

文章编号:1007-9629(2021)06-1224-10

不同地聚物砂浆抗硫酸盐侵蚀性能及其机理分析

郑毅¹, 王爱国¹, 刘开伟¹, 朱颖灿², 王星尧¹

(1. 安徽建筑大学 安徽省先进建筑材料重点实验室, 安徽 合肥 230022;

2. 南昆士兰大学 未来材料中心, 昆士兰 图文巴 4350)

摘要:将不同地聚物砂浆分别浸泡在5% MgSO_4 和5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中侵蚀120 d,以探究侵蚀离子和浸泡方式对地聚物砂浆抗硫酸盐侵蚀性能的影响,并分析了其侵蚀机理。结果表明:在 MgSO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中全浸泡120 d后,偏高岭土基地聚物砂浆(MK-M)与偏高岭土-矿渣基地聚物砂浆(MK+SG-M)仍能维持稳定结构,其抗压抗蚀系数均大于0.80,矿渣基地聚物砂浆(SG-M)抗压抗蚀系数分别为0.73和0.50,粉煤灰-矿渣基地聚物砂浆(FA+SG-M)的抗压抗蚀系数分别为0.72和0.68;SG-M和FA+SG-M半浸泡在5% MgSO_4 溶液120 d后,其浸泡区抗压强度损失明显大于干燥区;SG-M与FA+SG-M在不同硫酸盐环境下生成石膏等侵蚀产物,加剧了砂浆的结构破坏与性能劣化;不同地聚物抗硫酸盐侵蚀性能差异明显,可能源自于生成产物的种类和结构不同。偏高岭土基与偏高岭土-矿渣基地聚物的主要产物是水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶,该凝胶结构稳定,硫酸盐侵蚀过程中主要是侵蚀阳离子对产物结构的影响;矿渣基与粉煤灰-矿渣基地聚物主要产物是水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶,硫酸盐侵蚀机理类似于传统硅酸盐水泥硫酸盐侵蚀机理。

关键词:地聚物;硅铝质原料;硫酸盐侵蚀;浸泡方式

中图分类号:TU501

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.06.014

Sulfate Resistance and Mechanism Analysis of Different Geopolymer Mortars

ZHENG Yi¹, WANG Aiguo¹, LIU Kaiwei¹, ZHU Yingcan², WANG Xingyao¹

(1. Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Anhui Jianzhu University, Hefei 230022, China;

2. Centre for Future Materials, University of Southern Queensland, Toowoomba 4350, Australia)

Abstract: Different types of geopolymer mortars were prepared and immersed in 5% MgSO_4 and 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions for 120 days to measure the sulfate attack. The influence of erosion ions and immersion method on the sulfate resistance of geopolymer mortars were investigated, and the degradation mechanism was analyzed. The results show that metakaolin-based geopolymer mortars (MK-M) and metakaolin-slag-based geopolymer mortars (MK+SG-M) maintained the stable structure after completely immersed in MgSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions for 120 d, and both of the compression and corrosion resistance coefficients are greater than 0.80. The compression and anti-corrosion coefficients of slag-based geopolymer mortar (SG-M) is 0.73 and 0.50, respectively. The compression and anti-corrosion coefficients of fly ash-slag-based geopolymer mortar (FA+SG-M) is 0.72 and 0.68, respectively. After SG-M and FA+SG-M are partially immersed in 5% MgSO_4 solution for 120 d, the loss of compressive strength in the immersion zone is obvious compared with that in the dry zone.

收稿日期:2020-08-05; 修订日期:2020-09-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51778003,52172013);安徽省重点研究与开发计划项目(202004b11020033);安徽建筑大学科研储备库培育项目(2021XMK02)

第一作者:郑毅(1992—),男,安徽淮南人,安徽建筑大学硕士生.E-mail: zhengyilc@163.com

通讯作者:王爱国(1978—),男,安徽合肥人,安徽建筑大学教授,硕士生导师,博士.E-mail: wag3134@126.com

Gypsum and other reaction products are formed in SG-M and FA+SG-M under different sulfate and partial-immersion attack, which accelerate the structural degradation. Sulfate resistance of these geopolymers is obviously different, because of the different types and structures of the products formed in the samples. N-A-S-H gels are the main products formed in metakaolin-based geopolymer and metakaolin+slag-based geopolymer. The structure of N-A-S-H gels is stable under sulfate attack. Aggressive cations degrade the structure during the sulfate attack. The main reaction products formed in the slag-based geopolymer and fly ash+slag-based geopolymer are C-A-S-H gel, and its sulfate degradation mechanism is similar to that of traditional Portland cement.

Key words: geopolymer; silicon aluminum raw material; sulfate attack; immersion method

外界环境或混凝土内部的硫酸盐离子与水泥水化产物发生反应引起混凝土膨胀、开裂、剥落等,进而导致混凝土强度降低甚至丧失^[1-6]。采用新型胶凝材料替代传统硅酸盐水泥是提升混凝土抗硫酸盐侵蚀的重要途径。地聚物是一类由具有火山灰活性或潜在水硬性的硅铝质原料与碱性激发剂反应而形成的非传统胶凝材料^[7-8]。Adamiec等^[9]和 Lothenbach等^[10]依据原料中CaO含量的不同,将地聚物分为无钙、低钙和高钙3种体系,各体系中代表性原料分别为偏高岭土、粉煤灰和矿渣。不同体系地聚物由于硅铝质原料理化特性不同,其产物组成与结构上存在差异。偏高岭土基地聚物的主要反应产物是水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶(偶有结晶良好的类沸石、沸石晶体)^[11-13],理论上在硫酸盐侵蚀过程中不生成石膏和钙矾石(Aft)等侵蚀反应产物^[14]。而矿渣基地聚物原料中含有大量 Ca^{2+} ,主要反应产物是低钙硅比的水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶^[11,15-16],在 MgSO_4 作用下容易脱去 Ca^{2+} ,反应生成石膏或Aft^[17-18]。Beltrame等^[19]发现矿渣基地聚物全浸泡在5% MgSO_4 溶液中侵蚀120 d后抗压强度损失明显,水化硅酸钙(C-S-H)凝胶脱去 Ca^{2+} 后,与 SO_4^{2-} 反应生成石膏。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对于传统水泥基材料的侵蚀破坏作用明显强于 Na_2SO_4 ^[20-21]。 NH_4^+ 会降低水泥基材料孔隙溶液的pH值,破坏产物凝胶稳定存在的环境。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可直接与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和C-S-H凝胶发生反应生成石膏与无定形态硅胶产物^[22]。而地聚物孔溶液中的碱度一般要高于传统水泥基材料。除侵蚀离子外,浸泡方式也是影响混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的主要因素。半浸泡混凝土试件一部分处在硫酸盐环境中,另一部分暴露于空气中。温度、湿度、毛细传输及蒸发等作用加剧了混凝土硫酸盐的侵蚀破坏作用^[23-25]。多样的硅铝质原料组成和硫酸盐侵蚀类型、不同的浸泡方式等因素增加了地聚物抗硫酸盐侵蚀性能研究的复杂性。

