

文章编号:1007-9629(2024)05-0461-10

粉煤灰-矿渣基泡沫地聚合物微观孔隙结构与宏观性能

王 辉^{1,2}, 高 尚^{1,2,3,*}, 郭美丽⁴, 刘旭阳⁵, 孟泽浩^{1,2}

(1. 石家庄铁道大学 道路与铁道工程安全保障省部共建教育部重点实验室, 河北 石家庄 050043;
2. 石家庄铁道大学 土木工程学院, 河北 石家庄 050043; 3. 河北省金属矿山安全高效开采技术创新
中心, 河北 石家庄 050043; 4. 山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队, 山东 威海 264209;
5. 灵寿县自然资源和规划局, 河北 石家庄 050599)

摘要:以粉煤灰和矿渣为主要原材料, H_2O_2 为发泡剂, 通过碱激发方法制备粉煤灰-矿渣基泡沫地聚合物. 研究碱激发剂模数和粉煤灰掺量对泡沫地聚合物微观孔隙结构、抗压强度及导热系数的影响. 基于 X 射线衍射仪(XRD)、光学显微镜和 CT 扫描分析了反应产物和孔隙结构参数对泡沫地聚合物性能影响的内在机理. 同时, 基于灰色关联分析得到泡沫地聚合物的孔隙结构参数与其导热系数和强度的相关关系. 结果表明: 泡沫地聚合物的导热系数主要由孔隙率决定, 两者呈指数负相关; 泡沫地聚合物的抗压强度与孔隙连通度、孔隙率、平均孔径及分级孔隙占比有关, 其中孔隙连通度和孔隙率影响最显著.

关键词:泡沫地聚合物; 抗压强度; 导热系数; 孔隙结构; CT 扫描

中图分类号: TU55⁺1.33

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.05.011

Micro-pore Structure and Macro-properties of Fly Ash-Slag Based Foam Geopolymer

WANG Hui^{1,2}, GAO Shang^{1,2,3,*}, GUO Meili⁴, LIU Xuyang⁵, MENG Zehao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Road and Railway Engineering Safety of Ministry of Education, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China; 2. School of Civil Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China; 3. Hebei Province Metal Mine Safe and Efficient Mining Technology Innovation Center, Shijiazhuang 050043, China; 4. No.6 Geological Team of Shandong Province Bureau of Geology and Mineral Resources, Weihai 264209, China; 5. Natural Resources and Planning Bureau of Lingshou County, Shijiazhuang 050599, China)

Abstract: The foam geopolymer was prepared by alkali activation method with fly ash and slag as main raw materials. The effects of alkali activator module and fly ash content on the microstructure, compressive strength and thermal conductivity of foam geopolymer were studied. The internal mechanism of reaction products and pore structure parameters influencing the properties was analyzed based on X-ray diffractometer(XRD), optical microscope and computed tomography(CT) scanning. At the same time, the correlation between pore structure parameters and thermal conductivity and strength was obtained based on grey correlation analysis. The results show that the thermal conductivity of foamed geopolymer is mainly determined by the porosity of the sample, and they are exponentially

收稿日期: 2023-07-02; 修订日期: 2023-09-13

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(D2019210272); 石家庄铁道大学 2022 年度土木工程学院自主课题(TMXN2202); 河北省自然科学基金资助项目(D2023210005)

第一作者: 王 辉(1998—), 男, 河北衡水人, 石家庄铁道大学硕士生. E-mail: 1208355381@qq.com

通讯作者: 高 尚(1989—), 女, 河北唐山人, 石家庄铁道大学讲师, 硕士生导师, 博士. E-mail: gaoshang@stdu.edu.cn

negatively correlated. The compressive strength is related to pore connectivity, porosity, average pore size and fractional pore proportion, and the influences of pore connectivity and porosity was the most significant.

Key words : foam geopolymer; compressive strength; thermal conductivity; pore structure; computed tomography scan

地质聚合物是硅铝质无机原料在碱激发作用下通过矿物缩聚生成的一种新型绿色胶凝材料^[1-3]. 地质聚合物常以粉煤灰、高炉矿渣等工业废渣为原料,与硅酸盐水泥相比,其生产过程能耗较低^[4],CO₂排放量可减少80%以上^[5-6],且不产生有毒气体,被认为是水泥的理想替代品之一. 此外,地聚合物具有良好的早期性能、体积稳定性和耐久性等,可应用于混凝土材料的修补、应急抢修、核废物及危险物固化处置及海洋环境工程等领域^[4,7].

以地质聚合物为基体,采用物理或化学致孔法制备的泡沫地聚合物,因具有一系列优异性能而逐渐成为无机保温材料领域的研究热点. H₂O₂是重要的化学发泡剂之一,已有大量文献报道H₂O₂含量增加有助于提高泡沫地聚合物的孔隙率,同时也易导致材料中的小孔融合成为大孔或者孔隙坍塌^[8-10]. 稳泡剂的加入有助于控制孔隙形状、尺寸及类型,研究发现稳泡剂与H₂O₂协同作用有利于形成更加均匀的孔径分布^[11-12]. 此外,原材料配合比及碱激发剂模数对于化学发泡过程中浆液固化速度和H₂O₂发泡反应的影响也不容忽视,两者对实现孔结构优化和材料性能的提升具有重要意义^[13-14]. 相比发泡剂和稳泡剂,目前针对原材料配合比和碱激发剂模数影响泡沫地聚合物孔隙结构(孔隙率、孔径分布和孔隙连通

性)的系统研究成果较少.

鉴于此,本研究以矿渣和粉煤灰为主要原材料,H₂O₂为发泡剂,通过碱激发方法制备粉煤灰-矿渣基泡沫地聚合物(以下简称泡沫地聚合物)试样,引入CT扫描详细表征试样内部三维孔隙结构分布特征,并建立其与泡沫地聚合物宏观性能的关系,以揭示原材料配合比和碱激发剂模数(M)对H₂O₂化学发泡过程的影响机理,为泡沫地聚合物保温材料的设计提供依据.

