

文章编号:1007-9629(2025)04-0358-09

偏高岭土对聚合物改性 PC-CSA-FGD 防腐砂浆性能的影响

许慧杰^{1,2}, 张国防^{1,2,*}, 罗顺^{1,2}, 张震雷^{1,2}

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804;

2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要:本文研究了偏高岭土(MK)对聚合物改性硅酸盐水泥-硫铝酸盐水泥-脱硫石膏(PC-CSA-FGD)三元胶凝体系防腐砂浆(简称防腐砂浆)凝结时间、力学性能、抗硫酸盐侵蚀性能、抗氯离子侵蚀性能、水化产物和孔结构的影响。结果表明:随着MK掺量的增大,防腐砂浆的凝结时间逐渐缩短,掺30% MK防腐砂浆的初凝时间和终凝时间较初始值分别缩短了28、47 min;当掺量较低时,MK能提高防腐砂浆的力学性能、抗硫酸盐侵蚀性能和抗氯离子侵蚀性能,掺10% MK防腐砂浆的90 d抗折强度和抗压强度分别为13.6、73.4 MPa,氯离子扩散系数仅为 $0.30 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,这与MK能优化孔结构、降低水化产物氢氧化钙和钙矾石含量、反应生成更多水化硅酸钙凝胶和水化硅铝酸钙凝胶有关;MK在防腐砂浆中的掺量不宜超过20%,以10%最佳。

关键词:防腐砂浆;硅酸盐水泥-硫铝酸盐水泥-脱硫石膏三元胶凝体系;偏高岭土;物理力学性能;抗硫酸盐侵蚀性能;抗氯离子侵蚀性能

中图分类号:TU528.043

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.04.009

Influence of Metakaolin on Performances of Polymer Modified PC-CSA-FGD Anti-corrosion Mortar

XU Huijie^{1,2}, ZHANG Guofang^{1,2,*}, LUO Shun^{1,2}, ZHANG Zhenlei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai

201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The effects of metakaolin on the setting time, mechanical properties, resistance to sulfate and chloride attack, hydration products, and pore structure of polymer modified anti-corrosion mortar(anti-corrosion mortar) with Portland cement-calcium sulphoaluminate cement-flue gas desulfurization gypsum (PC-CSA-FGD) ternary binder systems were investigated. The results show that with its content increase, metakaolin can reduce the setting time of anti-corrosion mortar, with the maximum reduction of the initial and final setting time to be 28 and 47 minutes at 30% of metakaolin content. At low content, metakaolin can improve the mechanical properties including flexural strength, compressive strength and tensile bond strength, the sulfate resistance and the chloride penetration resistance of the anti-corrosion mortar. At 90 d, the flexural and compressive strengths reach 13.6 MPa and 73.4 MPa respectively, and the chloride diffusion coefficient is only $0.30 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ at 10% of metakaolin content. It is mainly due to that metakaolin can optimize the pore structure, decrease the content of portlandite and ettringite, and increase the content of hydrate calcium silicate and hydrated calcium aluminosilicate gels. Comprehensively, the content of

收稿日期:2024-05-12;修订日期:2024-06-04

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2018YFD1101003);上海市住房和城乡建设委员会科研项目(2020-001-009,2023-005-001)

第一作者:许慧杰(1999—),女,河北邯郸人,同济大学硕士生.E-mail:2130654@tongji.edu.cn

通讯作者:张国防(1977—),男,河南鹿邑人,同济大学副教授,博士生导师,博士.E-mail:zgftj@sina.com

metakaolin in the anti-corrosion mortar should not exceed 20%, with the optimal content to be 10%.

Key words: anti-corrosion mortar; Portland cement-calcium sulphoaluminate cement-flue gas desulfurization gypsum (PC-CSA-FGD) ternary binder system; metakaolin; physical and mechanical property; sulfate resistance; chloride penetration resistance

水泥地下管线在服役过程中,会受到硫酸根离子、氯离子和微生物等介质的侵蚀作用,从而发生损伤甚至损坏^[1-3].作为一种水泥地下管线修复修补材料,防腐砂浆应具备早强、高黏结强度和优异耐腐蚀性能等特性.聚合物改性硅酸盐水泥-硫铝酸盐水泥-石膏三元胶凝体系砂浆因具备快硬、早强、黏结性能优异和补偿收缩^[4]等特点,已经作为修补砂浆逐渐应用于建筑工程,也可用作水泥基管线的修复修补材料.

偏高岭土(MK)作为一种辅助性胶凝材料,能显著改善水泥基材料的力学性能,优化界面过渡区,增强其耐久性^[5-7].MK对聚合物改性水泥基材料性能的影响也已有一些研究^[7-9].MK能促进硅酸盐水泥水化,弥补聚合物对水泥水化的抑制作用,且能降低孔隙率^[8].一定掺量的MK能显著降低聚合物改性硅酸盐水泥砂浆的氯离子渗透性和吸水率^[9],进一步提高其黏结强度^[10].然而,已有研究较少涉及到MK对聚合物改性多元胶凝体系水泥基材料性能的影响,尤其是少见MK对防腐砂浆性能的影响.

基于此,本文利用醋酸乙烯-乙烯共聚物可再分散聚合物(VAE)和硅酸盐水泥-硫铝酸盐水泥-脱

硫石膏(PC-CSA-FGD)三元胶凝体系制备管线修复修补用防腐砂浆(以下简称防腐砂浆),旨在探究MK对该防腐砂浆凝结时间、力学性能、抗硫酸盐侵蚀、抗氯离子侵蚀性能、水化产物和孔结构的影响规律,以为制备性能优异的防腐砂浆以及MK在防腐砂浆中的应用提供一定的理论和技术参考.