鉴于此,本文研究了侵蚀离子及浸泡方式不同的硫酸盐侵蚀环境下地聚物砂浆组成、结构与性能的变化,探究不同硅铝质原料地聚物砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能差异,对比分析不同体系地聚物抗硫酸盐侵蚀劣化机理,以期地为地聚物的应用研究提供技术支持。

1 试验

1.1 原材料

分别选用偏高岭土(MK)、粉煤灰(FA)和矿渣(SG)为硅铝质原料,以改性水玻璃为碱性激发剂来制备地聚物。碱性激发剂由工业水玻璃、氢氧化钠与水按一定比例混合(每100.0 g工业水玻璃外掺18.2 g NaOH和39.8 g H_2O),该改性水玻璃的模数为1.2。其中工业水玻璃模数为2.43,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、激固比等均为质量分数或质量比)为32.35% SiO_2 、13.73% Na_2O 和53.92% H_2O ;氢氧化钠为分析纯,NaOH含量 $\geq 96\%$ 。制备地聚物砂浆用细骨料为厦门艾思欧标准砂有限公司产ISO标准砂。硫酸盐侵蚀试验用 MgSO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 均为国药集团化学试剂有限公司产分析纯。

1.2 试件配合比及试验方法

1.2.1 试件配合比

硫酸盐侵蚀试件为MK基、MK+SG基、SG基和FA+SG基地聚物砂浆试件(分别记为MK-M、MK+SG-M、SG-M和FA+SG-M)和净浆试件(分别记为MK-P、MK+SG-P、SG-P和FA+SG-P)。砂浆试件尺寸为40 mm×40 mm×160 mm,净浆试件尺寸为40 mm×40 mm×40 mm。将成型的砂浆和净浆试件在 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 密封养护28 d,分别置于水中和不同硫酸盐溶液中进行侵蚀试验,其中砂浆试件用于外观形貌观测、质量变化率测试与抗压抗蚀系数测试等;净浆试件用于X射线衍射(XRD)和微观分

析.需要说明的是,将净浆试件MK-P的激固比固定为1:1,为保证各组地聚物具有相似的工作性能,其

他试件的激固比为0.7:1.地聚物砂浆和净浆试件配合比如表1所示.

表1 地聚物砂浆和净浆试件配合比
Table 1 Mix proportions of geopolymer mortar and geopolymer paste specimens

Material	Geopolymer mortar				Geopolymer paste			
	MK-M	MK+SG-M	SG-M	FA+SG-M	MK-P	MK+SG-P	SG-P	FA+SG-P
MK	300.97	201.60			1 000	500		
FA				202.63				500
SG		201.60	421.62	202.63		500	1 000	500
Alkali-activator	300.97	282.24	295.13	283.67	1 000	700	700	700
Standard sand	1 350.00	1 350.00	1 350.00	1 350.00				

1.2.2 试验方法

(1)砂浆试件的质量变化率测试 先将地聚物砂浆置于硫酸盐溶液中浸泡1 d,然后取出并称取其饱和面干质量;之后每隔14 d采用同样方法称取砂浆试件质量,以不同侵蚀龄期试件与浸泡1 d后试件质量的差值除以浸泡1 d后试件的质量,即得到不同侵蚀龄期砂浆试件的质量变化率.

(2)砂浆试件的抗压抗蚀系数测试 参照GB/T 749—2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》测试试件在侵蚀溶液和水中浸泡至规定龄期后的抗压强度(f_s 和 f_w).当砂浆试件抗压抗蚀系数 $R(f_s/f_w) \geq 0.8$ 时,可认为其具有较好的抗硫酸盐侵蚀性能.

(3)净浆试件的XRD分析 将地聚物净浆试件从硫酸盐溶液中取出,先用无水乙醇清洗表面,再放入鼓风干燥箱中在50℃条件下烘48 h;然后取其表面材料放入真空干燥箱中真空干燥24 h;再放入玛瑙研钵中磨细过74 μm (200目)筛.利用D8 ADVASNCE X射线衍射仪分析净浆试件的物相组成,测试电流为100 mA、电压为40 kV,靶材为Cu(K α)靶,步长为0.02°,以连续扫描方式获取衍射谱.

(4)净浆试件的微观分析 采用JEOL JSM-7500F型、JSM 4800f型扫描电子显微镜(SEM)和X射线能谱仪(EDS)检测试件的微观形貌,并进行成分分析.将净浆试件从硫酸盐溶液中取出,用无水乙醇将其表面清洗干净,放入鼓风干燥箱中在50℃条件下烘干48 h,使用小锤将试件敲击成粒径为2.5 mm左右的颗粒状样品,再真空干燥24 h,即得到SEM-EDS分析样品.

2 结果与分析

2.1 侵蚀离子对地聚物砂浆抗硫酸盐侵蚀性能的影响

图1为地聚物砂浆试件在5% MgSO₄和5%

(NH₄)₂SO₄溶液中分别全浸泡120 d后的质量变化率.由图1可见:(1)MK-M在MgSO₄和(NH₄)₂SO₄溶液中侵蚀120 d后的质量变化率分别为0.10%和2.88%;MK-M全浸泡在MgSO₄溶液中,整个侵蚀龄期质量没有发生明显变化,但全浸泡在(NH₄)₂SO₄溶液中时质量变化相对较大,其质量变化率随着侵蚀龄期的增加而逐渐降低.(2)MK+SG-M全浸泡在上述2种硫酸盐溶液中,其质量变化规律类似于MK-M;但MK+SG-M在(NH₄)₂SO₄溶液中侵蚀120 d后的质量变化率仅为1.69%,明显低于MK-M.(3)SG-M全浸泡在上述2种硫酸盐溶液中,其质量变化规律不同于MK-M和MK+SG-M,SG-M全浸泡在MgSO₄溶液中的质量变化率反而要高于全浸泡在(NH₄)₂SO₄溶液中的质量变化率,其在MgSO₄溶液和(NH₄)₂SO₄溶液中侵蚀120 d后的质量变化率分别为0.16%和-0.23%.(4)FA+SG-M全浸泡在上述2种硫酸盐溶液中,其质量变化规律类似MK+SG-M组,在MgSO₄和(NH₄)₂SO₄溶液中侵蚀120 d后的质量变化率分别为0.31%和1.84%,均略高于MK+SG-M组.

