

文章编号:1671-6833(2012)03-0001-04

碱激发胶凝材料抗硫酸盐侵蚀机理的探讨

郑娟荣, 杨长利, 陈有志

(郑州大学 土木工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:对碱-矿渣、碱-粉煤灰、碱-偏高岭土和普通硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀机理进行了探讨, 其中用普通硅酸盐水泥作为对比样. 采用实验室加速试验法(即干湿循环法), 并对侵蚀后的碱激发胶凝材料的产物进行X射线衍射(XRD)分析. 结果表明:在5%的硫酸钠溶液中, 碱激发胶凝材料砂浆主要是由于环境中硫酸钠溶液浸入试块孔隙中, 使盐结晶产生体积膨胀而破坏, 而普通硅酸盐水泥砂浆主要是由于生成膨胀性产物石膏和硫酸钠盐结晶而破坏.

关键词:碱激发胶凝材料; 硫酸盐侵蚀; 干湿循环; X射线衍射分析; 硫酸钠盐结晶

中图分类号: TQ172

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.03.001

0 引言

硫酸盐侵蚀是影响混凝土耐久性的重要因素,同时也是破坏因素中复杂性和危害性最大的一种环境水侵蚀.关于普通水泥基材料的硫酸盐侵蚀的研究,国内外都做了大量的工作,均制订了混凝土抗腐蚀的有关标准,并研制出提高混凝土抗蚀性的新材料新技术,为防止和延缓混凝土的硫酸盐侵蚀取得了明显的效果.

碱激发胶凝材料是一类环保型的新型胶凝材料,由碱性激发剂和潜在胶凝材料组分组成,其中碱性激发剂是苛性碱(MOH)和可溶性硅酸盐(M_2SiO_3 ; M为碱金属)或者非硅酸盐的酸盐(M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF等; M为碱金属);潜在胶凝材料组分为粒化高炉矿渣、粒化磷渣、钢渣、粉煤灰、偏高岭土或以上两种或两种以上的混合物.碱激发胶凝材料不需要煅烧,可以利用大量工业废渣,而且还发现这类胶凝材料的反应产物具有三维网状结构(与普通水泥有本质区别),具有良好的抗硫酸和硫酸盐侵蚀性^[1-2].笔者为了了解碱激发胶凝材料与普通硅酸盐水泥在抗硫酸盐侵蚀方面的异同点,采用碱激发胶凝材料(碱-矿渣、碱-粉煤灰和碱-偏高岭土)与普通硅酸盐水泥均制成砂浆试块做对比试验,在实验室进行加速试验(即干湿循环法)的方法,并且对侵

蚀后的碱激发胶凝材料的产物进行X射线衍射分析,探讨碱激发胶凝材料砂浆抗硫酸盐侵蚀机理.

1 试验部分

1.1 原材料

矿渣:密度为 2.91 g/cm^3 ,比表面积为 $4\,000\text{ cm}^2/\text{g}$;粉煤灰:密度为 2.40 g/cm^3 ,比表面积为 $3\,500\text{ cm}^2/\text{g}$;偏高岭土:由高岭土在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧6 h而得,密度为 2.60 g/cm^3 ,比表面积 $2\,800\text{ cm}^2/\text{g}$;水泥:密度为 3.15 g/cm^3 ,比表面积 $3\,140\text{ cm}^2/\text{g}$.以上原材料化学成分见表1.碱性激发剂:由市售钠水玻璃和NaOH(化学纯级试剂)配制而成;试验中用砂为ISO标准砂;市售分析纯级 Na_2SO_4 ;实验中用水均为自来水.

1.2 样品的制备

1.2.1 砂浆试块的制备

(1)在浇注试块的前一天分别称取所需的水玻璃和氢氧化钠,并将水玻璃加入装氢氧化钠的烧杯中,搅拌均匀、冷却制成碱性激发剂.

(2)按GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》中的流程,将称好的胶凝材料粉料和水或碱性激发剂搅拌均匀,然后加入称好的砂子再搅拌均匀,把搅拌均匀的砂浆装入 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 的试模中,在振实台上振实.

收稿日期:2011-12-10;修订日期:2012-02-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50572096)

作者简介:郑娟荣(1964-),女,湖南道县人,郑州大学教授,主要从事建筑材料研究,E-mail:zhengjr@126.com.

