第 49 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 5
2021 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200677

硫酸盐侵蚀条件下 C–(A)–S–H 组成-结构演化的量化分析

朱效宏[1,2]，李　青[1,3]，陈　平[1]，康晓娟[4]，杨　凯[3]，杨长辉[3]

(1. 桂林理工大学土木与建筑工程学院，广西工程结构与建筑节能重点实验室，广西 桂林 541004，中国；
2. 利兹大学土木工程学院，利兹 LS2 9JT，英国；3. 重庆大学材料科学与工程学院，重庆 400045，中国；
4. 香港大学土木工程系，香港 999077，中国)

摘　要：采用 Fourier 变换红外光谱、综合热分析、^{29}Si 魔角自旋核磁共振及透射电镜–能谱等方法，研究了 5%$MgSO_4$(质量分数)溶液干湿循环作用下硅酸盐水泥及高抗硫酸盐水泥砂浆中水化硅酸钙凝胶(C–(A)–S–H)结构变化。结果表明：硫酸盐易侵蚀 C–(A)–S–H 凝胶中[AlO_4]桥氧四面体，[SiO_4]长链中 Q^1(二聚体或硅链尾端)也易受 $MgSO_4$ 侵蚀形成 M/C–(A)–S–H 凝胶；硫酸根与阳离子桥接，形成–Si–O–M^{2+}–1/2SO_4^{2-}结构吸附于 C–(A)–S–H 凝胶表层。采用托贝莫来石/羟基硅钙石混合模型(T/J model)推演了硅酸盐水泥和高抗硫酸盐水泥中 C–(A)–S–H 凝胶在 $MgSO_4$ 溶液中干湿循环后的结构差异，给出了侵蚀后 C–(A)–S–H 组成化学式。提升抗 $MgSO_4$ 侵蚀能力在于控制膨胀产物(石膏及 AFt)及 C–(A)–S–H 凝胶中[AlO_4]桥氧四面体含量。

关键词：硫酸镁溶液；硫酸盐侵蚀；水化硅酸钙凝胶；硅氧四面体；结构演变；水泥砂浆
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0901–09
网络出版时间：2021–04–13



Composition and Nano-structure of C–(A)–S–H Gels in Cement Pastes after Sulphate Attack

ZHU Xiaohong[1,2], *LI Qing*[1,3], *CHEN Ping*[1], *KANG Xiaojuan*[4], *YANG Kai*[3], *YANG Changhui*[3]
(1. College of Civil and Architectural Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China;
2. School of Civil Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK;
3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;
4. Department of Civil Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract: The nano-structural change of hydrated calcium silicate gels (C–(A)–S–H) in Portland cement (PC) and high-sulphate resistance cement (HSR) mortars under wetting-drying cycling conditions in 5% (mass fraction) $MgSO_4$ solution was investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry-tifferential scanning calorimetry (TG-DSC), ^{29}Si magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR), and transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (TEM-EDX). The results show that Al-tetrahedra in C–(A)–S–H phase is plausibly the weakness during sulphate attack, the Q^1 (dimer or end-member in the chain) in the main aluminosilicate tetrahedral chain can be easily attacked by $MgSO_4$ to form M/C–(A)–S–H, and sulphate ions are easily absorbed on the surface of C–(A)–S–H through –Si–O–M^{2+}–1/2SO_4^{2-}. The chemical compositions of C–(A)–S–H in all the samples before and after sulphate attack were simulated by the tobermorite/jennite (T/J) model. The difference between the nano-structural and the average compositional formulas of C–(A)–S–H gels in two cements after sulphate attack was derived from the (T/J) model. It is necessary for the improvement of the resistance of motors against $MgSO_4$ attack to restrict the expansive corrosion products (*i.e.*, gypsum and AFt) and Al-tetrahedra in the aluminosilicate chain of C–(A)–S–H phase.

