

多元矿物改性增强碱激发珊瑚胶凝材料力学性能与凝结机理分析

郝金宇^{1,*}, 王梓仰¹, 杨添乐¹

1. 安徽理工大学, 土木建筑学院, 安徽 淮南, 232001

摘要: 为解决远海建材运输成本高、周期长等难题, 本文以珊瑚粉(CP)为胶凝材料, 矿渣(GBFS)与粉煤灰(FA)为矿物掺合料, 系统研究不同矿物组合及对比对碱激发材料(AAMs)凝结时间及力学性能的影响。通过抗压强度与凝结时间测定及 SEM 表征, 揭示了 CP-GBFS-FA 三元体系协同增强机理。结果表明: 纯 CP 反应活性极低, 28d 抗压强度仅 3.5MPa, 24h 内无法凝结。随 GBFS 与 FA 掺量交替提升, 抗压强度持续增长, 凝结时间持续缩短, C4G3F3 的 28d 抗压强度达 46.3MPa, 初、终凝时间为 38min 与 49min, 综合性能最佳。CP 掺量低于 30%, 强度增幅收窄甚至下降, C3G4F3 出现速凝(22min/25min), 无法施工。

关键词: 珊瑚; 碱激发; 矿渣; 抗压强度; 凝结时间

Analysis of the mechanical properties and coagulation mechanism of coral cementitious materials modified with multiple minerals and enhanced by alkali-activated

Jinyu Hao^{1,*}, Ziyang Wang¹, Tianle Yang¹

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui, China, 232001

Abstract: To address the challenges of high transportation costs and long supply chains for construction materials in remote marine environments, this study employs coral powder (CP) as a cementitious material, along with ground granulated blast-furnace slag (GBFS) and fly ash (FA) as mineral admixtures. The effects of different mineral combinations and proportions on the setting time and mechanical properties of alkali-activated materials (AAMs) were systematically investigated. Through compressive strength and setting time measurements, along with SEM characterization, the synergistic enhancement mechanism of the CP-GBFS-FA ternary system under alkali activation was revealed. The results show that pure CP exhibits extremely low reactivity, achieving a 28-day compressive strength of only 3.5 MPa and failing to set within 24 hours. With the alternating increase of GBFS and FA content, the compressive strength continuously increases while the setting time progressively shortens. Among the mixtures, C4G3F3 demonstrates the best overall performance, with a 28-day compressive strength of 46.3 MPa and initial and final setting times of 38 min and 49 min, respectively. When the CP content falls below 30%, the strength gain diminishes or even reverses, and C3G4F3 exhibits flash setting (22 min / 25 min), rendering it unsuitable for construction.

Keywords: Coral; Alkali activated; Slag; Compressive strength; Setting time

随着我国海洋强国战略推进, 南海岛礁工程需求日益迫切, 但远海岛礁面临建材运输成本高、

周期长等难题, 利用原位资源(如死亡珊瑚)成为破解之道。碱激发胶凝材料(AAMs)以矿渣(GBFS)、粉煤灰(FA)等固废为原料, 在碱激发下形成无机胶凝体, 具早强、高耐久、低碳等优势, 有望替代普通硅酸盐水泥^[1]。将珊瑚破碎、球磨制得珊瑚粉(CP), 用于制备 AAMs, 可协同发挥原位资源与 AAMs 优势, 具有工程与生态双重价值。然而, 珊瑚粉以钙为主, 硅与铝含量极低, 聚合反应活性不足, 导致材料强度难以满足工程要求^[2]。近年来, 研究者尝试通过矿物掺合料优化 AAMs 性能。然而, 现有研究多聚焦单一矿物改性增强, 对于多矿物协同改性的研究尚不充分, 特别是多元矿物组合影响浆体流动性、凝结时间以及硬化体力学性能, 其内在机理尚未得到系统阐明^[3]。综上, 本文以 GBFS 与 FA 为矿物掺合料, 以 CP 为胶凝材料, 系统研究不同矿物组合及配比对 AAMs 流动性、凝结时间及力学性能的影响规律, 结合微观表征手段揭示多元矿物改性对碱激发反应过程及产物结构的调控机制, 以期 AAMs 性能优化与工程应用提供理论依据与技术支持。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

