文章编号:1007-9629(2024)09-0846-07

SiO2气凝胶改性地聚合物的干燥收缩性能

马彬,陈至远,衣兆林,赵军*

(桂林电子科技大学建筑与交通工程学院,广西桂林 541004)

摘要:采用SiO₂气凝胶改性地聚合物,分析了矿渣掺量和气凝胶掺量对抗压强度、尺寸稳定性、失水量以及微观结构的影响,为解决地聚合物干燥收缩问题提供指导.结果表明:由于气凝胶保水作用, 矿渣掺量较低的试件28d强度提升较大;矿渣掺量为30%时,气凝胶掺量越高,试件尺寸稳定性越强;试件7d内失水量远大于7d后,且随着气凝胶掺量的增加,矿渣掺量较低的试件失水量先减少后增加,而矿渣掺量较高的试件失水量先增加后减少;当矿渣掺量为30%、气凝胶掺量为8%时,试件 微观结构最为致密.

关键词:地聚合物;SiO₂气凝胶;干燥收缩;力学性能;微观结构 中图分类号:TU528.41 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.09.010

Drying Shrinkage Properties of Geopolymer Modified by SiO₂ Aerogel

MA Bin, CHEN Zhiyuan, YI Zhaolin, ZHAO Jun*

(School of Architecture and Transportation Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: SiO₂ aerogel was used to modify geopolymers. Influences of slag content and aerogel content on the compressive strength, dimensional stability, water loss and microstructure were analyzed to provide guidance for solving the problem of geopolymer drying shrinkage. Results show that the strength of specimens with low slag content at 28 d is greatly increased due to the water retention because of aerogel. At the slag content of 30%, the higher the aerogel content, the more significant the dimensional stability. Water loss of specimens within 7 d is much greater than the specimens after 7 d. As the aerogel content increases, water loss of specimens with lower slag content is first reduced and then increased. However, water loss of specimens with higher slag content is increased first and then decreased. When slag content is 30% and aerogel content is 8%, the microstructure of specimens is the most compact. **Key words:** geopolymer; SiO₂ aerogel; drying shrinkage; mechanical property; microstructure

与水泥相比,地聚合物具有较低的能源消耗和 CO₂排放^[1].地聚合物由工业副产品碱激发制成,具有 高早强、耐火和耐腐蚀等性能,有广阔的应用前景^[2]. 然而,地聚合物干燥收缩严重,开裂风险较大^[34],阻 碍了其推广应用.

近年来,国内外学者对地聚合物干燥收缩进行 了系列研究.Yang等^[5]用粉煤灰替代偏高岭土,优化 了铝硅比,降低了孔隙率,虽增加了自收缩,但限制 了孔隙中水分蒸发,从而降低了干燥收缩.Li等^[6]利 用氧化镁改性地聚合物,发现其化学收缩、自收缩和 干燥收缩均减小,但存在反应剧烈、不易控制的风险. Punurai等^[7]研究了玄武岩纤维改性地聚合物的干燥 收缩,指出玄武岩纤维能够降低干燥收缩和开裂风 险,但存在纤维分散不均匀问题.综上,地聚合物干 燥收缩研究尚处于初步阶段,采用SiO₂气凝胶改善 地聚合物干燥收缩问题的成果未见报道.

收稿日期:2023-11-21;修订日期:2024-03-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(12162010);广西科技基地和人才专项(AD19245143)

第一作者:马 彬(1986—),男,河南驻马店人,桂林电子科技大学高级实验师,硕士生导师,博士.E-mail:guidianma@163.com 通讯作者:赵 军(1970—),男,四川南充人,桂林电子科技大学教授,硕士生导师,博士.E-mail:zhaoj6130@163.com

SiO₂气凝胶具有三维网络结构,且孔隙率极高^[8].由于高孔隙具有吸附作用,故气凝胶是一种良好的保湿材料.与传统改性材料相比,气凝胶不仅能够降低地聚合物的密度和导热系数,而且对其强度有一定改善作用^[9].本文采用SiO₂气凝胶改性地聚合物,研究矿渣掺量和SiO₂气凝胶掺量对其抗压强度、尺寸稳定性、失水量和微观结构的影响规律,以期为解决地聚合物干燥收缩问题提供指导.

1 试验

1.1 原材料及配合比

矿渣(S95级)来自河北石航建材有限公司,粉煤

灰(F级)来自巩义市元亨净水材料厂,两者的化学组 成¹¹见表1.氢氧化钠为市售纯度为98%的固体.水玻 璃(模数为3.3)来自桂林鸿晟达有限公司,其SiO₂、 Na₂O、H₂O含量分别为26.0%、8.2%、65.8%.SiO₂气 凝胶来自河北卓尔保温材料有限公司,其主要性能 指标见表2.