Keywords: magnesium sulphate solution; sulphate attack; calcium silicate hydrate gels; silicon oxide tetrahedron; structural change; mortars

硫酸盐侵蚀是海洋环境、盐碱地带混凝土结构耐久性的重要影响因素之一[1]。我国东、南部存在极长的海岸线[1]，东北、西北部存在较多的盐碱地带[2]，这些区域的混凝土结构面临严重的硫酸盐侵蚀问题。

硫酸盐侵蚀所产生的主要产物为钙矾石

收稿日期：2020–09–04。　修订日期：2020–10–15。
基金项目：广西创新驱动重大专项(2018AA23004)；桂科能(19-J-22-3)；桂科能(19–J–21–12)；桂科(AA18242007–3)。
第一作者：朱效宏(1991—)，男，博士研究生。
通信作者：李　青(1986—)，男，博士，讲师。

Received date: 2020–09–04.　Revised date: 2020–10–15.
First author: ZHU Xiaohong(1991–), male, Doctoral candidate.
E-mail: cnxz@leeds.ac.uk
Correspondent author: LI Qing(1986–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: liqing@glut.edu.cn

($3CaO·Al_2O_3·3CaSO_4·32H_2O$)及石膏($CaSO_4·2H_2O$)，其在孔隙中富集、结晶膨胀造成混凝土破坏[3]。在众多硫酸盐中，除微溶的钡盐($BaSO_4$)及铅盐($PbSO_4$)外，其余种类的硫酸盐对混凝土结构均有不同程度的侵蚀并造成损害[4]。其中，易溶的钠盐(Na_2SO_4)和镁盐($MgSO_4$)造成的侵蚀最为严重[5]。除生成钙矾石与石膏，$MgSO_4$ 侵蚀会产生没有胶凝性质的 M–S–H 从而导致混凝土结构彻底失去强度[4]，加重化学侵蚀破坏。

水化产物中主要胶凝组分为 C–(A)–S–H 凝胶，其基本结构与自然界中的托贝莫来石及羟基硅钙石具有极高的相似度[6]，在硫酸盐溶液的作用下其结构会产生破坏，造成硬化后的水泥制品失效。已有研究表明，合成的 C–(A)–S–H 凝胶在硫酸盐溶液中存在脱 Al 作用，造成其 Al/Si 比及平均链长(MCL)降低[6]；硫酸根在 C–(A)–S–H 中的吸附-脱附试验表明，溶液的碱度与温度对其吸附量存在显著影响，且其吸附是一种可逆过程[3]，因此硫酸根极大可能存在于 C–(A)–S–H 凝胶的外层而不是以化学键形式结合在凝胶内层。此外，C–(A)–S–H 凝胶被侵蚀后产生的 Al 和 Ca 极可能参与膨胀产物的形成[3,6]。无论是脱钙或脱铝，对凝胶稳定性均具有极大的负面影响，严重时则会导致凝胶失效。因此，明确硫酸盐侵蚀过程中水泥石凝胶相变化规律是建立劣化模型的基础，对延长混凝土的使用寿命具有重要意义。