胶凝材料采用河北某矿产品有限公司提供的 CP, 该 CP 经过实验室破碎与球磨预处理, 比表面积为 305m²/kg, 其化学成分见表 1。矿物添加剂采用 GBFS 与 FA, 由安徽某能源集团提供, GBFS 与 FA 比表面积分别为 408m²/kg 与 303m²/kg, 化学成分如表 1 所示。激发剂为 NaOH, 采用分析纯, 由西安某化工有限公司提供。细骨料采用清洗后河砂, 细度模数 1.8。

表 1 原材料化学成分 (%)

原材料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Others	LOI
CP	70.88	1.23	0.27	0.16	0.54	0.62	0.21	1.76	24.33
GBFS	36.46	32.51	19.54	0.86	5.89	0.47	0.35	2.07	1.85
FA	1.73	55.45	30.41	5.77	1.25	0.79	0.28	2.54	1.78

1.2 实验方法

1.2.1 配合比设计及试件制备与养护

配合比设计如表 2 所示, C10 采用纯 CP。C8G1F1 至 C2G4F4 逐级交替增大 GBFS 与 FA 掺量, 分析添加剂复合对缩聚反应环境、抗压强度发展与凝结机理的影响。试件制备(C4G3F3)首先将 CP、GBFS 与 FA 混合均匀, 置于 JJ-5 型搅拌机, 加入砂与水, 先慢搅 30 秒, 再快速搅拌 60 秒, 浇筑至 40mm×40mm×160mm 三联模, 振动成型, 养护温度 20°C, 湿度 95%。

表 2 配合比设计 (g)

编号	CP	GBFS	FA	NaOH	水	砂
C10	450	0	0	24		
C8G1F1	360	45	45	24		
C7G2F1	315	90	45	24		
C6G2F2	270	90	90	24	225	1350
C5G3F2	225	135	90	24		
C4G3F3	180	135	135	24		
C3G4F3	135	180	135	24		
C2G4F4	90	180	180	24		

1.2.2 宏观性能分析

参照水泥胶砂强度检测方法(GB/T 17671-2021)^[4], 水泥标准稠度、凝结时间、安定性检验方法(GB/T1346-2011)^[5]分别进行抗压强度与凝结时间实验。采用安徽理工大学分析测试中心日本日立 FlexSEM1000 型台式扫描电子显微镜分别进行 SEM 分析。

2 实验结果与分析

2.1 抗压强度分析

如图 1 所示, C10 养护 24h 后仍无法达到拆模强度, 3d 抗压强度仅为 1.7MPa, 28d 与 60d 分别仅增至 3.5MPa 与 3.8MPa。纯珊瑚粉 AAMs 的抗压强度显著不足, 且后期强度增幅极为有限。根本原因在于 CP 碱激发反应活性低, 其虽富含钙元素, 但严重缺乏硅和铝。即使在强碱激发条件下, 也难以生成水化硅酸钙(C-S-H)或硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶, 无法有效建立强度^[6]。

掺入 10%的 GBFS 与 10%的 FA, C8G1F1 的抗压强度显著提升, 养护 1d 与 3d 分别达 2.7MPa 与 6.2MPa, 28d 与 60d 进一步增至 10.8MPa 与 12.6MPa, 较 C10 显著增长, 表明 CP、GBFS 与 FA 三者之间存在显著的复合增强作用。纯 CP 因缺乏活性硅铝组分, 即使在强碱激发下也难以生成胶凝产物, 而 GBFS 与 FA 富含活性 SiO₂与 Al₂O₃, 在强碱激发条件下解聚, 释放硅酸根与铝酸根离子^[7]。与此同时, CP 虽自身聚合活性极低, 但其富含的 Ca²⁺在碱环境中缓慢溶出。两者在液相中发生高效缩聚, 原位生成以水化硅酸钙(C-S-H)与硅铝酸钙(C-A-S-H)为主的非晶态胶凝产物^[8]。此外, GBFS 反应速率较快, 主要贡献早期强度(1-3d), FA 反应活性稍缓, 后期持续参与聚合, 进一步密实结构并提升后期强度(28-60d)。两者形成快慢结合协同反应模式, 共同弥补 CP 富钙缺硅铝的不足, 实现强度从 24h 无法拆模到满足工程基本要求的质变。