表1 原材料化学组成 Table 1 Chemical compositions(by mass) of raw materials

						Unit: %
Material	CaO	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	MgO	K_2O	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$
Slag	42.73	32.93	14.47	6.59	0.48	0.24
Fly ash	2.67	50.51	31.53	0.60		6.65

	表 2 SiO ₂ 气凝胶的主要性能指标
Table 2	Main performance indicators of SiO ₂ aeroge

Bulk density/ (kg•m ⁻³)	Grain size/ mm	Porosity(by volume)/%	Specific surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore range/ nm	Thermal conductivity/ $(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
40	0.1-5.0	>90	800-1 000	20-40	0.018

首先,选取适量矿渣和粉煤灰为原材料,在水胶 比为0.48,碱掺量(激发剂中 Na_2O 与原材料的质量 比)为16%条件下,制备地聚合物^[10],并作为参照组. 激发剂由水玻璃、氢氧化钠和水调配,其掺量分别为 22.5%、10.0%、48.0%(均以原材料质量计).在参照 组配比基础上,调整SiO₂气凝胶掺量(w_A ,以原材料 质量计)为4%、8%、12%,制备试件并进行性能测 试.各试件配合比如表3所示.

表 3 各试件配合比 Table 3 Mix proportions(by mass) of specimens

						Unit: %
Specimen	${ m SiO}_2$ aerogel	Fly ash	Slag	Water glass	NaOH	Water
1	0	90.0	10.0	22.5	10.0	48.0
2	4.0	90.0	10.0	22.5	10.0	48.0
3	8.0	90.0	10.0	22.5	10.0	48.0
4	12.0	90.0	10.0	22.5	10.0	48.0
5	0	70.0	30.0	22.5	10.0	48.0
6	4.0	70.0	30.0	22.5	10.0	48.0
7	8.0	70.0	30.0	22.5	10.0	48.0
8	12.0	70.0	30.0	22.5	10.0	48.0
9	0	50.0	50.0	22.5	10.0	48.0
10	4.0	50.0	50.0	22.5	10.0	48.0
11	8.0	50.0	50.0	22.5	10.0	48.0
12	12.0	50.0	50.0	22.5	10.0	48.0

1.2 试验方法

试件制备过程:(1)将矿渣和粉煤灰倒入搅拌机

中低速搅拌均匀,加入激发剂先低速搅拌1~2 min 后高速搅拌3~5 min;再加入SiO₂气凝胶,低速搅拌 1~2 min后高速搅拌直至混合均匀;注入尺寸为 25 mm×25 mm×280 mm的干燥收缩试件模具和 40 mm×40 mm×160 mm的强度测试试件模具,振 实.(2)将试件放入标准养护箱中,24 h后取出脱模, 并用游标卡尺测量干燥收缩试件的初始长度.(3)将 干燥收缩试件安装至比长仪,与强度测试试件一起 放入干燥养护箱内(22~24 ℃,相对湿度49%~ 51%),一定龄期后进行测试.

干燥收缩参照GB/T 29417—2012《水泥砂浆和 混凝土干燥收缩开裂性能试验方法》测试.抗压强度 参照GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法 (ISO法)》测试.失水量通过对干燥收缩试件进行追 踪称重测定,以质量日损失量表示.微观结构采用蔡 司SIGMA500扫描电子显微镜(SEM)观察.

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

图 1(a)给出了矿渣掺量 w_s=10% 试件的抗压 强度.由图 1(a)可见:随着气凝胶掺量的增加,不同 龄期下试件抗压强度均先升高后降低;由于气凝胶 的结构保存良好,其在早期主要起填充作用,因此随 着气凝胶掺量的增加,试件1d抗压强度增幅较小; 随着龄期发展,气凝胶充分发挥保水作用,原材料持 续发生水化反应,随气凝胶掺量增加,试件28d抗压

¹⁾文中涉及的组成、掺量和水胶比等除特别说明外均为质量分数或质量比.

强度增幅较大;而当气凝胶过量时,易发生团聚,保 水作用减弱,试件抗压强度降低^[11].

图 1(b)为矿渣掺量 w_s=30% 试件的抗压强度. 与图 1(a)相比,随着矿渣掺量的增加,由于部分气凝 胶溶解并参与水化反应,导致试件1d抗压强度高于 矿渣掺量 10% 试件^[9].随着气凝胶掺量的增加和龄期 的发展,部分气凝胶溶解破坏,其保水作用受到影 响,试件28 d抗压强度增幅小于矿渣掺量 10% 试件.