高抗硫酸盐水泥(HSR)是硫酸盐环境中常用水泥。国标《抗硫酸盐硅酸盐水泥》(GB 748–2005)规定，HSR 的铝酸三钙含量不大于 3%，显著低于硅酸盐水泥(PC)的含量(通常为 6%~9%)。低铝酸三钙含量降低了体系的活性铝含量，从而降低了硫酸盐侵蚀下生成钙矾石的风险。然而，活性铝对 C–(A)–S–H 凝胶的 Al/Si 比影响巨大。已有研究表明，铝氧四面体在桥氧四面体位置的搭接是 C–(A)–S–H 凝胶形成长链的基础[6–7]，因此活性 Al 的降低极大程度上改变了 C–(A)–S–H 凝胶的性质。此条件下，HSR 水化生成的 C–(A)–S–H 凝胶是否同样对抗硫酸盐侵蚀存在正面影响及其与 PC 水化生成的 C–(A)–S–H 凝胶在硫酸盐侵蚀后的劣化异同鲜有报道。因此，本研究选用 HSR 与 PC 两种水泥，通过模拟自然条件中硫酸盐溶液($MgSO_4$)干湿循环条件，对比二者水化产物 C–(A)–S–H 凝胶的组成与结构变化。采用核磁共振(MAS-NMR)测试 C–(A)–S–H 中硅氧四面体的化学环境，采用透射电镜-能谱分析(TEM-EDX)研究 C–(A)–S–H 凝胶化学组成，进而描述不同水泥生成的 C–(A)–S–H 凝胶在 $MgSO_4$ 侵蚀条件下的原子层次结构变化，揭示硫酸盐导致结构失效的本质原因，并推测该条件下凝胶结构的劣化机理。

1 实验

1.1 样品制备

硅酸盐水泥(PC)采用重庆南方水泥有限公司生产 P·II 42.5 水泥所用熟料添加少量石膏磨制而成，比表面积为 350 m^2/kg，密度为 3.15 g/cm^3。高抗硫酸盐水泥(HSR)为新疆阜康天山水泥有限责任公司生产的 42.5 高抗硫酸盐水泥，比表面积为 380 m^2/kg，密度为 3.20 g/cm^3。两种水泥的主要化学成分见表 1。细骨料采用硅质岳阳河砂，细度模数为 2.6，表观密度为 2.44 g/cm^3，堆积密度为 1.77 g/cm^3。$MgSO_4$ 为湖南省湘衡盐化公司生产的工业级七水 $MgSO_4$，纯度＞99.5%。

表 1 PC 及 HSR 水泥的化学成分

Table 1 Chemical compositions of PC and HSR cements *w*%

Cement	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI
PC	22.54	5.47	2.64	2.74	62.1	0.61	0.18	0.57	3.14
HSR	28.08	0.62	1.04	2.09	65.1	0.21	0.18	1.57	0.74

w is mass fraction. LOI is loss on ignition. PC is Portland cement. HSR is high-sulphate resistance cement.

PC 砂浆和 HSR 砂浆成型按照国标《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB 17671–1999)进行，固定水胶比为 0.45，胶砂比为 1∶3。成型后表面覆膜养护以防水分蒸发，室温(约 20 ℃，相对湿度约 80%)养护 24 h 后拆模并将试样转入标准养护室中继续养护至 28 d。养护完成后进行干湿循环侵蚀试验。

整个实验过程如图 1 所示，采用全浸泡-干燥的循环条件，20 ℃下竖立浸泡 7 d (液面高出端面约 5 cm)、40 ℃烘箱中干燥 7 d 作为 1 个周期，侵蚀介质为 5%的 $MgSO_4$ 溶液，纯水中干湿循环组作为对比样，溶液或水与砂浆试块体积比为 20∶1。实验过程中的干燥阶段选取固定观测面拍照记录试件的表观变化。图 2 展示了 2 种砂浆分别在 41 个循环内的表观变化。由图 2 可知，干湿循环 13 次后 PC 砂浆角端位置出现了轻微脱落，而 HSR 砂浆侧棱位置出现了部分白色物质。干湿循环 41 次后 PC 砂浆的角端、侧棱均出现了可见的剥落，但仍未开裂，而 HSR 砂浆表现为侧棱处出现了更多的白色物

质。通常硫酸盐侵蚀从砂浆表面开始，本研究选取 0.5~3 mm 范围内的样品分析干湿循环中硫酸盐侵蚀。图 3 给出了样品取样的示意图，用机密切割机在砂浆中部附近沿四周切取约 3 mm 厚样品备用。