1 试验

1.1 原材料

胶凝材料包括P·II 52.5硅酸盐水泥(PC)、72.5级硫铝酸盐水泥(CSA)、半水脱硫石膏(FGD)和MK,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、胶砂比等除特别说明外均为质量分数或质量比)如表1所示,颗粒分布如图1所示.MK的比表面积为1.27 m²/g,7、28 d活性指数分别为117%和123%,主要由无定形硅铝化合物组成,还含有少量的石英(见图2).所用聚合物和添加剂包括FX2350型VAE、PCA-300P粉状聚羧酸减水剂(PCE)和RE6000粉状消泡剂(DA).骨料为粒径0.2~0.8 mm的石英砂.拌和水为自来水.

表1 胶凝材料的化学组成
Table 1 Chemical compositions (by mass) of binder materials

Material	Unit: %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
PC	18.05	3.77	68.18	1.32	3.77	3.29	0.17	0.79	0.18
FGD	1.24	0.62	42.20	0.44	0.23	54.28	0.02	0.07	
CSA	8.74	33.91	43.42	1.77	1.64	7.92	0.06	0.48	
MK	51.05	44.81	0.17	0.09	0.96	0.02	0.24	0.25	

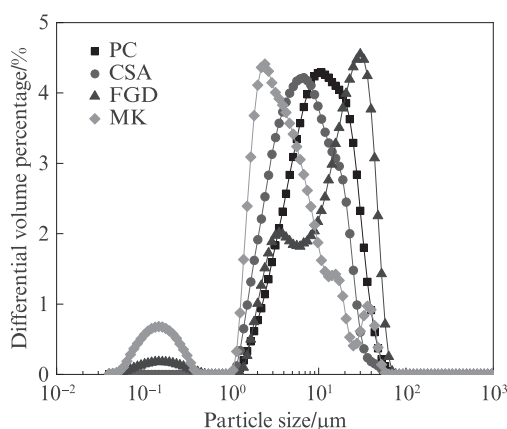


图1 胶凝材料的粒径分布

Fig. 1 Particle size distributions of binder materials

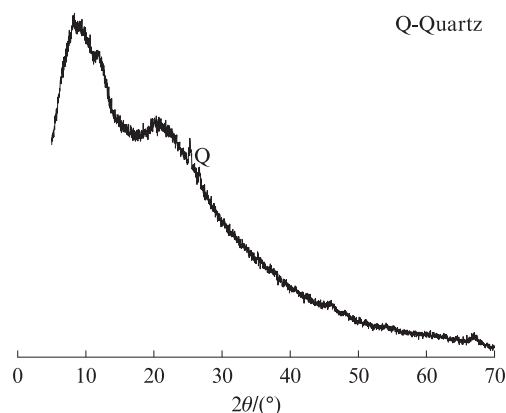


图2 MK的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of MK

1.2 配合比设计

基于前期研究,本文将PC-CSA-FGD三元胶凝体系中PC、CSA和FGD的质量比固定为85:9:6.MK以0%、10%、15%、20%、25%、30%等质量替代该三元胶凝体系.胶砂比固定为1:2;乳胶

粉、减水剂、消泡剂掺量分别为胶凝体系质量的8.00%、0.35%和0.02%;防腐砂浆流动度控制为 (175 ± 5) mm,相应的水胶比分别为0.33、0.33、0.34、0.34、0.34和0.35.防腐砂浆的配合比如表2所示.

表2 防腐砂浆的配合比
Table 2 Mix proportions of anti-corrosion mortars

Unit: g									
Sample	PC	CSA	FGD	MK	Water	Sand	VAE	PCE	DA
M0	850.0	90.0	60.0	0	330.0	2 000.0	80.0	3.5	0.2
M10	765.0	81.0	54.0	100.0	330.0	2 000.0	80.0	3.5	0.2
M15	722.5	76.5	51.0	150.0	340.0	2 000.0	80.0	3.5	0.2
M20	680.0	72.0	48.0	200.0	340.0	2 000.0	80.0	3.5	0.2
M25	637.5	67.5	45.0	250.0	340.0	2 000.0	80.0	3.5	0.2
M30	595.0	63.0	42.0	300.0	350.0	2 000.0	80.0	3.5	0.2

1.3 试验方法

凝结时间参照GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测试;抗折强度、抗压强度和拉伸黏结强度参照GB/T 29756—2013《干混砂浆物理性能试验方法》进行测试.

耐久性(抗硫酸盐侵蚀性能、抗氯离子渗透性能)参照GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》进行测试.抗硫酸盐侵蚀性能试验步骤包括:(1)参照GB/T 29756—2013成型尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的试件,在 (20 ± 2) °C、相对湿度 $(60\pm 5)\%$ 条件下养护至28 d.(2)将养护到龄期的试件同时分别浸泡于水中和5% Na_2SO_4 溶液中,在浸泡30、90 d后测试试件的抗折强度与抗压强度;期间应定期补充 Na_2SO_4 溶液,以确保其浓度.(3)按照式(1)计算抗折或抗压抗蚀系数($K_{f,c}$).

$$K_{f,c} = \frac{F_{(f,c)s}}{F_{(f,c)w}} \quad (1)$$

式中: $F_{(f,c)s}$ 为试件在 Na_2SO_4 溶液中浸泡一定龄期后的抗折强度或抗压强度,MPa; $F_{(f,c)w}$ 为同龄期试件在清水中浸泡一定龄期后的抗折强度或抗压强度,MPa.

抗氯离子渗透性能采用快速氯离子迁移系数法.成型 $\phi 100 \times 50$ mm的圆柱体,在 (20 ± 2) °C、相对湿度 $(60\pm 5)\%$ 的条件下养护90 d后测试氯离子渗透深度,计算其非稳态氯离子迁移系数(D_{RCM}).

