

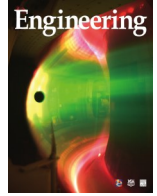


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Civil Engineering—Article

基于BH-1模拟月壤的低碱高强地聚合物制备与表征

周思齐^a, 鲁乘鸿^b, 朱兴一^b, 李峰^{a,*}

^a School of Transportation Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

^b Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 June 2020

Revised 12 August 2020

Accepted 19 October 2020

Available online 29 December 2020

关键词

深空探测
月球基地
地聚合物
模拟月壤
流变学

摘要

建设月球基地以支持月面科研任务和资源利用一直是各国研究人员的目标。使用月球材料进行原位资源利用制备建筑材料对于节省昂贵的太空运费具有重要意义。本文研制了一种新型模拟月壤,名为北航(BH)-1。通过X射线荧光光谱(XRF)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和反射光谱结果证实,BH-1的化学矿物组成和微观结构与真实月壤非常相似。本研究还在模拟月球环境条件下合成了一种基于BH-1模拟月壤的地聚合物,并研究了补充铝源对地聚合物强度的影响。测定了碱激发BH-1浆体的流变性能。采用XRF、XRD、傅里叶红外光谱、SEM能谱分析和²⁷Al魔角旋转核磁共振分析对地聚合物进行表征。试验结果表明,BH-1浆体的流变曲线符合Herschel-Bulkley模型,表现为剪切变稀流体。添加铝源的BH-1地聚合物与对照组相比,28天抗压强度可提高100.8%。同时,产生单位强度所需的添加剂的质量降低,显著减少了从地球运输至月球用于地聚合物制备的材料质量,有望节约太空运输成本。微观实验分析表明,通过添加额外的铝源来改善BH-1地聚合物的力学性能机理为:促进了硅氧基中铝原子基团对硅原子基团的取代作用,生成更致密的无定形凝胶结构。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

月球是离地球最近的天体。独特的太空环境和丰富的矿产资源使月球成为深空探索任务的关键中转站[1]。目前,登月开发月球资源、建设月球基地已成为各航空航天大国和新兴国家竞争的焦点。早在1972年,美国工程教育学会(ASEE)工程系统设计研究所和休斯敦大学就提出建立一个尽可能独立于地球的12人月球殖民地,用以开发利用月球资源[2]。中国也将载人登月和建立月球基地的目标纳入探月工程远景规划之中[3]。

1.1. 月球环境

月球的环境在许多方面都与地球不同。在月球上,最主要的特殊环境因素是极端的温度、强烈的辐射以及没有大气层,这些因素都严重给人类驻月生存带来了极大的挑战。月球基础设施建设对于提高月球基地的安全性、功能和运行效率起着至关重要的作用。

月球上的温度在-233~125 °C之间,由于没有大气传热,其表面温度昼夜变化很大(一个月球日大约相当于地球上的一个月)。由于月球本身具有非常低的热惯性,它白天的表面温度主要取决于吸收的太阳辐射。在月球赤道,满月吸收太阳辐射产生123 °C的月球温度,且温度

* Corresponding author.

E-mail address: lifeng98@buaa.edu.cn (F. Li).

随纬度增加而降低。

流星体是在月球上另一个威胁人类生存安全的因素。几乎每年都有质量为毫克级别的微流星体撞击月球设施的事件发生。质量为 10^{-6} g的陨石可在月球上形成直径达500 μm 的撞击坑。有记录的与月球最大的撞击是1972年7月和1975年5月由约5 t的流星体产生的[4]。在1972—1977年的月球地震监测期间，总共观测到7次1 t或以上的流星体撞击[4]。虽然撞击月球的主要流星体质量较小，但它们的影响可能是毁灭性的。例如，撞击引起的地震可能引发陨石坑壁的滑坡和崩塌。因此，许多研究人员面临的主要挑战是建造一个高强度的月球庇护所抵抗撞击。

月球表面的辐射主要来自太阳辐射、银河系辐射和人为辐射[5]。人为辐射，例如，使用放射性能源产生的辐射，相对来说易于控制。然而，太阳辐射和银河系的辐射更加严重且难以解决。太阳高能粒子形式的太阳辐射含有超过10 MeV且大于 $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 的粒子，这种辐射是不可预测的，对驻月人员的健康有害。另外，太阳辐射中的高能质子会产生单粒子效应，有可能损坏月球探测器的电子元件。这些高能质子还会使光学材料电离，导致月球探测器上的光学器件发生故障。如果月球基地长期存在，可以假设至少会经历一次重大的太阳活动。因此，有必要做好防辐射的准备。

由于月球上的重力很低，表面地形崎岖不平，还存在月壤扬尘[4]，月球车很难高速行驶。陨石撞击月表形成盆地和高山，使月表高低起伏。月球表面的浮尘很容易附着在月球车的太阳能电池板上，导致其设备故障。阿波罗15号月球车的最高速度仅为每小时13 km [6]，而玉兔月球车在中国的最高速度仅为每小时0.2 km [7]。修建具有坚硬表面的月球路面，可以有效提高月球车的运输速度和安全性，进一步提高人员和货物的运输效率，改善月球科学研究活动基础设施。

1.2. 原位资源利用建设月球基础设施

月球环境与地球的差异给人类生存带来了巨大挑战。但是，地月环境差异也为未来空间探索提供了独特的机会。考虑到将大宗材料从地球运送到月球的高难度和高成本，进行月球就地资源利用生产建筑材料变得至关重要[8,9]。

原位资源利用（ISRU）技术已成为月球建设中的热门研究课题[10]。月球表面几乎全部被月壤覆盖，国内外的研究人员以各种技术路线利用月壤生产建筑材料。一些研究人员利用富含硫的月壤来制造硫磺混凝土[11]，在能从月壤中提取硫磺的前提下，以硫磺为胶结料、大颗粒月

壤为骨料制备混凝土。虽然这种方法解决了原料的来源问题，但仍存在一些缺点，主要影响因素是硫磺工作温度的限制。当温度达到119 $^{\circ}\text{C}$ 时，硫磺混凝土会熔化变形，而月球表面最高温度可达125 $^{\circ}\text{C}$ [12]，这大大限制了硫磺混凝土的应用。此外，高低温交替环境下的低耐久性也限制了硫磺混凝土在月球上的应用。

月球上很容易获取玄武岩风化层。Dalton和Hohmann [2]提出了一种生产建筑材料的方法，即把月球玄武岩在1300~1350 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下熔化，然后将其倒入转筒中在一定温度和压力作用下结晶，然后倒入预制模具中硬化成型。铸造玄武岩的一个问题是冷却过程中的收缩开裂。另一个问题是，铸造的玄武岩脆性较强，给后期使用过程中的切割或钻孔带来困难[13]。

另一种方法是通过聚焦太阳光得到高温光束来熔融固化月壤[14]。然而，烧结过程中材料内部的热应力会导致月壤发生变形开裂，使大规模应用成为困难。

1.3. 模拟月壤综述

从月球采集带回的真实月壤数量十分有限。利用原位资源利用进行月球基地建设技术研究需要大量消耗月壤进行试验。因此，利用地球材料制备与真实月壤相似的模拟月壤十分必要。世界各地的研究人员一直致力于模拟月壤的开发研究。目前，典型的模拟月壤包括约翰逊航天中心（JSC）-1、明尼苏达（MLS）-1、日本富士（FJK）-1、中国科学院（CAS）-1和同济（TJ）-1 [15]等。

一类模拟月壤并不能满足所有科研需求[15]。针对特定的研究目的开发不同类型的模拟月壤能达到更好的模拟效果，主要包括力学性质的模拟和化学组分的模拟。例如，世界首个模拟月壤JSC，在土力学性质方面与真实月壤高度相似，是由美国约翰逊航天中心的大卫·卡利博士为研究月壤取样钻探而研发的。然而，JSC模拟月壤在矿物成分、化学组成等方面与真实月壤差异极大。

1993年，JSC-1模拟月壤问世，它富含玻璃和玄武岩，与真实月壤的主要化学成分和矿物学特征相近[16]。值得注意的是，月球不同区域的土壤通常在化学和矿物成分以及粒径分布上存在显著差异。因此，声明模拟月壤的参考物质来自月球的哪个区域变得至关重要，而这在许多研究中都是模棱两可的[16]。

另一些研究者把研究重点放在了月壤某一特定成分的相似性模拟上。例如，阿波罗11号带回地球的月壤样品中二氧化钛（ TiO_2 ）含量极高（质量分数大于20%）。MLS-1 [17]使用美国德卢斯采石场的玄武岩作为原材料，因为其拥有地球上最高的 TiO_2 含量。其他典型模拟月壤

的主要特征总结如表 1 [15–20]所示。

1.4. 利用模拟月壤制备地聚合物

研究表明,月壤是一种富含硅元素和铝元素的无机矿物材料[12]。近年来,随着对地聚合物材料反应机理和性能的深入研究,以模拟月壤制备地聚合物成为了生产月球建筑材料的新方案。

地聚合物是 Davidovits 在 20 世纪 80 年代发现的一种新型无机高分子胶凝材料[21],它是由富含硅和铝的前驱体材料经碱激发合成的具有共价键合聚合物结构的硅铝酸盐材料,具有高力学强度[22]、耐高低温[23]、抗辐射[12]、抗冻融[24]、高耐久[25]、低收缩率[26]等优点。此外,月球极地地区可能存在的水冰[27]也可以提供地聚合反应所需的水分子。因此,利用地聚合技术进行月球原位建筑材料制备是可行的。

国内外的研究人员使用模拟月壤制备地聚合物。Montes 等[12]使用 JSC-1A 模拟月壤制备了一种地聚合物,并证明了材料具有抗辐射的能力。Wang 等[28]利用喀麦隆的火山灰制备了模拟月壤,并研究了其地聚合物的抗冻融性。Pilehvar 等[29]基于月球地聚合物混合使用尿素作为超塑化剂用于建筑 3D 打印。利用模拟月壤制备地聚合物已成为月球基地建设的研究热点。

然而,利用月壤制备地聚合物仍然存在一些挑战。其中最主要的挑战之一是由于月壤颗粒的粗粒径而导致的低力学强度。月壤的平均粒径在 42~105 μm 之间。阿波罗 14 号收集的月壤平均粒径为 802 μm [30]。现有研究中制备的地聚合物抗压强度低于 20 MPa [12,28,29],不足以作为建筑材料抵御月球上的流星体。另外,在以前的研究中,实验条件没有模拟月球温度[12,28,29]。养护温度对地聚合物的力学强度有很大的影响。如果能利用月球的自

然温度环境对月壤的地聚合物进行养护将大大降低成本。

另一个问题是,铝元素在月壤及模拟月壤中的稀缺。月壤中氧化铝的质量分数小于 20%,而一般地聚合物原料(如 F 级粉煤灰)中的氧化铝含量可高达 40% [31]。原料中硅元素和铝元素的摩尔比(以下称硅铝比)对地聚合物的强度发展有很大的影响。一般来说,硅铝比小于 2 的原材料具有高反应活性[32]。然而月壤的硅铝比约为 4,导致月壤的地聚合反应活性较低[32,33],进而导致月壤地聚合物的力学强度较低。

1.5. 碱激发模拟月壤浆体流变学研究

除了提高力学强度外,作为建筑材料的碱激发月壤想要进一步应用,还取决于地聚合物浆体在泵送、注射、摊铺、成型和压实过程中的流变特性。流变性是指物质在外力作用下的变形和流动特性。流变学是研究流体流动中剪切应力与剪切速率之间关系的学科,这种关系被称为流体的流变特性[34]。

