

文章编号:1007-9629(2024)03-0253-06

碱金属离子对废玻璃砂浆碱骨料反应的影响

孙连方*

(山东建筑大学 土木工程学院, 山东 济南 250101)

摘要:以废玻璃为骨料, NaOH 和 NaCl 为碱金属离子来源, 通过玻璃溶解及玻璃砂浆碱骨料反应 (ASR), 研究了碱金属离子对玻璃砂浆 ASR 的影响. 结果表明: 玻璃溶解速率随溶液中 OH^- 浓度增加而升高, 当 OH^- 浓度为 1.000 mol/L 时达到峰值, 随后降低; 在 NaOH 环境中, ASR 膨胀率随 NaOH 浓度升高而增加, 膨胀速率随时间延长而递减; 在 NaCl 环境中, 膨胀主要发生在侵蚀初期; 在 NaOH 与 NaCl 共存环境中, 膨胀率与膨胀速率均明显增大, 侵蚀后期膨胀速率增加显著; NaOH 浓度的增加及 NaCl 的加入, 均导致 ASR 凝胶钠硅比升高, 增加了凝胶的吸水膨胀性, 最终加剧膨胀.

关键词:废玻璃; 砂浆; 碱骨料反应; 碱金属离子; 微观结构

中图分类号: TU528

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.03.009

Effect of Alkali Ions on Alkali-Silica Reaction in Waste Glass Incorporated Mortar

SUN Lianfang*

(School of Civil Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: Using waste glass as the aggregate, NaOH and NaCl as sources of alkali metal ions, the influence of alkali ions on alkali-silica reaction (ASR) in glass mortar was studied through the dissolution of glass and the reaction of alkali aggregate in glass mortar. The results show that the dissolution rate of glass increases with the increase of OH^- concentration in the solution, reaching a peak when the OH^- concentration is 1.000 mol/L, and then decreases. In NaOH environment, the expansion rate increases with the increase of NaOH concentration, and decreases with the passage of time. In NaCl environment, expansion mainly occurs in the early stages of erosion. In the coexisting environment of NaOH and NaCl, the expansion ratio and expansion speed both increase significantly, and the expansion rate increases noticeably in the later stages of erosion. The increase of NaOH concentration and the addition of NaCl both lead to an increase in the gel sodium-silica ratio in ASR gel, which increases the gel's water absorption and swelling properties, ultimately exacerbating the expansion.

Key words: waste glass; mortar; alkali-silica reaction; alkali ion; microstructure

废玻璃在水泥基材料中的应用是其资源化利用的重要途径^[1-3], 但其高含量活性硅成分易引发碱骨料反应 (ASR)^[4-5]. 以传统活性骨料为例, Islam 等^[6-7]发现 ASR 膨胀率随 NaOH 浓度升高而增加, 膨胀速率与骨料类型有关. Shi 等^[8]发现 NaOH 浓度为 0.2~0.5 mol/L 时有利于 ASR 凝胶的生成, 高于 0.9 mol/L

反而促进水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶的生成. Krattiger 等^[9]研究表明高浓度 NaOH 可促进凝胶对碱金属离子的吸收. 以 NaCl 为碱金属离子来源, 詹炳根等^[10]发现 NaCl 会促进 ASR 发展. Chiu 等^[11]研究表明 NaCl 导致的膨胀仅发生在侵蚀初期. Shayan 等^[12]以流纹英安岩为骨料发现 NaCl 不会明显促进 ASR. 综上,

收稿日期: 2023-04-13; 修订日期: 2023-06-03

基金项目: 山东省高校青创团队计划项目 (2022KJ207); 山东建筑大学博士基金资助项目 (X22046Z)

第一作者 (通讯作者): 孙连方 (1990—), 男, 山东聊城人, 山东建筑大学讲师, 博士. E-mail: sunlianfang@sdjzu.edu.cn

碱金属离子来源及骨料类型对 ASR 有重要影响。

与传统活性骨料不同,玻璃骨料 ASR 主要发生在骨料残余裂缝内^[13-14],相较于不同碱金属离子对含传统骨料砂浆 ASR 的影响,其对含玻璃骨料砂浆 ASR 的影响有待进一步研究。此外,ASR 凝胶吸水膨胀性受凝胶钠硅比 $n(\text{Na})/n(\text{Si})$ 及钙硅比 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 的影响^[15-16],更高的 OH^- 浓度会提高 ASR 凝胶的钠硅比^[9],但来自 NaCl 的高碱金属离子浓度是否对 ASR 性质产生影响鲜有研究。