图 1(c)为矿渣掺量 w_s=50% 试件的抗压强度. 与图 1(a)、(b)相比,随着矿渣掺量的进一步增加, 在激发剂作用下大量钙氧化物溶解于混合液,地聚 合物水化反应产物由水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶 转化为水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶.由于 C-A-S-H凝胶形成速度较快,且强度高于N-A-S-H 凝胶,因此矿渣掺量较高试件的1d抗压强度也较 高^[12].此外,溶液中钙离子参与水化反应生成 Ca(OH)2且产生沉淀.随着龄期的增长,Ca(OH)2 与CO2反应生成CaCO3,试件收缩并伴随微裂纹产 生,致使试件28d抗压强度明显低于1d时^[13].随着 气凝胶掺量的增加,部分气凝胶溶解破坏并参与水 化反应促进了试件的化学收缩,产生更多微裂纹,致 使试件28d抗压强度降低.



Fig. 1 Compressive strength of specimens

2.2 尺寸稳定性

图 2(a)为矿渣掺量 10% 试件的长度变化率.由 图 2(a)可见,随着龄期的发展,试件长度变化率迅速 升高并趋于平衡.当矿渣掺量为 10% 时,原材料中钙 氧化物含量较少且活性较弱,水化反应产物以 N-A-S-H凝胶为主,且掺入的气凝胶结构保存良好, 因此试件收缩以化学收缩为主^[14].此外,N-A-S-H凝 胶的保水性较差,试件内部水分蒸发致使较多微裂 纹产生^[15],因而试件前期干燥收缩较大且早期强度 较低,该结论与前文抗压强度结果吻合较好.随着气 凝胶掺量和龄期的增加,气凝胶充分发挥保水作用, 原材料持续发生水化反应,导致气凝胶掺量越高试 件的收缩越大.

图 2(b)为矿渣掺量 30% 试件的长度变化率.随 着矿渣掺量的增加,原材料中钙氧化物含量增多,水 化反应速率加快,因此原材料早期水化反应比较充分. 此外,掺入的气凝胶结构保存相对较好,试件收缩逐 渐以干燥收缩为主.由图 2(b)可见,随着气凝胶掺量 和龄期的增加,气凝胶仍能较好地发挥保水作用,致 使试件长度变化率降低,且低于矿渣掺量 10% 试件.



图 2(c)为矿渣掺量 50% 试件的长度变化率.与 图 2(a)、(b)相比,随着矿渣掺量的进一步增加,试件 中生成的 CaCO₃逐渐增多,导致试件后期干燥收缩 较大.随着气凝胶掺量的增加,大部分气凝胶溶解参 与水化反应从而促进了化学收缩,并且气凝胶无法 发挥保水作用进而促进了材料干燥收缩,故试件总 体收缩显著增大^[16].

2.3 失水量

图 3(a)为7 d内矿渣掺量 10% 试件的质量日损 失量.试件首先表面失水,其次孔隙水分蒸发,且由 大孔隙向小孔隙发展^[17],故7 d内试件质量日损失量 总体较大.随着龄期的增长,试件质量日损失量先增 加后减少,且在2 d时达到峰值.随着气凝胶掺量的 增加,试件质量日损失量先减少后增加.由于气凝胶 发挥保水作用,试件仅表面水分流失,因此7 d内试 件质量日损失量减少.当气凝胶过量时,分散不均 匀,保水作用较弱,试件质量日损失量增加.

图 3(b)为7 d内矿渣掺量 30% 试件的质量日损 失量.与图 3(a)相比,随着矿渣掺量的增加, C-A-S-H凝胶逐渐增多,且其保水性优于 N-A-S-H 凝胶,致使7 d内试件质量日损失量减少^[18].此外,随 着气凝胶掺量的增加,部分气凝胶溶解破坏并参与 水化反应^[19],但仍有部分气凝胶保存良好,试件仅表 面水分流失,致使试件质量日损失量减少.当气凝胶 过量时,试件7d内质量日损失量明显增加,但低于 矿渣掺量10%试件.

图 3(c)为7 d内矿渣掺量 50% 试件的质量日损 失量.与图 3(a)、(b)相比,随着矿渣掺量的进一步增 加,7 d内试件质量日损失量进一步减少.随着气凝胶 掺量的增加,大部分气凝胶溶解并失去保水作用,致 使气凝胶掺量 4%、8% 试件质量日损失量明显高于 参照组.当气凝胶过量时,部分气凝胶未发生溶解破 坏,仍能发挥保水作用,故试件质量日损失量出现减 少趋势.