在已发表的文献中,对碱激发的真实月壤或模拟月壤的流变学研究很少。浆体流变学的研究材料多采用与模拟月壤地聚合物浆体类似的水泥[35]、粉煤灰地聚合物[36]、磷渣地聚合物[37]和偏高岭土地聚合物[38]等。地聚合物浆体通常是一种非均质混合物,其中大多数表现出复杂的非牛顿流体特性。大多数研究人员使用塑性流体的概念对其进行描述。目前应用最广、适应性最好的模型是 Bingham 模型[39]。虽然线性的 Bingham 模型在胶凝材料中应用最广泛,但一些浆体也表现出非线性特征。其他流变模型,如幂律模型[40]、Casson 模型[41]、改进的 Bingham 模型[42]和 Herschel-Bulkley 模型[37]也被用于描述地聚合物浆体的流变特性。

流变试验模型拟合分析的地聚合物浆体的主要流变特

表 1 典型模拟月壤综述

Lunarsoilsimulant	Country	Year	Application	Advantage	Disadvantage
JSC [15]	United States	1971	Drilling research	Excellent duplication of geotechnical properties	Tremendously different composition compared with anything lunar
MLS-1 [17]	United States	1990	Studies of materials where titanium has a major impact	High TiO_2 content	Not to have correct mineralogy, chemistry, or engineering properties
JSC-1 [16]	United States	1993	Large- and medium- scale engineering studies	Available in large scale	Ambiguous chemical or mineralogical analog
CAS-1 [18]	China	2009	Geopolymer synthesis	Excellent duplication of chemistry and mineralogy	Acceptable median grain size but without considering particle size distribution
JSC-1A [19]	United States	2010	Developing glass and ceramic materials	Close resemblance to the soil from the Maria geological terrain of the Moon	Ambiguous particle size
Korea lunar stimulant (KLS)-1 [20]	Republic of Korea	2018	Geotechnical engineering	Similar particle size distribution with lunar soil 14163	Lack of mineral composition analysis

性包括屈服应力、流动指数和触变参数, 这些参数表征了和易性、剪切变稀或增稠行为和剪切后的恢复性[37]。进一步研究这些参数随时间的变化, 可以得到浆体的施工时限。

1.6. 本文研究目标

本研究的目的是研制一种化学成分和矿物成分均与真实月壤相似的新型北航(BH)-1模拟月壤, 并利用BH-1模拟月壤在模拟月球温度下养护, 制备高强度地聚合物。研究了添加额外铝源对BH-1模拟月壤地聚合物强度的增强作用, 并测定了碱激发BH-1模拟月壤浆体的流变性能。

本文共分为四部分: 第一部分介绍基于月球原位资源利用的月球基地建设研究; 第二部分介绍实验设计, 包括原料选择、浆体制备、试验方法等; 第三部分介绍本研究的结果; 第四部分陈述结论。本文重点介绍三个关键内容: BH-1与真实月壤的相似性, 氧化铝和偏高岭土对BH-1地聚合物浆体流变行为和硬化地聚合物力学强度的影响, 以及铝源对月壤基地聚物强度的增强机理分析。

2. 实验设计

2.1. 原材料

如前所述, 现有研究中, 由模拟月壤制成的地聚合物的抗压强度不超过20 MPa, 这可能是由于月壤粒径较大反应不充分所致。Apollo所有批次采集的月壤样本的中值粒径均超过74 μm (等于胶凝材料常用粒径200目)。阿波罗14号采集的月壤样本的中值粒径为800 μm [30]。阿波罗17号带回的71501号月壤样品的粒度分布如图1 [30]所示, 超过50%的月壤粒径大于74 μm , 这被认为是地聚合物原料或水泥类胶凝材料的颗粒粒径上限。大颗粒粒径导致了碱激发剂和月壤颗粒之间的接触面积减小, 地聚合反应速度较慢。然而, 月壤的铝硅酸盐含量很高。火山灰的成分与月壤的成分相似, 火山灰地聚合物抗压强度可以超过60 MPa [43]。因此, 可以推断, 减小粒径可以提高地聚合反应活性, 获得具有更高力学强度的地聚合物, 从而提高月球庇护所的安全性和可靠性。其他许多研究人员也使用了同样的方法。Pilehvar等[29]使用了DeNoArtri (DNA) -1模拟月壤, 其中值粒径 (d_{50}) 为43.55 μm 。Alexiadis等[44]研磨了JSC-1A模拟月壤, 其平均粒径为28 μm , 并将所得地聚合物的抗压强度提高了18 MPa。

为了验证这一假设, 对火山渣进行开采、干燥、粉碎后过200目筛, 以获得BH-1模拟月壤。火山渣采自吉林省辉南县金川镇金龙顶子火山渣锥。中国科学院地球化学

研究所研发的CAS-1模拟月壤[23]和东北大学研发的东北大学 (NEU) -1模拟月壤[24]均取自同一地点。通过压汞实验 (MIP, AutoPoreIV9500, 美国) 测试火山灰的体积密度为1.6747 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 该值处在月壤平均密度 (1.45~1.9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 范围内[45]。利用激光粒度分析仪 (Mastersizer-2000, Malvern, 英国) 对BH-1模拟月壤粒径进行了分析。图1中BH-1的粒径累积分布曲线表明, BH-1的 d_{50} 为38.22 μm 。粉碎使BH-1的平均粒径减小为阿波罗17号真实月壤样品的1/8, 如图1所示。

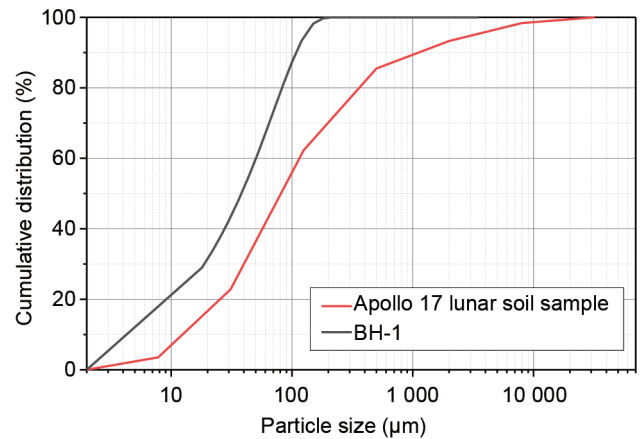


图1. 阿波罗17号[30]采集真实月壤和BH-1模拟月壤的粒径分布曲线。

为了验证BH-1的化学成分和矿物成分与真实月壤的相似性开展了各项测试, 包括X射线衍射光谱 (XRD)、X射线荧光光谱 (XRF)、反射光谱和扫描电子显微镜 (SEM) (见第2.3节)。

本研究所用的碱激发剂由氢氧化钠 (NaOH) 和工业级水玻璃组成。氢氧化钠为分析纯, 有效成分的质量分数超过99%。水玻璃 [SiO_2 : 25.3%~26.2% (质量分数); Na_2O : 7.5%~8.5% (质量分数)] 密度为1.374 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 含水量为65% (质量分数)。为了避免杂质离子对试验结果的影响, 本研究采用蒸馏水制备地聚合物浆体。

根据之前的研究[46], 月壤地聚合物由于缺乏铝而具有较低的力学强度。本研究以偏高岭土 (德国巴斯夫的Metamax) 和氧化铝 (中国北京化工厂的 Al_2O_3) 为地聚合反应的外加铝源。偏高岭土和分析纯 Al_2O_3 的XRD谱图如图2所示。结果表明, 偏高岭土的XRD图谱没有明显的衍射峰, 在 2θ 的 $20^\circ\sim 30^\circ$ 范围内有明显的宽漫峰, 说明其主要由无定形物质组成。相比之下, Al_2O_3 显示出尖锐的衍射峰。偏高岭土的XRF分析如表2所示。以氧化物形式存在的铝约占质量的一半, 充足的铝含量使偏高岭土可能作为合适的铝源。

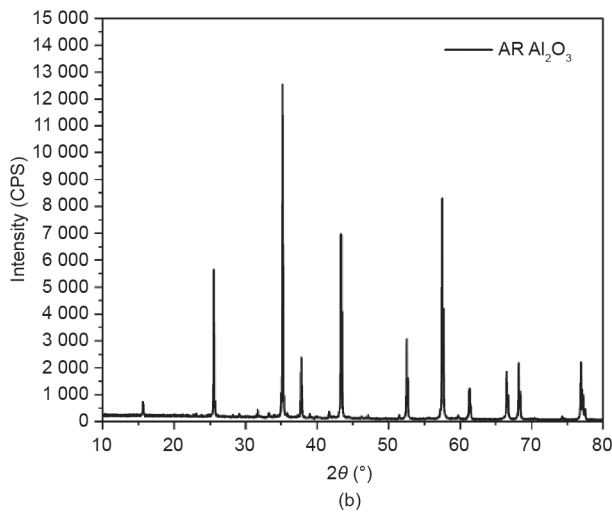
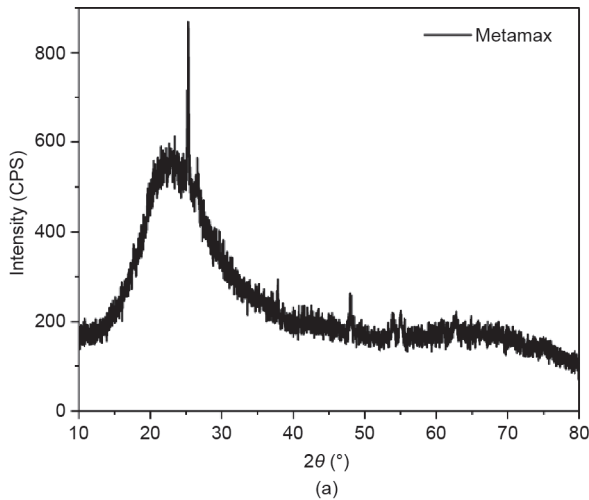


图2. XRD图谱。(a) 偏高岭土；(b) 分析纯 Al_2O_3 ；CPS：每秒计数； 2θ ：散射角。

表2 偏高岭土的化学组成

Composition	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	LOI
Content (wt%)	51.01	46.16	1.62	0.37	0.30	0.14	0.14	0.03	0.23

LOI: loss on ignition.

