,得到基于水玻璃模数的GRAC抗压强度本构方程。

#### 参考文献:

- [1] DAVIDOVITS J. Geopolymers-inorganic polymeric new materials [J]. Journal of Thermal Analysis, 1991, 37(8):1633-1656.
- [2] DUXSON P, FERNANDEZ-JIMENEZ A, PROVIS J L, et al. Geopolymer technology: The current state of the art [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(9):2917-2933.
- [3] 王栋民. 固废与生态材料的未来发展(代序)[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(8):2357-2358.
- WANG Dongmin. Future development of solid waste and ecological materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(8):2357-2358. (in Chinese)
- [4] PROVIS J L. Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what?[J]. Materials and Structures, 2014, 47(1-2):11-25.
- [5] 史才军,何富强, FERNÁNDEZ-JIMIENEZ A, 等. 碱激发水泥的类型与特点(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(1):69-75.
- SHI Caijun, HE Fuqiang, FERNÁNDEZ-JIMIENEZ A, et al. Classification and characteristics of alkali-activated cements[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(1):69-75. (in Chinese)
- [6] 刘翼玮,张祖华,史才军,等. 硅灰对高强地聚物胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11):1689-1699.
- LIU Yiwei, ZHANG Zuhua, SHI Caijun, et al. Influence of silica fume on performance of high-strength geopolymer[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(11):1689-1699. (in Chinese)
- [7] SHI Caijun, KRIVENKO P V, ROY D. Alkali-activated cements and concretes[M]. Abingdon, UK: CRC Press, 2006.
- [8] 张文生,叶家元,王渊,等. 低碱高强硅铝聚合材料的研究[J]. 中国材料进展, 2010, 29(9):13-18.
- ZHANG Wensheng, YE Jiayuan, WANG Yuan, et al. Study on low alkali content and high strength geopolymer[J]. Materials China, 2010, 29(9):13-18. (in Chinese)
- [9] 丁庆军,吴静,吕林女,等. 新型地聚合物基轻质耐高温混凝土的研究[J]. 混凝土, 2007(3):1-3.
- DING Qingjun, WU Jing, LÜ Linnü, et al. Study on new type geopolymer-based lightweight high-temperature concrete [J]. Concrete, 2007(3):1-3. (in Chinese)
- [10] 罗鑫,许金余,苏灏杨,等. 冲击荷载下高流态地质聚合物混凝土的强度特性[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(1):72-77.
- LUO Xin, XU Jinyu, SU Haoyang, et al. Strength properties of highly fluidized geopolymer concrete under impact loading[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(1):72-77. (in Chinese)
- [11] 张浩博,郑智轨,寇佳亮. 硅灰-氧化铝地质聚合物的力学性能[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(2):288-292.
- ZHANG Haobo, ZHENG Zhigui, KOU Jialiang. Mechanical properties of silica fume-aluminum oxide geopolymer[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(2):288-292. (in Chinese)
- [12] 李长明,王立久,张婷婷,等. 用砂岩制备地聚物材料的研究[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(2):373-378.
- LI Changming, WANG Lijiu, ZHANG Tingting, et al. Preparation of geopolymeric materials by pisha sandstone [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(2):373-378. (in Chinese)
- [13] 丁兆洋,周静海,苏群,等. 地聚物再生骨料混凝土的力学性能研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2021, 37(1):138-146.
- DING Zhaoyang, ZHOU Jinghai, SU Qun, et al. Mechanical properties of geopolymer recycled aggregate concrete[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2021, 37(1):138-146. (in Chinese)
- [14] 朱纯熙,卢晨. 水玻璃硬化的认识过程[J]. 无机盐工业, 2001, 33(1):22-25.
- ZHU Chunxi, LU Chen. The progress to recognize the hardening mechanism of waterglass [J]. Inorganic Chemicals Industry,

- 2001, 33(1):22-25. (in Chinese)
- [15] 朱纯熙, 卢晨, 季敦生, 等. CO<sub>2</sub>水玻璃砂硬化机理的认识过程[J]. 热加工工艺, 1998(6):46-47.  
ZHU Chunxi, LU Chen, JI Dunsheng, et al. Process of understanding the hardening mechanism of CO<sub>2</sub> sodium silicate sand[J]. Thermal Processing, 1998(6):46-47. (in Chinese)
- [16] RAHIER H, WASTIELS J, BIESEMANS M, et al. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(9): 2982-2996.
- [17] PURDON A O. The action of alkalis on blast-furnace slag[J]. Journal of the Society of Chemical Industry, 1940, 59(9): 191-202.
- [18] 丁兆洋, 周静海, 苏群, 等. 再生骨料取代率对地聚物混凝土尺寸效应的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2021, 37(4): 709-715.  
DING Zhaoyang, ZHOU Jinghai, SU Qun, et al. Recycled aggregate content on size effect of geopolymer recycled aggregate concrete[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2021, 37(4):709-715. (in Chinese)

---

(上接第52页)

- [15] ELIGEHAUSEN R, POPOV E P, BERTERO V V. Local bond stress-slip relationships of deformed bars under generalized excitations[J]. Technical Chamber of Greece, 1982, 4:69-80.
- [16] EHSANI M R, SAADATMANESH H, TAO S. Design recommendations for bond of GFRP rebars to concrete[J]. Journal of Structural Engineering, 1996, 122(3):247-254.
- [17] 张望喜, 胡彬彬, 王冠杰. FRP筋与混凝土粘结性能研究进展及本构模型改进[J]. 土木与环境工程学报, 2021, 89:1-12.
- ZHANG Wangxi, HU Binbin, WANG Guanjie. Research progress on bond behavior between FRP bars and concrete and improvement of constitutive model[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021, 89:1-12. (in Chinese)
- [18] ACHILLIDES Z, PILAKOUTAS K. Bond behavior of fiber reinforced polymer bars under direct pullout conditions[J]. Journal of Composites for Construction, 2004, 8(2):173-181.