本文以废玻璃为活性骨料,基于玻璃骨料的溶解、ASR 膨胀率及 ASR 凝胶的物理化学性质,多尺度研究碱金属离子对玻璃砂浆 ASR 的影响,以期对掺废玻璃水泥基材料性能优化提供理论支撑,为废玻璃资源化利用提供解决方案。

1 试验

1.1 原材料

水泥用 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥,相对密度为 3.20,比表面积为 $3.621 \text{ cm}^2/\text{g}$,初凝时间、终凝时间分别为 75、320 min;非活性细骨料天然河砂粒径范围为 0~1.18 mm;活性细骨料废玻璃颗粒粒径范围为 1.18~4.75 mm,相对密度为 2.49,吸水率(质量分数,文中涉及的组成、比值等除特别说明外均为质量分数或质量比)为 0.26%;NaCl 和 NaOH 为分析纯试剂;水为自来水。水泥和玻璃颗粒的化学组成见表 1。

表 1 水泥和玻璃颗粒的化学组成
Table 1 Chemical compositions (by mass) of glass particles and cement

Material	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Glass particle	9.49	2.82	67.13	0.01	1.83	0.01	14.01	0.80
Cement	61.94	4.73	20.72	3.72	3.07	2.31	0.01	1.00

Unit: %

1.2 试验方法

1.2.1 玻璃颗粒溶解试验

为研究不同浓度 NaOH 对玻璃骨料溶解速率的影响,配置 NaOH 溶液浓度 $c(\text{NaOH})$ 为 0.001、0.010、0.100、0.500、1.000、8.000 mol/L。为研究 NaCl 的加入对玻璃骨料溶解速率的影响,设置对照组,在对应 NaOH 溶液中加入 0.500 mol/L 的 NaCl 溶液。溶液类型命名制度为: S-X+Y, X 为 NaOH 的浓度值, Y 为 NaCl 的浓度值。

首先称取清洗干燥后粒径为 2.36~4.75 mm 的玻璃骨料 12 份,每份 10 g;然后配置溶液试样,每个试样 200 mL,将玻璃骨料和溶液置于烧杯中并密封;再将烧杯置于 80 °C 养护箱中,14 d 后取出并通过肉

眼和 SEM/EDX 方法观察骨料形貌变化;最后称取清洗干燥后骨料的剩余质量,计算骨料的溶失量。

1.2.2 碱骨料反应试验

为研究不同碱金属离子来源及浓度对玻璃砂浆 ASR 的影响,以总碱金属离子(Na^+)为控制变量,配置由 NaOH、NaCl 及两者混合(浓度比 1:1)构成的总 Na^+ 浓度为 0.500、1.000 mol/L 的溶液以模拟不同侵蚀环境。侵蚀液溶液命名制度同 1.2.1。

玻璃砂浆棒(后文简称砂浆棒)试件尺寸为 25 mm×25 mm×285 mm,其配合比为 $m(\text{水}):m(\text{水泥}):m(\text{骨料})=0.47:1.00:2.25$ 。骨料组成为 0.15~<0.30、0.30~<0.60、0.60~1.18 mm 的天然河砂以及 1.18~<2.36、2.36~4.75 mm 的玻璃颗粒,其对应的质量分数分别为 15%、25%、25%、25%、10%。试件制作及 ASR 室内加速试验参照标准 ASTM C1260-14 *Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)* 执行,试件浇筑 24 h 后拆模,并继续 80 °C 水浴养护 24 h,然后将试件浸泡在 80 °C 对应溶液中继续养护 58 d,再测量试件长度的变化率,并用其来表征 ASR 膨胀率。每组 3 个试件,结果取平均值。

1.2.3 微观分析

采用日本日立公司的 S-4800 型电子显微镜和能谱分析仪(SEM-EDX)进行微观分析。ASR 试验结束后,利用低速金刚石切割机对砂浆棒进行切割,制备微观分析试样。每种类型侵蚀溶液对应的试件至少包含 30 个测试点的凝胶化学成分分析。