1 试验

1.1 原材料

粉煤灰和矿渣分别采用河南铂润耐火材料有限公司的Ⅰ级粉煤灰和S95级矿渣,两者的化学组成(质量分数,文中涉及的组成、液胶比等均为质量分数或质量比)见表1. 发泡剂采用国药集团生产的H₂O₂,含量为35.0%,分析纯. 稳泡剂采用天津市光复精细化学研究所产十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯. 碱激发剂由SP50型工业水玻璃与烧碱按一定比例混合配制而成,其中水玻璃由嘉善县优瑞耐火材料有限公司生产,模数为2.25;烧碱由上海沃凯生物技术有限公司生产,NaOH含量为96.0%,分析纯. 拌和水为自来水.

表1 粉煤灰与矿渣的化学组成
Table 1 Chemical compositions (by mass) of fly ash and slag

Material	Unit: %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Fly ash	45.10	24.20	6.85	5.60	0.89	0.75	0.58	2.10
Slag	30.10	14.27	0.79	42.18	4.29	0.31	0.22	0.10

1.2 制备方法和配合比设计

首先将粉煤灰与矿渣按一定比例加入搅拌锅中,采用水泥胶砂搅拌机充分搅拌5.0 min;然后加入碱激发剂和CATB,搅拌3.0 min,使浆料混合均匀;接着边搅拌边加入一定量的H₂O₂,继续慢搅1.5 min;最后将混合好的浆料倒入尺寸为100 mm×100 mm×100 mm的三联模具中并在室温下养护48 h,脱模后取出,置于恒温恒湿试验箱(22℃、相对湿度60%)中继续养护28 d.

前期试验已确定泡沫地聚合物的液胶比为0.60,水玻璃掺量为液体(H₂O₂+拌和水+水玻璃)总

质量的80%,H₂O₂添加量为胶凝材料总量的4%,稳泡剂CTAB的添加量为4 g. 该条件下地质聚合物的发泡时间合适,发泡均匀,起泡效果较好. 本试验在此基础上改变碱激发剂模数(M)和粉煤灰掺量来制备8种泡沫地聚合物试样,以研究两者对泡沫地聚合物孔隙结构的影响. 泡沫地聚合物的配合比见表2.

1.3 分析和测试方法

将试样研磨成粉末,并过74 μm(200目)筛,采用SmartLab型X射线衍射仪(XRD)测试其物相组成,2θ测试范围为5°~90°,步长为0.01°.

采用Dino-Lite AM4113型光学显微镜观察试样

表2 泡沫地聚合物的配合比
Table 2 Mix proportions of foam geopolymers

Sample No.	Sodium silicate/g	M	w(slag)/%	w(fly ash)/%	w(H ₂ O ₂)/%	m(CTAB)/g
A1	500	1.75	70	30	4	4
A2	500	1.50	70	30	4	4
A3	500	1.25	70	30	4	4
A4	500	1.00	70	30	4	4
B1	500	1.25	90	10	4	4
B2	500	1.25	70	30	4	4
B3	500	1.25	50	50	4	4
B4	500	1.25	30	70	4	4

剖面的微观形貌.采用 nanoVoxel-2740E 型 X 射线高精度工业 CT 扫描分析试样的三维孔隙结构特征.将试样切割成 $\phi 50\times 60$ mm 的圆柱体,由上往下逐层扫描,获取 1 000 张连续的二维断层扫描图像,图像像素为 $2\,000\times 2\,000$.在 Avizo 软件中基于像素密度从图像背景中分离提取所需对象,灰度阈值设置为 3 000,通过三维重构得到泡沫地聚合物的内部孔隙结构参数.

利用西安夏溪电子科技产 TC3000E 型导热系数仪测试试样的导热系数(λ),测试方法为瞬态热线法,测试温度为 296 K,电压为 1 V,采集时间为 5 s.

利用美特斯工业产 YAW6202 型万能试验机测试泡沫地聚合物立方体试块 28 d 抗压强度,测试方法参照 GB/T 11971—1997《加气混凝土力学性能试验方法》.试块尺寸为 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 100 mm,加载速率为 (60~100)N/s.取 3 个试块的平均值作为该组最终的抗压强度值,精确至 0.01 MPa.

2 结果与分析

2.1 XRD 图谱

原材料和泡沫地聚合物的 XRD 图谱见图 1.

由图 1(a)可见:粉煤灰的主要物相组成为结晶相的石英和莫来石;矿渣以非结晶相活性成分为主,含少量方解石和镁硅钙石.

由图 1(b)可见:对于 4 种碱激发剂模数不同的试样(A1~A4),其物相组成基本相同,除了方解石、莫来石及石英晶体外,在 $2\theta=25^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 处还有明显的宽峰,表明聚合反应形成了水化硅铝酸钙(C-A-S-H)或水化硅酸钙(C-S-H)凝胶^[15-16];当碱激发剂模数由 1.75 降至 1.50 时,试样 A2 的莫来石和石英晶体衍射峰峰强有所降低,表明聚合反应更加充分,未反应的晶体物质有所减少;随着碱激发剂模数的继续降低,试样 A3 和 A4 的莫来石和石英晶体衍射峰峰强又有所增强,表明体系中碱度过高,超过了 Si^{4+} 和 Al^{3+} 溶解的最佳碱度^[12],从而抑制了 Si^{4+} 和 Al^{3+} 进一步参加聚合反应.此外,在 $2\theta=29.5^{\circ}$ 处方解石的衍射峰峰强显著增强,主要与体系中过高碱度所引起的钙碳化有关.

由图 1(b)还可见:对于 4 种粉煤灰掺量不同的试样(B1~B4),其物相组成略有变化——当粉煤灰掺量为 10% 时,试样 B1 中莫来石和石英的衍射峰强度很低,表明大部分硅铝酸盐反应物参与了聚合反应;随着粉煤灰掺量的增加,试样 B2 和 B3 中未反应的莫来石和石英开始明显增多;当粉煤灰掺量增加到 70% 时,试样 B4 中莫来石和石英的衍射峰进一步增强,方解石的衍射峰消失,凝胶产物宽峰的范围扩展至 $15^{\circ}\sim 35^{\circ}$,表明此时体系中 Ca 含量较低,聚合产物中开始出现水化硅酸铝钠(N-S-A-H)凝胶^[16-17].

