

水玻璃激发矿渣制备纳米地质聚合物研究

张耀君* 赵永林 李海宏 徐德龙

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘要 采用扫描电镜(SEM)、结合能量散射X-射线能谱分析(EDXA)、场发射扫描电镜(FESEM),对水玻璃激发矿渣细粉水化产物的生成及发展进程中的微观形貌进行了系统的研究。在水化早期,矿渣玻璃体快速解体,形成大量的硅溶胶和铝溶胶覆盖于矿渣表面;随着龄期的延长,硅铝溶胶之间发生缩聚反应,生成相互搭接的树枝状网络结构的地质聚合物凝胶体,表明矿渣玻璃体的解体是一个形成溶胶的过程,而缩聚反应是一个形成凝胶的胶凝过程。纳米地质聚合物结构密实,抗压强度从1d的26.5MPa增至28d的60.1MPa。地质聚合物是由20nm左右的颗粒搭建成的网络结构所组成。

关键词 水玻璃 矿渣细粉 水化 地质聚合物 微观形貌

中图分类号: TQ172.78 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0039-04

Study on Preparation of Nano-geopolymer from Slag Powder Activated by Waterglass

Zhang Yaojun Zhao Yonglin Li Haihong Xu Delong

(College of Material Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

Abstract The microstructural morphologies of hydration products by waterglass activating slag powder in period of the generation and evolution are systematically studied by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray analysis (EDXA) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). In the early stage of hydration, the glassy phase of slag powder rapidly disaggregates and forms a large amount of silicon sol covering with the surface of slag particles. With the increase of curing age, polycondensation reaction takes place between silicon sol and aluminum sol and produces the cementitious material of geopolymer with network structure through the overlapping of tree-branch geopolymer gels. It is demonstrated that the decomposition of glassy phase is a sol process and the polycondensation of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedrons is a gelation process. The structure of geopolymer becomes close-grained and the compressive strength increases from 26.5MPa in curing time for 1d to 60.1MPa in curing time for 28d. The geopolymer consists of network structure with 20 nm particles.

Key words waterglass slag powder hydration geopolymer microstructural morphology

粒化高炉矿渣是钢铁工业排放的一种废渣,长期堆放不仅占用大量的良田,而且造成严重的环境污染。对固体废渣的资源化利用,以实现节能减排、环境友好的目的。粒化高炉矿渣具有潜在的水硬性活性,在激发剂的作用下,矿渣玻璃体中的Si-O、Al-O键发生断裂, SiO_4 和 AlO_4 四面体快速溶出,发生缩聚反应生成-O-Si-O-Al-O-骨架的无机高分子聚合物(地质聚合物)。该聚合物具有早强、耐酸碱腐蚀、耐高温、耐久性好、固核废料、低收缩率及低渗透性等优点,近年来成为国内外无机胶凝材料研究的热点之一^[1-3]。

有关地质聚合物合成及水化机理的研究有诸多报道^[4-7]。本实验利用扫描电镜、高分辨率的场发射扫描电镜、结合能量散射X-射线能谱分析,对水玻璃

激发矿渣细粉的净浆体在标准养护0.5h、初凝、终凝、1d、2d、3d、7d、28d的整个水化过程进行了系统的探讨,目的在于研究水化产物在其演化过程中的微观结构,为该材料的推广应用提供必要的实验依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

1.1.1 矿渣粉: 选用德龙公司生产的密度为2.88g/cm³、比表面积700m²/kg的超细矿渣粉,其化学组成(wt%)为: SiO₂, 32.4; CaO, 38.9; Al₂O₃, 13.9; MnO, 0.07; MgO, 9.31; TiO₂, 0.89; Na₂O, 0.30; K₂O, 0.54; SO₃, 2.76; Loss, <0.5。

对该矿渣粉的质量指标进行了计算,其水硬性系数1.83;活性系数0.43,矿渣的活性好;碱性系数1.04,属于碱性矿渣;质量系数1.86,属于优良矿渣。

1.1.2 激发剂: 采用天津试剂三厂生产的模数为1.0的分析纯水玻璃(Na₂SiO₃·9H₂O)作为激发剂。

1.2 样品的制备 配制3%~15%水玻璃掺量的激

收稿日期: 2008-09-30

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(SJ08E106);教育部留学回国人员科研启动基金(200555)