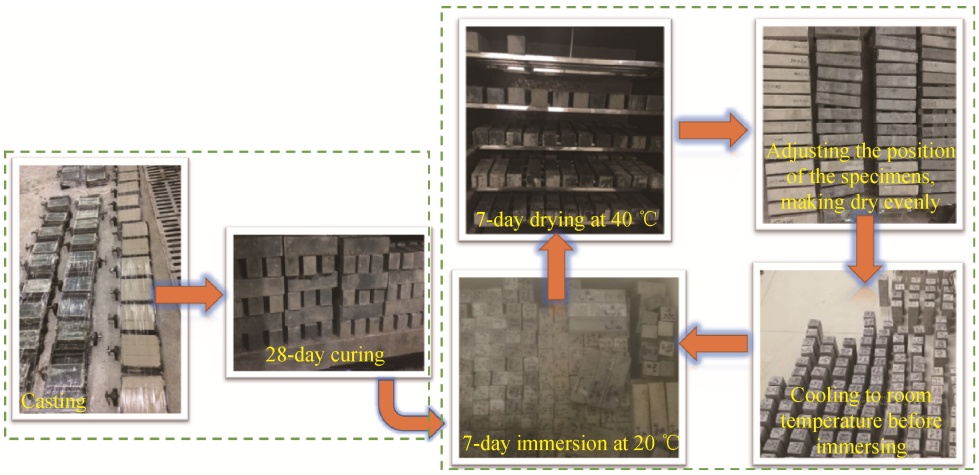
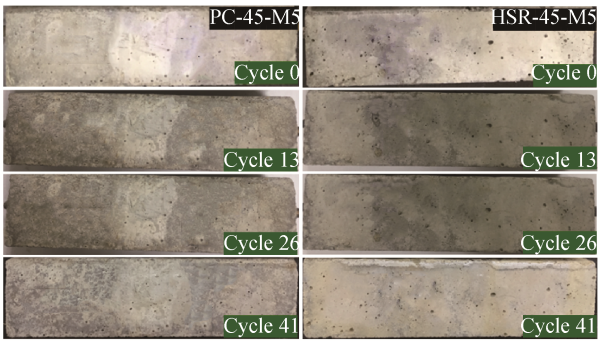


图 1　实验过程

Fig. 1　Process of experimental



(a) PC-45-M5　　(b) HSR-45-M5

图 2　$MgSO_4$ 溶液(5%)干湿循环侵蚀条件下 PC 及 HSR 砂浆表观变化

Fig. 2　Appearance of PC or HSR mortars after wet-drying cycles in 5% $MgSO_4$ solution

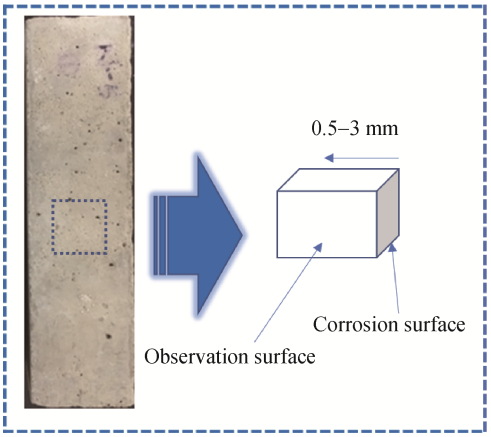


图 3　测试样品取样示意图

Fig. 3　Sketch map shows the position of the samples for analysis

1.2　测试方法

样品经破碎后，采用无水乙醇进行终止水化，并在真空烘箱(40 ℃)中烘至质量恒定。烘干样品用玛瑙研钵磨细并过 200 目筛，得到粉体样品。对粉体进行综合热分析(TG-DSC)，Fourier 红外(FTIR)及 ^{29}Si 核磁共振(^{29}Si MAS NMR)分析。