随 GBFS 与 FA 掺量交替提升, C7G2F1 至 C4G3F3 抗压强度持续显著增长, 逐级增幅 30%-50%。C4G3F3 养护 1d 与 3d 分别达 15.8MPa 与 26.9MPa, 28d 与 60d 进一步增至 46.3MPa 与 53.5MPa, 这表明持续增大 GBFS 与 FA 掺量仍能够显著提升抗压强度。GBFS 与 FA 的复掺持续优化胶凝材料的颗粒级配, 细颗粒更有效地地填充孔隙, 提高体系初始密实度, 从而促进早期强度发展。FA 虽早期反应较慢, 但在反应后期持续参与火山灰反应, 进一步生成低钙硅比 C-(A)-S-H 凝胶, 细化孔结构。随 GBFS 与 FA 掺量同步增加, 二者形成早期 GBFS 主导、中后期 FA 补充的连续反应强化机制^[3]。GBFS 保障早期强度快速增长, FA 则通过持续填充与二次反应, 显著提升 28d 及 60d 的后期强度。因此, 在合理配合比范围内, 交替提升 GBFS 与 FA 掺量不仅未削弱强度, 反而通过协同缩聚、颗粒填充与微观结构优化, 实现抗压强度的逐级跃升。

然而, 当 GBFS 掺量提升至 40%, C3G4F3 抗压强度达到 16.3MPa (1d)、27.5MPa (3d)、50.6MPa (28d) 与 57.4MPa (60d), 较 C4G3F3 虽仍有一定增长, 但同龄期增幅降至 5%-10%之间, 而 C4G4F4 抗压强度较 C3G4F3 反而有所降低, 这表明持续增大 GBFS 与 FA 掺量并同步持续降低 CP 掺量, 并不能无限提升抗压强度, 其根本原因在于 CP、GBFS 与 FA 三者之间存在协同增强的最优配比区间。具体而言, CP 可填充颗粒间隙, 提高初始密实度, 同时其表面富含碳酸钙, 能与 GBFS、FA 释放的活性铝相反应生成碳铝酸盐等缩聚产物, 促进强度增长^[7]。当 CP 掺量充足时(如 C7G2F1 至 C4G3F3), CP 不仅能维持体系堆积密实度, 还能为 GBFS 与 FA 的缩聚反应提供必要的成核位点, 使 GBFS 与 FA 持续参与反应, 生成大量 C-(A)-S-H 凝胶, 因此强度显著跃升。

然而, C3G4F3 的 CP 掺量已降至 30%, 其提供的物理填充与化学激发能力均趋于饱和, 即使继续增加 GBFS 与 FA, 由于缺乏足够的 CP 表面活性位点, 导致部分 GBFS 与 FA 仅起惰性填充作用

而未能有效转化为高强度胶凝产物,因此强度增幅明显放缓。C2G4F4的CP掺量严重不足,导致体系颗粒级配恶化、堆积孔隙率上升,同时缺少CP提供的微集料骨架支撑与局部成核效应,使缩聚产物分布不均、界面过渡区薄弱,宏观上表现为强度不升反降。由此可见,只有当CP的供给能力与GBFS、FA的消耗需求相匹配时,协同效应才能最大化。一旦CP掺量过低,即使继续提高GBFS与FA掺量,也无法转化为持续的抗压强度增长,甚至因骨架支撑不足与激发能力缺失而导致性能劣化^[8]。