物相测试采用Rigaku公司的D/max 2550 VB3+X射线衍射仪(XRD)进行,其中靶材为Cu $K\alpha$,扫描角度为 $5^\circ \sim 70^\circ$,速率为 $2^\circ/\text{min}$.利用MDI Jade 6.0软件“曲线拟合”功能和Rietveld分析计算钙

矾石(Aft)和氢氧化钙(CH)的累计衍射峰面积,以判断二者的相对含量.用压汞法(MIP)进行孔结构测试,所用仪器为Quantachrome公司的Pore master GT-60型自动压汞仪,该设备低压范围1.5~350 kPa,高压范围140 kPa~420 MPa,可测孔径范围为3.5 nm~400 μm .微观形貌测试采用Zeiss公司的Sigma 300 VP型场发射电子扫描显微镜(SEM),加速电压为5 kV.

2 结果与讨论

2.1 MK对防腐砂浆凝结时间的影响

MK掺量对防腐砂浆凝结时间的影响如图3所示.由图3可见:随着MK掺量的增大,防腐砂浆的初凝时间和终凝时间均逐渐缩短;M30的初凝时间和终凝时间分别较M0缩短了28、47 min.这表明,MK能够在一定程度上缩短防腐砂浆的凝结时间,与文献[9, 11]发现MK在聚合物改性硅酸盐水泥基材料

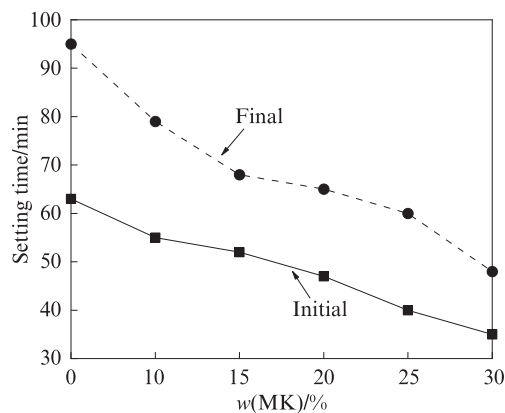


图3 MK掺量对防腐砂浆凝结时间的影响

Fig. 3 Influence of MK content on setting time of anti-corrosion mortar

中具有促凝效果的结论相类似.原因可能在于MK可以为水泥水化提供大量的成核位点,同时其胶凝活性较高,在早期即可与水泥水化产物CH发生火山灰反应,从而加快水泥的水化速率,缩短其凝结时间^[12].

2.2 MK对防腐砂浆力学性能的影响

MK掺量对防腐砂浆力学性能的影响如图4所示.由图4可知:

(1)随着MK掺量的增大,防腐砂浆各龄期的抗折强度均呈现先增大而后减小的趋势,并且在MK掺量为10%时达到最大值.相比于M0, MK掺量为10%、15%、20%、25%和30%防腐砂浆的90 d抗折强度分别提高了3.3%、2.3%、0.8%、-0.8%和-0.23%.这表明, MK掺量变化对防腐砂浆抗折强度的影响较小,在20%掺量以内时甚至能略微提高其抗折强度.

(2)随着MK掺量的增大,防腐砂浆抗压强度的变化规律与抗折强度相类似,也是先增后降,且在

MK掺量为10%时达到最大值.当养护龄期为90 d时, MK掺量15%以内防腐砂浆抗压强度的差异不大(在72.7~73.4 MPa之间), MK掺量20%~30%之间防腐砂浆的抗压强度较空白组M0降低了6.6%~10.4%.这表明, MK掺量变化对防腐砂浆抗压强度影响也较小,但20%以上的高掺量不利于防腐砂浆抗压强度的发展.

(3)掺加MK后,防腐砂浆的拉伸黏结强度在1 d时略微降低,但差异不显著;3 d后,随着MK掺量的增大,防腐砂浆的拉伸黏结强度先增后降,并且在MK掺量为10%时达到最大值,此时其3、28、90 d拉伸黏结强度较M0分别提升了10.7%、2.5%和2.8%.这表明, MK掺量变化对防腐砂浆的拉伸黏结强度具有一定的影响, MK掺量在10%以内时有利于拉伸黏结强度的发展.综合来看, MK在一定掺量范围内对防腐砂浆的力学性能有利,在MK掺量为10%时最佳.