*通讯作者, E-mail: yaojzhang@yahoo.com.cn

发剂,在相同水灰比条件下,对各龄期水化产物的抗压强度进行实验,实验中选用水灰比分别为:0.23、0.24、0.25、0.28、0.30、0.32。按照 GB1346-1989《水泥标准稠度需水量、凝结时间、安定性检验方法》,来测定地质聚合物浆体的标准稠度和凝结时间。按照 GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》测定地质聚合物养护到各龄期的抗压强度。结果发现,水玻璃掺量为 10%,水灰比为 0.25 时的力学性能最佳。选用该配料比,在 SJ-160 双转双速水泥净浆搅拌机上拌制成标准稠度的浆体,置入 $50\times31.5\times31.5\text{mm}$ 的净浆三联模具中,经 ZS-15 型水泥胶砂振实台振动成型后,再在 20°C 、90% 相对湿度的标准养护条件下,分别养护至 0.5h、1.3h (初凝)、4.2h (终凝)、1d、2d、3d、7d、28d,敲碎后取其小块薄片固定在导电胶上,在抽真空下进行喷金制样。

1.3 水化产物表征 采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 型扫描电镜 (SEM) 对样品进行形貌观察,工作参数:20kV 高真空,真空度 8×10^{-5} ,样品的观察距离 10~10.5mm;利用该扫描电镜配备的 X-射线能谱仪对样品进行微区元素分析。采用日本电子公司生产的 JSM-6700F 型冷场发射扫描电镜 (FESEM) 对样品进行微观结构观察,工作参数:二次电子分辨率优于 1nm;放大倍数 50,000~200,000 倍。

2 结果与讨论

2.1 水化产物的微观结构 采用扫描电镜 (SEM) 对不同水化龄期的样品进行了微观形貌观察。鉴于 SEM 放大倍数的局限性,为进一步探索水玻璃激发矿渣水化产物的形成与发展过程中的微观结构,采用高分辨率场发射扫描电镜 (FESEM) 对 SEM 的微观形貌观察加以补充,在更大的放大倍数下研究其微观结构。

矿渣与水化初凝终凝时样品的 SEM 和 FESEM 照片,见图 1。从图 1a 和图 1b 可见,矿渣粉是由介于数 μm 到数十 μm 之间的颗粒所组成。图 1c 和图 1d 是经净浆搅拌机拌合 0.5h 后的浆体形貌,从图 1c 可以看到矿渣颗粒堆积比较紧密,较大颗粒的矿渣形貌清晰可辨,但对小颗粒的矿渣做进一步的放大观察 (图 1d),发现其颗粒之间的轮廓模糊,这可能是水玻璃逐渐水解生成 H_4SiO_4 溶胶和 NaOH,由于 H_4SiO_4 溶胶的粘结作用将矿渣颗粒粘在一起,该龄期为水玻璃的开始水解期。

从图 1e 可见,当初凝时,矿渣颗粒表面覆盖了一层白色的溶胶体。该溶胶体源于水玻璃水解生成的 H_4SiO_4 溶胶和 NaOH,在 NaOH 作用下,借助于化学

能将矿渣玻璃体网络骨架中的 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ 键断裂,形成 SiO_4 和 AlO_4 四面体,这些 SiO_4 和 AlO_4 四面体立刻水化生成 $[\text{OSi}(\text{OH})_3]$ 和 $[\text{OAl}(\text{OH})_3]^{1/2}$ 的水化单体、二聚体及多聚体等水化产物,这些溶胶体及 H_4SiO_4 溶胶覆盖于矿渣表面,将矿渣颗粒连成一片,如图 1f 所示,该龄期可视为水化的开始期。