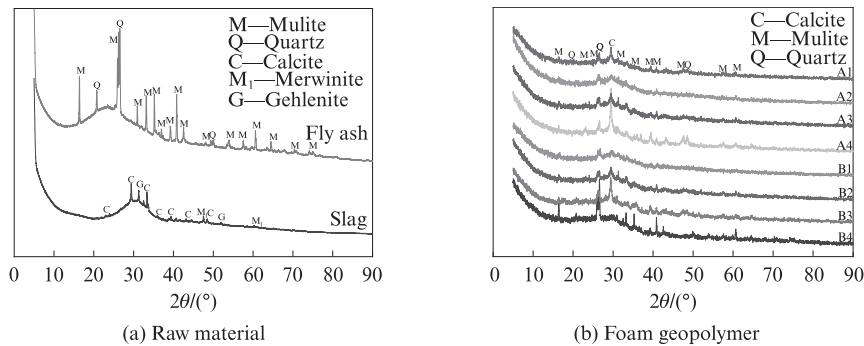


图1 原材料和泡沫地聚合物的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of raw materials and foam geopolymers

2.2 力学性能

碱激发剂模数(M)和粉煤灰掺量对泡沫地聚合物抗压强度的影响如图2所示.由图2(a)可见:(1)随着碱激发剂模数的降低,泡沫地聚合物的抗压强度先增大后减小.这是由于碱激发剂模数降低初期,体系中的 OH^- 较多,在一定碱度范围内原材料溶解更充分,有利于形成聚合物骨架,从而使得泡沫地聚合物的抗压强度有所提高;(2)随着碱激发剂模数的进一步降低, H_2O_2 剧烈分解后产生的气体使浆体迅速膨胀,形成了大量孔隙;同时,体系碱过量导致游离

的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 减少,聚合反应受阻,从而使得泡沫地聚合物的抗压强度下降,这与2.1中的XRD分析结果相符.由图2(b)可见:随着粉煤灰掺量的增加,泡沫地聚合物的抗压强度先减小后增大.这是由于在粉煤灰掺量开始增加时,体系中的非晶态活性物质减少,延缓了聚合反应和浆体固化速率,有利于气泡形成并生长,从而使得泡沫地聚合物的抗压强度降低;当粉煤灰掺量增至70%时,泡沫地聚合物中部分大、中孔隙连通并坍塌消失,使得孔隙有所减少,其抗压强度反而有所提升.

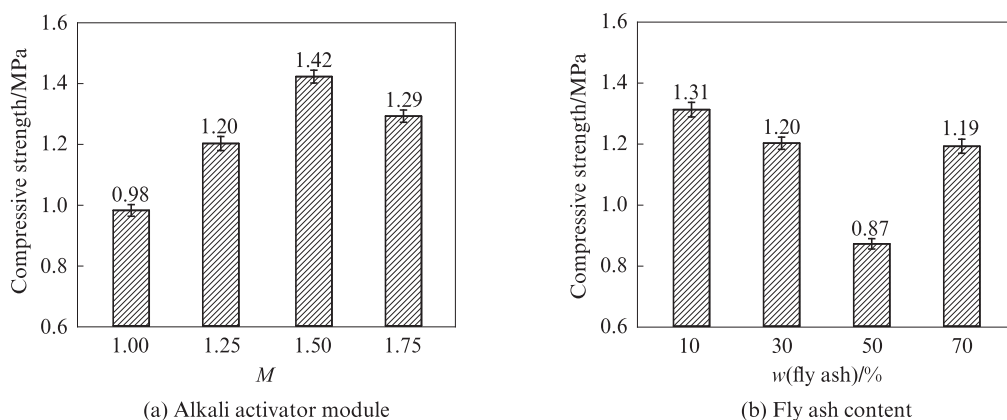


图2 碱激发剂模数和粉煤灰掺量对泡沫地聚合物抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of alkali activator module and fly ash content on compressive strength of foam geopolymers

2.3 导热系数

碱激发剂模数(M)和粉煤灰掺量对泡沫地聚合物导热系数的影响如图3所示.由图3可见:泡沫地聚合物的导热系数随碱激发剂模数降低而减小,随粉煤灰掺量增加而先减小后增大.这是由于碱激发剂模数越低, H_2O_2 的分解反应速率越快,产

生的气体越多,较大的气压使液膜厚度变薄,从而导致固相材料占比减少,热传导效率下降,粉煤灰掺量在一定范围内有利于体系内气泡的形成,使泡沫地聚合物导热系数降低;但当粉煤灰掺量超过一定范围后,体系内部分气孔塌陷破坏,其导热系数又有所增加.

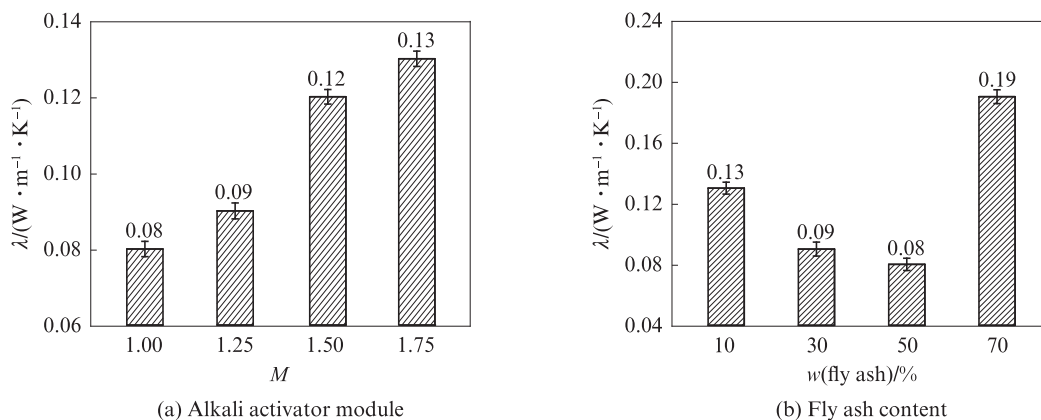


图3 碱激发剂模数和粉煤灰掺量对泡沫地聚合物导热系数的影响

Fig. 3 Effect of alkali activator module and fly ash content on thermal conductivity of foam geopolymers

2.4 微观孔隙结构

2.4.1 显微镜观察

泡沫地聚合物的孔隙形貌如图4所示.由图4

(a)~(d)可见:当碱激发剂模数为1.75时,试样A1中的孔隙较少且多闭合;随着碱激发剂模数的降低,试样A2和A3中的孔壁上开始出现大量微细孔,孔

隙连通性明显提高;当碱激发剂模数降为 1.00 时,试样 A4 中部分孔隙的孔径明显增加,孔壁变薄且局部开始断裂.由图 4(e)~(h)可见:当粉煤灰掺量为 10% 时,试样 B1 中的孔隙较少且孔径较小;随着

粉煤灰掺量的增加,试样 B2 和 B3 中的孔隙明显增多,且局部小孔融合成大孔;当粉煤灰掺量增加到 70% 时,试样 B4 中的部分孔隙坍塌消失,孔隙又明显减少.