2.2. 地聚合物浆体制备

根据前期大量试验，确定对照组 (Cg) NaOH与BH-1模拟月壤的质量比为9%，水玻璃与BH-1的质量比为10%。在此基础上，分别加入与模拟月壤质量比为3%、5%和10%的 Al_2O_3 及质量比为5%和10%的偏高岭土。水由水玻璃中的水和额外添加的蒸馏水组成，水胶比为0.28。NaOH、水玻璃、偏高岭土、 Al_2O_3 和BH-1的质量用 m_{SH} 、 m_{SS} 、 m_{kao} 、 m_{Al} 和 m_{BH} 表示。具体配合比设计见表3。

首先将NaOH与蒸馏水按设计比例混合制备NaOH溶液。将NaOH溶液冷却至室温，然后与水玻璃混合以获得碱激发剂。将碱激发剂冷却至室温，并在24 h后使用。然

表3 配合比设计

Test No.	$m_{\text{SH}}/m_{\text{BH}}$	$m_{\text{SS}}/m_{\text{BH}}$	$m_{\text{Al}}/m_{\text{BH}}$	$m_{\text{kao}}/m_{\text{BH}}$
Cg	9%	10%	—	—
Al3	9%	10%	3%	—
Al5	9%	10%	5%	—
Al10	9%	10%	10%	—
Kao5	9%	10%	—	5%
Kao10	9%	10%	—	10%

后通过将BH-1与碱激发剂使用砂浆搅拌机混合，制成BH-1基地聚合物浆体。搅拌步骤为先以 $(140\pm 5) \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度低速搅拌120 s，然后以 $(285\pm 10) \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度高速搅拌120 s。

2.3. 试验方法

为了验证BH-1模拟月壤与真实月壤之间的相似性，采用以下实验方法进行验证：XRD (D8AdvanceX, Bruker, 德国)、XRF (XRF-1800, Shimadzu, 日本)、反射光谱与手持式可见光近红外分光辐射谱仪 (Handhold2, ASDField-Spec, 英国) 和SEM (SU8020, 日立, 日本)。将BH-1模拟月壤的检测结果与美国阿波罗计划采集的真实月壤样本及其他研究人员制作的模拟月壤进行了比较，以证明BH-1与月壤的相似性。

通过对BH-1浆体屈服应力、流动指数 (n) 和剪切变稀指数 (TI) 的计算，确定了碱激发BH-1浆体的流变性能。为了研究碱激发剂对BH-1浆体流变性能的影响，在表3中的试验组中加入了一组由水和BH-1模拟月壤制备的浆体，水胶比为0.28，该实验组为空白对照组 (blankCg)。试验设备为旋转流变仪 (MCR702MultiDrive, AntonPaar, 奥地利)，测试温度为 $(25\pm 5)^\circ\text{C}$ ，数据评估使用RheoCompass软件 (AntonPaar, 奥地利)。测量在FlexibleCupHolder系统 (AntonPaar, 奥地利) 中进行，系统上安装了一个直径为42 mm的标准量杯来储存浆体。测量转子为ST30-4V-40圆柱主轴，直径为30 mm，长度为40 mm。根据美国材料与试验协会 (ASTM) 标准D2196-18，试验过程包括在 100 s^{-1} 下进行120 s预剪切，剪切速率在90 s内从0增加到 100 s^{-1} ，然后在90 s内从 100 s^{-1} 减少到 0 s^{-1} [47]。每秒钟记录一次流变参数，包括剪切速率、剪切应力和表观黏度。

为制备试块以检测模拟月壤地聚合物的力学性能，将浆体浇注至 $40 \text{ mm}\times 40 \text{ mm}\times 160 \text{ mm}$ 不锈钢三联模具中，用刮刀铲平，在振动台上振动2 min，消除浇注过程中产生的气泡。浇注后，样品在 20°C 下养护24 h并脱模。然后用塑料薄膜包裹试块，并在 20°C 下养护，直到取出进

行测试。养护温度由月球勘测轨道飞行器（LRO）上的月球探测辐射计实验采集的亮度温度确定[48]。根据先前的研究[46]，模拟月壤地聚合物的力学强度随着养护温度的升高而增加。特别是在40 °C的养护温度下，模拟月壤地聚合物可以形成超过40 MPa的28天抗压强度，而在20 °C时，28天的最高抗压强度仅为18.5 MPa [46]。然而，根据Divener [48]测得的月球表面温度（图3），只有赤道和纬度30°之间的地区才能达到40 °C以上的温度，而纬度60°的月球表面温度长期保持在20 °C左右。因此，本研究设定养护温度为20 °C，以探讨Al₂O₃和偏高岭土在较低温度下对BH-1基地聚合物力学强度的增强作用。

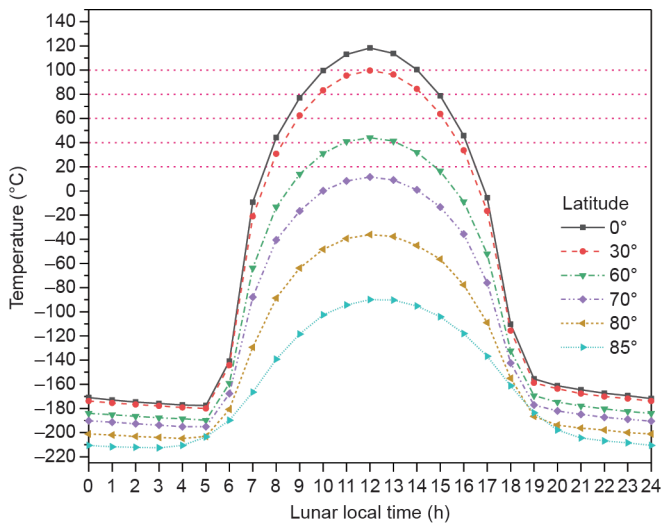


图3. 由Diviner探测器测量的月表温度[48]。

依据GB/T17671—1999规范，采用TYE-3000型水泥胶砂抗折抗压试验机（中国建仪仪器机械有限公司）对BH-1地聚合物试块进行力学性能测试，养护期龄为7天和28天，分别测试抗折强度和抗压强度，如图4（b）和

（c）所示。将三个试块试验的平均值记录为抗折强度，加载速率为(50±10) N·s⁻¹；将六个试块试验的平均值记录为抗压强度，加载速率为(2400±200) N·s⁻¹。

将养护期龄为28天的地聚合物在60 °C下干燥1 h，并研磨成粒径≤75 μm的细粉，用于微观测试。采用XRD分析反应前后物相结构变化。用KBr颗粒法在NicoletIS10红外光谱仪进行傅里叶红外光谱（FTIR）测试。采用BrukerAVANCEIII600M (BrukerBioSpin, Germany)进行²⁷Al魔角旋转核磁共振分析，谐振频率设为104.23 MHz，探头旋转频率为5 kHz，脉冲持续时间为1.9 s，循环时间为15 s。并使用扫描电镜-能谱仪（SEM-EDS）测试（SU8020，日立，日本）分析了BH-1地聚合物的微观形貌和元素组成。

3. 结果与讨论

3.1. BH-1 模拟月壤表征对比

如上所述，单独使用一种模拟月壤难以模仿真实月壤的所有特性。根据制备地聚合物的研究目标，BH-1模拟月壤模拟了真实月壤的矿物组成和化学特性。将BH-1的XRD测试结果与国际衍射数据中心保存的粉末衍射文件数据库进行对比分析BH-1的矿物成分[49]，如图5所示，并与阿波罗16号月壤样品的XRD图谱进行比较[50]。BH-1的矿物组成以钠长石、中长石、钙长石、拉长石为主。钙长石与阿波罗16号月壤样本的主要矿物成分相符。与阿波罗16号月壤相比，BH-1中钠长石、中长石和拉长石是不同的矿物，但它们都属于长石族矿物，在地聚合反应中表现出相似的特征。同时，将BH-1的矿物组成与其他模拟月壤的矿物组成进行了比较。与预期相同，BH-1的矿物成分与CAS-1 [18]和NEU-1 [51]模拟月壤的矿物成分

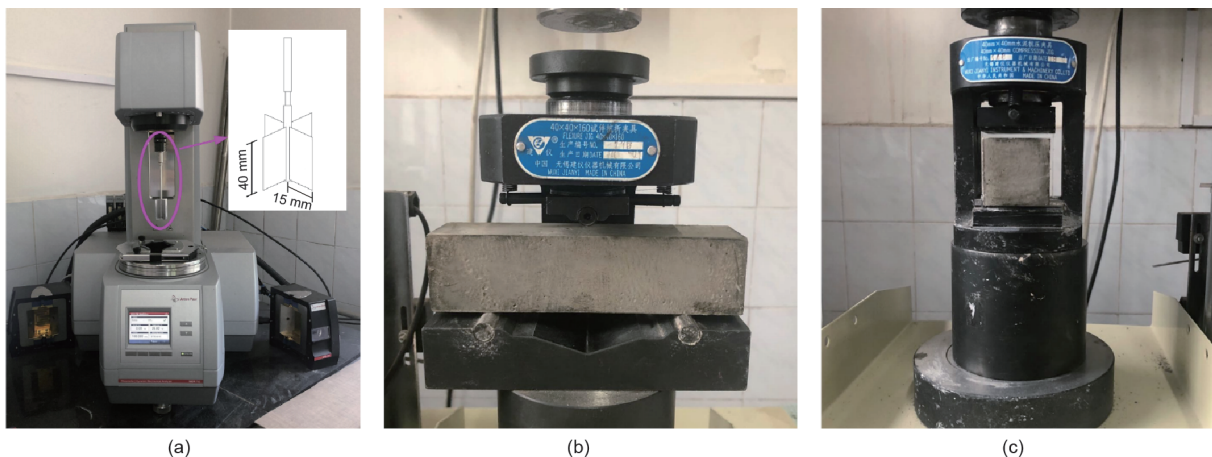


图4. 流变试验和强度实验设置。(a) 流变试验；(b) 抗折强度试验；(c) 抗压强度试验。

非常相似, 主要矿物成分均为钙长石, 因为它们是从同一地点收集的。然而, BH-1的矿物成分与最广泛应用的模拟月壤JSC-1不同[16], JSC-1矿物成分包括斜长石、斜辉石、橄榄石和玻璃。JSC-1是根据阿波罗14号带回的月壤样本研制的, 而BH-1是基于阿波罗16号月壤样本研制的, 不同的采样点导致不同批次取回的月壤样品呈现出不同的矿物特征。

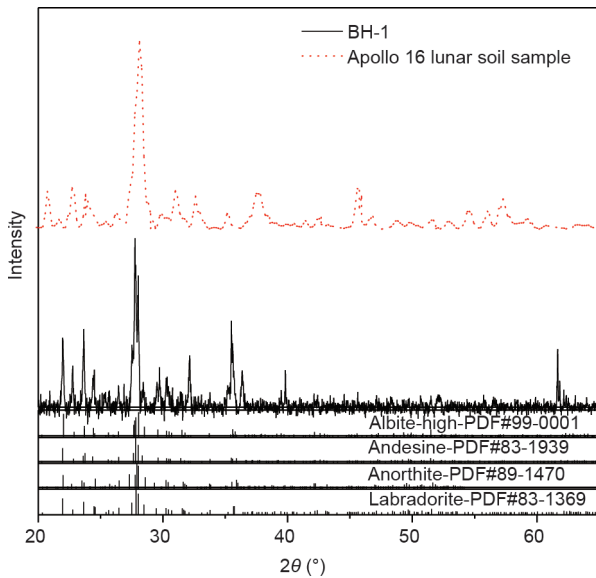


图5. BH-1模拟月壤和阿波罗16号月壤样品的XRD谱图。

用XRF表征BH-1模拟月壤的氧化物成分如表4所示, 表中还包括了阿波罗12号、14号、15号和16号月壤样本的数据以供比较[30]。BH-1的主要氧化物包括 SiO_2 、 FeO 和 Al_2O_3 , 总量为76.5% (质量分数)。硅铝比为4.45, 与阿波罗16号月壤(5.44)相近。月壤的组成在月球的不同区域各不相同。结果表明, BH-1中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量均在阿波罗月壤样品的对应含量范围内, 分别为: SiO_2 42.20%~48.10%, Al_2O_3 12.90%~17.40%。 Na_2O 和 K_2O 含量分别为3.8%和3.3%。然而, 在表4所示的所有真实月壤中, Na_2O 和 K_2O 的含量都很低。其他模拟月壤(JSC-1和CAS-1)也无法与真实月壤中如此低的 Na_2O 和 K_2O 含量相匹配。考虑到影响地聚合物形成的主要元素是铝和硅[12,44], 这种差异是可以接受的。此外, 所有模拟月壤的另一个共同特征是 TiO_2 含量低, Taylor等[15]也说明了这一点。然而, 只有阿波罗12号采集的月壤中 TiO_2 含量较高(7.80%)。其他月壤样品和模拟月壤的 TiO_2 含量较低, 小于或等于3.00%。由于钛对地聚合反应的影响很小, 因此本研究不考虑月壤中可能存在的高钛含量。