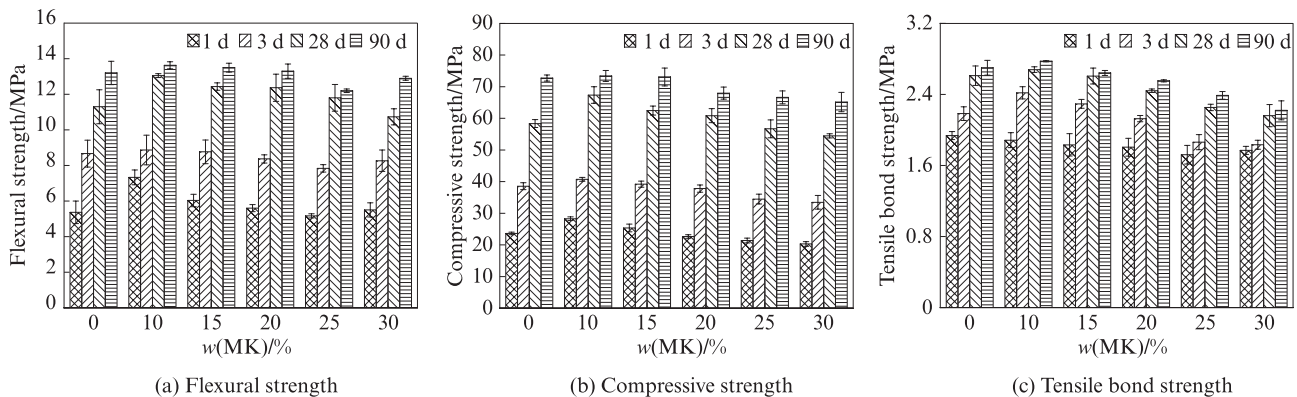


图4 MK掺量对防腐砂浆力学性能的影响

Fig. 4 Influence of MK content on mechanical properties of anti-corrosion mortar

2.3 偏高岭土对防腐砂浆抗硫酸盐侵蚀性能的影响

2.3.1 抗折强度和抗压强度

水浸泡和 Na_2SO_4 溶液浸泡30、90 d后防腐砂浆的抗折强度和抗压强度如图5所示.由图5可见:

(1)浸泡30 d后,随着MK掺量的增大,水浸泡防腐砂浆的抗折强度逐步降低,由13.9 MPa降低至9.3 MPa,最大降幅达33.1%. Na_2SO_4 溶液浸泡防腐砂浆的抗折强度整体呈现先增加后降低的趋势,在MK掺量为10%时达到最大值,在MK掺量超过10%后的降幅为15.6%~29.6%.浸泡90 d后,随着MK掺量的增大,水浸泡和 Na_2SO_4 溶液浸泡防腐砂浆的抗折强度均逐步降低,分别由12.7 MPa降至7.5 MPa,以及由12.6 MPa降低至7.5 MPa,且均低于浸泡30 d时的抗折强度.这表明,浸泡龄期越长,防腐砂浆的抗折强度越低.相比于水浸泡,空白组在

硫酸盐侵蚀后的抗折强度更低,而掺加MK防腐砂浆在硫酸盐侵蚀后的抗折强度反而更高.这表明, MK有利于维持防腐砂浆在硫酸盐侵蚀下的抗折强度.

(2)浸泡30、90 d后,随着MK掺量的增大,防腐砂浆在水中和 Na_2SO_4 溶液中的抗压强度均先增大后减小,在MK掺量为10%时达到最大值.2种浸泡介质下,防腐砂浆的抗压强度均随着龄期的延长而增大,水浸泡时的增幅为6.9%~33.8%, Na_2SO_4 溶液浸泡时的增幅为5.6%~33.1%.这表明,浸泡龄期越长,防腐砂浆的抗压强度越高,且MK的掺量越大,抗压强度越低.

2.3.2 抗蚀系数变化规律

偏高岭土掺量对防腐砂浆抗蚀系数的影响如图6所示.由图6可见:抗蚀系数越大,防腐砂浆的耐硫酸盐侵蚀性能越好,反之亦然;无论是从抗折强度计

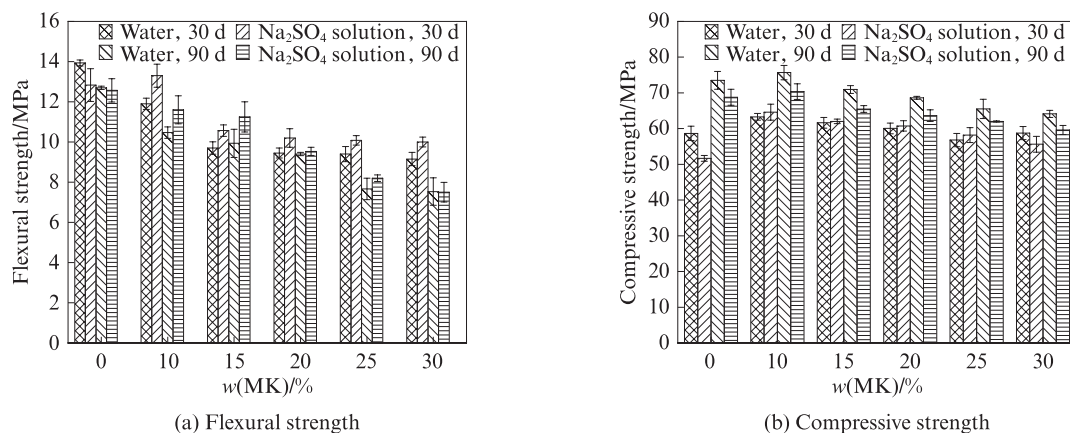


图5 水浸泡和Na₂SO₄溶液浸泡30、90 d后防腐砂浆的抗折强度和抗压强度

Fig. 5 Flexural strength and compressive strength of anti-corrosion mortar after water erosion and Na₂SO₄ solution erosion for 30 d and 90 d

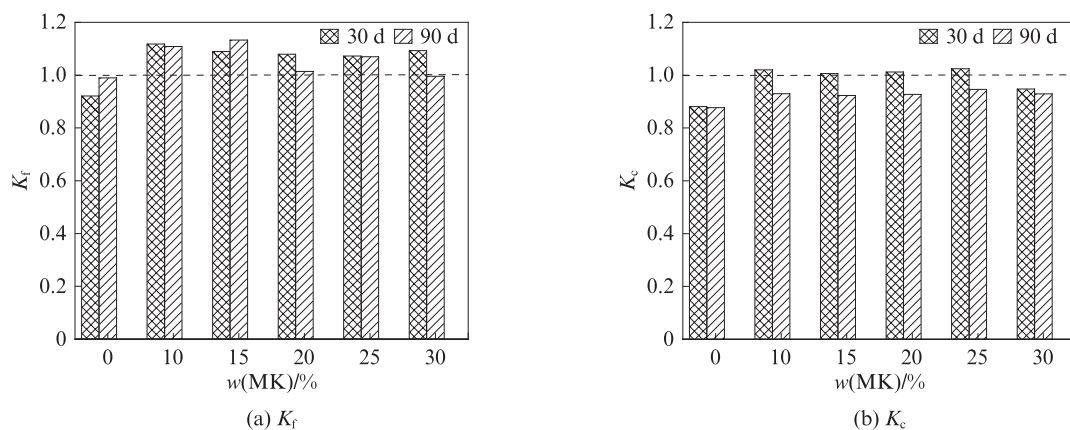


图6 MK掺量对硫酸盐侵蚀后防腐砂浆抗蚀系数的影响

Fig. 6 Influence of MK content on corrosion resistance coefficient of anti-corrosion mortar after sulfate erosion