2 结果与分析

2.1 玻璃骨料的溶解速率

玻璃骨料在不同溶液中溶解 14 d 后的物理形貌见图 1。由图 1 可见:当 NaOH 浓度为 1.000 mol/L 时,有大量肉眼可见的白色物质生成;NaOH 浓度为 0.001、0.010 mol/L 时没有观察到白色物质的生成;NaOH 浓度为 0.100、0.500、8.000 mol/L 时有少量白色物质生成;NaCl 的加入对玻璃骨料的形貌没有直观的影响。

玻璃骨料裂缝内及表面溶解产物的 SEM-EDX 分析结果见图 2。由图 2 可见:产物质地均匀,经干燥收缩后产生裂缝,表面呈花瓣状;产物内有高含量溶解于玻璃骨料的硅元素。综上,产物为玻璃骨料受 NaOH 侵蚀所产生的 ASR 凝胶。

玻璃溶失量与 NaOH 浓度的关系见图 3。由图 3 可见:玻璃的溶失量随着 NaOH 浓度的升高而增加,当 NaOH 浓度为 1.000 mol/L 时达到峰值;随着 NaOH 浓度的进一步升高,溶失量反而降低;NaCl 的

加入对溶失量没有影响.当NaOH浓度高于1.000 mol/L时,玻璃溶失量降低是因为试验的静态性质使得离子在高浓度溶液中的自扩散系数降低,玻璃溶解生成的 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 聚集在玻璃表面附近,导致玻璃表面负电荷增加,抵制 OH^- 对玻璃的进一步溶解;而且在高NaOH浓度下水分的活度降低,没有足够的水分子来完全水解离子,进而阻碍了玻璃的溶

解速率^[17].综上,玻璃骨料溶解速率仅与溶液的 OH^- 浓度有关,与碱金属离子浓度无关。

2.2 宏观膨胀

砂浆棒在不同侵蚀环境下的ASR膨胀率曲线见图4.图中,(S-0+0.50)+(S-0.500+0)曲线为NaCl和NaOH单独作用下ASR膨胀率的叠加.由图4可见:砂浆棒的ASR膨胀率随着NaOH浓度的升高而

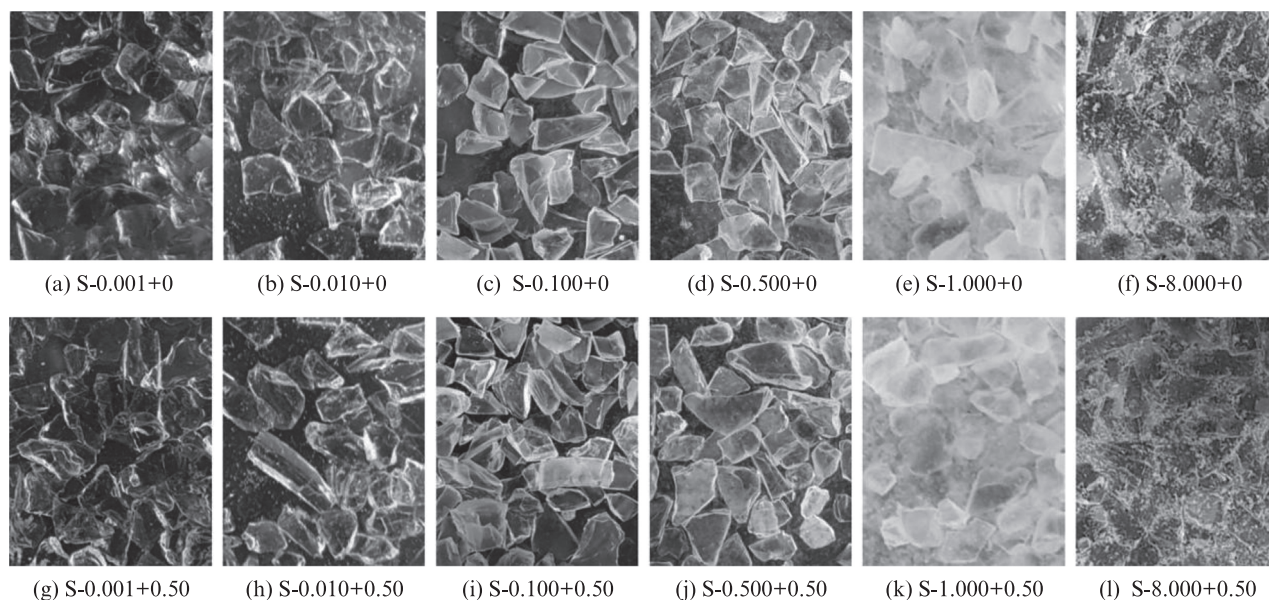
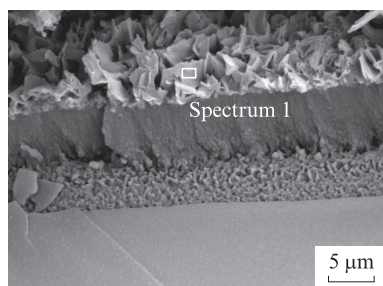
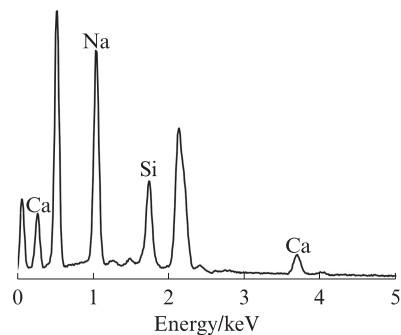