此外, 月球表面不同位置的地表反射光谱可以作为表征月球风化层的有效方法。图6将CAS-1和BH-1模拟月

壤的反射光谱特性于阿波罗观测的真实月壤反射光谱进行了对比[50]。可以看出BH-1模拟月壤的反射光谱与编号为10084的真实月壤反射光谱相似[50]。

表4 BH-1、JSC-1、DNA-1和CAS-1模拟月壤和阿波罗采集的真实月壤的化学成分(质量分数,%)

Item	Apollo12	Apollo14	Apollo15	Apollo16	JSC-1	CAS-1	DNA-1	BH-1
SiO_2	42.20	46.30	48.10	46.80	47.71	49.24	47.79	43.3
TiO_2	7.80	3.00	1.70	1.20	1.59	1.91	1.00	2.9
Al_2O_3	13.60	12.90	17.40	14.60	15.02	15.80	19.16	16.5
FeO	15.30	15.10	10.40	14.30	10.79	11.47	8.75	16.7
MnO	0.20	0.22	0.14	0.19	0.18	0.14	—	0.3
MgO	7.80	9.30	9.40	11.50	9.01	8.72	1.86	3.0
CaO	11.90	10.70	10.70	10.80	10.42	7.52	8.28	8.8
Na_2O	0.47	0.54	0.70	0.39	2.70	3.08	4.38	3.8
K_2O	0.16	0.31	0.55	0.21	0.82	1.03	3.52	3.3
P_2O_5	0.05	0.40	0.51	0.18	0.66	0.30	—	0.7

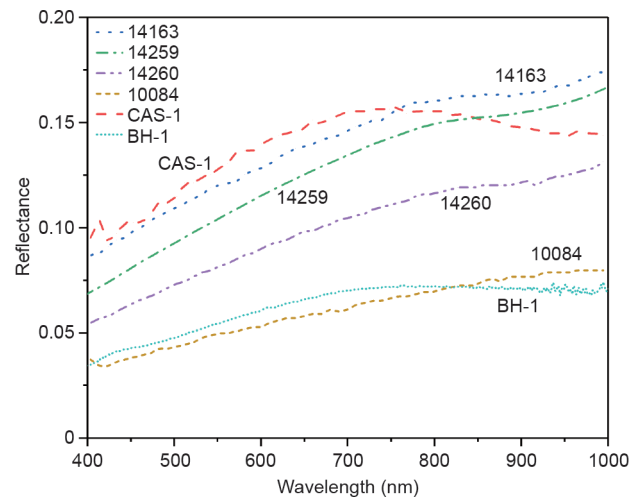


图6. CAS-1、BH-1模拟月壤和真实月壤样品的反射光谱。

阿波罗月壤样品的形貌与BH-1模拟月壤的原料(火山渣)的SEM形貌显示出明显的相似性, 如图7所示。阿波罗月壤样品和火山渣样品都具有疏松多孔的微观形貌。用粒度分析软件NanoMeasurer1.2进行孔径分析, 实际月壤的孔径在21.74~60.39 μm 之间, 火山渣的孔径在20.97~111.11 μm 之间, 与真实月壤的孔隙数量级相当。值得注意的是, 火山渣的孔隙结构在磨细后会被破坏。然而, 火山渣与真实月壤相似的孔隙结构和大小仍可以作为未来研究的重要发现, 如利用模拟月壤制备性能受孔隙结构影响较大的保温材料。

BH-1的另一个优势是它对中国研究人员的可用性。目前大约有10 t BH-1模拟月壤可供分配给研究人员。目

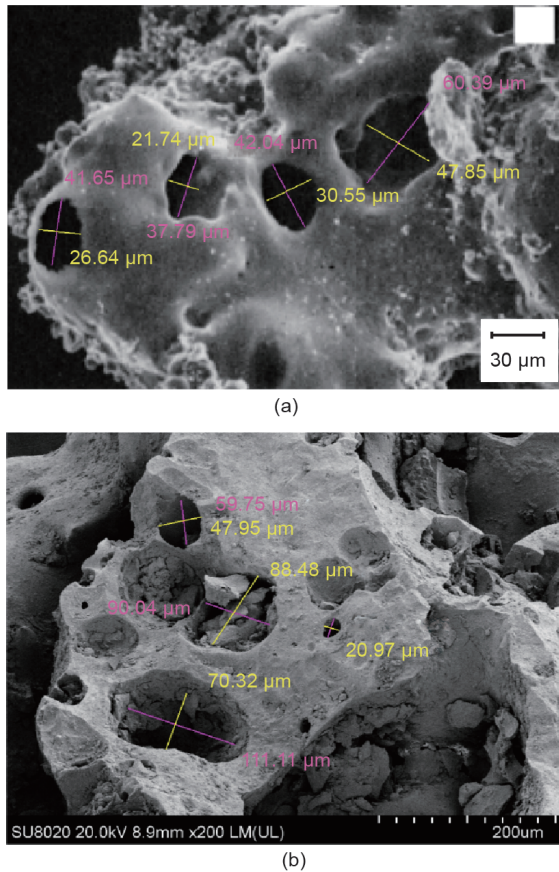


图7. SEM图像和孔径分析。(a) 阿波罗月壤样品 (NASA照片 S87-39605) [30]; (b) BH-1 模拟月壤原材料。

前, 材料存放在北京航空航天大学。若有研究人员希望得到一部分该材料用于月球科学研究, 可以向本文的作者提出请求。考虑到真实的月壤样本非常珍贵, BH-1 将有助于月球科学的相关研究。

综合上述结果表明, BH-1 模拟月壤在矿物组成、化学成分、反射光谱特征和微观形貌方面均与真实月壤相似。因此, 它适合作为模拟月壤地聚合物反应的材料。

3.2. 流变特性——屈服应力、流动指数和剪切变稀指数

了解浆体的流变特性对于确定其稳定性和工作性至关重要。本文研究了碱激发剂和不同添加剂对 BH-1 浆体流变性能的影响。图8显示了上行和下行阶段剪切应力随剪切速率的变化 (流动曲线)。流变上行曲线, 即剪切速率由小到大变化时, 剪切应力随剪切速率变化的关系; 流变下行曲线, 即剪切速率由大到小变化时, 剪切应力随剪切速率变化的关系。结果表明, 不添加碱激发剂的 BH-1 浆体 (blankCg) 的上行曲线与下行曲线基本重合, 说明剪切作用对流动阻力没有显著影响。加入碱激发剂、偏高岭土和 Al_2O_3 后, 上行曲线和下行曲线不重合, 形成触变环。上行流变曲线位于下行曲线上方, 表明 Cg、 Al_3 、 Al_5 、 Al_{10} 、Kao5 和 Kao10 的浆体是触变流体, 剪切作用导致流动阻力减小。触变环面积表示触变强度, 触变环面积越大, 剪切力对流体结构破坏的影响越显著。可以得出结

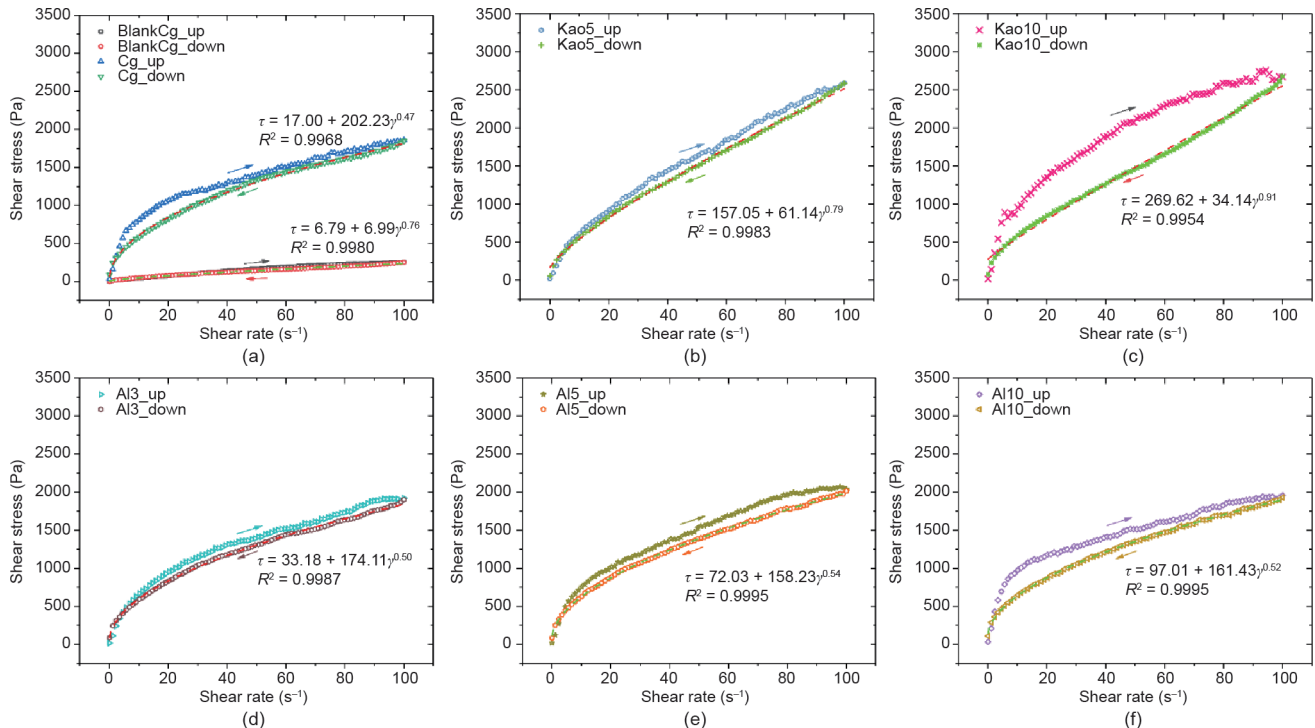


图8. 含有不同添加剂的BH-1 模拟月壤地聚合物浆体的流动曲线。(a) 添加和不添加碱激发剂; (b) 添加5%偏高岭土; (c) 添加10%偏高岭土; (d) 添加3%氧化铝; (e) 添加5%氧化铝; (f) 添加10%氧化铝。

论, 添加 10% 偏高岭土作为添加剂的 BH-1 浆体具有所有组中的最大触变环面积, 表明其存在最大触变性, 如图 8 (c) 所示。

所有浆体均为非牛顿流体, 即剪切应力与剪切应变率呈非线性关系。剪切应力随剪切速率的变化通过确定数学流变模型来表征材料的流变行为。如图 9 所示, 碱激发 BH-1 浆体下行曲线中的剪切应力和剪切速率之间的关系与所有试验组 $R^2 > 0.99$ 的 Herschel-Bulkley 模型[式 (1)] 高度吻合。