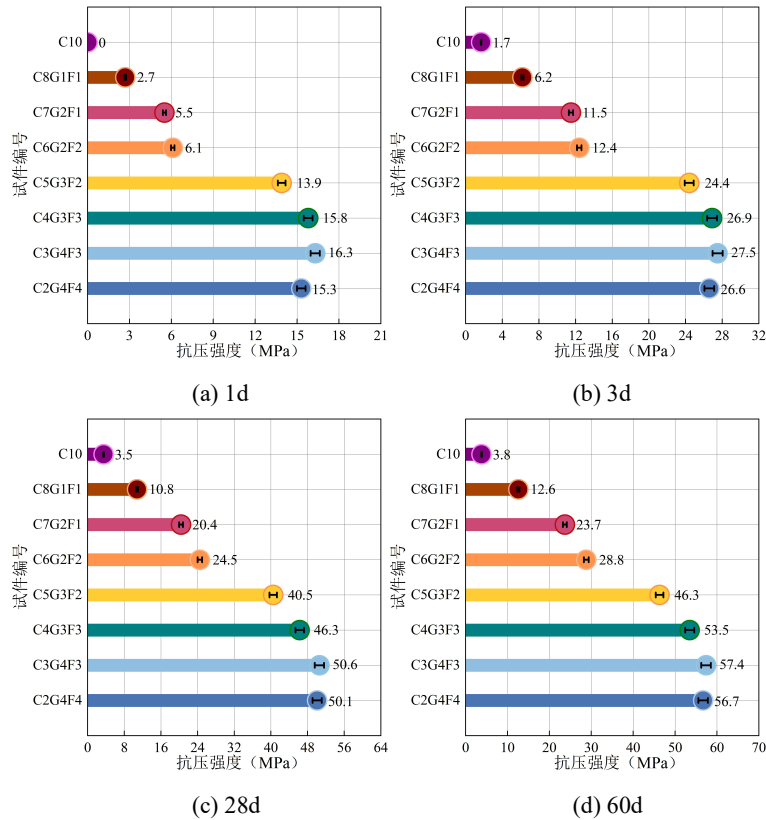


图1 抗压强度分析

Fig. 1 Analysis of compressive strength

2.2 凝结规律分析

如图2所示,C10在24h内无法达到初凝或终凝状态,与其养护1d无法建立抗压强度的宏观现象高度一致,进一步证实该体系中由于缺乏足够的活性组分,活性成分分布极不均匀,难以有效形成C-(A)-S-H凝胶,因而无法实现正常凝结。当掺入10%的GBFS与FA后,C8G1F1的初凝与终凝时间分别为88min与122min,与其1d抗压强度达到2.7MPa的宏观表相一致,表明GBFS与FA为反应体系注入了活性硅和活性铝,这些活性组分与CP解聚释放的活性钙发生缩聚反应,生成C-(A)-S-H凝胶,有效促进了凝结过程。随GBFS与FA掺量持续提升,从C7G2F1至C2G4F4,初凝与终凝时间呈持续且交替缩短趋势,但其缩短幅度与速率受GBFS与FA各自缩聚特性调控。GBFS掺量的提升显著加速凝结,这是因为GBFS玻璃体结构在强碱激发下迅速解体,释放出大量活性 Ca^{2+} 、 SiO_4^{4-} 和 AlO_5^{8-} 等离子,迅速参与C-(A)-S-H凝胶的成核与生长^[2]。相比之下,FA掺量的提高则表现出一定的缓凝作用,FA颗粒呈致密的球形玻璃体结构,早期缩聚活性低,其表面吸附水分子和 Ca^{2+} 形成双电层,延缓了缩聚产物的沉积^[6]。同时,FA早期仅发生有限的表面水化,一定程度上稀释了

单位体积内的胶凝活性组分，且其球形颗粒在浆体中起滚珠效应，虽改善流动性但间接延长凝结时间。

因此，C7G2F1至C2G4F4的初终凝时间交替缩短实际上是GBFS的促凝效应与FA的缓凝效应相互博弈、交替主导的结果。C4G3F3初凝与终凝时间分别为38min与49min，不仅具备良好的抗压强度，而且凝结时间合理，基本满足工程应用中对浇筑、施工与振捣等工艺的操作窗口要求。然而，尽管C3G4F3具有更高的抗压强度，其初凝与终凝时间却急剧缩短至22min与25min，表现出明显的速凝特征，浆体流动性迅速丧失，无法完成实际工程中的搅拌、运输、浇筑与密实成型等关键工序。这说明，虽然GBFS与FA的协同掺入能够显著提升力学性能，但凝结时间的可控性同样是工程可行性的重要约束条件，必须在强度发展与施工操作性之间寻求合理平衡。