算得到的抗蚀系数(K_f)还是从抗压强度计算得到的抗蚀系数(K_c),掺加MK后防腐砂浆的抗蚀系数均高于空白组;随着MK掺量的增大,防腐砂浆的30、90 d K_f 总体呈现出先增大后减小的趋势, K_c 的变化较小,表明MK能明显提升防腐砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能,但在其掺量较高时的作用效果有所降低。

2.4 MK对防腐砂浆抗氯离子侵蚀性能的影响

氯离子扩散系数可以表征防腐砂浆抗氯离子侵蚀能力,氯离子扩散系数越大,抗氯离子渗透性能越差,反之亦然.MK掺量对防腐砂浆氯离子扩散系数的影响如图7所示.由图7可见:随着MK掺量的增大,防腐砂浆的氯离子扩散系数先降低后逐渐增大;试件M0的 D_{RCM} 为 $1.61 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,MK掺量为10%、15%、20%、25%和30%防腐砂浆的 D_{RCM} 分别为 0.30 、 0.38 、 0.47 、 0.79 和 $1.34 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,表明MK能显著提高防腐砂浆的抗氯离子侵蚀性能,且在其掺量为20%以内的效果较佳;随着MK掺量的继续增大,提升效果逐渐减弱,但仍优于试件M0.文献[13-15]研究发现,MK在一定掺量范围内能提高硅酸盐水泥基

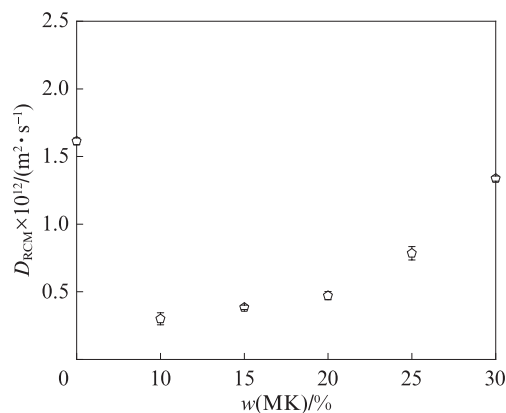


图7 MK掺量对防腐砂浆 D_{RCM} 的影响

Fig. 7 Influence of MK content on D_{RCM} of anti-corrosion mortar

材料的抗氯离子侵蚀性能.MK对防腐砂浆抗氯离子侵蚀性能的改善作用与这些文献的研究结果相一致。

2.5 MK对防腐砂浆水化产物的影响

不同MK掺量下防腐砂浆水化28 d时的XRD图谱如图8所示.计算得到防腐砂浆中水化产物CH和AFt的衍射峰面积如图9所示.由图8、9可见:

Y— $C_4A_3\hat{S}$; E—AFt; B—Belite; A—Alite; P—Portlandite;
F— C_4AF ; G—Gypsum; M—AFm

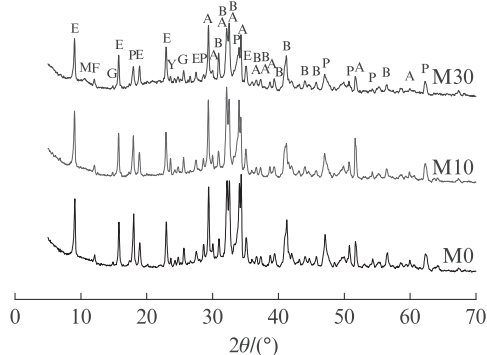


图8 不同MK掺量下防腐砂浆水化28 d时的XRD图谱

Fig. 8 XRD patterns of anti-corrosion mortar with different MK contents at 28 d

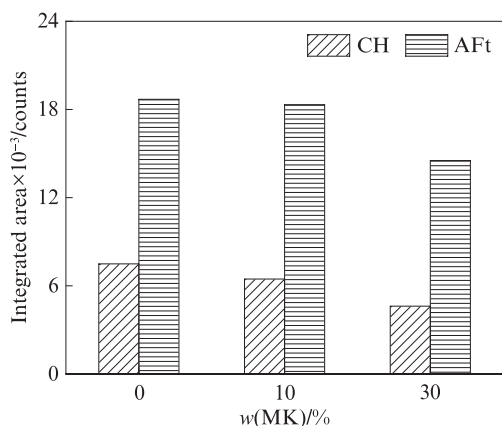


图9 水化28 d后防腐砂浆中水化产物CH和AFt的XRD衍射峰面积

Fig. 9 XRD diffraction peak areas of hydration products CH and AFt in anti-corrosion mortar at 28 d

(1)空白组M0中有较多的水化产物CH和AFt,且存在一些未水化的硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、硫铝酸四钙($C_4A_3\hat{S}$)、铁铝酸四钙(C_4AF)和石膏($C\hat{S}H_2$).相比于试件M0,试件M10中AFt的衍射峰强度和含量变化不大,降低了1.9%,CH的衍射峰强度和含量略有降低,降低了13.9%.