表 1 原材料的化学成分

Tab.1 The chemical constitutions of raw materials

材料种类	烧失量	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
矿渣	0.10	38.00	14.70	34.10	10.24	0.39	0.71	0.65
粉煤灰	3.46	6.61	30.61	50.96	0.63	0.78	0.17	5.61
偏高岭土	0.45	0.21	44.71	53.10	0.10	0.10	0.24	0.33
水泥	1.65	63.73	4.03	22.35	1.96	—	0.54	2.74

(3) 砂浆试块配比见表 2。砂浆试块在成型后脱模前的静置时间是 24 h。脱模并编号后,均放入 (20±1)℃ 的水中养护 28 d,供硫酸盐侵蚀试验。

(4) 每个抗折强度数据是 3 个数据的平均值,每个抗压强度数据是 6 个数据的平均值。

表 2 砂浆试块的配比

Tab.2 Mix ratio of mortars

胶凝材料种类(编号)	砂浆试块的配比/g				砂浆跳桌流 动度/mm	静置 24 h 的 环境条件
	水	碱性激发剂	粉料	砂		
普通水泥(OPC1)	225	—	450(水泥)	1 350	210	20℃,表面用塑料覆盖
碱-偏高岭土(AAM1)	—	709	450(偏高岭土)	1 350	210	20℃,表面用塑料覆盖
碱-矿渣(AAS1)	—	396	450(矿渣)	1 350	210	20℃,表面用塑料覆盖
碱-粉煤灰(AAF1)	—	462	135(矿渣)+315(粉煤灰)	1 350	210	20℃,表面用塑料覆盖

1.2.2 XRD 分析样品的制备

将砂浆试块在硫酸钠溶液中干湿循环至破坏后,将试块表面已疏松的粉料或沿着裂开面两边的粉料刮下来,磨细后供 XRD 分析。

1.3 试验方法

(1) 目前水泥基材料硫酸盐侵蚀的实验室加速试验方法主要有两种:长期浸泡法和干湿循环法。由于长期浸泡法时间较长,此次试验采用了干湿循环法。试验方法是采用干湿交替循环法,硫酸钠溶液的质量分数为 5%。干湿循环制度:烘干 8 h+冷却 1 h+浸泡 15 h,既每个循环共 24 h,循环次数分别是 10,20,30,45,60,75 次,分别测试浸在清水中和硫酸钠溶液中试件的抗折强度和抗压强度。以同龄期硫酸钠溶液中与水中的抗折强度比(抗折腐蚀系数 K_f)和抗压强度比(抗压腐蚀系数 K_c)为评定标准。

(2) XRD 测试方法:利用日本理学 Dmax-3B X-射线粉末衍射仪,工作条件为 35 kV-30 mA, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 靶。

2 结果与讨论

2.1 碱激发胶凝材料和普通硅酸盐水泥的抗折腐蚀系数和抗压腐蚀系数

砂浆试块的干湿循环试验结果如图 1 和图 2 所示。

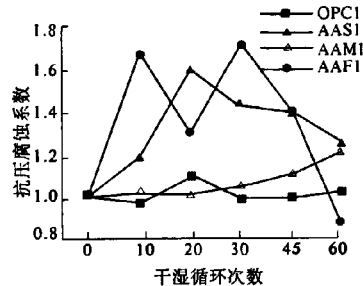


图 1 砂浆试块的抗压腐蚀系数

Fig.1 The etched coefficient of compressive strengths

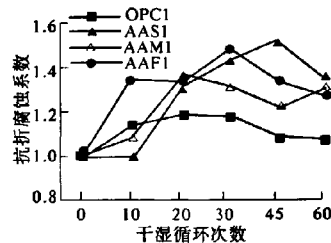


图 2 砂浆试块的抗折腐蚀系数

Fig.2 The etched coefficient of bending strengths

从图 1 和图 2 可以看出,碱激发胶凝材料的抗折腐蚀系数和抗压腐蚀系数要高于普通硅酸盐水泥,说明碱激发胶凝材料抗硫酸盐腐蚀性优于普通硅酸盐水泥。但是,碱-粉煤灰砂浆试块在循环 30 次后有两个试块发现有纵向贯通裂缝,其原因可能是在实验中,碱激发粉煤灰胶凝材料由于