图4为7d后试件的质量日损失量.与图3相比, 7d后试件质量日损失量远小于7d内试件.随着龄期 的发展,12d后试件质量日损失量明显降低且趋于平 衡.由于气凝胶结构保存良好且长期发挥保水作用, 导致7d后试件质量日损失量减少.当矿渣掺量为 30%时(见图4(b)),20d后试件的质量日损失量略 高于矿渣掺量10%试件.当矿渣掺量为50%时(见 图4(c)),生成的CaCO3增多,试件表面微裂缝增加 且水分流失严重,致使20d后试件质量日损失量明 显高于矿渣掺量10%、30%试件.





2.4 微观结构

由上述性能分析可知,当SiO2气凝胶掺量为8%

时,试件性能最为优越,因此后文重点讨论参照组和 添加8%SiO。气凝胶试件的微观结构.图5、6为1d龄

期下未添加SiO2气凝胶(参照组)和添加8%SiO2气 凝胶试件的微观图像.由图5可见,随着矿渣掺量的 增加,试件中凝胶含量增加,孔隙减少,结构更致密. 由图6可见,添加8%SiO2气凝胶试件中,部分气凝胶 溶解并参与水化反应,结构变得更加致密,且在表面 能够观察到部分气凝胶粉末(见图 6(a)、(b)).在1d 龄期下,当矿渣掺量为30%、气凝胶掺量为8%时,试 件结构最为致密.然而,矿渣掺量为50%、气凝胶掺 量为8%的试件在1d龄期时已经进入水化反应后 期,部分水分脱出,内部孔隙负压上升,致使材料出 现少量微裂纹^[20-21](见图6(c)).

图 7 为 28 d 龄期下未添加 SiO₂气凝胶试件的微 观图像.由图7可见,在28d龄期下所有试件内部均

出现微裂纹,且矿渣掺量越高,试件内部微裂纹越多. 这是由于随着龄期的增加,矿渣掺量较高的试件内 部生成的CaCO₃较多,致使微裂纹增多.

图 8 为 28 d 龄期下添加 8% SiO2气凝胶试件的 微观图像.由图8可见,当矿渣掺量较低时,由于气 凝胶主要作为孔隙填充物且充分发挥保水作用,因 此随着气凝胶的掺入,试件孔隙减少,且有部分气 凝胶残留(见图8(a)),该结果与7d后失水量结果 一致.随着矿渣掺量的增加,气凝胶既能促进凝胶 生成也能发挥保水作用,致使试件孔隙和微裂纹明 显减少(见图8(b)).此外,随着矿渣掺量的进一步 增加,试件收缩加剧且微裂缝增大增多(见 图 8(c)).



(a) $w_s = 10\%$









(c) $w_8 = 50\%$

(c) $w_s = 50\%$

图6 添加8% SiO2气凝胶试件1d的微观图像 Fig. 6 Microscopic images of specimens with 8% SiO₂ aerogel at 1 d

(b) $w_s = 30\%$



(a) $w_s = 10\%$

(b) $w_s = 30\%$ 图7 未添加SiO。气凝胶试件28d的微观图像 Fig. 7 Microscopic images of specimens without SiO₂ aerogel at 28 d



(a) w_s=10%

(b) w_s=30%

(c) $w_{\rm S} = 50\%$

图 8 添加 8% SiO₂气凝胶试件 28 d 的微观图像 Fig. 8 Microscopic images of specimens with 8% SiO₂ aerogel at 28 d

3 结论

(1)当矿渣掺量较低时,SiO₂气凝胶主要发挥保 水作用,原材料继续发生水化反应,试件28d抗压强 度提升较大.当矿渣掺量较高时,气凝胶的影响减 弱,产生较多微裂纹,试件28d抗压强度降低.当矿 渣掺量为30%时,随着气凝胶掺量的增加,试件长度 变化率降低,尺寸稳定性增强.

(2)随着龄期的增长,试件7d内失水量远大于 7d后.随着气凝胶掺量的增加,当矿渣掺量较低时试 件失水量先减少后增加,当矿渣掺量较高时试件失 水量先增加后减少.

(3)在28d龄期下未添加气凝胶试件内部均存 在微裂纹,且矿渣掺量越高,试件内部微裂纹越多. 当矿渣掺量为30%,气凝胶掺量为8%时,气凝胶既 促进凝胶生成也能发挥保水作用,试件微观结构最 为致密.