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

式中, τ 、 τ_0 、 k 和 n 分别为剪切应力、屈服应力、黏度系数和流动指数。先前的研究表明, 用水玻璃和氢氧化钠激发的磷渣制备的地聚合物浆体可以很好地用 Herschel-Bulkley 模型进行拟合[37]。根据规范 ASTM D2196-18 [47], 剪切变稀指数 (TI) 由低剪切速率下的黏度与剪切速率下 10 倍的表观黏度之比计算得出。由式 (2) 得出 TI 的演化, 其中, η_{10} 和 η_{100} 分别是剪切速度为 10 s^{-1} 和 100 s^{-1} 时的表观黏度。 τ_0 、 n 和 TI 的结果如图 9 所示。

$$TI = \frac{\eta_{10}}{\eta_{100}} \quad (2)$$

根据 prENISO 3219-1 标准[52], 屈服应力是最小剪切应力值。高于该值时, 材料表现出液体特性, 低于该值时, 材料表现出固体特性[52]。对于混凝土或砂浆材料, 材料的屈服应力代表搅拌浆体所需的剪切力。屈服点越高, 材料就越难搅拌或泵送。如图 9 所示, 无碱激发剂的空白对照组浆体屈服应力最低。加入碱激发剂后, 浆体的屈服应力从 6.79 Pa 增加至 17.00 Pa, 随着 3% Al_2O_3 的增加, 屈服应力继续增大, 并随 Al_2O_3 含量的增加而增大。屈服应力值的增加可能是由于在 Al3、Al5、Al10 浆体中,

BH-1 的可溶性硅酸盐离子与激发剂中的 Na^+ 离子相互作用, 从而形成更多的地聚合物凝胶所致。偏高岭土进一步提高了 Kao5 和 Kao10 的屈服应力, 分别达到 157.05 Pa 和 269.62 Pa。自身矿物成分以无定形为主的偏高岭土比 Al_2O_3 溶解得更快, 导致更剧烈的地聚合反应发生。加入偏高岭土的浆体具有更高的屈服应力的另一个原因可能是, 与 BH-1 和 Al_2O_3 相比, 偏高岭土具有更细的粒径和更大的比表面积。

流动指数用来描述流体的行为如下: 剪切变稀 ($n < 1$)、牛顿流体 ($n = 1$)、剪切增稠 ($n > 1$)。对于剪切变稀流体, 黏度随剪切速率的增加而减少, 而对于剪切增稠流体, 其黏度随剪切速率的增加而增大。如图 9 所示, 所有试验组的流动指数均低于 1。由此推出, BH-1 浆体表现为剪切变稀流体, 降低剪切速率会导致黏度增加。与空白对照组相比, 碱激发剂和 Al_2O_3 使流动指数降低, 表明碱激发剂和 Al_2O_3 增强了剪切变稀行为。相反, 偏高岭土降低了 BH-1 浆体的剪切变稀的效果, 表现为流动指数增加。

将低转速下的表观黏度除以高出 10 倍转速下的黏度来计算剪切变稀指数, 如式 (2) 所示。表示在该转速范围内的剪切变稀程度, 较高的比率表示更大程度的剪切变稀。通过对比图 9 中的空白对照组和对照组, 可以观察到加入碱激发剂后 BH-1 浆体的 TI 值增加, 表现出更强的剪切变稀行为。添加 Al_2O_3 后, TI 值略有变化。相比之下, 偏高岭土减弱了浆体的剪切变稀行为, 表现为 TI 的减小。

3.3. 力学性能分析

图 10 显示了 BH-1 地聚合物在养护龄期为 7 天和 28 天的抗折强度和抗压强度。对照组中不添加额外铝元素的试块力学性能最差, 28 天抗压强度为 20.7 MPa, 抗折强度为 3.8 MPa。如表 4 所示, BH-1 的硅铝比为 4.45, 是典型

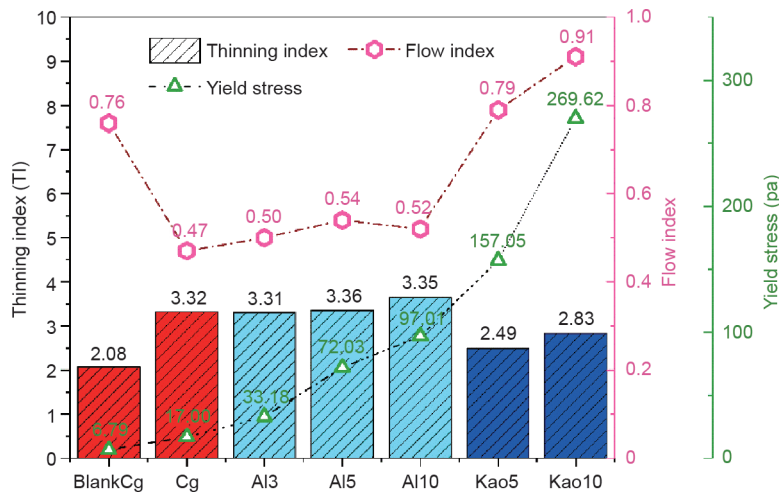


图 9. 不同 BH-1 浆体的流变参数。

的匱铝材料。已有研究[53]表明,当原料的硅铝比低于2时,可以提供足够的铝元素参与地聚合反应。由于铝原子的半径与硅原子的半径相似,因此铝原子可以在硅氧四面体中随机地取代硅原子,并以氧桥的形式与相邻的硅原子连接。然而,BH-1和真实月壤的化学成分中铝含量都较低,反应活性较弱。

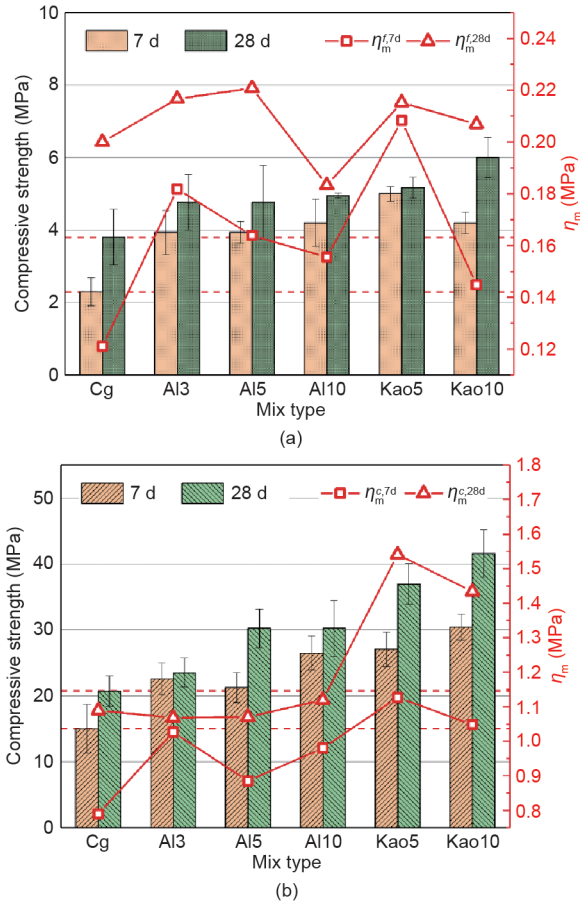


图10. BH-1模拟月壤地聚合物7天和28天强度; η_m 为质量强度效率; $\eta_m^{f,7d}$ 和 $\eta_m^{c,7d}$ 分别为7天抗折强度和7天抗压强度的质量强度效率; $\eta_m^{f,28d}$ 和 $\eta_m^{c,28d}$ 分别为28天抗折强度和28天抗压强度的质量强度效率。

与对照组相比,在BH-1地聚合物中添加 Al_2O_3 和偏高岭土均能使抗压强度和抗折强度有显著提高。在抗折强度方面,添加10% (质量分数)的偏高岭土时,28天最大抗折强度达到6.0 MPa,比对照组提高了57.9%。当 Al_2O_3 含量为5% (质量分数)时,即Al5在添加氧化铝的三组中抗折强度最大,为5.3 MPa,比对照组高39.5%。抗压强度方面,当添加5% (质量分数)的 Al_2O_3 和偏高岭土时,28天抗压强度分别比对照组提高45.9%和78.7%。添加10% (质量分数)的 Al_2O_3 和偏高岭土时,28天抗压强度分别比对照组提高46.0%和100.8%。 Al_2O_3 直接增加了铝元素,偏高岭土中的氧化铝含量为46.16% (表2),二

者都为地聚反应提供了铝源,降低了反应前驱体的硅铝比,最终提高了地聚合产物的力学强度。值得注意的是,尽管添加相同质量比例的 Al_2O_3 时, Al_2O_3 中的Al含量高于偏高岭土中的Al含量,添加偏高岭土比添加 Al_2O_3 对地聚合物力学性能的提高作用更显著。这主要是由于偏高岭土的矿物组成和颗粒细度。地聚合反应的第一步是溶解。在碱性环境下,原料中的Si-O-Si、Al-O-Al和Al-O-Si化学键被破坏,形成 $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3^{3-}$ 单体。无定形物质比结晶相物质更易溶解。偏高岭土中主要的无定形物质能迅速溶解在碱体系中,提高反应物浓度和反应速率。且偏高岭土的粒径相对较小(图1[30])。大多数反应发生在颗粒-液体界面。粒径越细,比表面积越大,材料的反应性越强。

在建造月球基地时,应尽量减少从地球上携带的物质质量,以节太空运输成本。定义质量强度效率(MSE)指标,标记为 η_m ,定义如公式(3)所示,以对比外加剂的质量节省效益。 η_m 是形成1 MPa强度的碱激发剂和外加剂质量之和与月壤的质量比的倒数。 η_m 越大,形成地聚合物单位强度的非月球物质总质量越小,即从地球上携带的物质质量就越小。

$$\eta_m = \left[\frac{(m_{\text{SH}} + m_{\text{SS}} + m_{\text{Al}} + m_{\text{kao}}) \times 100}{m_{\text{BH}} \times f} \right]^{-1} \quad (3)$$

式中, f 代表抗折强度或抗压强度。

养护龄期为7天和28天时的抗折强度和抗压强度如图10所示。可以观察到,所有试验组7天的 η_m 值均低于28天的 η_m 值,这意味着偏高岭土和 Al_2O_3 对强度的持续增加有更显著的影响。考虑到月球的实际应用场景,材料需要具有较高的早期强度,以提高施工效率;因此,每个试验组7天抗折强度和7天抗压强度值所对应的 η_m 值分别标记为 $\eta_m^{f,7d}$ 和 $\eta_m^{c,7d}$,是关键的评价指标。与对照组 $\eta_m^{f,7d}$ 值为0.12 MPa及 $\eta_m^{c,7d}$ 值为0.79 MPa相比, Al_2O_3 和偏高岭土的加入使 η_m 值增大。其中,添加5%的偏高岭土组的抗折强度和抗压强度值最高:Kao5的 $\eta_m^{f,7d}$ 值为0.21 MPa,比对照组高了75%;Kao5组的 $\eta_m^{c,7d}$ 值为1.13 MPa,比对照组高43%。对于28天养护龄期,添加5% Al_2O_3 和5%偏高岭土分别具有最大 η_m 抗折强度和抗压强度。如图10(a)所示,当 Al_2O_3 含量从5%增加到10%时, $\eta_m^{f,28d}$ 值降低,甚至低于对照组。在此基础上,28天抗折强度的增加也十分微小。对于28天抗压强度,随着 Al_2O_3 含量的增加, $\eta_m^{c,28d}$ 值变化不大。因此,虽然当 Al_2O_3 含量为10%时,强度达到最大值,但低 η_m 值表示强度增强效率并不理想。相比之下,5%的 Al_2O_3 可以在强度增强和经济效率之间取

得平衡。从图 10 (b) 可以看出, Kao5 的 $\eta_m^{c,28d}$ 明显高于其他组。上述结果表明, 5% 的偏高岭土添加量可作为所有试验组中的最佳添加剂。在本研究中, Kao5 的 $\eta_m^{c,7d}$ 值是 Verdolotti 等[54]用 NaOH 和 NaAlO₂ 活化 Campi-Flegrei 地区的火山灰制备的地聚合物的 1.5 倍以上。Djubo 等[33]制备的一种火山灰基地聚合物, 其 $\eta_m^{c,28d}$ 值为 0.93 MPa, 比本研究中的 Kao5 组低 20%。