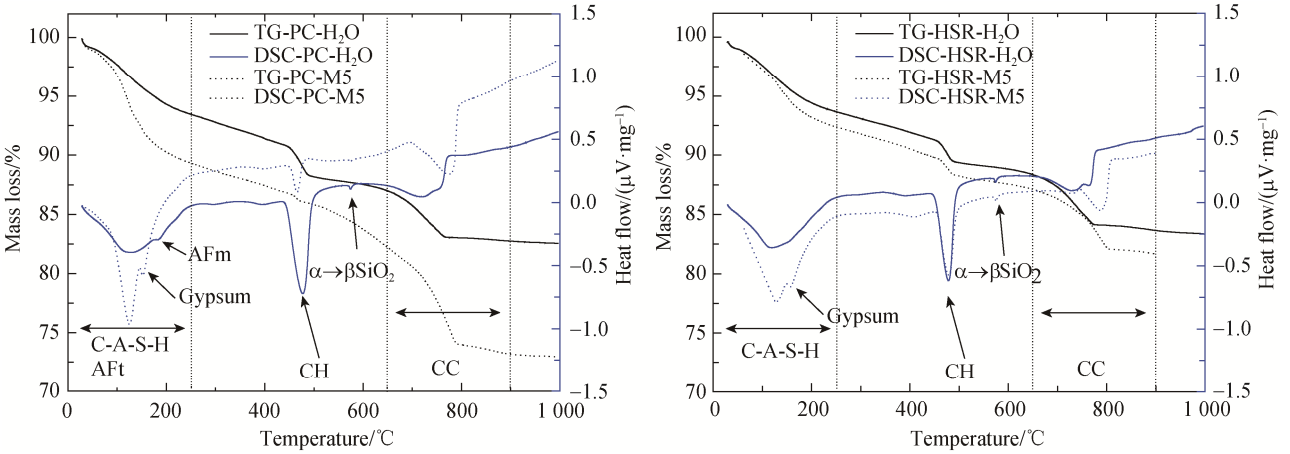
TG-DSC 采用 STA250 (耐驰，德国)综合热分析仪，温度范围为 20~1 000 ℃，升温速率为 10 ℃/min，气氛为氮气。FTIR 采用 Nicolet 5DXC(赛默飞，美国)Fourier 变换红外光谱仪，KBr 压片法，分辨率为 2 cm^{-1}，扫描次数为 64 次，扫描范围为 400~4 000 cm^{-1}。^{29}Si MAS NMR 采用 Avance III HD(布鲁克，德国)宽腔固态核磁共振仪。为获得定量 ^{29}Si NMR 谱，采用 7 mm 转子，磁场为 9.4 T，操作(拉莫)频率为 74.48 MHz，转速为 6 kHz，无线射频(RF)脉冲时长(宽度)为 5.5 μs，弛豫时间为 40 s，采集时间为 40 ms，扫描次数为 2 048~4 096 次。TEM-EDX 采用 Tecnai G2 F20(FEI，荷兰)场发射透射电镜，加速电压为 100 kV。测试前，粉末样品在乙二醇中超声分散 20 min，再用胶头滴管滴在铜网上均匀分散，待干燥后进行喷碳处理。

2　结果与讨论

2.1　综合热分析

图 4 为 PC 和 HSR 砂浆分别在水中及 $MgSO_4$ 溶液中经历干湿循环后的 TG-DSC 结果。根据不同水化产物的热分解特点，将热重结果主要分为 3 个

区域[8]：20~250 ℃为 C–(A)–S–H 凝胶、AFt、石膏及 AFm 的分解区间；250~650 ℃为 CH 的分解区间；650~950 ℃主要为碳酸盐的分解区间。由图 3a 可知，在 PC-H_2O 样品中，主要存在的水化产物包括 C–(A)–S–H 凝胶、AFm、CH 以及碳化产生的 $CaCO_3$。硫酸盐侵蚀后，C–(A)–S–H 凝胶失水峰变得尖锐且原 AFm 相分解峰消失，表明硫酸盐侵蚀使 AFm 向 AFt 转换[4]。需要注意的是，不同来源(AFt 或 C–(A)–S–H)形成的 $CaCO_3$ 晶型可能存在差异，导致其分解峰温度发生偏移。