图2为地聚物砂浆试件全浸泡在5% MgSO₄和5%(NH₄)₂SO₄溶液中侵蚀后的外观形貌.图3为硫酸盐侵蚀前后地聚物净浆试件表面区域的XRD图谱.由图2可见:(1)MK-M全浸泡在MgSO₄溶液和(NH₄)₂SO₄溶液中侵蚀120 d后,边角清晰,表面未见额外生成物或附着物,外观上均未发生明显变化.结合图3(a)可知,MK-P经2种硫酸盐溶液侵蚀前后,其主要矿物相均为石英相,并未发现其他明显的矿物相.(2)MK+SG-M全浸泡在2种硫酸盐溶液中的外观形貌与MK-M类似,侵蚀120 d后边角仍然清晰,表面没有微裂纹产生;但MK+SG-M全浸泡在(NH₄)₂SO₄溶液中,其表面颜色由深灰色逐渐变成浅

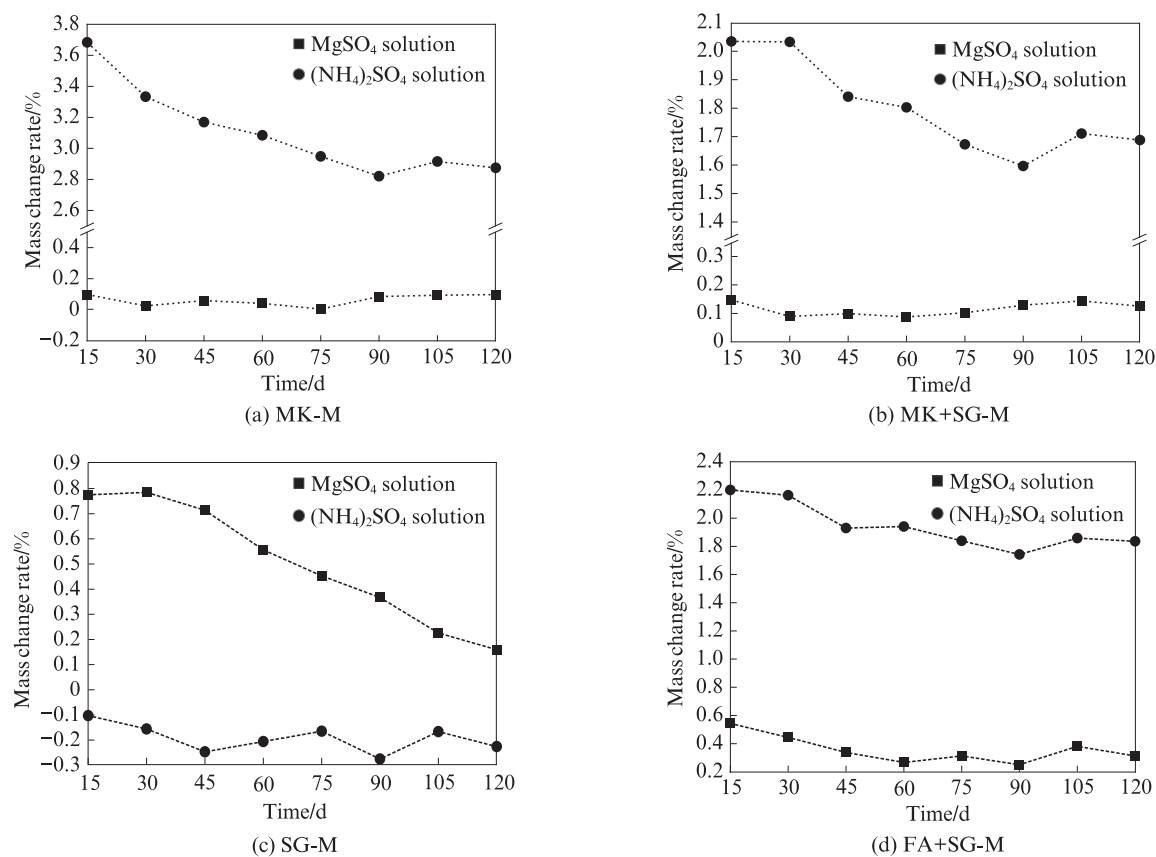


图1 地聚物砂浆试件全浸泡在硫酸盐溶液中的质量变化率

Fig. 1 Mass change rate of geopolymer mortar specimens completely immersed in sulfate solution

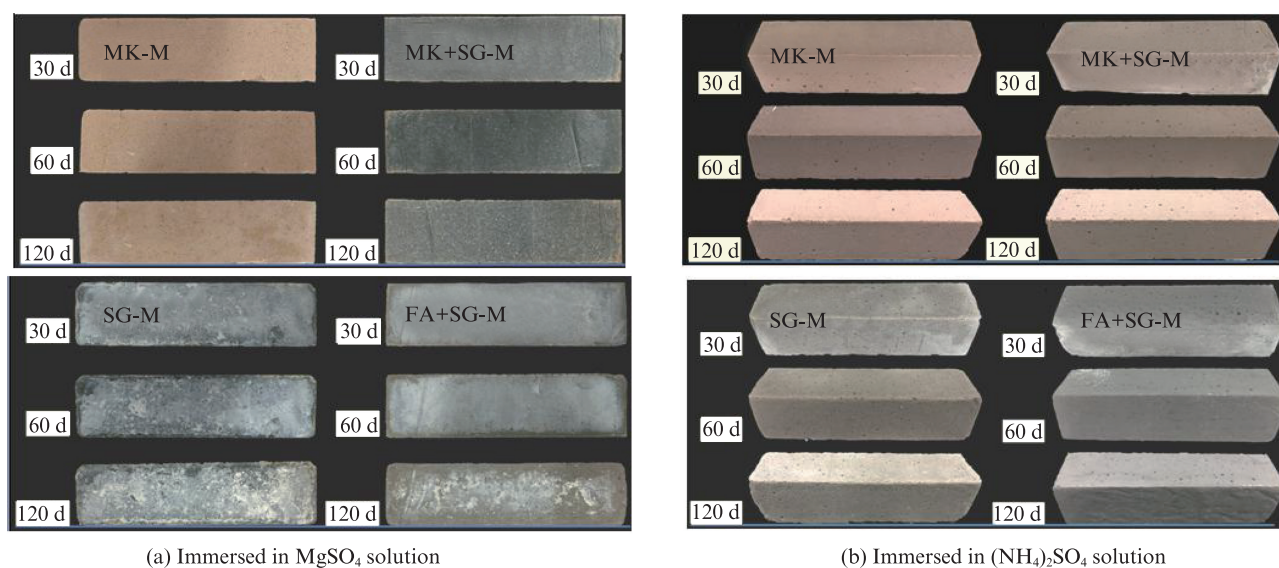
(a) Immersed in MgSO_4 solution(b) Immersed in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution

图2 地聚物砂浆试件全浸泡在硫酸盐溶液中的外观形貌

Fig. 2 Appearance of geopolymer mortar specimens completely immersed in sulfate solution

粉色,而全浸泡在 MgSO_4 溶液中,其表面颜色未发生明显变化.结合图3(b)可知,MK+SG-P受 MgSO_4 溶液侵蚀后主要矿物相基本没有变化,侵蚀前后XRD图谱中 30° 附近的“馒头峰”主要与C-A-S-H凝胶生成有关,并未发现典型的硫酸盐侵蚀产物生成. MK基地聚物由于生成产物中几乎不含钙,侵蚀过程