图1 玻璃骨料在不同溶液中溶解14 d后的形貌

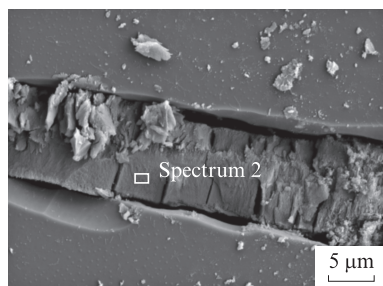
Fig. 1 Morphologies of glass aggregates dissolved in different solutions for 14 d



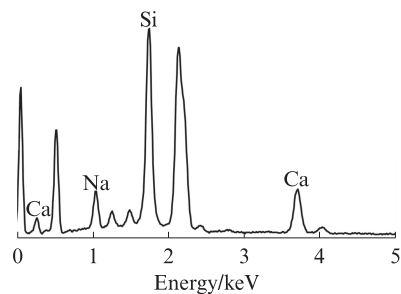
(a) SEM of product in crack



(b) EDX of spectrum 1



(c) SEM of product on glass surface



(d) EDX of spectrum 2

图2 玻璃骨料裂缝内及表面溶解产物的SEM-EDX分析

Fig. 2 SEM-EDX analysis of dissolved products in crack and on surface of glass aggregate

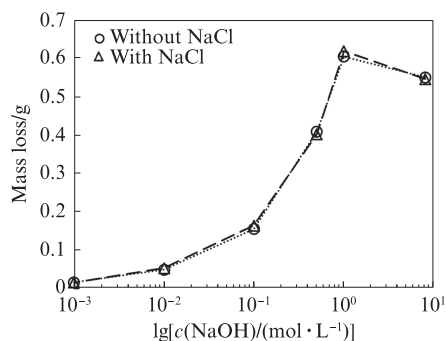


图3 玻璃溶失量与溶液NaOH浓度的关系
Fig. 3 Relationship between mass loss of glass particles and $c(\text{NaOH})$

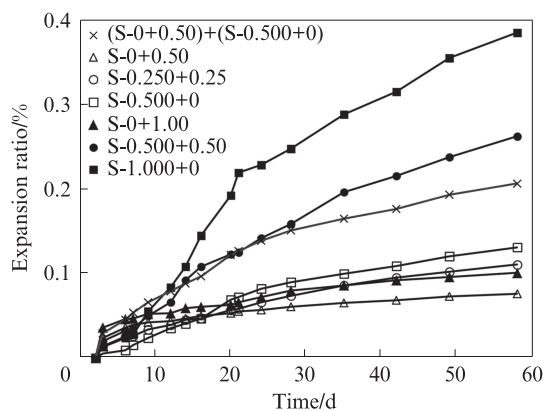


图4 砂浆棒在不同侵蚀环境下的ASR膨胀率曲线
Fig. 4 ASR expansion ratio of mortar bars under different erosion environments