在常温下不凝结,因此在制备过程中用30%矿渣取代粉煤灰,虽然在水中养护了28 d,但是其激发反应还是不充分,内部结构不够致密,因为在放入溶液中时可以看到有很多水泡冒出,孔隙率较大。显然,碱激发胶凝材料的抗硫酸盐腐蚀能力与试

块的反应产物种类和试块密实度有关。

2.2 碱激发胶凝材料和普通硅酸盐水泥的抗硫酸盐腐蚀探讨

图3是碱激发胶凝材料和普通硅酸盐水泥砂浆试块在硫酸盐溶液中干湿循环破坏后的XRD图。

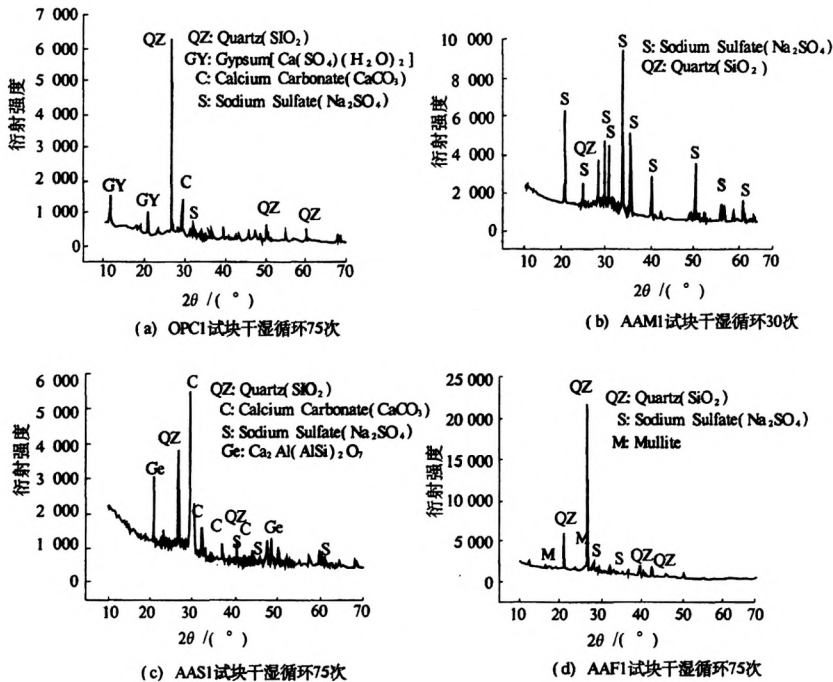


图3 砂浆试块中反应物的XRD图

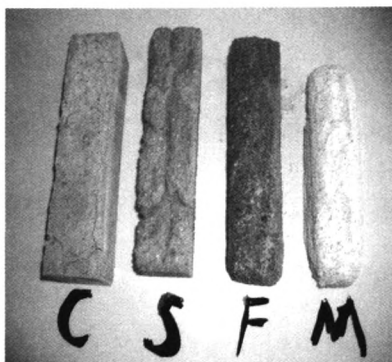
Fig.3 XRD curves of the reactive products in hardened mortars

从图3(a)可以看出,普通硅酸盐水泥砂浆试块在硫酸盐溶液中侵蚀破坏后的主要膨胀性物质是石膏和硫酸钠晶体,石膏是硫酸盐溶液与水泥中氢氧化钙的反应产物,而硫酸钠晶体是硫酸盐溶液在孔隙中的盐结晶^[3-4]。所以,在本文试验条件下,普通硅酸盐水泥砂浆试块在硫酸盐溶液中是由于形成了膨胀性产物石膏和硫酸钠盐结晶而破坏。

Roy^[5]认为碱矿渣胶凝材料的水化产物是C—S—H凝胶和结构类似沸石、长石、霞石的产物,与土壤中的沉积岩的组成相似。也有研究者^[6]证明:NaOH或水玻璃激发的矿渣,无论在80℃水化14 d还是在室温水化15个月,其水化产物是CSH(I)、水滑石和 C_4AH_{13} ,没有发现沸石和云母产物。笔者^[7-8]证明碱矿渣和碱粉煤灰胶