中主要是侵蚀溶液中的阳离子与N-A-S-H凝胶中的 Na^+ 进行离子交换,并没有其他产物生成^[14].而MK+SG基地聚物产物中有较低的含钙量,稳定的三维网络状结构能够很好地与 Ca^{2+} 结合,不易生成石膏、钙矾石等膨胀性侵蚀产物;但由于5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液呈弱酸性(pH值约为6.4),会降低地聚物孔隙溶液的

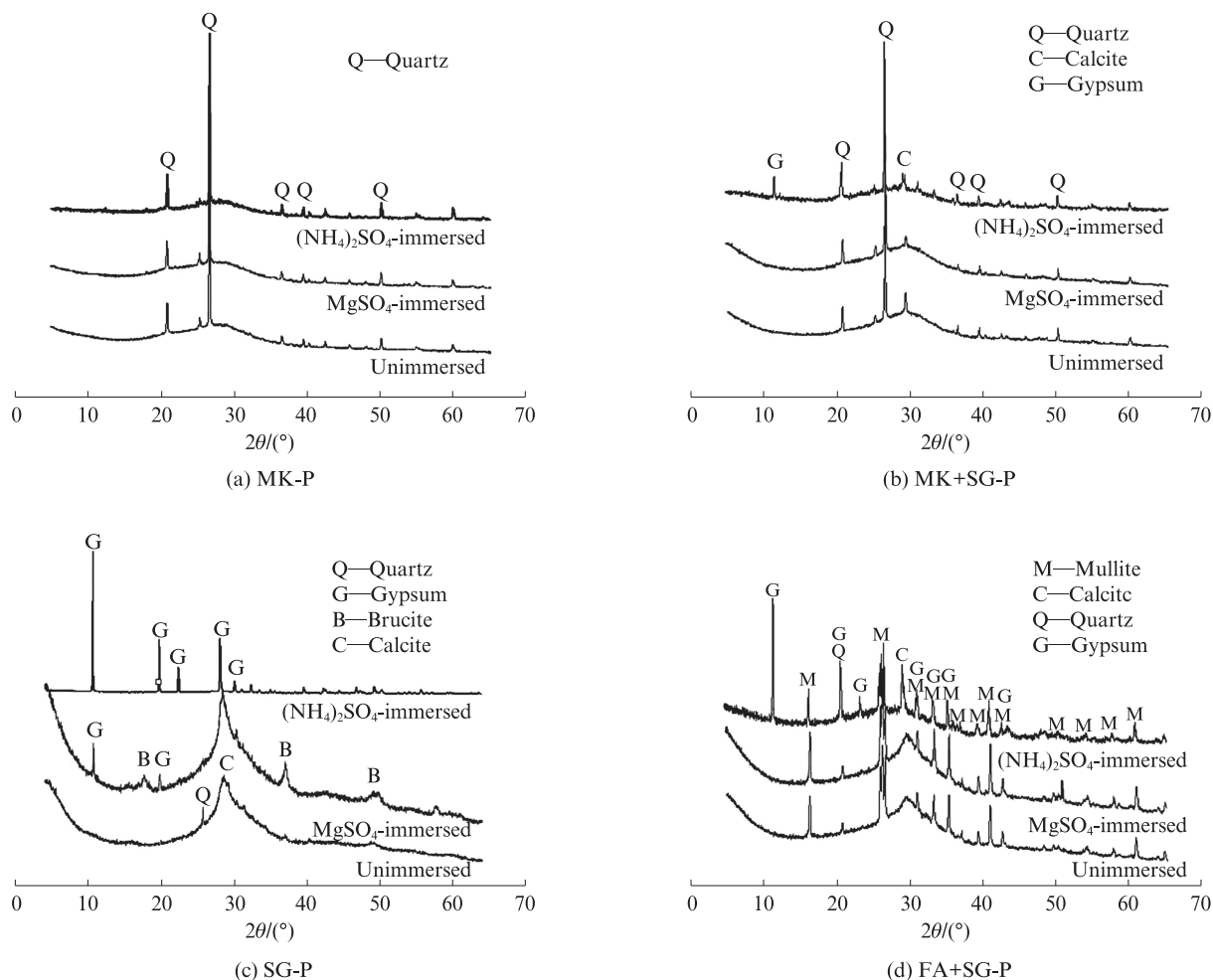


图3 地聚物净浆试件硫酸盐侵蚀前后的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of geopolymer paste specimens before and after sulfate solution attack

pH值,破坏产物凝胶稳定存在的环境,促进其脱去 Ca^{2+} ,因此,MK+SG基地聚物在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 侵蚀后的XRD图谱中发现了少量石膏相。(3)SG-M全浸泡在 MgSO_4 溶液中,其表面在侵蚀前期就有白色物质生成.随着侵蚀龄期的延长,试件的边角和表面逐渐出现裂纹并伴有起皮、剥落现象.浸泡120 d后,其外观发生了明显变化.结合图3(c)可知,这主要归因于产物C-A-S-H凝胶自身抗硫酸盐侵蚀性能较差,产物中 Ca^{2+} 以键合方式存在于C-A-S-H凝胶的硅氧四面体和铝氧四面体中,在 SO_4^{2-} 作用下会被侵蚀阳离子 Mg^{2+} 置换出去,导致侵蚀过程中生成膨胀性石膏产物,致使试件发生表面“胀裂现象”,属于典型的石膏型侵蚀^[26].SG-M全浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中时,也有额外附着物在其表面生成,侵蚀120 d后试件表面颜色明显发灰,其表面与边角均存在明显的开裂现象.浸泡60 d后边角就有明显的材料剥落,但其质量波动并不大,可能是由于试件表面的材料剥落与水、侵蚀离子沿着孔隙进入试件内部综合作用所致.SG

基地聚物被 MgSO_4 溶液侵蚀后,XRD图谱中 30° 附近的“馒头峰”并未发生明显变化,侵蚀后可能仍维持C-A-S-H凝胶结构,主要变化是有石膏晶体特征峰产生,可能是由于C-A-S-H凝胶中的 Ca^{2+} 易脱去,溶入孔隙溶液中,并与侵蚀溶液中的 SO_4^{2-} 结合生成膨胀性石膏产物^[27-28];SG-P在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 侵蚀后的XRD图谱中发现了石膏的生成, 30° 左右的“馒头峰”消失。(4)FA+SG-M全浸泡在 MgSO_4 溶液中30 d时,其表面出现了白色附着物,且随着侵蚀龄期的增加,试件表面附着物逐渐增多;侵蚀120 d时,边角破损明显,生成的白色附着物也逐渐剥落.但在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 侵蚀过程中试件表面白色附着物质较少.结合图3(d)可知,FA+SG-P在 MgSO_4 溶液侵蚀120 d后,其XRD图谱与未侵蚀净浆试件类似,在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 侵蚀溶液中则发现了石膏的生成.