3.4. XRD 分析

BH-1 模拟月壤及地聚合物的 XRD 图如图 11 所示。与 BH-1 相比, Al3、Al5 和 Al10 组制备的地聚合物的 XRD 图谱中出现了 43.3° 和 57.4° 的新衍射峰, 通过与 PDF 标准卡片对比, 确定其为没完全反应的 Al₂O₃。对于所有试验组, 出现在 21.75°、28.19°、33.50°、38.15°、42.46° 和 55.05° 处的新峰表示结晶相铝硅酸钙和铝硅酸钠地聚合物。除此之外, 所制备地聚合物的衍射峰位置与原料 BH-1 相同, 说明地聚合反应的主要产物是无定形物质, 长石族结晶没有参与地聚合反应。力学强度较高的 Kao10 组, 背景噪声和峰值在 20°~30° 最为明显。XRD 分析结果表明, 在地聚合反应过程中, 晶体沉淀与无定形沉淀相重合。可溶性 Ca²⁺ 和 Na⁺ 参与地聚合反应, 形成原子排列规律的内部晶体, 填充到地聚合物三维网状结构的空腔中, 使地聚合物的结构更加稳定和致密[53]。

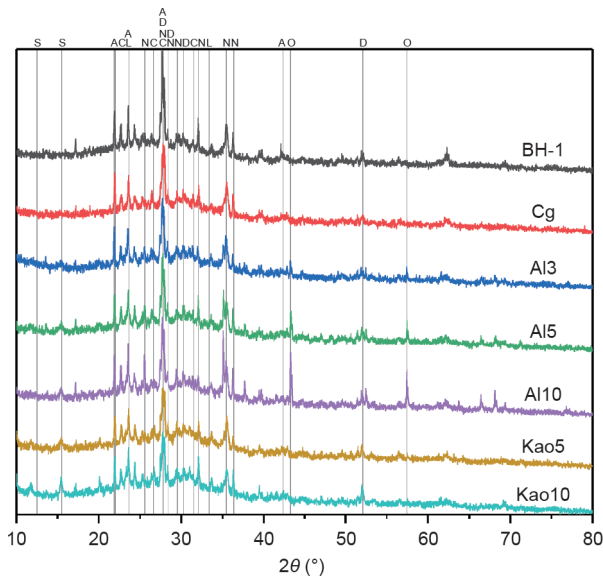


图 11. BH-1 模拟月壤和地聚合物 XRD 谱图。A: 钠长石; D: 中长石; N: 钙长石; L: 拉长石; C: 钙铝硅酸盐; S: 铝硅酸钠盐; O: 氧化铝。

3.5. FTIR 红外光谱分析

红外光谱可以用于表征 BH-1 模拟月壤和地聚合物基团晶格振动, 如图 12 所示。BH-1 和地聚合物产物都出现

了一些相同的峰值特征。波长介于 3434~3447 cm⁻¹ 和 1633~1659 cm⁻¹ 之间的宽带是 O-H 键拉伸振动峰和 H-O-H 键弯曲振动峰, 这与制备浆体过程中吸附的大气水和结合水有关[55]。位于约 455~461 cm⁻¹ 的峰反映了强碱环境中化学惰性的 Si-O-Si 和 O-Si-O 键[56]。

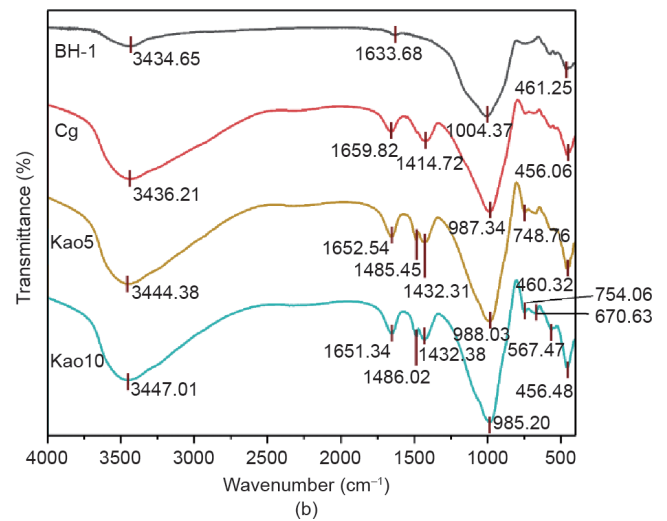
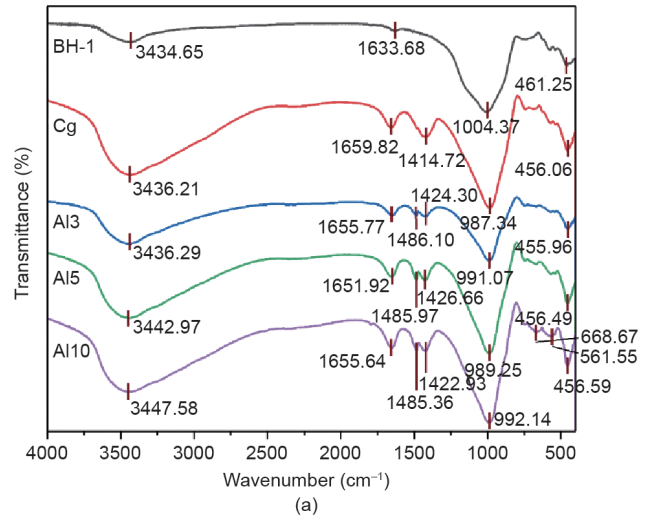


图 12. BH-1 和地聚合物的 FTIR 结果。(a) 添加 Al₂O₃ 的试验组; (b) 添加偏高岭土的试验组。

BH-1 与地聚合物 FTIR 的差异分析如下。波长为 1414~1486 cm⁻¹ 的吸收峰仅存在于所得到的地聚合物中, 代表 O-C-O 键的伸缩振动峰, 表明空气中的 CO₂ 与碱激发剂中的 NaOH 反应时形成 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ [57]。BH-1 在 1004 cm⁻¹ 波长处的宽漫峰是 Si-O-Si 的拉伸振动峰, 在地聚合反应后向较低波长 (985~991 cm⁻¹) 处移动, 这是由于硅氧基团和铝氧基团的重新排列: BH-1 中均匀 Si-O-Si 链结构上原本的 SiO₄ 基团被 AlO₄ 取代, 形成新的无定形硅铝酸盐凝胶相[57]。图 5 中的 XRD 分析也证实了这一

点。当偏高岭土含量为10%时，收缩振动峰值波长最小，强度最高，表明聚合度最高。相应的地聚合物也表现出最高的力学强度。

还应注意的，加入 Al_2O_3 和偏高岭土的地聚合物样品有新的吸收峰出现在波长 561.55 cm^{-1} 、 670.63 cm^{-1} 和 754.06 cm^{-1} 处。在这个范围内，Kao10组的新峰数量最多。这些峰被认为是Si-O-Si和Al-O-Si对称收缩峰，这

可能是由于无定形硅铝酸盐在半晶相转变阶段的反应过程造成的，表明聚合度较高[56]。

3.6. SEM-EDS 微观形貌和元素分析

BH-1 模拟月壤及地聚合物的SEM形貌如图13所示。从图13(a)和(b)可以观察到，BH-1中几乎所有的颗粒都小于 $80\text{ }\mu\text{m}$ ，这与激光粒度仪分析结果一致。从图13

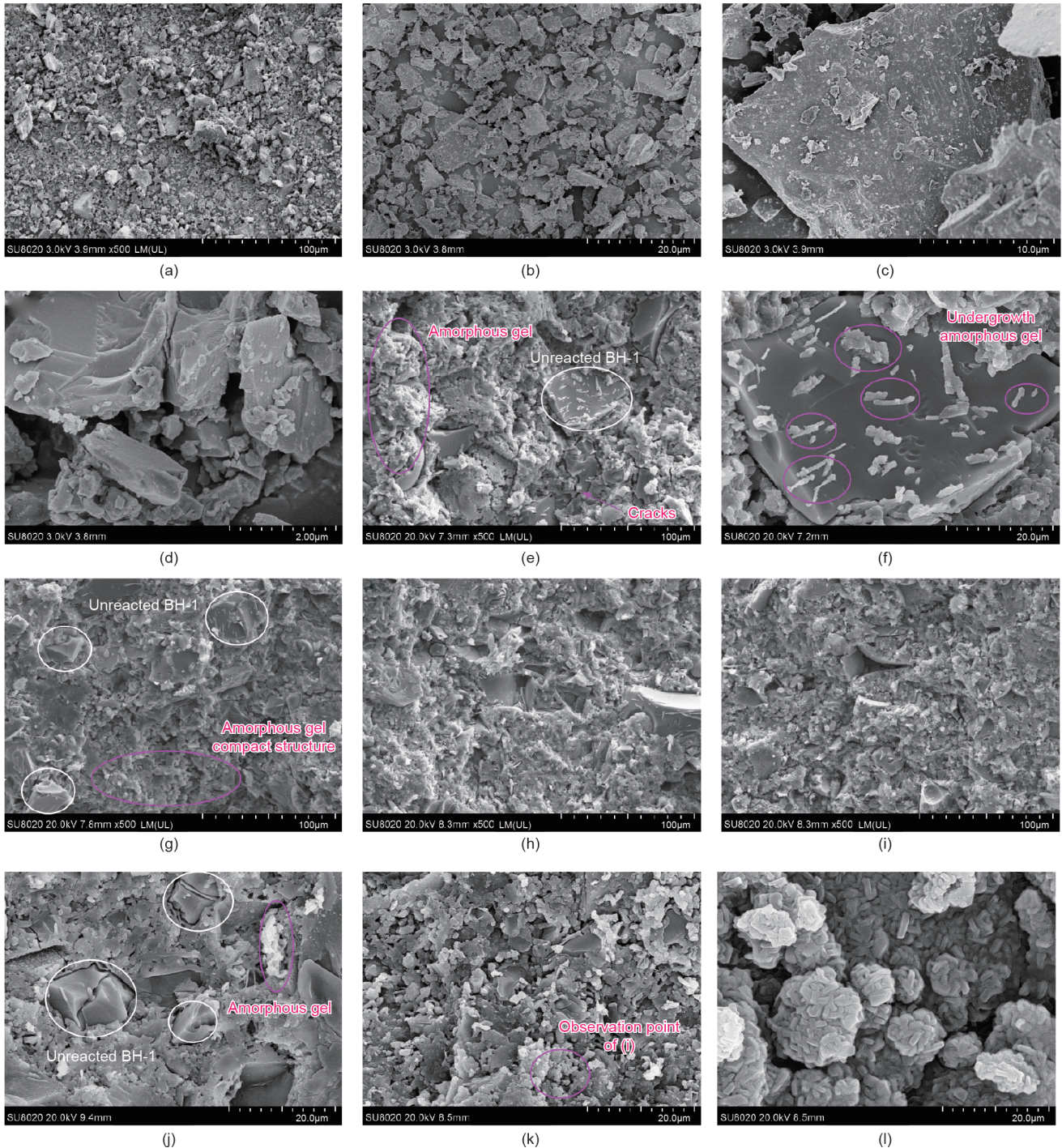


图13. SEM形貌。(a)~(d)不同放大倍数下的BH-1模拟月壤；(e) Cg组地聚合物；(f) Cg组地聚合物局部放大图；(g) Al3组；(h) Al5组；(i) Al10组；(j) Kao5组；(k) Kao10组；(l) Kao10组地聚合物局部放大图。