(a) PC immersed in water or M5 solution

(b) HSR immersed in water or M5 solution

PC is Portland cement mortar; HSR is High-sulphate resistance cement mortar; PC/HSR-H_2O is the PC/HSR mortars experienced cyclic dry-wetting in the water; PC/HSR-M5 is the PC/HSR mortars experienced cyclic dry-wetting in 5% $MgSO_4$ solution. CC stands for calcium carbonates; CH stands for calcium hydroxide.

图 4 PC 和 HSR 砂浆在水中及 5% $MgSO_4$ 溶液中干湿循环后样品的 TG-DSC 曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of PC and HSR mortars after wet-drying cycles in water and 5% $MgSO_4$ solution

图 4b 为 HSR 的 TG-DSC 结果。由图 4b 可知，HSR-H_2O 的热重结果中缺少了 AFm 的分解峰，这是由于 HSR 中铝含量极低，导致 AFm 相较难产生。HSR-M5 的 C–(A)–S–H 凝胶峰变得尖锐(但宽于 PC-M5 样品)，说明 C–(A)–S–H 凝胶的结构在侵蚀后可能发生了变化；其 CH 的分解峰强度略有降低，与 PC 样品的现象一致；其碳酸盐的分解峰强度也略有降低，说明 HSR-M5 样品同样发生了碳化。