(2)M30中AFt的衍射峰强度和含量有所降低,降低了22.3%,CH衍射峰强度和含量则显著降低,降低了38.4%,且出现了单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的衍射峰.这表明,随着MK掺量的增大,水化产物CH的含量降低,部分AFt转变为AFm. CH含量逐步降低归因于两个方面:一是MK火山灰反应消耗了部分CH,二是三元胶凝体系含量减少导致CH生成量降低^[16].掺入MK后,三元胶凝体系含量降低会导致水化生成的AFt减少,但MK中的 $Al(OH)_4^-$ 在石膏和CH同时存在时会反应生成一些AFt^[17],从而导致AFt的含量基本不变;当

MK掺量进一步增大时,其水化反应生成的AFt不足以弥补胶凝体系含量降低导致的AFt生成量减少,使得AFt的含量降低.随着MK中铝酸盐的不断溶出,一些AFt也会转变为AFm^[18],但在MK、石膏和CH三者共存时,AFm相对较为稳定^[19-20].

2.6 MK对防腐砂浆孔结构的影响

MK掺量对防腐砂浆孔径分布的影响如图10和表3所示.水泥基材料中的孔隙可分为多害孔(孔径 $d > 200$ nm)、有害孔($50 \text{ nm} < d \leq 200 \text{ nm}$)、少害孔($20 \text{ nm} < d \leq 50 \text{ nm}$)和无害孔($d \leq 20 \text{ nm}$)^[21].由图10和表3可见:试件M0的孔隙率为18.2%,试件M10的孔隙率降至16.7%,试件M30的孔隙率又增至21.8%;相比于试件M0,试件M10中多害孔和少害孔的占比有所降低,有害孔和无害孔的占比有所提高;试件M30中无害孔和多害孔的占比大幅降低,有害孔和少害孔则显著增多;此外,相比于试件M0,试件M10中的最可几孔径、中值孔径和平均孔径均有所降低,而试件M30中三者则均明显增大.这表明,10%掺量的MK在一定程度上优化防腐砂浆孔结构,而30%掺量的MK则使得孔隙率有所增大,一些无害孔也粗化为少害孔.

2.7 讨论

2.7.1 MK对力学性能影响分析

随着其掺量变化,MK对PC-CSA-FGD三元胶凝体系防腐砂浆各性能的影响不同.MK在水泥基材料中主要起到稀释效应和火山灰效应.XRD和孔结构测试结果表明,MK掺量较低时,其与CH反应生成更多的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶^[22],而AFt的含量变化不明显.同时,MK在一定程度上能优化孔结构,因此有利于改善防腐砂浆的力学性能.这与文献[7]所述MK在

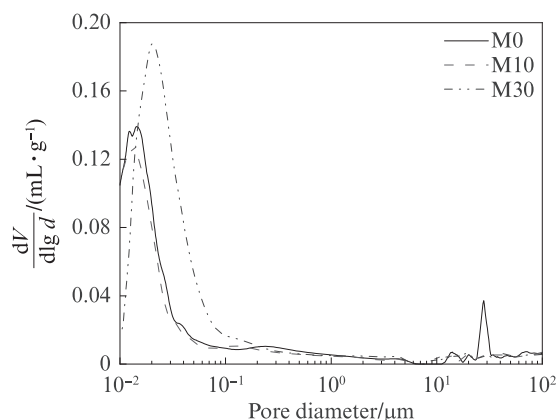


图10 MK掺量对防腐砂浆孔径分布的影响

Fig. 10 Influence of MK content on pore distribution of anti-corrosion mortar

表3 偏高岭土掺量对防腐砂浆孔结构参数的影响
Table 3 Influence of MK content on pore structure parameters of anti-corrosion mortar

$w(\text{MK})/\%$	Porosity(by volume)/%	Pore proportion/%				Most probable pore size/nm	Median pore size/nm	Mean pore size/nm
		$d \leq 20 \text{ nm}$	$20 \text{ nm} < d \leq 50 \text{ nm}$	$50 \text{ nm} < d \leq 200 \text{ nm}$	$d > 200 \text{ nm}$			
0	18.2	55.8	17.4	6.9	19.9	12.1	17.9	18.6
10	16.7	58.6	15.9	7.4	18.1	9.9	16.9	17.6
30	21.8	32.3	43.4	11.4	12.9	17.3	26.1	25.6

普通硅酸盐水泥中的作用效果类似.但是当MK掺量过高时,其稀释效应可能占据主导因素,此时水化产物CH和AFt的含量较低,MK的火山灰效应不能充分发挥,生成的C-S-H和C-(A)-S-H凝胶也有限^[23],部分AFt也转化为AFm,导致材料的孔隙率增大,少害孔和有害孔占比显著提高,从而使得防腐砂浆的力学性能劣化.

2.7.2 MK对抗硫酸盐侵蚀性能影响分析

硫酸盐对水泥基材料的侵蚀劣化常归因于硫酸根和CH反应生成石膏及硫酸根、CH和铝酸盐反应生成AFt所致膨胀以及C-S-H凝胶脱钙而降解^[24].MK能明显提升防腐砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能,一方面源于孔结构优化,减少了离子侵蚀的通道,另一方面是其能降低CH的含量,减少膨胀产物的生成,且额外生成的C-(A)-S-H凝胶抗硫酸盐侵蚀性能较优^[25].硫酸盐侵蚀后的微观形貌同样证明(见图11),相比于试件

M0,试件M10中孔的数量和尺寸明显减少,凝胶产物更多,AFt更少,结构更加致密.高MK掺量(尤其是30%)防腐砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能弱化,一方面是由于孔隙率增大,另一方面是由于体系中较多的AFm和硫酸根反应转化生成AFt,产生了体积膨胀^[25].