图4为地聚物净浆试件全浸泡在 MgSO_4 溶液中120 d后的SEM照片.由图4可见:(1)MK-P仍能基本维持较为完整的结构.(2)SG-P在 MgSO_4 溶液中

侵蚀 120 d 后,其表面生成了大量“板块状”石膏与一些颗粒,“板块状”石膏生长交错纵横,相比 MK-P, SG-P 整体结构显得比较松散.这是因为硅铝质原料中 Ca 含量的不同导致生成产物种类有所不同,它们会影响地聚物在 MgSO_4 溶液中的劣化方式,SG-P 的生成产物 C-A-S-H 在 MgSO_4 侵蚀过程中的劣化与水

泥中的 C-S-H 凝胶相类似, Ca^{2+} 析出后,与 SO_4^{2-} 反应生成膨胀性产物石膏.(3)MK+SG-P 在 MgSO_4 溶液中侵蚀 120 d 后结构较为致密,未见明显微裂纹与晶体产物生成.(4)FA+SG-P 在 MgSO_4 溶液中侵蚀 120 d 后时结构变得疏松多孔,还有未反应的粉煤灰颗粒.

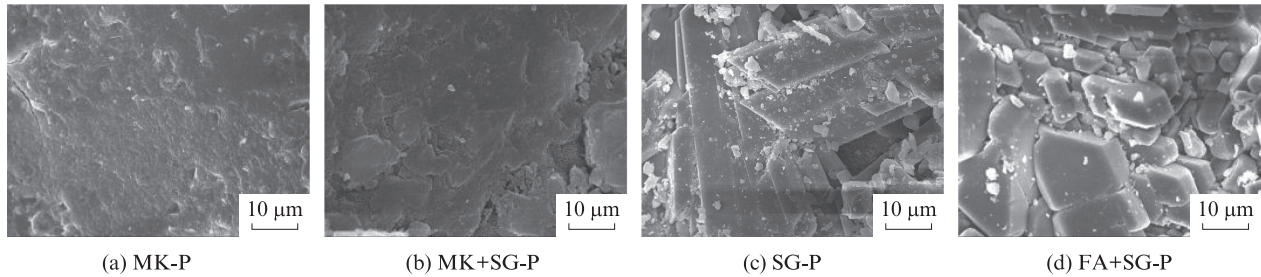


图4 地聚物净浆试件全浸泡在 MgSO_4 溶液中 120 d 后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of geopolymer paste specimens completely immersed in MgSO_4 solution for 120 d

图 5 为地聚物净浆试件全浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 120 d 后的 SEM 照片.由图 5 可见:(1)MK-P 表面结构致密,没有额外晶体和其他附着物质生成,但其表面出现了较为明显的微裂纹.(2)MK+SG-P 表面变得粗糙且有裂纹生成.(3)SG-P 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中侵蚀 120 d 后的微观形貌与在 MgSO_4 溶液中

相类似,其表面也出现了大量纵横交错的六方板状石膏和颗粒状碎屑.(4)FA+SG-P 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液侵蚀 120 d 后,表面出现了未反应的粉煤灰球状颗粒,其结构较为松散,结合 SEM-EDS 和 XRD 分析可知,其在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液侵蚀过程中同样生成了石膏.

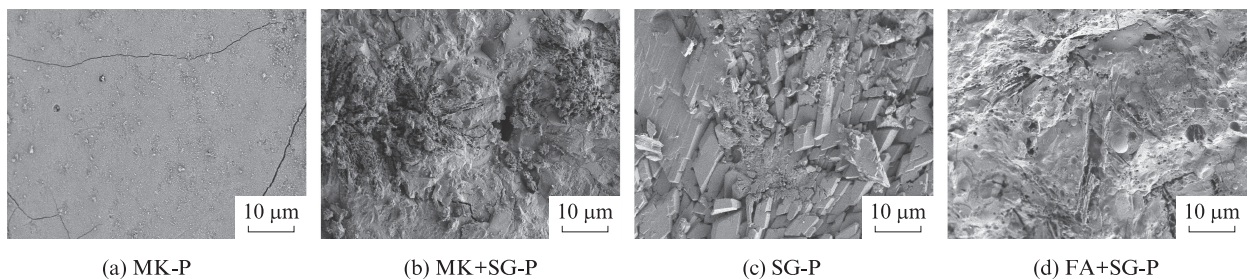


图5 地聚物净浆试件全浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中 120 d 时的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of geopolymer paste specimens completely immersed in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution for 120 d

2.2 硅铝质原料特性对地聚物砂浆抗硫酸盐侵蚀性能的影响

MgSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液全浸泡侵蚀地聚物砂浆过程中,由于侵蚀溶液的阳离子不同,导致地聚物抗硫酸盐侵蚀存在一定差异.对于相同的硫酸盐侵蚀溶液,地聚物的组成和结构同样会影响地聚物砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能.图 2 显示:(1)硅铝质原料中 CaO 含量较低的 MK-M 在 MgSO_4 溶液中全浸泡 120 d 后,外观基本上没有发生明显变化;但硅铝质原料 CaO 含量较高的 SG-M 在侵蚀初期,就在表面生成了石膏,随着侵蚀龄期的延长,表面上的石膏生成量逐渐增多且试件边角和表面出现裂纹.由此可见, MK 基地聚物主要产物是抗硫酸盐侵蚀性能较好的

N-A-S-H 凝胶,而 SG 基地聚物生成的是 C-A-S-H 凝胶.(2)砂浆试件全浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中,其外观表现出如上相似的外观劣化现象.虽然 MK+SG 基地聚物与 FA+SG 基地聚物的硅铝质原料具有相似的 CaO 含量,但由于偏高岭土和粉煤灰的活性差异较大,导致 MK+SG 基地聚物和 FA+SG 基地聚物产物的微结构不同,因此其抗硫酸盐性能侵蚀也有所不同.

Džunuzović 等^[27]认为含 Ca 组分参与地质聚合反应可提升地聚物强度.图 6 给出了地聚物砂浆试件在硫酸盐溶液中全浸泡 120 d 时的抗压抗蚀系数.由图 6 可见:全浸泡在 MgSO_4 溶液中的 SG-M 抗压强度损失最大,侵蚀 120 d 后其抗压抗蚀系数为 0.73;而

MK-M 和 MK+SG-M 表现出较好的抗 MgSO_4 侵蚀性能,其抗压抗蚀系数为 0.84 和 0.96;FA+SG-M 在 MgSO_4 溶液侵蚀 120 d 后,其抗压抗蚀系数为 0.72,与 Ca 含量最高的 SG-M 抗压抗蚀系数较为接近. MK+SG-M 与 FA+SG-M 虽然 Ca 含量相近,但由于 MK 与 FA 的化学组成不同, MK+SG-M 初期即形成 N-A-S-H 凝胶与 C-A-S-H 凝胶复合产物, Ca^{2+} 以键合方式存在于铝硅酸盐凝胶的硅氧四面体和铝氧四面体中;FA+SG-M 由于 FA 早期碱激发效果不佳,所生成的产物主要是 C-A-S-H 凝胶.虽然各地聚物砂浆在力学性能上差异较小,但由于地聚物化学组成不同,其抗 MgSO_4 侵蚀性能存在较大差距,FA+SG-M 在 MgSO_4 溶液中外观劣化现象类似于 SG-M,表现出较差的抗 MgSO_4 侵蚀性能.