凝材料的水化产物具有一定量的 NH_4^+ 交换容量,说明水化产物中除含有C—S—H凝胶、长石等产物外,还含有结构类似沸石的产物,碱激发偏高岭土只有结构类似沸石的产物,这说明碱激发胶凝材料的反应产物中没有极易遭受侵蚀的氢氧化钙、水化铝酸钙等水化产物存在。从图3(b)~(d)可以看出,碱激发胶凝材料砂浆试块在硫酸盐溶液中侵蚀破坏后的主要膨胀性物质是硫酸钠晶体。所以,在本文试验条件下,碱激发胶凝材料砂浆试块在硫酸盐溶液中是由于在砂浆试块的孔隙中硫酸钠盐结晶而破坏。

砂浆试块在硫酸盐溶液中的破坏过程及破坏形式(见图4)可以支持这一结论:碱激发胶凝材料砂浆在硫酸盐溶液中反复干湿循环后的破坏过程是试块从表面剥离、粉化,而普通硅酸盐水泥砂浆是从试块内部膨胀开裂。



C:OPC1; S:AASI; F:AAF1; M:AAMI

图4 砂浆试块在硫酸盐溶液中的破坏形式

Fig.4 The failure forms of the hardened mortars in sulfate solution

3 结论

(1) 砂浆试块经干湿循环试验后,碱激发胶凝材料的抗折腐蚀系数和抗压腐蚀系数要高于普通硅酸盐水泥,即碱激发胶凝材料的抗硫酸盐腐蚀性优于普通硅酸盐水泥。

(2) 在5%的硫酸钠溶液中,碱激发胶凝材料砂浆主要是由于环境中硫酸钠溶液浸入试块孔隙中使盐结晶产生体积膨胀而破坏,而普通硅酸盐水泥砂浆主要是由于生成膨胀性产物石膏和硫酸钠盐结晶而破坏。

(3) 碱激发胶凝材料砂浆在硫酸盐溶液中反复干湿循环后的破坏过程是试块从表面剥离、粉化,而普通硅酸盐水泥砂浆是从试块内部膨胀开裂。

参考文献:

- [1] BAKHAREV T. Resistance of geopolymer materials to acid attack[J]. Cem. Concr. Res., 2005, 35(4): 658-670.
- [2] BAKHAREV T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions[J]. Cem. Concr. Res., 2005, 35(6): 1233-1246.
- [4] MEHTA P K. 混凝土的结构性能与材料[M]. 祝永年, 沈威, 陈志源, 译. 上海: 同济大学出版社, 1991: 94-95.
- [5] 马孝轩. 混凝土及钢筋混凝土土壤腐蚀数据积累及规律性研究[J]. 建筑科学, 1998, 14(1): 7-12.
- [5] ROY M D. Alkali-activated cements: Opportunities and challenges[J]. Cem. Concr. Res., 1999, 29(29): 249-254.
- [6] WANG S D. SCRIVENER K L. Hydration products of alkali activated slag cement[J]. Cem. Concr. Res., 1995, 25: 561-571.
- [7] 郑娟荣, 周同和, 刘丽娜. 碱-偏高岭石-矿渣系胶凝材料的凝结硬化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(6): 1064-1067.
- [8] 陈晓堂, 徐军, 郑娟荣, 等. 4A沸石和地质聚合物的合成与离子交换性能的研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(8): 34-35.

Discussion on the Mechanism of the Resistance of Alkali-Activated Cementing Material to External Sulfate Attack

ZHENG Juan-rong, YANG Chang-li, CHEN You-zhi

(School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This paper discusses on the mechanism of the resistance of alkali-activated slag, alkali-activated fly-ash, alkali-activated metakaolinite and ordinary Portland cement used as control sample to external sulfate attack. Accelerated test method (i. e. cycles of wetting and drying) and X-ray diffraction (XRD) analysis of the products of alkali-activated cementing materials after external sulfate attack were used in this paper. It draws a conclusion that alkali-activated cementing material mortars are broken because of volume expansion produced external sodium sulfate salt-crystallization in the pore of the mortars, while ordinary Portland cement mortar is broken because of forming gypsum and external sodium sulfate salt-crystallization with volume expansion in sodium sulfate solution of 5% concentration.

Key words: alkali-activated cementing material; sulfate attack; cycles of wetting and drying; X-ray diffraction analysis; sodium sulfate salt-crystallization