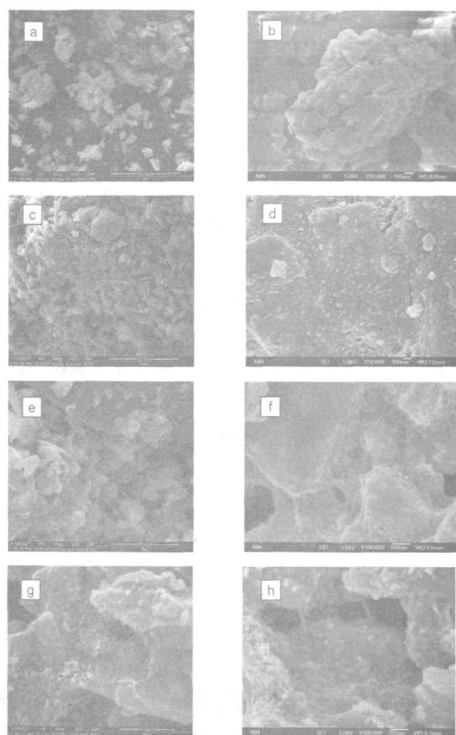


图1 水化初凝终凝时浆体的SEM (左) 及FESEM (右) 照片

a、b-矿渣粉;c、d-0.5h龄期;e、f-1.3h龄期(初凝);g、h-4.2h龄期(终凝)

从 SEM 照片 (图 1g) 中可发现,终凝时,小矿渣颗粒在水玻璃水解生成的 NaOH 作用下,水化单体、二聚体及多聚体之间发生碱激发的缩聚反应生成少量网络状的地质聚合物,在颗粒的表面和棱角处,这些网络相互搭接,将颗粒与颗粒连成一体。

从放大倍数更大的 FESEM 照片 (图 1h) 可见,终凝时,矿渣玻璃体网络结构解体生成大量的低聚态的溶胶体,从图中发现颗粒之间通过胶丝相互连接,图 1g 中的网络状的地质聚合物经放大在图 1h 中为 20~30 nm 左右凝胶颗粒。这一实验结果表明:终凝时,小矿渣颗粒表面开始发生缩聚反应生成地质聚合物,所以终凝是地质聚合物的形成期。矿渣玻璃体的解体是一个溶胶过程,而缩聚反应生成地质聚合物是将溶胶体变为凝胶体的胶凝过程^[8]。

水化 1~3d 时样品的 SEM 和 FESEM 照片,见图

2。图 2a 是试件水化 1d 时的 SEM 照片,从图 2a 可见,几乎所有的小矿渣表面都形成了网络状的地质聚合物;大矿渣颗粒表面也形成了大量的蜂窝状、疏松的网络结构体,这些网络体从大矿渣颗粒表面逐渐脱落,大矿渣颗粒暴露的部分进一步与激发剂作用而使碱激发反应加速。

从进一步放大的 FESEM 照片(图 2b)中发现,地质聚合物颗粒之间通过脱除小分子水的缩聚反应,由-Si-O-Al-O-键互相连接形成树枝状的无机高分子凝胶体,树枝之间相互搭接,纵横交错形成了网络状的地质聚合物。整个矿渣浆体结构变得密实,强度发展很快,1d 时的抗压强度为 26.5 MPa (表 2)。与终凝时相比,样品的形貌从终凝时的溶胶体(图 1h)转变为凝胶体(图 2b),同时,浆体的微观结构得到了快速发展。所以,养护 1d 是形成地质聚合物的加速期。

水化 3d 时,地质聚合物结构更密实(图 2c),表明随着龄期的发展,网络体之间进一步发生缩聚反应,网络纵横交错形成结构更加密实的立体网络体,从外观上看似块体胶凝材料。对其再放大的 FESEM 照片(图 2d)发现,试件的表面微观形貌恰似蠕虫状结构。

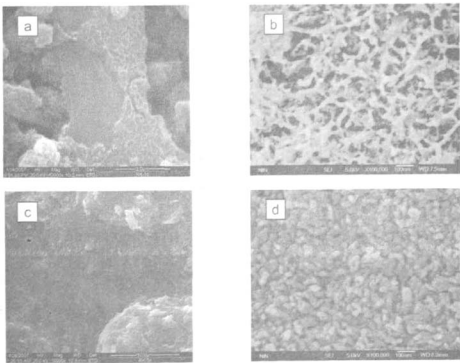


图 2 水化 1d 和 3d 时样品的 SEM(左)和 FESEM(右)照片

a、b-1d 龄期; c、d-3d 龄期

表2 水玻璃激发矿渣细粉浆体的抗压强度

| 龄期/d | 1d | 3d | 7d | 28d |
|----------|------|------|------|------|
| 抗压强度/MPa | 26.5 | 40.7 | 51.6 | 60.1 |