增加,高浓度 OH^- 会加速玻璃骨料的溶解,进而促进ASR凝胶的生成,Krattiger等^[9]通过电解质模型计算分析发现更高浓度的 OH^- 环境会促进ASR凝胶对 Na^+ 的吸收,提高ASR凝胶的钠硅比,进而增强凝胶的吸水肿胀能力^[15-16],最终导致ASR膨胀现象加剧;ASR膨胀速率均随着侵蚀时间的增长而降低,这主要是由于骨料表面产物的生成减缓了侵蚀离子的进入;NaCl浓度越高,砂浆棒的ASR膨胀率越大,不同浓度NaCl导致的膨胀均主要发生在侵蚀初期,后期显著降低.研究认为对于NaCl侵蚀产生的膨胀主要

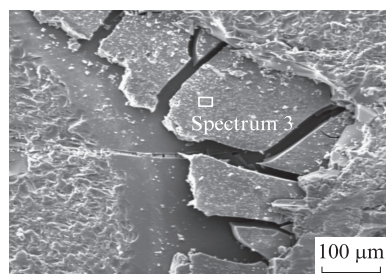
有2种机理:一是水泥组分铝酸三钙(C_3A)与侵入的 Cl^- 结合,形成体积更大的固相产物Friedel's盐,直接导致试件发生膨胀^[10, 18],高浓度的NaCl促进更多Friedel's盐的生成,导致ASR膨胀率增加,但随着 C_3A 的消耗,不再有Friedel's盐生成,使其导致的膨胀率降低;二是 Cl^- 与 C_3A 结合过程中释放 OH^- , OH^- 加剧骨料溶解,最终产生ASR膨胀现象^[19-20].

由图4还可见,总碱金属离子浓度相同的环境下,NaCl浓度越高侵蚀初期ASR膨胀率越大,NaOH浓度越高则侵蚀后期ASR膨胀率越大.如前文所述,NaCl浓度越高,体积更大的Friedel's盐生成量越多,初期膨胀越大,后期随着 C_3A 的消耗,其导致的膨胀降低^[10, 18].与 Cl^- 和 C_3A 结合过程中释放的 OH^- 浓度相比,来自NaOH的 OH^- 浓度更高,因此在侵蚀后期相同 Na^+ 浓度的溶液中NaOH含量越高,砂浆棒产生的ASR膨胀率及膨胀速率越高.

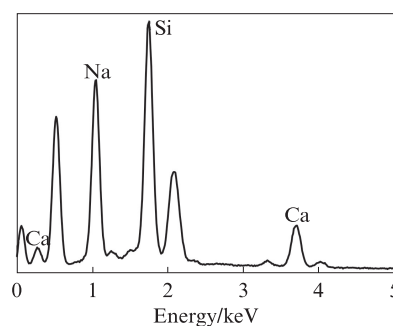
对比砂浆棒在NaOH和NaCl单独作用及混合共同作用下的ASR膨胀率曲线可见,相比于NaCl和NaOH溶液单独作用的叠加,NaCl和NaOH混合共同作用下砂浆棒ASR膨胀率及膨胀速率增大,即两者共同作用对玻璃砂浆ASR存在协同效应.单NaCl环境导致的膨胀主要发生在侵蚀初期,在与NaOH共同作用下,其对试件侵蚀后期ASR膨胀率及膨胀速率反而有更高的促进作用.前文所述侵蚀早期Friedel's盐的生成及 Cl^- 结合 C_3A 过程中 OH^- 的释放理论无法解释这种现象,NaCl对以玻璃为活性骨料的砂浆ASR的影响存在其他潜在影响机理.

2.3 微观分析

ASR凝胶的物理化学性质直接影响其吸水肿胀性能^[15-16],最终导致不同的ASR膨胀行为.为研究碱金属离子来源对ASR凝胶物理化学性质的影响,对砂浆棒进行了SEM-EDX分析,结果见图5.由图5可以明显看到凝胶的片状结构及凝胶干燥后收缩产生的裂缝.