在 4 个样品的 DSC 曲线中均观察到位于 585 ℃处出现了微弱相转变峰，这应是由砂浆样品中残留的石英由 α 转化成了 β 型造成的。

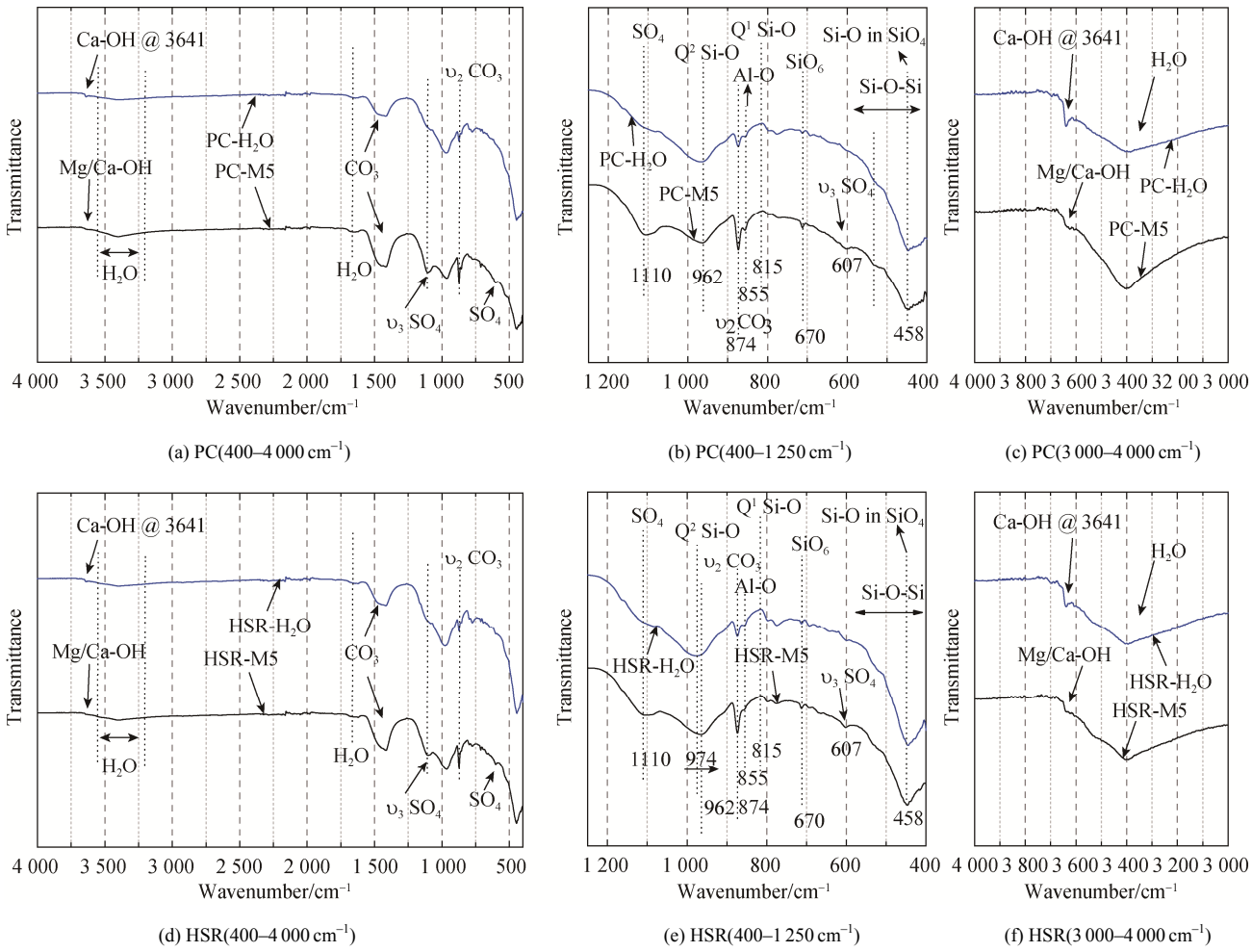
2.2 FTIR 分析

为进一步确定硫酸盐侵蚀后水化产物结构变化，对 4 个样品进行 FTIR 测试，结果如图 5 所示。在未侵蚀样品中，可以观察到在 3 641 cm^{-1} 处存在 CH 的 Ca—OH 键振动[9]，而当硫酸盐侵蚀后此振动峰变宽，可能产生了 Mg—OH 键振动[10]，说明侵蚀产物中存在极少量的 $Mg(OH)_2$。值得关注的是，侵蚀后在 1 110 cm^{-1} 处产生了非常明显的 $[SO_4]\upsilon_3$ 振动[9]，说明 PC 和 HSR 在硫酸盐侵蚀后的主要侵蚀产物为石膏，这与综合热分析结果一致。另外，Al—O 键的振动峰(855 cm^{-1})在 PC-M5 样品中十分明显(图 5b)，说明 PC 在硫酸盐侵蚀后生成了 AFt 相[11]；而在 HSR-M5 样品中此峰几乎没有变化(图 5e)，证明 HSR 在硫酸盐侵蚀后较难生成 AFt。

综合 TG-DSC 和 FTIR 结果可知，经历 5% $MgSO_4$ 溶液侵蚀后，PC 中生成的主要侵蚀产物为石膏、AFt 及少量 $Mg(OH)_2$；HSR 中生成的主要侵蚀产物为石膏及少量 $Mg(OH)_2$。另外，侵蚀后 PC 和 HSR 样品中 C–(A)–S–H 凝胶相均发生了改变。

2.3 C–(A)–S–H 凝胶原子尺度水平下的变化

图 6 为 PC 和 HSR 砂浆分别在水中浸泡、在硫酸盐溶液中侵蚀后的 ^{29}Si 核磁共振谱。根据已有研究[12–13]对本次试验结果进行了标注，可以发现：–71.9 对应未水化的贝利特矿，–79.3、–81.5、–85.1 分别对应 C–(A)–S–H 的 Q^1、Q^2(0Al)和 Q^2(1Al)。另外，由于碳化产生了一些 Q^3 及 Q^4 相，少量的石英(Q^4)亦被检测到。在 $MgSO_4$ 溶液侵蚀后，Q^1 和 Q^2 的峰变宽，说明硅氧四面体的化学环境发生了改变，这可能是由于 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 互相取代所引起。