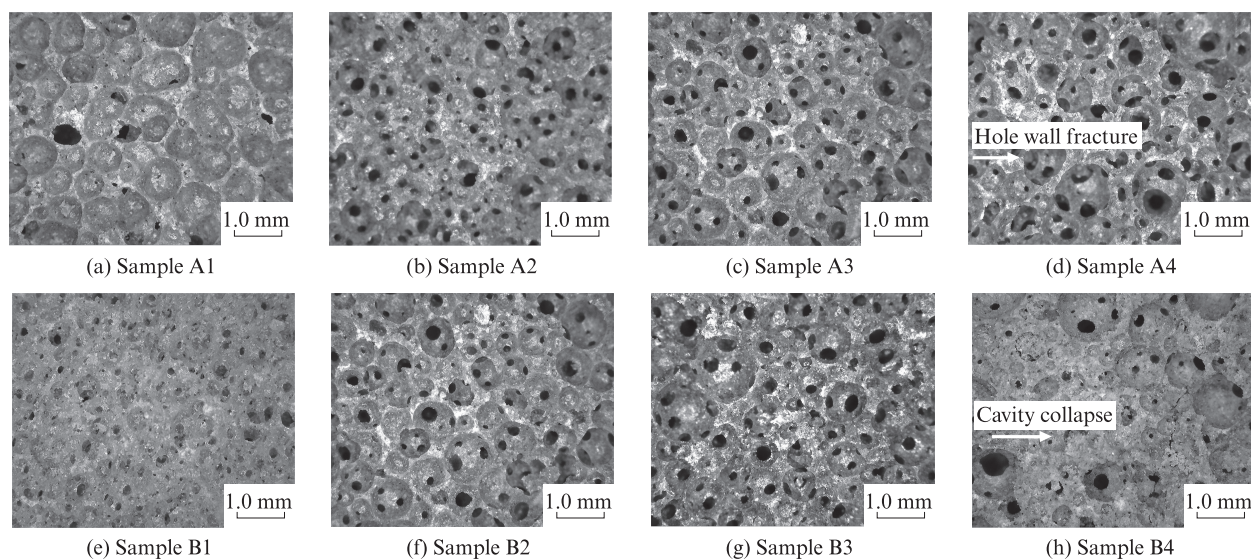


图 4 泡沫地聚合物的孔隙形貌

Fig. 4 Pore morphologies of foam geopolymers

2.4.2 CT 扫描

2.4.2.1 孔隙率、闭合孔隙占比和孔径大小

碱激发剂模数(M)和粉煤灰掺量对泡沫地聚合物孔隙率、闭合孔隙占比(本试验采用闭合孔隙占比表征空隙连通性)的影响如图 5 所示,对孔径的影响如图 6 所示.由图 5、6 可见:(1)随着碱激发剂模数的降低,试样 A1~A4 的孔隙率不断增大,闭合孔隙占比逐渐降低;最小孔径没有明显变化,平均孔径和最大孔径均明显增大.(2)随着粉煤灰掺量的增加,试样 B1~B4 的孔隙率先增加后减小,闭合孔隙占比先减小后增大,最大孔径显著增大,而平均孔径和最小孔径先增大后减小;当粉煤灰掺

量为 50% 时,试样 B3 的孔隙率最大,闭合孔隙占比最小.

2.4.2.2 分级孔隙三维分布特征

泡沫地聚合物的分级孔隙(孔径 $d \geq 0.25$ mm 为大孔, $d = 0.15 \sim 0.25$ mm 为中孔, $d \leq 0.15$ mm 为小孔)三维分布如图 7 所示.由图 7 可见:随着碱激发剂模数的降低,试样 A1~A4 中的大孔数量有所增多,中孔和小孔数量相对减少,即孔径差异性更加明显;随着粉煤灰掺量的增加,试样 B1~B4 中的大孔和中孔数量均呈先增后减趋势,而小孔数量先减后增.

2.4.2.3 不同切片的孔隙率

泡沫地聚合物圆柱体试样不同断面的孔隙率变

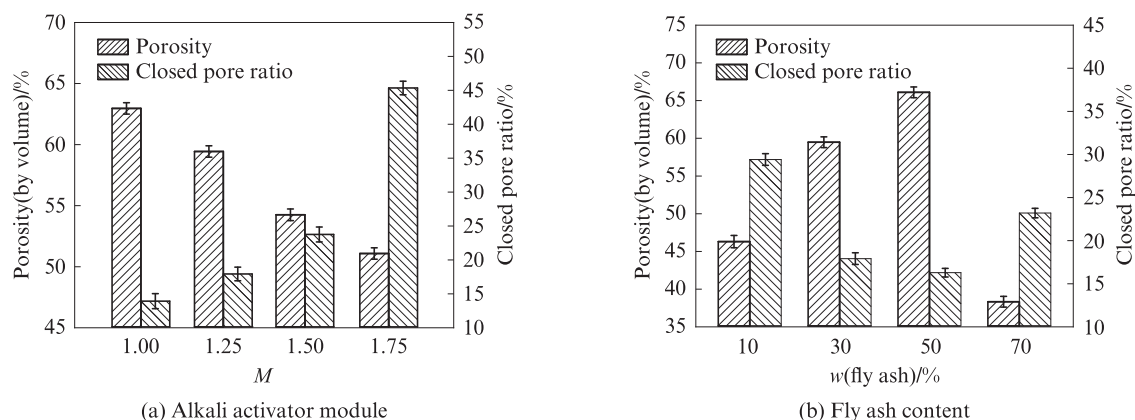


图 5 碱激发剂模数和粉煤灰掺量对泡沫地聚合物孔隙率和闭合孔隙占比的影响

Fig. 5 Effects of alkali activator module and fly ash content on porosity and closed pore ratio of foam geopolymers