参考文献:

- LUHAR S, CHENG T W, NICOLAIDES D, et al. Valorisation of glass wastes for the development of geopolymer composites-Durability, thermal and microstructural properties: A review [J]. Construction and Building Materials, 2019, 222:673-687.
- [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] FENG B W, LIU J S, CHEN Y H, et al. Properties and microstructure of self-waterproof metakaolin geopolymer with silane coupling agents[J]. Construction and Building Materials, 2022, 342:128045.
- [4] 阚黎黎,王文松,王家豪,等.高延性偏高岭土-粉煤灰基地聚 合物的制备及拉伸性能[J].建筑材料学报,2019,22(5): 673-679,699.

KAN Lili, WANG Wensong, WANG Jiahao, et al. Preparation

and tensile property of metakaolin-fly ash based engineered geopolymer composites[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(5):673-679, 699. (in Chinese)

- [5] YANG T, ZHU H J, ZHANG Z H. Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars[J]. Construction and Building Materials, 2017, 153:284-293.
- [6] LIZH, ZHANGW, WANGRL, et al. Effects of reactive MgO on the reaction process of geopolymer[J]. Materials, 2019, 12 (3):526.
- [7] PUNURAI W, KROEHONG W, SAPTAMONGKOL A, et al. Mechanical properties, microstructure and drying shrinkage of hybrid fly ash-basalt fiber geopolymer paste[J]. Construction and Building Materials, 2018, 186:62-70.
- [8] MALEKI H, DURAES L, PORTUGAL A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 385: 55-74.
- [9] 牛海华,马彬,黄启钦,等.纳米SiO₂气凝胶改性钙基地聚合物 的性能及微观结构[J].材料科学与工程学报,2023,41(1): 119-125.

NIU Haihua, MA Bin, HUANG Qiqin, et al. Properties and microstructure of calcium-based geopolymer modified by nano-SiO₂ aerogel [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2023, 41(1):119-125. (in Chinese)

- [10] 马彬, 衣兆林, 牛海华, 等. 高温下 SiO₂气凝胶改性地聚合物的物理力学性能研究[J]. 材料导报, 2023, 37(10):241-246.
 MA Bin, YI Zhaolin, NIU Haihua, et al. Physical and mechanical properties of SiO₂ aerogel modified geopolymer at high temperature[J]. Materials Reports, 2023, 37(10):241-246. (in Chinese).
- [11] 刘鑫,彭泽川,潘晨豪,等.纳米二氧化硅改性粉煤灰地聚合物力学性能及微观分析[J].材料导报,2020,34(22): 22078-22082.

LIU Xin, PENG Zechuan, PAN Chenhao, et al. Mechanical properties and microscopic analysis of nano-silica modified fly ash geopolymer[J]. Materials Reports, 2020, 34(22):22078-22082. (in Chinese)

[12] GARCIA-LODEIRO I, PALOMO A, FERNANDEZ-JIMENEZ A, et al. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(9):923-931.

- [13] CONG T D, PHUONG T, VU M T, et al. Effect of calcium hydroxide on compressive strength and microstructure of geopolymer containing admixture of kaolin, fly ash, and red mud [J]. Applied Sciences-Basel, 2023, 13(8):5034.
- [14] FANG G H, BAHRAMI H, ZHANG M Z. Mechanisms of autogenous shrinkage of alkali-activated fly ash-slag pastes cured at ambient temperature within 24 h[J]. Construction and Building Materials, 2018, 171:377-387.
- [15] MA Y, YE G. The shrinkage of alkali activated fly ash[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 68:75-82.
- [16] WANG J B, CHENG Y, YUAN L W, et al. Effect of nano-silica on chemical and volume shrinkage of cement-based composites[J]. Construction and Building Materials, 2020, 247:118529.
- [17] LUO Z Y, LI W G, GAN Y X, et al. Nanoindentation on micromechanical properties and microstructure of geopolymer with nano-SiO₂ and nano-TiO₂ [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 117:103883.
- [18] 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)

- [19] ASSAEDI H, ALOMAYRI T, SHAIKH F, et al. Influence of nano silica particles on durability of flax fabric reinforced geopolymer composites[J]. Materials, 2019, 12(9):1459.
- [20] ZHOU X X, SHEN J M. Micromorphology and microstructure of coal fly ash and furnace bottom slag based light-weight geopolymer[J]. Construction and Building Materials, 2020, 242: 118168.
- [21] 汪其堃,马思齐,阳华龙,等.铝硅酸盐聚合物聚合机理与动力学研究进展[J].硅酸盐学报,2022,50(9):2551-2566.
 WANG Qikun, MA Siqi, YANG Hualong, et al. Recent development on geopolymerization mechanism and geopolymerization kinetics of geopolymers[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(9):2551-2566. (in Chinese)