2.7.3 MK对抗氯离子渗透性能影响分析

影响水泥基材料抗氯离子渗透性能主要因素是孔隙结构和结合氯离子能力,结合氯离子主要为C-S-H凝胶等的物理吸附以及AFm与氯离子化学结合生成Friedel's盐^[26-27].在一定掺量范围内,MK有利于改善防腐砂浆的抗氯离子渗透性能,且在掺量为10%时的效果最佳.原因在于,MK能降低防腐砂浆的孔隙率,细化孔结构,减少有害孔和多害孔,增强抗渗性能.此外,MK能发生火山灰反应,消耗一定量的CH,生成更多的C-(A)-S-H凝胶,有利于更好地物理吸附氯离子^[28].XRD测试结果表明,MK能使得

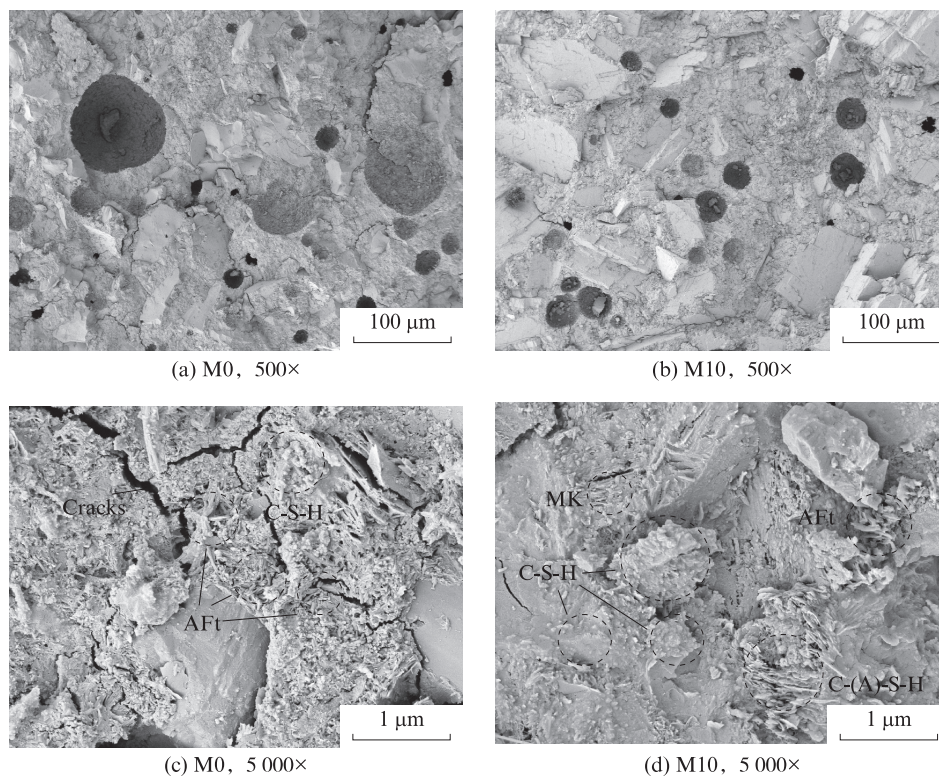


图11 硫酸盐侵蚀后防腐砂浆M0和M10的SEM图像

Fig. 11 SEM images of anti-corrosion mortar M0 and M10 after sulfate attack

AFm增多,有利于化学结合生成更多Friedel's盐^[29]。但是当MK掺量较高时(尤其是30%),防腐砂浆的孔隙率有所增大,孔结构有所劣化,部分无害孔粗化为有害孔,抗渗透性降低,氯离子结合能力也有所降低^[30],因此抗氯离子渗透性能的改善效果有所降低。

3 结论

(1)偏高岭土(MK)及其掺量变化对聚合物改性硅酸盐水泥-硫铝酸盐水泥-脱硫石膏(PC-CSA-FGD)三元胶凝体系防腐砂浆简称防腐砂浆的凝结时间和力学性能具有显著影响。随着其掺量的增大,MK能逐渐缩短防腐砂浆的凝结时间。在一定掺量范围内,MK有利于改善防腐砂浆的力学性能。

(2)MK能明显提升防腐砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能和抗氯离子侵蚀性能。但是当MK掺量较高时,其作用效果有所降低,在MK掺量为20%以内时的效果较佳。

(3)当掺量较低时,MK能降低防腐砂浆中水化产物氢氧化钙(CH)的含量,生成更多水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶,优化防腐砂浆的孔结构,减小孔隙率。当MK掺量较高时,防腐砂浆中CH和钙凡石(Aft)的含量均明显降低,无害孔粗化为有害孔,孔隙率也有所增大。

(4)综合而言,在聚合物改性PC-CSA-FGD防腐砂浆中,MK掺量不宜超过20%,以10%最佳。

参考文献:

- [1] NGUYEN Q D, CASTEL A. Long-term durability of underground reinforced concrete pipes in natural chloride and carbonation environments [J]. Construction and Building Materials, 2023, 394:132230.
- [2] JIANG G M, SUN X Y, KELLER J, et al. Identification of controlling factors for the initiation of corrosion of fresh concrete sewers[J]. Water Research, 2015, 80:30-40.
- [3] WU M, WANG T, WU K, et al. Microbiologically induced corrosion of concrete in sewer structures: A review of the mechanisms and phenomena [J]. Construction and Building Materials, 2020, 239:117813.
- [4] PELLETIER-CHAIGNAT L, WINNEFELDE, LOTHENBACH B, et al. Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-calcium sulphate binders[J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(5):551-561.
- [5] KOCAK Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland-composite cement [J]. Journal of Building Engineering, 2020, 31:101419.
- [6] 杜渊博,葛勇. 偏高岭土、玻璃粉和石灰石粉对水泥石微观结构和性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(8):773-780.
- [7] DU Yuanbo, GE Yong. Effects of metakaolin, glass powder and limestone filler on microstructure and properties of cement paste [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(8):773-780. (in Chinese)
- [8] HOMAYOONMEHR R, RAMEZANIANPOUR A A, MIRDARSOLTANY M. Influence of metakaolin on fresh properties, mechanical properties and corrosion resistance of concrete and its sustainability issues: A review [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 44:103011.
- [9] 李刊,魏智强,乔宏霞,等. 四大类外掺材料对聚合物改性水泥基材料性能影响的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(增刊1):654-661.
- [10] LI Kan, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, et al. Research progress of the influence of four kinds of admixtures on the properties of polymer cement-based materials [J]. Materials Reports, 2021, 35(Suppl 1):654-661. (in Chinese)
- [11] AL MENHOSH A, WANG Y, WANG Y, et al. Long term durability properties of concrete modified with metakaolin and polymer admixture [J]. Construction and Building Materials, 2018, 172:41-51.
- [12] GONZÁLEZ-SÁNCHEZ J F, FERNÁNDEZ J M, NAVARRO-BLASCO I, et al. Improving lime-based rendering mortars with admixtures [J]. Construction and Building Materials, 2021, 271:121887.
- [13] 方明晖,钱晓倩,朱蓬莱,等. 偏高岭土对羟乙基甲基纤维素改性砂浆性能影响[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(6):819-824.
- [14] FANG Minghui, QIAN Xiaoqian, ZHU Penglai, et al. Influence of metakaolin on the properties of hydroxyethyl methyl cellulose modified mortar [J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(6):819-824. (in Chinese)
- [15] LI M Y, ZHENG K R, CHEN L, et al. Using metakaolin to improve properties of aged Portland cement: Effectiveness and the mechanism [J]. Construction and Building Materials, 2024, 428:136299.
- [16] TAFRAOUI A, ESCADEILLAS G, VIDAL T. Durability of the ultra high performances concrete containing metakaolin [J]. Construction and Building Materials, 2016, 112:980-987.
- [17] PARANDE A K, RAMESH BABU B, ASWIN KARTHIK M, et al. Study on strength and corrosion performance for steel embedded in metakaolin blended concrete/mortar [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(3):127-134.
- [18] 牛全林,冯乃谦. 利用饱和电导表征掺矿物混合材混凝土的渗透性[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(10):122-127.
- [19] NIU Quanlin, FENG Naiqian. Permeability of concrete with mineral admixtures indicated by alkali saturated conductivity [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(10):122-127. (in Chinese)
- [20] WANG J X, LI J, LU Z Y, et al. Hydration and performances of ordinary Portland cement containing metakaolin and titanium slag [J]. Construction and Building Materials, 2024, 415:135056.
- [21] PALOU M, KUZIELOVÁ E, ZEMLICKA M, et al. The effect of metakaolin upon the formation of ettringite in

- metakaolin-lime-gypsum ternary systems[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133(1):77-86.
- [18] DE SILVA P S, GLASSER F P. Hydration of cements based on metakaolin: Thermochemistry [J]. Advances in Cement Research, 1990, 3(12):167-177.
- [19] WEISE K, UKRAINCZYK N, KOENDERS E. Pozzolan reactions of metakaolin with calcium hydroxide: Review on hydrate phase formations and effect of alkali hydroxides, carbonates and sulfates[J]. Materials and Design, 2023, 231: 112062.
- [20] DENG G, HE Y J, LU L N, et al. The effect of activators on the dissolution characteristics and occurrence state of aluminum of alkali-activated metakaolin [J]. Construction and Building Materials, 2020, 235:117451.
- [21] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(3):262-270.
- WU Zhongwei. Discussion on the recent development direction of concrete science and technology [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1979, 7(3):262-270. (in Chinese)
- [22] JING H, LI M Y, ZHANG Y, et al. Hydration kinetics, microstructure and physicochemical performance of metakaolin-blended cementitious composites[J]. Construction and Building Materials, 2023, 408:133756.
- [23] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(12):1244-1256.
- [24] AL-AKHRAS N M. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(9): 1727-1734.
- [25] DENG G, HE Y J, LU L N, et al. Investigation of sulfate attack on aluminum phases in cement-metakaolin paste[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 56:104720.
- [26] GUO C C, WANG R. Using sulphoaluminate cement and calcium sulfate to modify the physical-chemical properties of Portland cement mortar for mechanized construction[J]. Construction and Building Materials, 2023, 367:130252.
- [27] 韩建国, 李克非. 混凝土抗氯离子渗透能力测试方法的适用性 [J]. 建筑材料学报, 2015, 18(4):704-709, 715.
- HAN Jianguo, LI Kefei. Adaptability of the evaluation methods of concrete anti-chloride penetration ability[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(4):704-709, 715. (in Chinese)
- [28] BABAAHMADI A, MACHNER A, KUNTHER W, et al. Chloride binding in Portland composite cements containing metakaolin and silica fume[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 161:106924.
- [29] GBOZEE M, ZHENG K R, HE F Q, et al. The influence of aluminum from metakaolin on chemical binding of chloride ions in hydrated cement pastes[J]. Applied Clay Science, 2018, 158: 186-194.
- [30] DOUSTI A, BEAUDOIN J J, SHEKARCHI M. Chloride binding in hydrated MK, SF and natural zeolite-lime mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2017, 154:1035-1047.