(a) SEM of ASR gel



(b) EDX of spectrum 3

图5 砂浆棒的SEM-EDX分析

Fig. 5 SEM-EDX analysis of mortar bar

溶液类型对生成的 ASR 凝胶化学成分的影响见图 6。由图 6 可见:在单 NaOH 侵蚀环境下,更高 NaOH 浓度下生成的 ASR 凝胶具备更高的钠硅比,验证了 Krattiger 等^[9]的电解质模型计算结论,即高浓度的 OH^- 环境会促进 ASR 凝胶对 Na^+ 的吸收,更高的钠硅比会提高凝胶的吸水肿胀能力^[15-16],最终导致 ASR 膨胀率的增加;更高浓度的

NaOH 对产物的钙硅比没有显著影响;NaOH 中 NaCl 的加入同样会提升 ASR 凝胶的钠硅比,但对钙硅比的影响不明显,这是因为在相同 OH^- 浓度的情况下,NaCl 的加入提高了试件内 Na^+ 的浓度,使得相同数量带负电的 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 能够吸收捕获更多带正电的 Na^+ ,从而生成更高钠硅比的 ASR 凝胶,最终产生 NaCl 与 NaOH 促进 ASR 的协同效应。

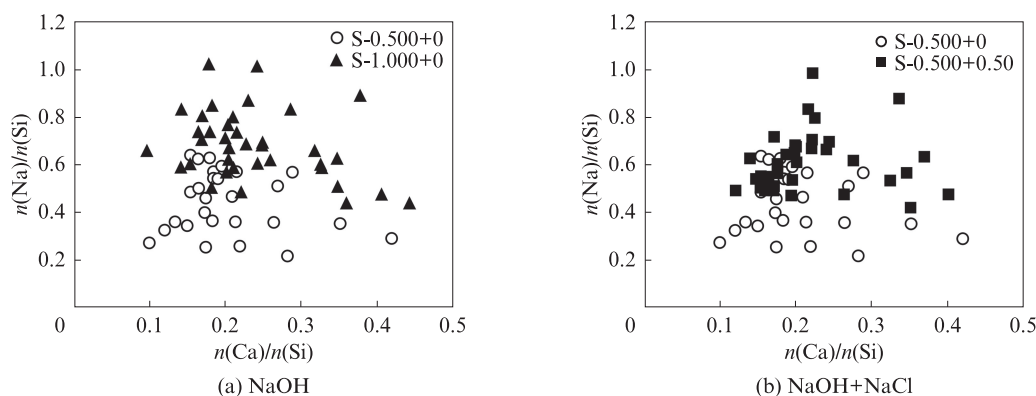


图 6 溶液类型对生成的 ASR 凝胶化学成分的影响

Fig. 6 Influence of solution types on chemical composition of ASR gel production

3 结论

(1)玻璃骨料溶解速率仅与溶液 OH^- 浓度相关,与碱金属离子浓度无关,其首先随着溶液 OH^- 浓度的增加而升高,在 OH^- 浓度为 1.000 mol/L 时达到峰值,然后随着 OH^- 浓度的进一步升高其溶解速率降低。

(2)玻璃砂浆在总碱金属离子浓度相同的环境中,侵蚀初期 ASR 膨胀率随着 NaCl 浓度的增加而升高,侵蚀后期 ASR 膨胀率则随着 NaOH 浓度的增加而加剧。NaCl 引起的 ASR 膨胀率主要发生在侵蚀初期,但 NaOH 环境中 NaCl 的加入会加剧 ASR 膨胀,特别是侵蚀后期 ASR 膨胀率增加显著。

(3)高浓度 NaOH 及 NaOH 中 NaCl 的加入均会导致 ASR 凝胶钠硅比的升高,从而增大 ASR 凝胶的吸水肿胀能力,最终加剧膨胀。

参考文献:

- [1] 陈守开, 刘洋, 赵云鹏, 等. 废玻璃颗粒对再生骨料透水混凝土的改性作用[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(1):37-44.
CHEN Shoukai, LIU Yang, ZHAO Yunpeng, et al. Modification of recycled aggregate pervious concrete by waste glass particles[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(1): 37-44. (in Chinese)
- [2] 魏慧男, 刘铁军, 邹笃建, 等. 含废弃玻璃的绿色超高性能混凝土制备及性能[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(3):492-498.
WEI Huinan, LIU Tiejun, ZOU Dujian, et al. Preparation and