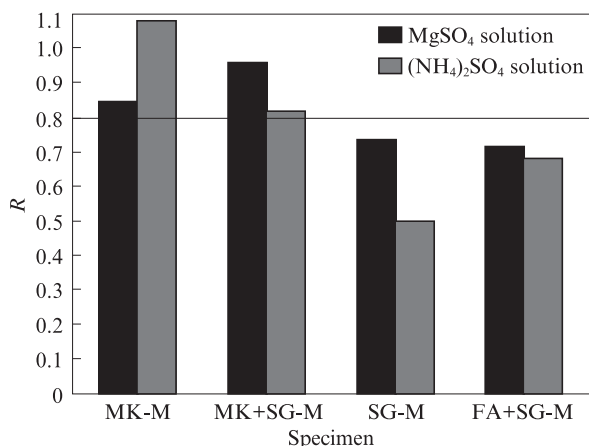


图6 地聚物砂浆试件在硫酸盐溶液中全浸泡 120 d 时的抗压抗蚀系数

Fig. 6 Compressive and corrosion resistance coefficient of geopolymer mortar specimens completely immersed in sulfate solution for 120 d

由图 6 还可见:与全浸泡在 MgSO_4 溶液中侵蚀

120 d 的地聚物砂浆相比,除了 MK-M 组以外,全浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中的其他各组砂浆试件抗压抗蚀系数均有所降低.由于 NH_4^+ 可以与胶凝材料孔隙中的 OH^- 发生反应,会和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-(A)-S-H 凝胶反应,促进地聚物脱去 Ca^{2+} .对于 Ca 含量较高的地聚物, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的侵蚀作用明显高于 MgSO_4 ,其中 SG-M 侵蚀 120 d 后,其抗压抗蚀系数只有 0.50,可能是由于产物 C-A-S-H 凝胶在 NH_4^+ 作用下脱去 Ca^{2+} ,与 SO_4^{2-} 反应生成石膏, NH_4^+ 的存在加速了石膏的生成. MK+SG 基与 FA+SG 基地聚物产物中均含有部分 C-A-S-H 凝胶,其抗压抗蚀系数分别为 0.82 和 0.68,均低于 MgSO_4 侵蚀组.不同体系地聚物砂浆试件中,仅 MK-M 与 MK+SG-M 抗压抗蚀系数符合胶凝材料抗硫酸盐侵蚀性能标准.可见,地聚物抗硫酸盐侵蚀性能的高低不仅取决于原料中的 Ca 含量,而且也受硅铝质原料特性的影响.

2.3 半浸泡对地聚物砂浆抗硫酸盐侵蚀性能的影响

图 7、8 分别给出了地聚物砂浆试件半浸泡在 5% MgSO_4 溶液中 120 时的外观形貌和不同表面区域的 XRD 图谱.图 9 为地聚物砂浆试件半浸泡在 5% MgSO_4 溶液中 120 d 后的侧面尺寸和抗压强度.由图 7 和图 9(a)可见:(1)MK-M 与 MK+SG-M 试件结构完整,其上半部分干燥区和下半部分浸泡区侧面尺寸未发现明显变化(原侧面尺寸为 40 mm);MK-M 与 MK+SG-M 下半部分浸泡区均有少量透明的晶体产生,经 XRD 分析发现其主要成分均为 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.在 MK-M 试件干燥区有白色附着物生成,经 XRD 分析为 Na_2SO_4 晶体.可能是由于在半浸泡“灯芯效应”的作用下, SO_4^{2-} 等沿着孔隙在 MK-M 试件干燥区析晶导致.但 MK+SG-M 试件干燥区并没有发现明显白色附着物生成.(2)SG-M 半浸泡在 MgSO_4 溶

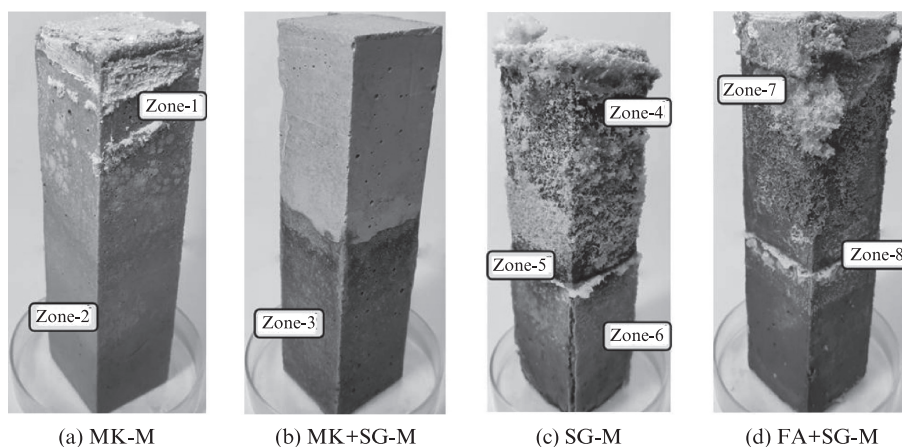


图7 地聚物砂浆试件半浸泡在 5% MgSO_4 溶液中 120 d 时的外观形貌

Fig. 7 Appearance of geopolymer mortar specimens partially immersed in 5% magnesium sulfate solution for 120 d