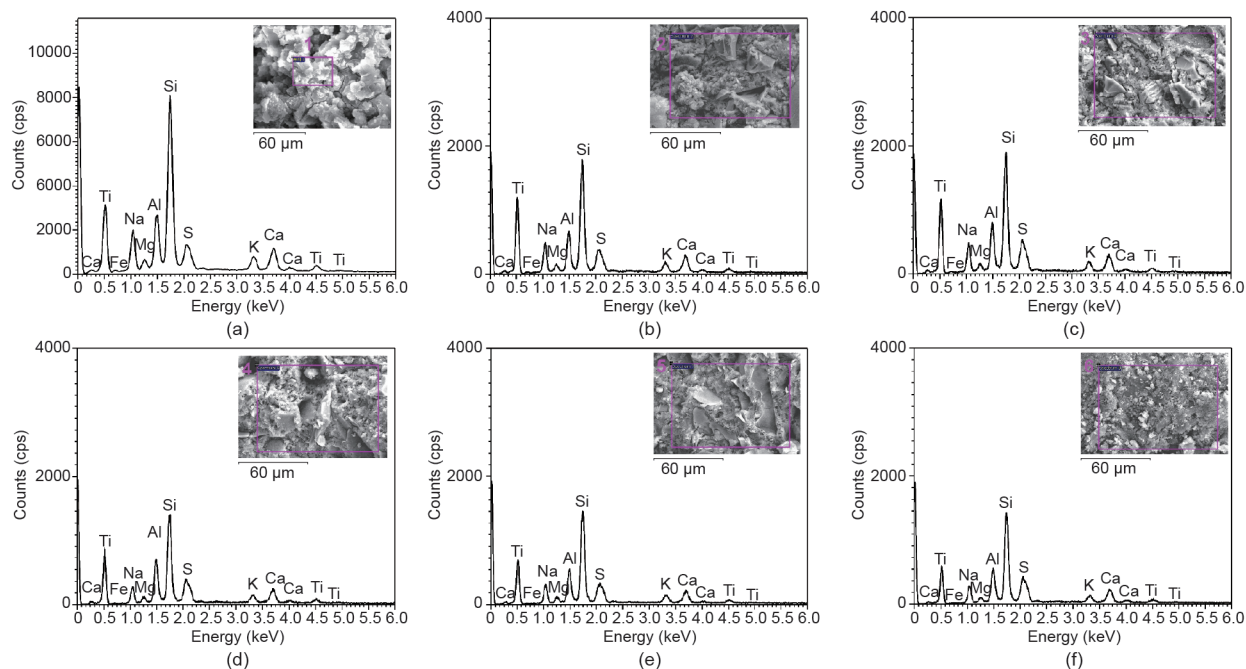


图 14. BH-1 地聚合物 SEM-EDS 分析。(a) Cg 组；(b) Al3 组；(c) Al5 组；(d) Al10 组；(e) Kao5 组；(f) Kao10 组。

(c) 和 (d) 可以看出, BH-1 在放大 5.00×10^3 倍和 2.00×10^4 倍时呈现出边缘锋利的棱角形状, 局部呈现层理结构。在不添加额外铝源进行碱激发反应后, 如图 13 (e) 所示, 未反应的 BH-1 颗粒与地聚合生成的无定形凝胶材料相互镶嵌。同时, 观察到许多空隙和裂纹, 这是由于反应不够充分, 无定形凝胶没有形成致密整体, 导致对照组地聚合物强度最弱。图 13 (f) 显示了对照组中地聚合物的放大详图, 可以观察到 BH-1 模拟月壤表面在碱激发剂作用下的腐蚀和无定形组织的初始生长。图 13 (g) ~ (i) 显示了添加 Al_2O_3 的三个试验组地聚合物的微观形态。结果表明, 加入氧化铝后, 地聚合物中新形成的无定形结构含量增加, 裂纹减少。三组间进一步比较可以看出, Al3 组未反应的 BH-1 颗粒含量最高, 而 Al5 和 Al10 组之间的微观形态差异较小。这进一步解释了, 在微观尺度上, Al10 组的 28 天强度小于 Al5 组。因此, 应控制 Al_2O_3 的加入量, 以保证材料的经济性。图 13 (j) 和 (k) 是 Kao5 和 Kao10 的 SEM 显微图像。结果表明, 其无定形凝胶生长最为完全, 因此地聚合物强度最高。如图 13 (l) 中的放大图像所示, 无定形凝胶是由颗粒与颗粒堆积形成的球形簇状结构。

图 14、表 5 和图 15 所示为 SEM-EDS 的显微图像及对应元素的分析结果。对照组中无定形凝胶的硅铝比为 3.64, 低于 BH-1。在添加 Al_2O_3 (Al3, Al5, Al10) 的组中, 可以看出随着 Al_2O_3 含量的增加, 硅铝比降低, 说明 Si-O 基中 Al 取代的 Si 的数量增加。因此, 硅铝四面体结构变

得更加完整, 从而增加了材料的力学性能。与 Kao5 组相比, Kao10 组的硅铝比降低, 无定形凝胶微观结构增加。此外, 与对照组相比, 各实验组的钠硅比 (Na/Si) 都有所提高, 说明 Na 也参与了反应, 其作用是中和四面体结构的负电荷[53]。

表 5 图 14 中 EDS 结果平均元素成分

Location in Fig.14	Elemental component (at%)						
	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
1	17.18	3.56	13.52	49.21	6.03	1.63	8.89
2	18.26	3.20	14.59	47.42	6.51	1.61	8.39
3	16.72	3.26	15.93	48.01	6.33	1.56	8.19
4	12.54	3.36	19.18	47.19	6.53	1.83	9.38
5	14.97	3.31	15.12	49.64	5.77	1.74	9.44
6	14.13	2.78	15.89	49.54	6.76	1.85	9.04

3.7. ^{27}Al AIMAS-NMR 分析

用 ^{27}Al 魔角旋转核磁共振分析了 BH-1 地聚合物。用 δ 表示 Al 原子的化学位移。

如图 16 所示, 在 60 ppm 处有一个明显的共振峰, 对应于四面体结构中的 Al, 这是由于在原始的 SiO_4 四面体结构中替换 Si 原子后, Al 原子周围的电子重新排列造成的[58], 对应于之前 FTIR 分析中 $985\sim 991\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。此外, 随着 Al_2O_3 和偏高岭土含量增加, 峰值强度也增加, 表明更多的 Al 原子进入四面体结构[59]。同时, 地聚合物的力学强度也随之增加。此外, 在 Al3、Al5 和 Al10 组中观察到共振峰, 其对应于未反应 Al_2O_3 中的 Al 原子。

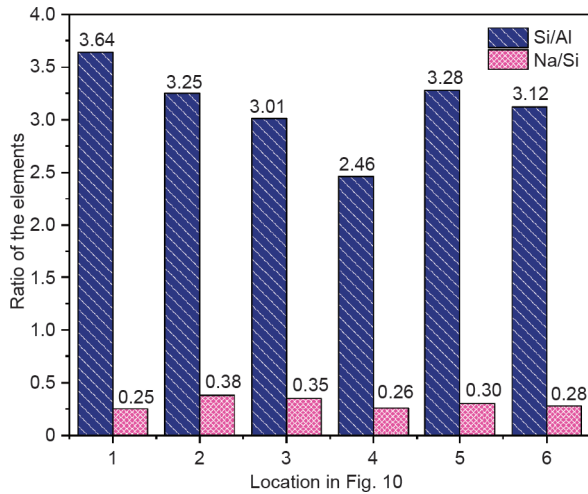


图 15. EDS 测试分析的不同地聚合物的主要元素比值。

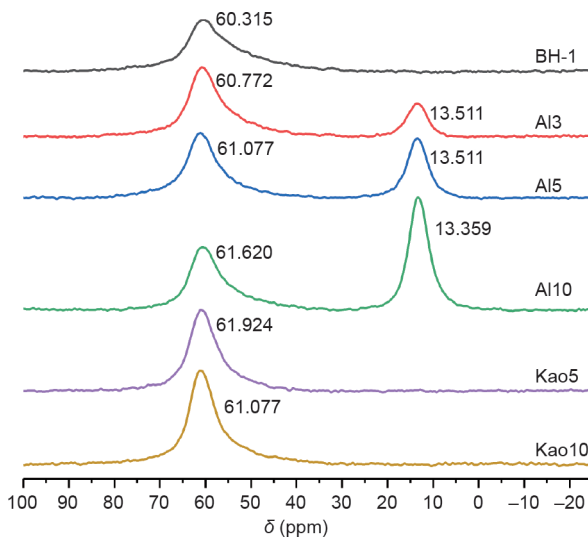


图 16. BH-1 模拟月壤及地聚合物²⁷Al 魔角旋转核磁共振分析。

4. 结论与展望

本文以吉林省金龙顶子火山渣为原料研制了一种新型模拟月壤BH-1。以BH-1为原料制备了地聚合物，为月球原位地聚合物反应制备路面材料提供了理论和实验依据。通过力学性能测试、流变行为分析和微观结构分析，得出以下结论：

(1) 以火山灰为原料制备了新型模拟月壤BH-1。通过XRD、XRF、反射光谱、SEM将BH-1与阿波罗月壤及其他模拟月壤进行了比较。结果表明，BH-1在矿物组成、化学成分、反射光特征、微观形貌方面与真实月壤具有相似性。以BH-1制备地聚合物的方法可一定程度上替代以真实月壤为原料的地聚合物反应。

(2) 用氢氧化钠和水玻璃碱激发的BH-1浆体具有剪切变稀特性。其流变行为符合Herschel-Bulkley模型。

Al₂O₃的加入提高了BH-1浆体的屈服应力，降低了流动指数，对TI的影响较小。偏高岭土的加入提高了BH-1浆体的屈服应力和流动指数，降低了TI。

(3) Al₂O₃和偏高岭土的加入能有效提高BH-1模拟月壤地聚合物的力学强度。28天抗压强度最高可提高100%以上。同时，建立了“质量强度效率”指标 η_m ，评价了单位质量Al₂O₃和偏高岭土对地聚合物力学强度的改善效果。结果表明，Al₂O₃和偏高岭土的加入能显著提高地聚合物制备的质量强度效率，有效降低材料运输成本。添加5%的偏高岭土时，可以达到 η_m 增大和经济效益的平衡。

(4) 在BH-1中添加Al₂O₃和偏高岭土有助于铝氧单元的溶解，从而提高地聚合物浆体中Si(OH)₄、Al(OH)₄和Al(OH)₃的含量。缩聚反应促进了硅铝四面体凝胶的形成，提高了力学强度。

(5) 偏高岭土对提高BH-1地聚合物的力学强度有着更显著的作用。其增效机理是由于偏高岭土的活性铝含量高，粒径小（比表面积大），富含可溶性无定形物相。

尽管BH-1与真实月壤粒径存在差异，但本研究增加了对利用模拟月壤制备高强度地聚合物可行性的理解。同时，通过添加Al₂O₃和偏高岭土来改善其力学性能和质量强度效率以节省空间运输成本。为进一步完善月球交通运输基础设施建设，应进一步探索真空、高低温循环和低重力条件下模拟月壤地聚合物的制备和微观表征。