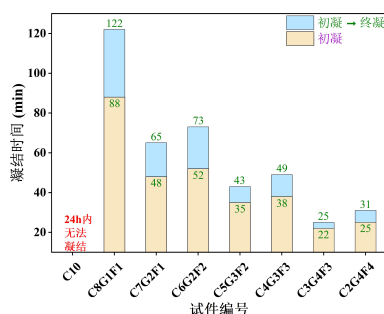


图2 凝结规律分析

Fig. 2 Condensation law analysis

2.3 SEM分析

如图3(a)所示，C10内部主要由松散堆积的珊瑚粉颗粒组成，颗粒表面光滑、棱角分明，未见明显的缩聚凝胶产物。颗粒之间以点接触为主，缺乏胶结性物质桥接，存在大量贯通性孔隙与微裂缝，结构极为疏松。这一微观形貌特征与其24h内无法凝结、1d无法建立抗压强度的宏观表现完全一致，证实纯CP体系中缺乏活性硅铝组分，无法有效生成C-(A)-S-H凝胶，仅依靠物理堆积无法形成具有力学强度的胶凝结构。如图3(b)所示，掺入10%的GBFS与FA，C8G1F1内颗粒表面开始出现少量絮状及薄片状凝胶，部分颗粒间隙被凝胶产物初步填充，颗粒间形成局部桥接。但仍存在较多未反应的颗粒，整体结构尚不密实。该微观形貌与其1d抗压强度2.7MPa相吻合，表明少量GBFS与FA的掺入已开始提供活性硅铝，促进凝胶生成，但缩聚产物总量有限，结构密实度仍较低。

如图3(c)所示，GBFS与FA掺量增至30%，C4G3F3内大量连续、致密C-(A)-S-H凝胶相互交织成网状，CP颗粒被凝胶紧密包裹，FA颗粒表面发生明显腐蚀，部分空心玻璃体已被缩聚产物填充，颗粒间的原始边界趋于模糊。孔隙显著细化且分布均匀，微裂缝明显减少，界面过渡区致密。这一微观特征与其28d抗压强度46.3MPa的良好性能高度对应，表明在适宜配比下，CP提供的钙源与GBFS、FA提供的活性硅铝达到良好的反应匹配，缩聚产物充足且分布均匀，形成了致密的微观胶凝骨架。如图3(d)所示，尽管缩聚产物总量仍然较多，但结构均匀性明显下降。局部区域出现凝胶过度堆积形成的团簇状产物，而另一些区域则存在未充分反应的CP颗粒及大量球形FA颗粒，颗粒间界面清晰、结合松散。更关键的是，由于CP掺量过低，体系缺乏足够的钙源与微集料骨架支撑，部分区域出现明显的不规则孔隙。该微观形貌与其抗压强度较C3G4F3下降的现象一致，说明过高掺量的GBFS与FA在缺乏足够CP的情况下，虽能生成大量凝胶，但凝胶分布不均、骨架支撑