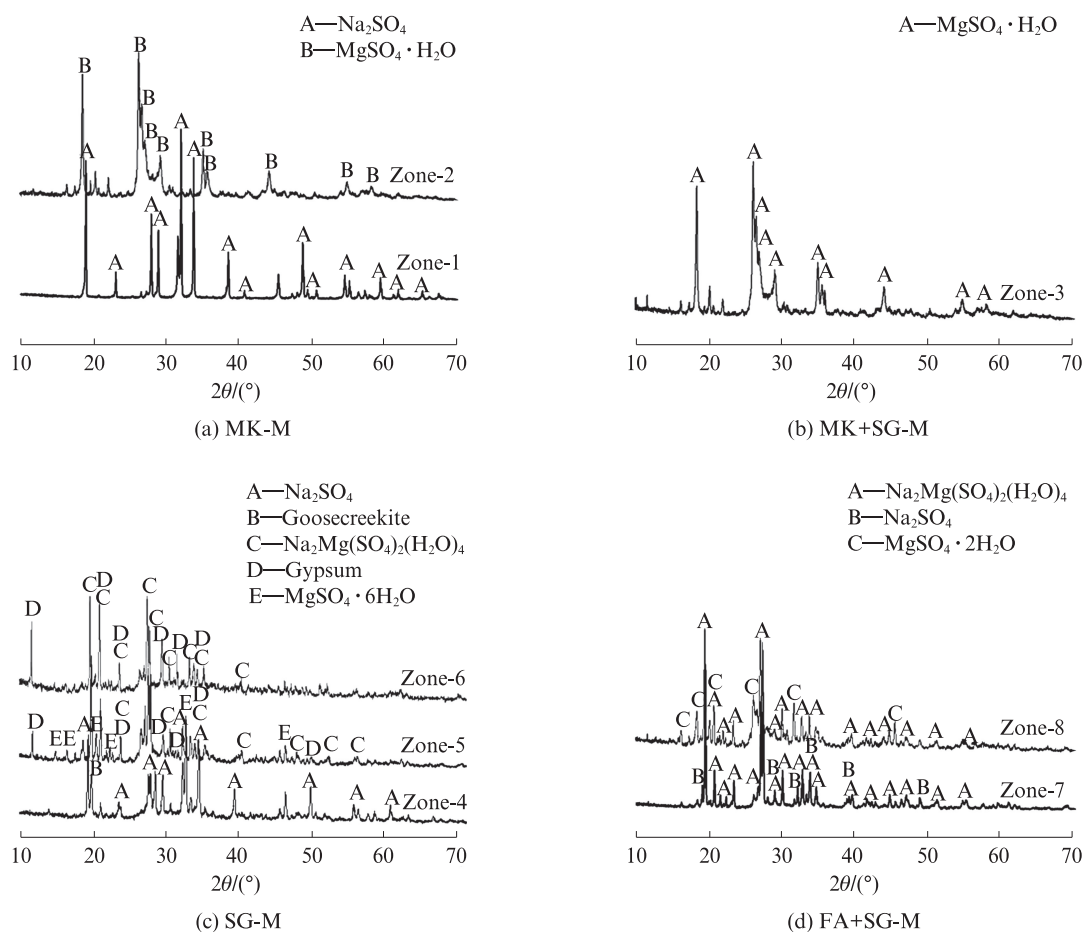
图8 地聚物砂浆试件半浸泡在5% MgSO_4 溶液中120 d时的XRD图谱

Fig. 8 XRD patterns of geopolymer mortar specimens partially immersed in 5% magnesium sulfate solution for 120 d

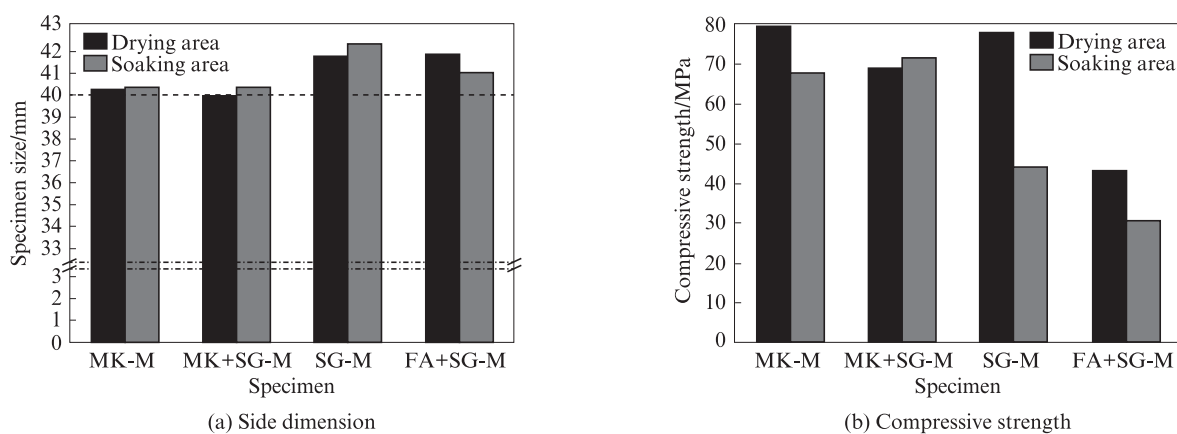
图9 地聚物砂浆试件半浸泡在5% MgSO_4 溶液中120 d后的侧面尺寸和抗压强度

Fig. 9 Side dimension and compressive strength of geopolymer mortar specimens after 120 d of erosion by 5% magnesium sulfate solution under partially immersion condition

液120 d后,浸泡区发生了明显的胀裂现象,4个边角生成了宏观可见的纵向裂纹,中间结晶区与上部干燥区生成了大量白色附着物,干燥区顶部边角由于附着物生成变得模糊不清.经XRD分析可知,SG-M试件浸泡区与中间结晶区主要产物为石膏、 Na_2SO_4 和 MgSO_4 的复合水盐,干燥区生成附着物主要为

Na_2SO_4 晶体.SG-M干燥区与浸泡区侧面尺寸分别膨胀了4.48%和5.80%.(3)FA+SG-M受硫酸盐侵蚀现象与SG-M类似,但FA+SG-M浸泡区表面区域胀裂现象要弱于SG-M组,其膨胀率为2.25%.其中间结晶区的石膏生成量明显要低于SG-M组的,这可能主要是由于FA+SG-M和SG-M中硅铝质原料CaO含

量不同所致.

由图9(b)可见:半浸泡条件下,除MK+SG-M浸泡区的抗压强度略高于干燥区,其他各组地聚物砂浆浸泡区的抗压强度均小于干燥区.尤其是SG-M和FA+SG-M浸泡区抗压强度损失明显大于干燥区.由于FA活性较低,FA+SG-M自身抗压强度不高.Ca含量较高的地聚物砂浆抗压强度下降明显,SG-M与FA+SG-M干燥区生成大量附着物破坏了基体结构,导致其抗压强度降低,而浸泡区发生了明显胀裂现象或因生成石膏等侵蚀产物导致微裂纹的生成,降低了其抗压强度.可见,半浸泡对不同地聚物砂浆抗硫酸盐侵蚀性能产生了不同影响,可能是不同原料组成、地聚物结构疏密程度、“灯芯作用”与侵蚀离子浓度差等综合作用的结果.

3 结论

(1)地聚物砂浆MK-M与MK+SG-M在 MgSO_4 溶液中全浸泡120 d时外观形貌未有明显变化,其抗压抗蚀系数分别为0.84和0.96,表现出较好的抗 MgSO_4 侵蚀性能.地聚物砂浆SG-M在 MgSO_4 溶液中全浸泡120 d时外观劣化明显,试件边角剥落的同时还在其表面生成了大量石膏,其抗压抗蚀系数仅为0.73,这可能与SG基地聚物的产物C-A-S-H凝胶在侵蚀过程中脱Ca有关.