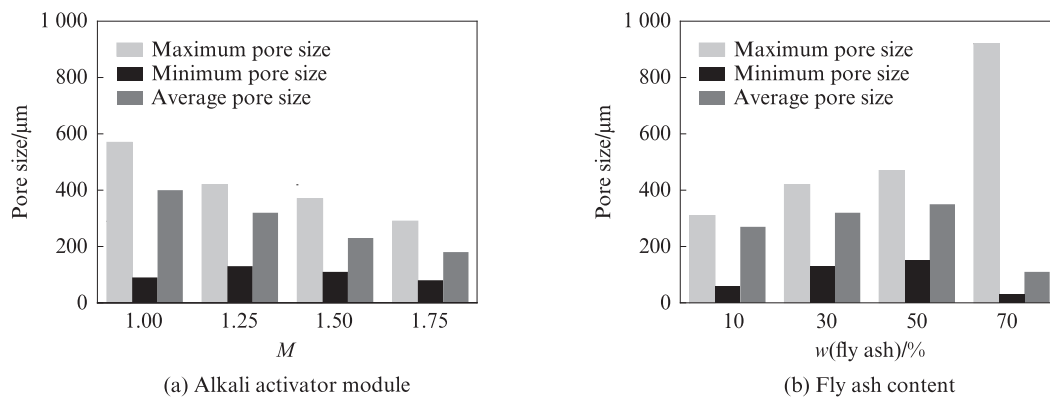


图6 碱激发剂模数和粉煤灰掺量对泡沫地聚合物孔径的影响
Fig. 6 Effects of alkali activator module and fly ash content on pore size of foam geopolymers

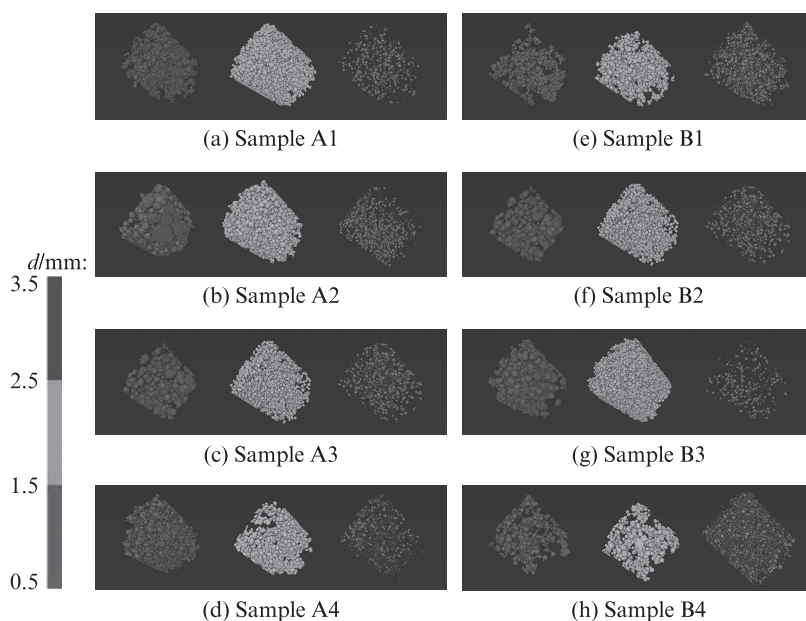


图7 泡沫地聚合物的分级孔隙三维分布
Fig. 7 3D distribution of graded pore of foam geopolymers

化曲线如图8所示. 由图8(a)~(d)可见,随着碱激发剂模数的降低,试样不同切片的孔隙率均有所增加,且在三维空间曲线波动更加明显,表明泡沫地聚合物的孔隙分布均匀性变差. 由图8(e)~(f)可见:随着粉煤灰掺量的增加,试样不同切片的孔隙率先增加后减小;当粉煤灰掺量达70%时,试样B4的孔隙率曲线波动很大,表明其内部孔隙分布极不均匀.

以上研究表明,碱激发剂模数和粉煤灰掺量能够显著影响泡沫地聚合物的内部孔隙结构. 随着碱激发剂模数的降低, H_2O_2 的分解速率加快,此时气泡的生长速率大于浆体的固化速率, H_2O_2 分解产生的气体将周围浆体推开,使得孔壁变薄;同时 H_2O_2 分解过程中释放出的水分降低了浆体混合物的黏度,导致气孔稳定性下降,部分小气孔易排出并融合成大孔,孔隙率升高且孔隙连通性增加,孔径差异性更加

明显,在三维空间上表现出孔隙分布均匀性变差.

当粉煤灰掺量较低时,体系内矿渣的质量分数较高,具有较强的碱度、较高的活性成分和Ca含量,早期更容易被激发^[18]. Ca^{2+} 在碱性条件下能够迅速与溶液中的 SiO_4 反应生成C-A-S-H结构^[19],因此浆体聚合反应迅速,黏度较大,气泡的生长速率小于浆体的固化速率,导致发泡过程中气孔没有生长完全浆体就已经凝结. 随着低活性粉煤灰掺量在一定范围内的增加,浆体聚合反应速率减缓,黏度下降,发泡过程延长,孔隙增多. 这个过程中部分气孔长大并相互融合,导致大孔和中孔占比也有所增加. 当粉煤灰掺量继续增加到70%时,活性硅铝成分和 Ca^{2+} 进一步减少,形成的聚合产物较少,同时气孔继续长大融合,部分大、中孔孔隙坍塌消失,孔隙率降低. 由于孔隙坍塌的随机性和不均匀性,三维空间孔隙分布极不均匀.