水化 7d 和 28d 时浆体的 SEM 照片,见图 3。水化 7d 时(图 3a),水玻璃激发矿渣生成的地质聚合物的表面结构更加致密,抗压强度由 3d 时的 40.7MPa 提高到 7d 时的 51.6MPa,其表面是由纳米级网络颗粒紧密堆积而成(图 3b)。水化 28d 时,与水化 3d、7d 时相比,结构密实的地质聚合物已形成浑然一体的块材(图 3c),抗压强度达到 60.1MPa,从图 3d 照片可见,其微观结构是由大量 20nm 左右的地质聚合物颗

粒所组成。Cheng 等用 KOH 碱激发粒状水淬高炉矿渣,采用 SEM 观察到地质聚合物的粒径小于 50nm^[9]; Duxson 等研究水玻璃激发偏高岭土地质聚合物的微结构和机械性能时,TEM 照片表明地质聚合物是由 5~10nm 的颗粒所组成^[10]。

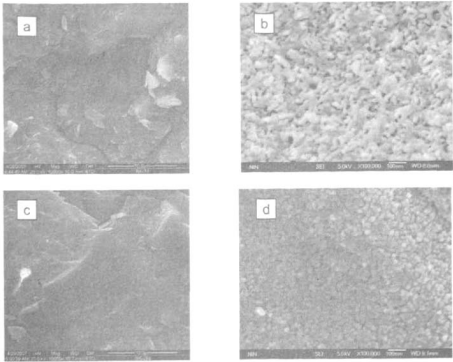


图 3 水化 7d 和 28d 时样品的 SEM(左)和 FESEM(右)照片

a、b-7d 龄期; c、d-28d 龄期

2.2 地质聚合物的表面化学组成与微观结构的关系 为进一步探索水玻璃激发矿渣形成地质聚合物的化学组成与微观结构的关系,采用扫描电镜配备的能量散射 X-射线分析仪(EDXA)对不同水化龄期形成的地质聚合物表面进行微区元素成分分析。

地质聚合物表面的微区主要元素的质量百分比,见图 4。从图 4 可看出,水化 0.5 h 到终凝时,随着玻璃体的大量解体,Ca、Si、Al、Na 不断溶出,但 Ca、Si 的质量百分比增幅较大。在此期间,Na 的质量百分比从 2.85% 增至 4.92%,表明水玻璃不断水解使浆体溶液中 NaOH 含量持续增加,加速了玻璃体中-O-Si-O-Al-O-键的断裂进程。水化 1d~28d 时,尤其是在水化 3d 后,各种主要元素的质量百分比都趋于稳定,表明各元素参与了水化反应并形成稳定的地质聚合物。

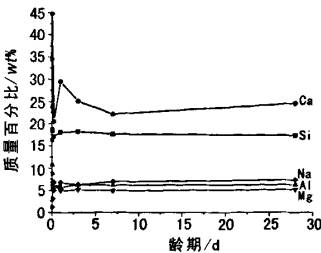


图4 水玻璃激发矿渣形成地质聚合物的EDXA主要元素质量百分比(wt%)

3 结论

1. 在水玻璃水解形成的 NaOH 作用下,终凝前的龄期内,矿渣表面发生水化,玻璃 (下转第 44 页)

表4 黏土的结性试验结果

| | | | |
|-------------|-------|-------|-------|
| 黏土：标准砂 | 80：20 | 60：40 | 40：60 |
| 成型难易程度 | 容易成型 | 较易成型 | 尚可成型 |
| 干燥后抗折强度/MPa | 1.56 | 1.12 | 0.86 |

2.6 高温性能

2.6.1 干燥收缩和烧成收缩：根据公式 $S_{干}=(L_0-L_1)/L_0$, $S_{烧}=(L_1-L_2)/L_1$ 计算干燥收缩率和烧成收缩率，其中 $S_{干}$ 、 $S_{烧}$ 代表干燥收缩率和烧成收缩率^[3]。

经实验测试可知， L_1 平均为 57.41mm， L_2 平均为 51.95mm，则黏土干燥收缩率为 4.31%，烧成收缩率为 9.51%，总收缩率为 13.42%，和伊利石类黏土的收缩接近，干燥和烧成收缩率均不大，在陶瓷坯体应用方面有一定的优势。