不足,反而导致微观结构缺陷增多,界面结合强度下降。

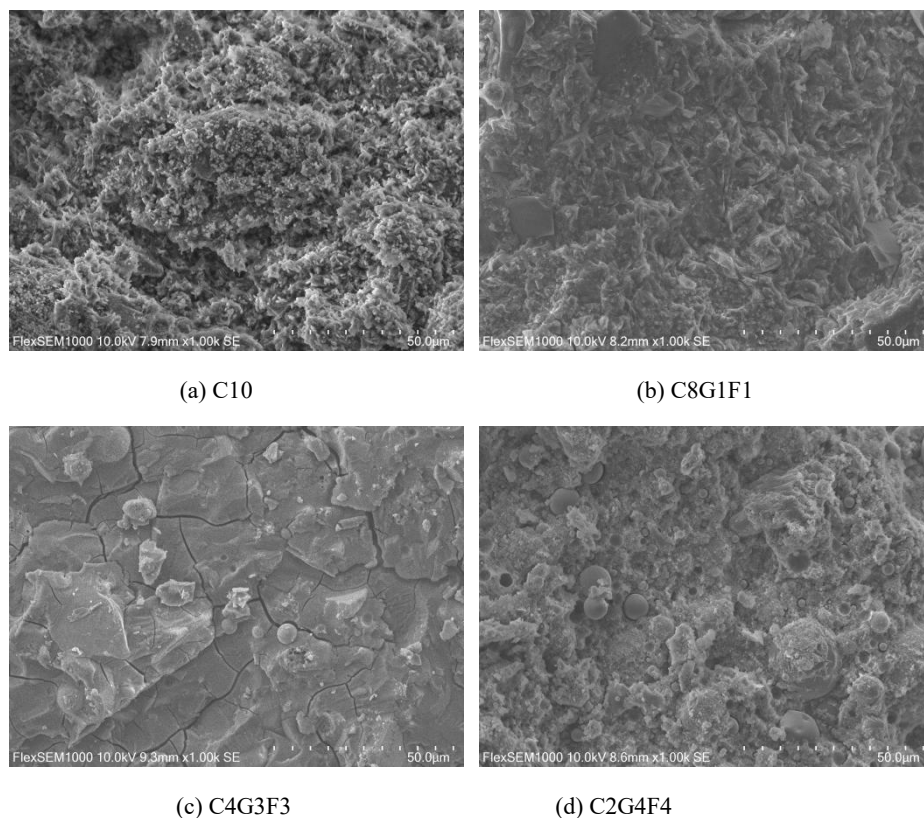


图 3 SEM 分析

Fig. 3 SEM analysis

3 结论

(1) CP 反应活性极低,难以形成有效胶凝结构。C10 在 24h 内无法凝结,1d 无法建立抗压强度,28d 强度仅 3.5MPa,且后期增长极为有限。微观分析表明,C10 内缺乏活性硅铝组分,仅依靠物理堆积,无法生成 C-(A)-S-H 凝胶,结构疏松多孔。

(2) GBFS 与 FA 的复合掺入显著提升了 AAMs 的力学性能,且持续提高 GBFS 与 FA 掺量显著增强抗压强度。C4G3F3 的 28d 与 60d 抗压强度分别达到 46.3MPa 与 53.5MPa。适量 CP 提供必要成核位点与钙源,GBFS 与 FA 在碱激发下持续生成 C-(A)-S-H 凝胶,三者协同优化颗粒级配、细化孔隙结构,实现抗压强度的逐级跃升。

(3) CP、GBFS 与 FA 三者之间存在最优配比区间,过度降低 CP 掺量破坏协同效应。当 CP 掺量降至 30%以下,抗压强度增幅显著收窄甚至出现下降。SEM 显示,CP 掺量过低导致凝胶分布不均、骨架支撑不足、界面过渡区薄弱,部分 GBFS 与 FA 仅起惰性填充作用,无法有效转化为高强度胶凝产物。

(4) 凝结时间受 GBFS 与 FA 的竞争性调控。GBFS 显著加速凝结,FA 则表现出缓凝作用,二者共同导致从 C7G2F1 至 C2G4F4 的初终凝时间呈交替缩短趋势。C4G3F3 的初凝与终凝时间分别为 38min 与 49min,满足工程浇筑与施工要求,而 C3G4F3 凝结时间过短(初凝 22min、终凝 25min),呈速凝特征,无法满足实际施工操作性。

参考文献

- [1] 郭颜凤, 黄智勇, 张爱丽, 赵军书. 碱激发剂用量对碱激发矿渣水泥浆体耐久性的影响[J]. 混凝土, 2022, (9): 124-126+131.
- [2] 吴蓬, 王强, 刘庆, 吕宪俊. 碱渣-矿渣基胶凝材料的制备及水化特性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(4): 802-811.
- [3] 徐东, 倪文, 汪群慧等. 碱渣复合胶凝材料制备无熟料混凝土[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(8): 151-160.
- [4] GB/T 17671-2021. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [5] GB/T 1346-2011. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [6] 李静, 陈东彬, 余其俊, 殷素红. 矿渣在不同浓度氢氧化钠溶液中的反应过程[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1508-1519.
- [7] 王玲玲, 司晨玉, 李畅等. 氢氧化钾-钠水玻璃激发剂对碱激发矿渣胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(8): 2654-2662+2695.
- [8] 陶俊, 唐建辉, 李平等. 温度和激发剂浓度对碱激发矿渣净浆流变特性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(10): 3442-3449.

基金项目: 安徽省自然科学基金(2308085ME184)。

1.* 作者简介: 郝金宇(2000-), 男, 硕士在读, 安徽理工大学, 研究方向: 新型建筑材料。E-mail: 13339063831@163.com。