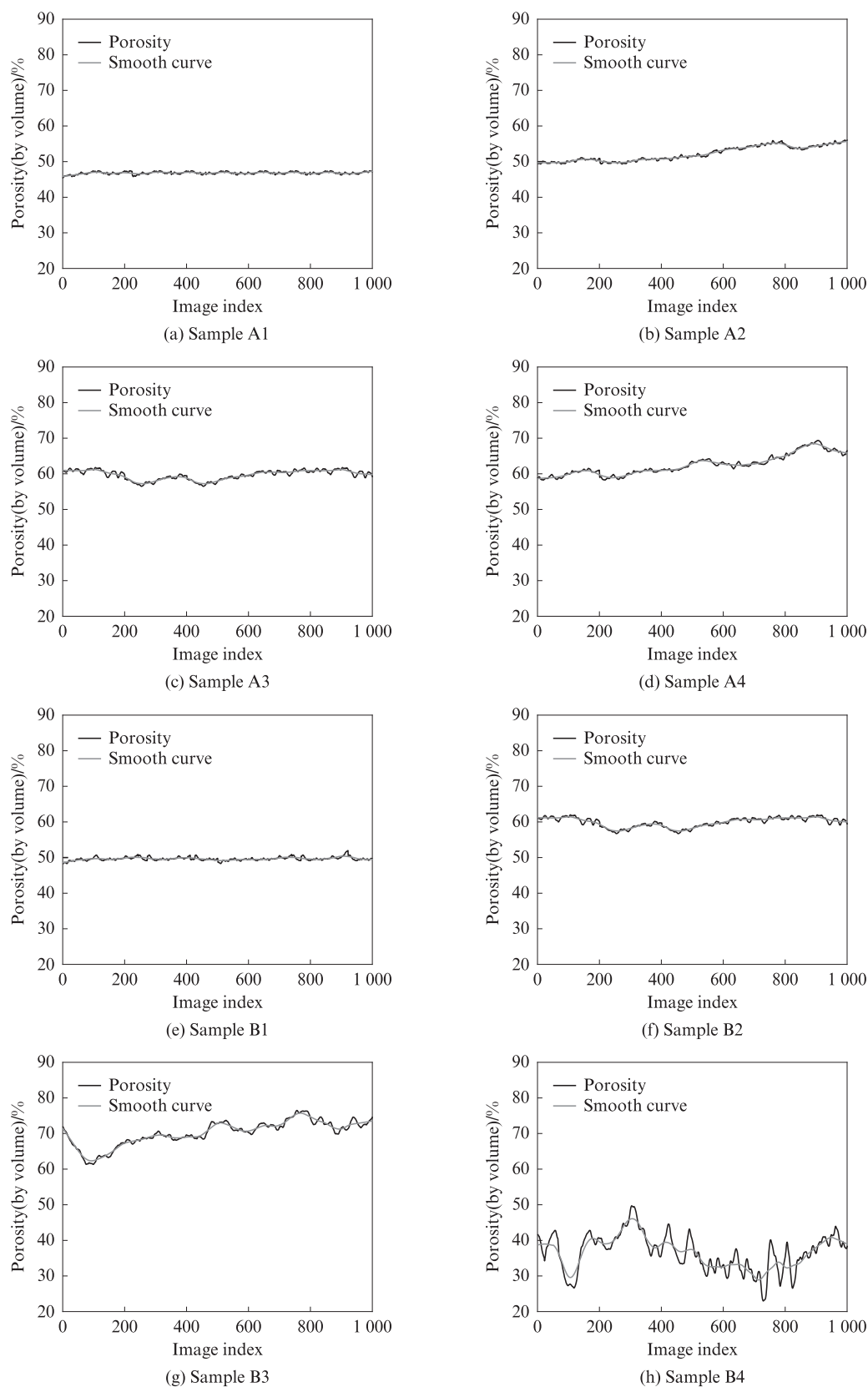


图8 泡沫地聚合物圆柱体试样不同断面的孔隙率变化曲线
Fig. 8 Porosity change curves of different cross-sections of foam geopolymer cylindrical samples

2.5 微观孔隙结构与宏观性能关系分析

2.5.1 孔隙结构与导热系数的关系

多孔介质的导热系数(λ)表达式为:

$$\lambda = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{air}} + \lambda_{\text{conv}} + \lambda_{\text{rad}} \quad (1)$$

式中: λ_{solid} 代表固体之间的热导率; λ_{air} 代表空气之间的热导率; λ_{conv} 代表流体之间的热导率; λ_{rad} 代表未接

触固体之间或固体与气体之间的热导率。

由于泡沫地聚合物的孔隙较小,空气对流传热和孔隙相邻面之间的辐射热可忽略不计,其导热系数只需要考虑硬化浆体和孔隙内气体的热传递^[20],因此泡沫地聚合物的孔隙率被认为是影响其导热系数的主导因素^[21-22]。Nur等^[12]和Xu等^[23]分析了泡沫地

聚合物孔隙率与导热系数之间的关系,发现两者呈负相关。本研究根据试验结果,对泡沫地聚合物的导热系数与孔隙率进行指数拟合,结果如图9所示。由图9可见,无论是受碱激发剂模数影响还是粉煤灰掺量影响,泡沫地聚合物的导热系数与孔隙率均呈指数负相关,相关系数 R^2 分别0.969 9和0.956 7。

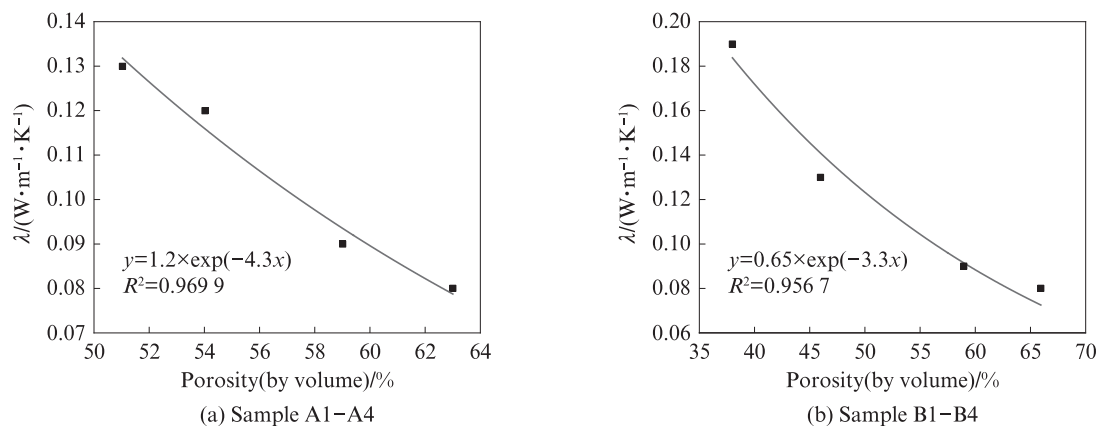


图9 泡沫地聚合物的导热系数与孔隙率的拟合关系

Fig. 9 Fitting relationship between thermal conductivity and porosity of foam geopolymers