致谢

本研究受到国家重点研发计划(2018YFB1600100)、国家自然科学基金项目(51978029、51622805)以及上海浦江人才计划的资助支持。

Compliance with ethics guidelines

Siqi Zhou, Chenghong Lu, Xingyi Zhu, and Feng Li declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Wang C, Nie H, Chen J, Lee HP. The design and dynamic analysis of a lunar lander with semi-active control. *Acta Astronaut* 2019;157:145–56.
- [2] Dalton C, Hohmann E. Conceptual design of a lunar colony. Technical reports. Texas: National Aeronautics and Space Administration (NASA)/ American Society for Engineering Education (ASEE) Systems Design Institute; 1972.
- [3] Zheng Y, Ouyang Z, Li C, Liu J, Zou Y. China's lunar exploration program: present and future. *Planet Space Sci* 2008;56(7):881–6.
- [4] Vaniman D, Reedy R, Heiken G, Olhoef G, Mendell W. The lunar

- environment. In: Heiken G, Vaniman D, French BM, editors. Lunar sourcebook: a user's guide to the moon. New York: Cambridge University Press; 1991. p. 27–60.
- [5] Davis G, Montes C, Eklund S. Preparation of lunar regolith based geopolymer cement under heat and vacuum. *Adv Space Res* 2017;59(7):1872–85.
- [6] Brandenburg B. Lunar rover on the moon [Internet]. Utah: Bryan Brandenburg; 2013 Mar 17 [cited 2020 Jun 9]. Available from: <http://bryanbrandenburg.com/lunar-rover-on-moon/>.
- [7] [Lunar rover Yutu travels an average of 200 meters per hour] [Internet]. Hong Kong: Phoenix New Media; 2013 Dec 16 [cited 2020 Jun 9]. Available from: http://news.ifeng.com/mainland/special/changesanhao/content-3/detail_2013_12/16/32145473_0.shtml?_114sobiaoqian. Chinese.
- [8] Dominguez JA, Whitlow J. Upwards migration phenomenon on molten lunar regolith: new challenges and prospects for ISRU. *Adv Space Res* 2019;63 (7): 2220–8.
- [9] Winkless L. Moondust: a building material for a lunar base? *Mater Today* 2015; 18(4):181.
- [10] Anand M, Crawford LA, Balat-Pichelin M, Abanades S, van Westrenen W, Peraudeau G, et al. Brief review of chemical and mineralogical resources on the Moon and likely initial in situ resource utilization (ISRU) applications. *Planet Space Sci* 2012;74(1):42–8.
- [11] Khoshnevis B, Yuan X, Zahiri B, Zhang J, Xia B. Construction by contour crafting using sulfur concrete with planetary applications. *Rapid Prototyping J* 2016; 22 (5):848–56.
- [12] Montes C, Broussard K, Gongre M, Simicevic N, Mejia J, Tham J, et al. Evaluation of lunar regolith geopolymer binder as a radioactive shielding material for space exploration applications. *Adv Space Res* 2015;56(6):1212–21.
- [13] Wilhelm S, Curbach M. Review of possible mineral materials and production techniques for a building material on the moon. *Struct Concr* 2014;15 (3):419–28.
- [14] Taylor SL, Jakus AE, Koube KD, Ibeh AJ, Geisendorfer NR, Shah RN, et al. Sintering of micro-trusses created by extrusion-3D-printing of lunar regolith inks. *Acta Astronaut* 2018;143:1–8.
- [15] Taylor LA, Pieters CM, Britt D. Evaluations of lunar regolith simulants. *Planet Space Sci* 2016;126:1–7.
- [16] McKay DS, Carter JL, Boles WW, Allen CC, Allton JH. JSC-1: a new lunar regolith simulant. In: Proceedings of the 24th Lunar and Planetary Science Conference; 1993 Mar 15–19; Houston, TX, USA; 1993.
- [17] Hill E, Patchen AD, Taylor L, Day J, Day JMD. Supplement, quantitative characterization of JSC-1 and MLS-1 lunar soil simulants. In: Proceedings of 68th Annual Meeting of the Meteoritical Society; 2005 Sep 12–16; Gatlinburg, TN, USA; 2005.
- [18] Zheng Y, Wang S, Ouyang Z, Zou Y, Liu J, Li C, et al. CAS-1 lunar soil simulant. *Adv Space Res* 2009;43(3):448–54.
- [19] Ray CS, Reis ST, Sen S, O' Dell JS. JSC-1A lunar soil simulant: characterization, glass formation, and selected glass properties. *J Non-Cryst Solids* 2010;356 (44–49):2369–74.
- [20] Ryu BH, Wang CC, Chang L. Development and geotechnical engineering properties of KLS-1 lunar simulant. *J Aerosp Eng* 2018;31(1):04017083.
- [21] Davidovits J. Geopolymers and geopolymeric materials. *J Therm Anal* 1989;35 (2):429–41.
- [22] Chindaprasirt P, Chareerat T, Hatanaka S, Cao T. High-strength geopolymer using ne high-calcium y ash. *J Mater Civ Eng* 2011;23(3):264–70.
- [23] Zhang Z, Provis JL, Reid A, Wang H. Mechanical, insulation thermal, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete. *Cem Concr Res* 2015;62:97–105.
- [24] Slavik R, Bednarik V, Vondruska M, Nemeč A. Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion bottom ash. *J Mater Process Technol* 2008;200(1–3):265–70.
- [25] Wang A, Zheng Y, Zhang Z, Liu K, Li Y, Shi L, et al. The durability of alkali-activated materials in comparison with ordinary portland cements and concretes: a review. *Engineering* 2020;6(6):695–706.
- [26] Wallah SE. Drying shrinkage of heat-cured y ash-based geopolymer concrete. *Mod Appl Sci* 2009;3(12):14–21.
- [27] Anand M. Lunar water: a brief review. *Earth Moon Planets* 2010;107(1):65–73.
- [28] Wang KT, Lemoungna PN, Tang Q, Li W, Cui XM. Lunar regolith can allow the synthesis of cement materials with near-zero water consumption. *Gondwana Res* 2017;44:1–6.
- [29] Pilehvar S, Arnhof M, Pamies R, Valentini L, Kjnksen AL. Utilization of urea as an accessible superplasticizer on the moon for lunar geopolymer mixtures. *J Clean Prod* 2020;247:119177.
- [30] McKay DS, Heiken G, Basu A, Blanford G, Simon S, Reedy R, et al. Lunar sourcebook: a user's guide to the moon. New York: Cambridge University Press; 1991. p. 305–6.
- [31] Li Z, Gong J, Du S, Wu J, Li J, Hoffman D, et al. Nano-montmorillonite modified foamed paste with high volume y ash binder. *RSC Adv* 2017;7(16):9803–12.
- [32] Tchakouté Kouamo H, Elimbi A, Mbey JA, Ngally Sabouang CJ, Njopwouo D. The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: a comparative study. *Constr Build Mater* 2012;35:960–9.
- [33] Djobo JNY, Elimbi A, Tchakouté HK, Kumar S. Volcanic ash-based geopolymer cements/concretes: the current state of the art and perspectives. *Environ Sci Pollut Res Int* 2017;24(5):4433–46.
- [34] Barnes HA, Barnes JF, Walters K. An introduction to rheology. Amsterdam: Elsevier; 1989.
- [35] Zhang Y, Zhang Y, She W, Yang L, Liu G, Yang Y. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *Constr Build Mater* 2019;201:278–85.
- [36] Panda B, Tan MJ. Rheological behavior of high volume y ash mixtures containing micro silica for digital construction application. *Mater Lett* 2019; 237:348–51.
- [37] Hamideh M, Ebrahim NK, Sanchez AP, Fernandez-Jimenez A. Rheology of activated phosphorus slag with lime and alkaline salts. *Cem Concr Res* 2018; 113:121–9.
- [38] Poulesquen A, Frizon F, Lambertin D. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. *J Non-Cryst Solids* 2011;357 (21):3565–71.
- [39] Wallevik OH, Feys D, Wallevik JE, Khayat KH. Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials. *Cem Concr Res* 2015;78(Pt A):100–9.
- [40] Aiad I. Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. *Cem Concr Res* 2003;33(8):1229–34.
- [41] Yahia A, Khayat KH. Applicability of rheological models to high-performance grouts containing supplementary cementitious materials and viscosity enhancing admixture. *Mater Struct* 2003;36(6):402–12.
- [42] Peng J, Deng D, Liu Z, Yuan Q, Ye T. Rheological models for fresh cement asphalt paste. *Constr Build Mater* 2014;71:254–62.
- [43] Djobo JNY, Tchadjé LN, Tchakouté HK, Kenne BBD, Elimbi A, Njopwouo D, et al. Synthesis of geopolymer composites from a mixture of volcanic scoria and metakaolin. *J Asian Ceram Soc* 2014;2(4):387–98.
- [44] Alexiadis A, Alberini F, Meyer ME. Geopolymers from lunar and Martian soil simulants. *Adv Space Res* 2017;59(1):490–5.
- [45] Slyuta EN. Physical and mechanical properties of the lunar soil (a review). *Sol Syst Res* 2014;48(5):330–53.
- [46] Zhou S, Zhu X, Lu C, Li F. Synthesis and characterization of geopolymer from lunar regolith simulant based on natural volcanic scoria. *Chin J Aeronaut. In press.*
- [47] ASTM D2196-18e1. Standard test methods for rheological properties of non-newtonian materials by rotational viscometer. ASTM standard. West Conshohocken: ASTM International; 2018.
- [48] Williams JP, Paige DA, Greenhagen BT, Sefton-Nash E. The global surface temperatures of the Moon as measured by the Diviner Lunar Radiometer Experiment. *Icarus* 2017;283:300–25.
- [49] Gates-Rector S, Blanton T. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. *Powder Diffr* 2019;34(4):352–60.
- [50] Robens E, Bischoff A, Schreiber A, Unger KK. Investigation of surface properties of lunar regolith part III. *J Therm Anal Calorim* 2008;94(3):627–31.
- [51] Li C, Xie K, Liu A, Shi Z. The preparation and characterization of NEU-1 lunar soil simulants. *JOM* 2019;71(4):1471–6.
- [52] PrEN ISO 3219-1: Plastics—polymers/resins in the liquid state or as emulsions or dispersions—determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate ISO/TC 35/SC 9 general test methods for paints and varnishes. Geneva: International Organization for Standardization; 1993.
- [53] Shi C, Fernández-Jiménez A, Palomo A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem Concr Res* 2011;41 (7):750–63.
- [54] Verdolotti L, Iannace S, Lavorgna M, Lamanna R. Geopolymerization reaction to consolidate incoherent pozzolanic soil. *J Mater Sci* 2008;43(3):865–73.
- [55] Fernández-Jiménez A, Palomo A. Composition and microstructure of alkali activated y ash binder: effect of the activator. *Cem Concr Res* 2005;35 (10): 1984–92.
- [56] Zhang Y, Sun W, Li Z. Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. *Appl Clay Sci* 2010;47(3–4): 271–5.
- [57] Tchakouté HK, Kong S, Djobo JNY, Tchadjé LN, Njopwouo D. A comparative study of two methods to produce geopolymer composites from volcanic scoria and the role of structural water contained in the volcanic scoria on its reactivity. *Ceram Int* 2015;41(10):12568–77.
- [58] Zhang M, Zhao M, Zhang G, El-Korchi T, Tao M. A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers. *Cement Concr Compos* 2017;78:21–32.
- [59] Djobo JNY, Elimbi A, Tchakouté HK, Kumar S. Reactivity of volcanic ash in alkaline medium, microstructural and strength characteristics of resulting geopolymers under different synthesis conditions. *J Mater Sci Technol* 2016;51 (22):10301–17.