(2)MK与FA理化特性上的不同导致MK+SG基与FA+SG基地聚物组成与结构不同.MK+SG基地聚物生成结构致密的N(C)-A-S-H凝胶,抗 MgSO_4 侵蚀性能表现优异;FA早期激发效果不好,FA+SG基地聚物中主要是C-A-S-H凝胶与未激发的FA颗粒,FA+SG-M在侵蚀龄期内劣化明显,其抗压抗蚀系数为0.72,远低于MK+SG-M的抗压抗蚀系数.

(3)4种地聚物砂浆在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液侵蚀过程中的劣化现象比在 MgSO_4 溶液中显著, NH_4^+ 的存在加速了C-A-S-H凝胶脱去 Ca^{2+} 及其与 SO_4^{2-} 生成石膏的速率.FA+SG-M和SG-M浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液120 d后抗压抗蚀系数分别为0.68和0.50,表现出较差的抗 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 侵蚀性能.MK基与MK+SG基地聚物主要产物N-A-S-H凝胶结构稳定,受 NH_4^+ 侵蚀作用较小.

(4)SG-M和FA+SG-M半浸泡在 MgSO_4 溶液中,其浸泡区抗压强度损失明显大于干燥区.半浸泡条件下的“灯芯效应”加速了侵蚀离子迁移,促进 MgSO_4 侵蚀作用.MK基与MK+SG基地聚物由于产物结构稳定,受侵蚀破坏作用较小,且其砂浆试件

干燥区与浸泡区具有相似的外观形貌和抗压强度.

参考文献:

- [1] 左晓宝,孙伟.硫酸盐侵蚀下的混凝土损伤破坏全过程[J].硅酸盐学报,2009,37(7):7-11.
ZUO Xiaobao, SUN Wei. Full process analysis of damage and failure of concrete subjected to external sulfate attack[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(7): 7-11. (in Chinese)
- [2] ZHAO G, LI J, SHI M, et al. Degradation mechanisms of cast-in-situ concrete subjected to internal-external combined sulfate attack[J]. Construction and Building Materials, 2020, 248:118683.
- [3] YANG Y, ZHAN B, WANG J, et al. Damage evolution of cement mortar with high volume slag exposed to sulfate attack[J]. Construction and Building Materials, 2020, 247:118626.
- [4] FENG P, MIAO C, BULLARD J W. A model of phase stability, microstructure and properties during leaching of Portland cement binders [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 49(12):9-19.
- [5] 方祥位,申春妮,杨德斌,等.混凝土硫酸盐侵蚀速度影响因素研究[J].建筑材料学报,2007,10(1):89-96.
FANG Xiangwei, SHEN Chunni, YANG Debin, et al. Investigations of influence factor on the rate of concrete sulfate attack [J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(1): 89-96. (in Chinese)
- [6] CHEN J K, JIANG M T, ZHU J. Damage evolution in cement mortar due to corrosion of sulphate [J]. Corrosion Science, 2008, 50(9):2478-2483.
- [7] GAO T M, SHEN L, SHEN M, et al. Evolution and projection of CO_2 emissions for China's cement industry from 1980 to 2020 [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 74:522-537.
- [8] NIKOLOV A, ROSTOVSKY I, NUGTEREN H. Geopolymer materials based on natural zeolite [J]. Case Studies in Construction Materials, 2017, 6:198-205.
- [9] ADAMIEC P, BENEZET J C, BENHASSAINE A. Pozzolanic reactivity of silico-aluminous fly ash [J]. Particuology, 2008, 6(2):93-98.
- [10] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(12):1244-1256.
- [11] LUUKKONEN T, ABDOLLAHNEJAD Z, YLINIEMI J, et al. One-part alkali-activated materials: A review [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 103:21-34.
- [12] ZHANG Z H, ZHU H J, ZHOU C H, et al. Geopolymer from kaolin in China: An overview [J]. Applied Clay Science, 2016, 119:31-41.
- [13] DUXSON P, MALLICOAT S W, LUKEY G C, et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers [J]. Colloids

- and Surfaces A, 2007, 292(1):8-20.
- [14] ALCAMAND H A, BORGES P H R, SILVA F A, et al. The effect of matrix composition and calcium content on the sulfate durability of metakaolin and metakaolin/slag alkali-activated mortars[J]. *Ceramics International*, 2017, 44:5037-5044.
- [15] KARAKOÇ M B, TÜRKMEN I, MARAŞ M M, et al. Sulfate resistance of ferrochrome slag based geopolymer concrete [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(1):1254-1260.
- [16] PROVIS J L. Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what? [J]. *Materials and Structures*, 2014, 47:11-25.
- [17] WANG Q, DING Z Y, LI L, et al. Study on sulfate-attack of slag-based geopolymer concrete [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 261-263:142-146.
- [18] WANG A G, ZHENG Y, ZHANG Z H, et al. The Durability of alkali-activated materials in comparison with ordinary Portland cements and concretes: A review [J]. *Engineering*, 2020, 6(6):695-706.
- [19] BELTRAME N M, LUZ C A D, PERARDT M. Alkali activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal: Resistance to attack by sodium and magnesium sulfates [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 238:117710.
- [20] XU P, JIANG L, GUO M Z, et al. Influence of sulfate salt type on passive film of steel in simulated concrete pore solution [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 223:352-359.
- [21] ZHANG M, YANG L M, GUO J J, et al. Mechanical properties and service life prediction of modified concrete attacked by sulfate corrosion [J]. *Advances in Civil Engineering*, 2018 (4):1-7.
- [22] MILETIE S, ILID M, OTOVIE S. Phase composition changes due to ammonium-sulphate: attack on Portland and Portland fly ash cements [J]. *Construction and Building Materials*, 1999, 13(3):117-127.
- [23] CHEN F, GAO J, QI B, et al. Deterioration mechanism of plain and blended cement mortars partially exposed to sulfate attack [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 154: 849-856.
- [24] HAYNES H, O'NEILL R, NEFF M, et al. Salt weathering distress on concrete exposed to sodium sulfate environment [J]. *Aci Materials Journal*, 2008, 105(1):35-43.
- [25] 刘赞群, 邓德华, Geert De Schutter, 等. "混凝土硫酸盐结晶破坏"微观分析(Ⅱ)—混凝土 [J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(5): 7-13.
- LIU Zhanqun, DENG Dehua, DE SCHUTTER G, et al. Micro-analysis of "sulfate salt weathering distress on concrete": II. Concrete [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(5):7-13. (in Chinese)
- [26] BAKHAREV T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions [J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(6):1233-1246.
- [27] DŽUNUZOVIĆ N, KOMLJENOVIĆ M, NIKOLIĆ V, et al. External sulfate attack on alkali-activated fly ash-blast furnace slag composite [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 157:737-747.
- [28] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure [J]. *Materials and Structures*, 2013, 46(3): 361-373.