2.5.2 孔隙结构与抗压强度的关系

孔隙作为应力集中点,在施加荷载时容易发生破坏。因此,泡沫地聚合物的抗压强度明显受孔隙结构参数影响。Nur等^[12]曾指出泡沫地聚合物的抗压强度能够随着孔隙率的增加而劣化,两者相关系数 R^2 为0.818 8。此外,有研究指出泡沫地聚合物的抗压强度也受到孔径和孔隙均匀性的影响^[9],在孔隙分布均匀的样品中,平均孔径的增加会显著降低泡沫地聚合物的抗压强度^[13]。

本研究对泡沫地聚合物的孔隙率与抗压强度实

测数据进行拟合,结果如图10所示。由图10可见,泡沫地聚合物的抗压强度与孔隙率存在指数相关性,相关系数 R^2 分别为0.632 1和0.796 6。与导热系数相比,泡沫地聚合物的孔隙率与抗压强度的相关性相对较弱。这表明除孔隙率外,泡沫地聚合物的孔径大小、分布和孔隙连通性等也是影响其抗压强度的重要因素。然而以往研究大多只关注孔隙率这一单一因素,因此,本研究基于灰色关联分析,进一步评估各类孔隙结构参数对泡沫地聚合物力学性能的影响程度。

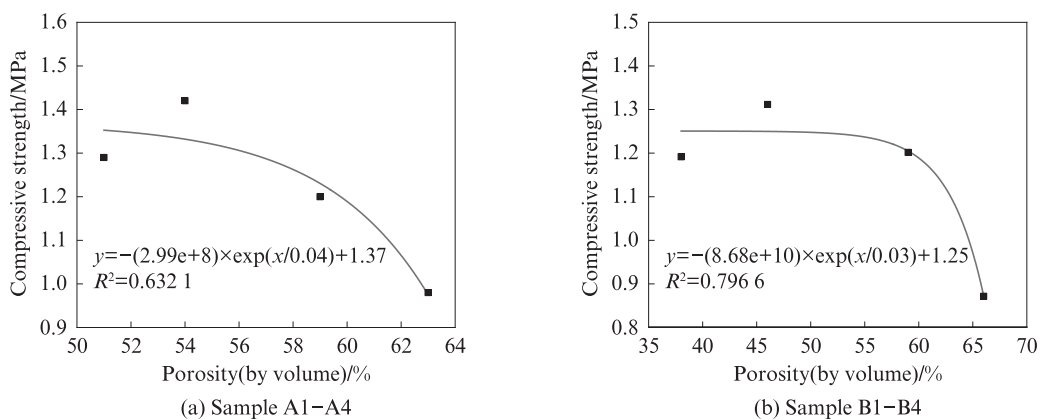


图10 泡沫地聚合物抗压强度与孔隙率的拟合关系

Fig. 10 Fitting relationship between compressive strength and porosity of foam geopolymers

灰色关联分析是分析多个因素之间关联程度的一种统计方法^[24]。通过计算得到泡沫地聚合物抗压强度与孔结构参数的灰色关联度,结果见表3。由表3可

知,不同孔结构参数对泡沫地聚合物的抗压强度影响程度不一。其中闭合孔隙占比(孔隙连通性)和孔隙率是影响泡沫地聚合物抗压强度的最主要因素,灰色关

联度分别为0.719和0.696,这是由于孔隙率和闭合孔隙占比(孔隙连通性)越大,抗压孔壁越薄,承受单位面积荷载的有效截面面积越小,从而导致泡沫地聚合物抗压强度明显降低.平均孔径大小和分级孔隙占比也会在一定程度上影响泡沫地聚合物的抗压强度,尤

其是 $d\geqslant 0.25\text{ mm}$ 的大孔占比对强度影响更为显著(灰色关联度为0.517).分析认为随着气孔的形成和生长,相邻孔隙的合并会造成泡沫地聚合物内的气孔分布不均匀,大孔隙孔壁薄弱,在抗压过程中首先受到破坏,从而引起泡沫地聚合物整体力学性能的下降.

表3 泡沫地聚合物抗压强度与孔结构参数的灰色关联度					
Table 3 Gray correlation degree between compressive strength and pore structure parameters of foam geopolymers					
Closed pore ratio	Porosity	Mean pore diameter	Proportion of large pore	Proportion of medium pore	Proportion of small pore
0.719	0.696	0.588	0.517	0.470	0.368

3 结论

(1)随着碱激发剂模数的降低,粉煤灰-矿渣基泡沫地聚合物(以下简称泡沫地聚合物)的孔隙率和闭合孔隙占比(孔隙连通性)增大,大孔占比增大,中小孔占比减小,导致孔隙均匀性变差.随着粉煤灰掺量的增加,泡沫地聚合物的孔隙率和闭合孔隙占比(孔隙连通性)先增大后减小,大中孔占比先增大后减小,小孔占比先减小后增大;当粉煤灰掺量达到70%时,泡沫地聚合物的孔隙率最低且在三维空间分布极不均匀.

(2)随着碱激发剂模数的降低,泡沫地聚合物的导热系数不断减小,抗压强度先增大后减小;随着粉煤灰掺量的增加,泡沫地聚合物的导热系数及抗压强度均先减小后增大.

(3)泡沫地聚合物的导热系数主要由其孔隙率决定,两者呈指数负相关;泡沫地聚合物的抗压强度除与孔隙率有关外,还受闭合孔隙占比(孔隙连通性)、平均孔径和分级孔隙占比的影响.基于灰色关联度分析表明,泡沫地聚合物的孔隙连通性和孔隙率是影响其抗压强度的最主要因素,其次为平均孔径,再次为分级孔隙占比.