2.6.2 黏土的烧结温度和烧结范围：该黏土的气孔率—温度曲线和收缩率—温度曲线，见图 3。从图 3 可看出，从室温到 960℃，随温度的升高，收缩率缓慢增加，气孔率也在缓慢增加；在 960℃~1100℃ 之间，随温度增加，收缩率急剧增加，同时气孔率急剧下降，说明此时黏土开始烧结；在 1100℃~1160℃ 之间，随温度增加，收缩率和气孔率变化不太显著；1160℃ 以上，随温度增加，试样有收缩率降低，气孔率增大现象，说明高于 1160℃，试样有过烧现象。该黏土的开始烧结温度为 960℃，烧成温度范围是 1100℃~1160℃，只有 50℃ 左右。所以，该黏土的烧结温度比较低，有利于陶瓷产品的低温烧结，但该黏土的烧结温度范围比较窄，在工艺控制时需要注意。

3 结论

(上接第 41 页) 体中 -O-Si-O-Al-O- 键断裂，形成大量的硅溶胶和铝溶胶覆盖于矿渣表面。

2. 水化发展到 1d 时，矿渣颗粒表面形成大量树枝状网络结构的地质聚合物；随着龄期的延长，这些网络体继续发展，相互交错，相互搭接，形成网络更加密实，28d 的抗压强度达 60.1MPa，地质聚合物的微观形貌是由 20nm 左右的颗粒搭建的网络结构所组成。

3. 在水化早期，随着玻璃体的大量解体，Ca、Si、Al、Na 不断溶出；从水化 1d~28d 时，尤其是在水化 3d 后，各种主要元素的质量百分比趋于稳定，表明水玻璃激发矿渣细粉已形成稳定的地质聚合物。

参考文献：

[1] KHATE D, CHAUDHARY R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review[J]. J Mater Sci, 2007, 42: 729-746.
[2] GARTNER E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂”

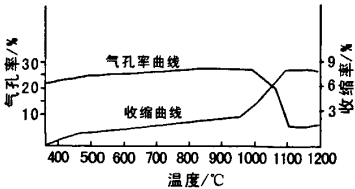


图 3 黏土的收缩率和气孔率与温度的关系曲线

1. 不同矿点所取的黏土的化学成分波动不大，Al₂O₃ 的含量在 22.8%~25.0% 之间，SiO₂ 的含量在 54.8%~58.1% 之间，Fe₂O₃、K₂O 含量较高分别在 10.2%~11.7% 和 2.79%~3.73% 之间。黏土的矿物组成为伊利石类矿物、石英矿物和少量的赤铁矿。黏土呈褐红色。

2. 该黏土的干燥收缩率为 4.31%，烧成收缩率为 9.51%，总收缩率为 13.42%，灼减为 5.74%。有一定的结合力。该黏土的开始烧结温度为 960℃，烧成温度范围为 50℃，从 1100℃ 到 1160℃。该黏土的烧结温度比较低，烧结温度范围比较窄。

3. 该黏土具有制作陶瓷材料的工艺性能，由于铁含量高，适用于建筑陶瓷坯料、色料及色釉方面。

参考文献：

[1] 杜海清，唐邵裴. 陶瓷原料与配方 [M]. 北京：轻工业出版社，1986.
[2] 李家驹. 日用陶瓷工艺学 [M]. 武汉：武汉工业大学出版社，1997.
[3] 轻工业部第一轻工业局. 日用陶瓷工业手册 [M]. 北京：轻工业出版社，1984.

cement[J]. Cem. Concr Res, 2004, 34: 1489-1498.
[3] ROY D M. Alkali-activated cements opportunities and challenges[J]. Cem Concr Res, 1999, 29: 249-254.
[4] XU H, van DEVENTER J S J. Geopolymerization of multiple minerals[J]. Miner Eng, 2002, 15: 1131-1139.
[5] XU H, van DEVENTER J S J. The geopolymerization of aluminosilicate minerals[J]. Int J Miner Process, 2000, 59: 247-266.
[6] DAVIDOVITS J. Geopolymers inorganic polymeric new materials[J]. J Therm Anal, 1991, 37: 1633-1656.
[7] XU H, van DEVENTER J S J. The effect of metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars[J]. Colloid Surf A, 2003, 216: 27-44.
[8] FENG D, TAN H, van DEVENTER J S J. Ultrasound enhanced geopolymerization[J]. J Mater Sci, 2004, 39: 571-580.
[9] CHENG T W, Chiu CHIU J P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag[J]. Miner Eng, 2003, 169: 205-210.
[10] DUSSON P, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties[J]. Colloid Surf A, 2005, 269: 47-58.