- properties of green ultra-high performance concrete containing waste glass[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3): 492-498. (in Chinese)
- [3] RAKSHVIR M, BARAI S V. Studies on recycled aggregates-based concrete[J]. Waste Management and Research, 2006, 24(3):225-233.
- [4] SUN L F, ZHU X J, KIM M, et al. Alkali-silica reaction and strength of concrete with pretreated glass particles as fine aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2021, 271: 121809.
- [5] 石建军, 丁德馨, 栗建新, 等. 废弃阴极射线管玻璃对重晶石混凝土性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(2):369-372.
SHI Jianjun, DING Dexin, LI Jianxin, et al. Effect of utilizing recycled cathode ray tube glass as aggregate in barite concrete[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(2):369-372. (in Chinese)
- [6] ISLAM M S. Prediction of ultimate expansion of ASTM C 1260 for various alkali solutions using the proposed decay model[J]. Construction and Building Materials, 2015, 77(15):317-326.
- [7] ISLAM M S, ALAM M S, GHAFUORI N, et al. Role of solution concentration, cement alkali and test duration on expansion of accelerated mortar bar test (AMBT) [J]. Materials and Structures, 2016, 49(5):1955-1965.
- [8] SHI Z G, LOTHENBACH B. The combined effect of potassium, sodium and calcium on the formation of alkali-silica reaction products[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 127:105914.
- [9] KRATTIGER N, LOTHENBACH B, CHURAKOV S V. Sorption and electrokinetic properties of ASR product and CSH: A comparative modelling study [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 146:106491.
- [10] 詹炳根, 孙伟, 许仲梓, 等. 氯离子腐蚀与碱集料反应双重破

- 坏因素作用下混凝土膨胀行为的研究[J]. 工业建筑, 2005, 35(2):77-80.
- ZHAN Binggen, SUN Wei, XU Zhongzi, et al. Research on concrete expansion behavior subjected to chloride corrosion and alkali-aggregate reaction[J]. Industrial Construction, 2005, 35(2):77-80. (in Chinese)
- [11] CHIU Y C, OLEK J. Using modified mortar-bar test method to access the effects of deicers on expansion of mortars with and without reactive aggregates [C]//Proceedings of International Conference on the Durability of Concrete Structures. West Lafayette: Purdue University Press, 2014.
- [12] SHAYAN A, XU A M, CHIRGWIN G, et al. Effects of seawater on AAR expansion of concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(4):563-568.
- [13] MARAGHECHI H, SHAFATIAN S, FISCHER G, et al. The role of residual cracks on alkali silica reactivity of recycled glass aggregate[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(1): 41-47.
- [14] RAJABIPOUR F, MARAGHECHI H, FISCHER G. Investigating the alkali-silica reaction of recycled glass aggregates in concrete materials [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 22(12):1201-1208.
- [15] GHOLIZADEH-VAYGHAN A, RAJABIPOUR F. The influence of alkali-silica reaction (ASR) gel composition on its hydrophilic properties and free swelling in contact with water vapor [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 94:49-58.
- [16] GHOLIZADEH-VAYGHAN A, RAJABIPOUR F. Quantifying the swelling properties of alkali-silica reaction (ASR) gels as a function of their composition[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(8):3801-3818.
- [17] MARAGHECHI H, RAJABIPOUR F, PANTANO C G, et al. Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 87:1-13.
- [18] 王小刚, 史才军, 何富强, 等. 氯离子结合及其对水泥基材料微观结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2):187-198.
- WANG Xiaogang, SHI Caijun, HE Fuqiang, et al. Chloride binding and its effects on microstructure of cement-based materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(2): 187-198. (in Chinese)
- [19] KARAMURA M, TAKEUCHI K, SUGIYAMA A. Mechanisms of expansion of mortars containing reactive aggregate in NaCl solution[J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(4):621-632.
- [20] SIBBICK R G, PAGE C L. Mechanisms affecting the development of alkali-silica reaction in hardened concretes exposed to saline environments [J]. Magazine of Concrete Research, 1998, 50(2):147-159.