参考文献:

[1] DAVIDOVITS J. Geopolymers inorganic polymeric new materials [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 1991, 37(8): 1633-1656.

[2] 万小梅,刘杰,朱亚光,等.粉煤灰用量和早期养护温度对EGC拉伸性能的影响[J].建筑材料学报,2022,25(4):401-407.

WAN Xiaomei, LIU Jie, ZHU Yaguang, et al. Influence of fly ash content and early curing temperature on tensile performance of EGC[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(4):401-407. (in Chinese)

[3] PROVIS J L, BERNAL S A. Geopolymers and related alkali-activated materials [J]. Annual Review of Materials Research, 2014, 44(1):299-327.

[4] 魏铭,张长森,王旭,等.微纳米材料改性地质聚合物的研究进展[J].材料导报,2023,37(4):254-263.

WEI Ming, ZHANG Changsen, WANG Xu, et al. Alkali-activated materials modified with micro-nano additives: A Review [J]. Materials Reports, 2023, 37(4): 254-263. (in Chinese)

[5] DUXSON P, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(12): 1590-1597.

[6] FENG J J, ZHANG R F, GONG L L, et al. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity [J]. Materials and Design, 2015, 65:529-533.

[7] 郭晓璐,熊归砚.超高韧性粉煤灰基聚合物的研制及性能[J].建筑材料学报,2019,22(6):949-956.

GUO Xiaolu, XIONG Guiyan. Preparation and performance of ultra-high toughness fly ash based geopolymer [J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(6):949-956. (in Chinese)

[8] VACLAV K, ROBERT Ć. Directly foamed geopolymers: A review of recent studies[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 130:104530.

[9] DHASINDRAKRISHNA K, PASUPATHY K, RAMAKRISHNAN S, et al. Progress, current thinking and challenges in geopolymer foam concrete technology[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 116(7):103886.

[10] HAJIMOHAMMADI A, NGO T, MENDIS P, et al. Regulating the chemical foaming reaction to control the porosity of geopolymer foams[J]. Materials & Design, 2017, 120:255-265.

[11] GU X F, ZHANG G H, WANG W, et al. Pore structure analysis and properties evaluations of fly ash-based geopolymer foams by chemical foaming method[J]. Ceramics International, 2018, 44(16):19989-19997.

[12] NUR A J, LIEW Y M, HEAL C Y, et al. Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer [J]. Construction and Building Materials, 2020, 247:118641.

[13] 侯云芬,王栋民,李俏.激发剂对粉煤灰基聚合物抗压强度的影响[J].建筑材料学报,2007,42(2):214-218.

HOU Yunfen, WANG Dongmin, LI Qiao. Effects of activator on compressive strength of fly ash-based geopolymers [J]. Journal of Building Materials, 2007, 42(2):214-218. (in Chinese)

[14] ZHANG X H, ZHANG X, LI X H, et al. Slurry rheological

- behaviors and effects on the pore evolution of fly ash/metakaolin-based geopolymers in chemical foaming system with high foam content [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 379:131259.
- [15] 徐方,熊秋阳,孔繁盛,等.地质聚合物再生骨料透水混凝土浆体迁移规律研究[J].*建筑材料学报*, 2023, 26(3):236-243.
XU Fang, XIONG Qiuyang, KONG Fansheng, et al. Study on slurry migration law of permeable concrete with geopolymer recycled aggregate[J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(3):236-243. (in Chinese)
- [16] 彭玉清,郭荣鑫,林志伟,等.粉煤灰地聚合物力学性能影响因素研究综述[J].*硅酸盐通报*, 2021, 40(3):858-866.
PENG Yuqing, GUO Rongxin, LIN Zhiwei, et al. Review on influencing factors of mechanical properties of fly ash geopolymer [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(3): 858-866. (in Chinese)
- [17] 王晴,康升荣,吴丽梅,等.地聚合物凝胶体系中N-A-S-H和C-A-S-H结构的分子模拟[J].*建筑材料学报*, 2020, 23(1): 184-191.
WANG Qing, KANG Shengrong, WU Limei, et al. Molecular simulation of N-A-S-H and C-A-S-H in geopolymer cementitious system[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(1):184-191. (in Chinese)
- [18] LI C, SUN H, LI L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40:1341-1349.
- [19] 余春松,张玲玲,郑大伟,等.固废地质聚合物的研究及其应用进展[J].*中国科学:技术科学*, 2022, 52(4):529-546.
YU Chunsong, ZHANG Lingling, ZHENG Dawei, et al. Research and application progress of solid waste base polymer[J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2022, 52(4): 529-546. (in Chinese)
- [20] 沈涛,宋来忠,孙艳海.基于细观尺度的泡沫混凝土热性能研究[J].*材料导报*, 2013, 27(22):155-159.
SHEN Tao, SONG Laizhong, SUN Yanhai. Meso-scale study on thermal properties of foam concrete[J]. *Materials Reports*, 2013, 27(22):155-159. (in Chinese)
- [21] 朱明,王方刚,张旭龙,等.泡沫混凝土孔结构与导热性能的关系研究[J].*武汉理工大学学报*, 2013, 35(3):20-25.
ZHU Ming, WANG Fanggang, ZHANG Xulong, et al. Research on the relationship between pore structure and thermal conductivity of foamed concrete[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2013, 35(3):20-25. (in Chinese)
- [22] 周顺鄂,卢忠远,严云.泡沫混凝土导热系数模型研究[J].*材料导报*, 2009, 23(6):69-73,83.
ZHOU Shun'e, LU Zhongyuan, YAN Yun. Study on thermal conductivity model of foamed concrete[J]. *Materials Reports*, 2009, 23(6):69-73,83. (in Chinese)
- [23] XU F, GU G H, ZHANG W, et al. Pore structure analysis and properties evaluations of fly ash-based geopolymer foams by chemical foaming method[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16):19989-19997.
- [24] 袁志颖,陈波,陈家林,等.泡沫混凝土孔结构表征及其对力学性能的影响[J].*复合材料学报*, 2023, 40(7):4117-4127.
YUAN Zhiying, CHEN Bo, CHEN Jialin, et al. Characterization of pore structure of foamed concrete and its influence on performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(7): 4117-4127. (in Chinese)