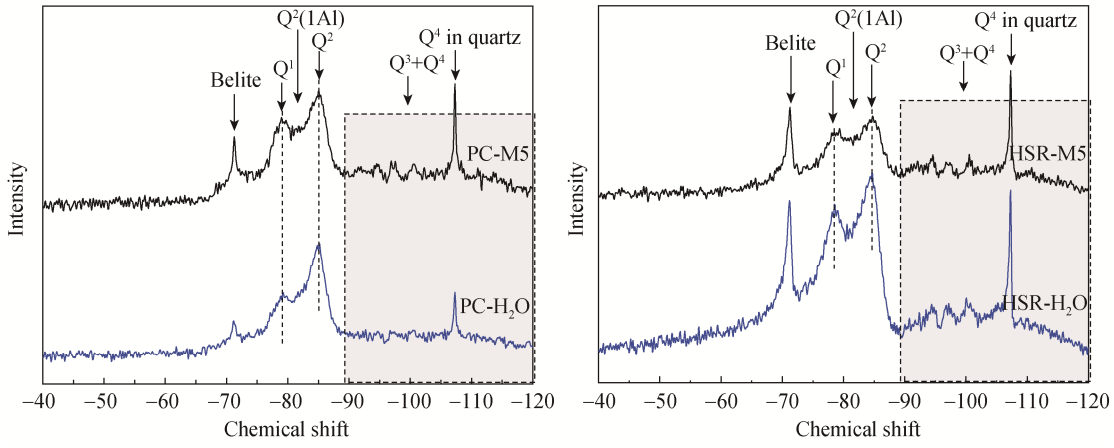


(a) PC(400–4 000 cm^{-1})　(b) PC(400–1 250 cm^{-1})　(c) PC(3 000–4 000 cm^{-1})

(d) HSR(400–4 000 cm^{-1})　(e) HSR(400–1 250 cm^{-1})　(f) HSR(3 000–4 000 cm^{-1})

图 5　PC 和 HSR 砂浆在水中及 5% $MgSO_4$ 溶液中干湿循环后样品的 FTIR 谱

Fig. 5　FTIR patterns of PC and HSR mortars after wet-drying cycles in water and 5% $MgSO_4$ solution



(a) PC-NMR　(b) HSR-NMR

Q^2(1Al) stands for the silicon tetrahedron is connected via oxygen bridges to one Al and one Si atoms.

图 6　PC 和 HSR 砂浆在水中及 5% $MgSO_4$ 溶液中干湿循环后样品的 ^{29}Si 核磁共振谱

Fig. 6　^{29}Si NMR spectra of PC and HSR mortars after wet-drying cycles in water and 5% $MgSO_4$ solution

图 7 为图 6 中 ^{29}Si 核磁共振谱的解卷积结果。在解谱过程中，–75.0 处化学位移出现额外的 Q^0 峰，此峰应为 Q^0(H) 或 Q^0(γ-C_2S)。将石英(约含 2.82%~4.78%)扣除后并调整比例，根据解卷积结果计算得到了与 C–(A)–S–H 凝胶相关的参数(表 2)，计算方法详见参考文献[14–15]。

由表 2 可知，硫酸盐侵蚀后 PC 中 C–(A)–S–H 凝胶 Al/Si 比显著降低，进而造成 $Q^2(1Al)/Q^2$ 及 SOF(Al)下降，说明凝胶中铝受到侵蚀后脱离出凝胶。但是凝胶中 Q^2/Q^1 的值仅略有降低，说明 Q^1(二聚体或硅链尾端)受到侵蚀后也产生了几乎相同的破坏，因此平均链长未有显著变化。对于 HSR 而言，其 C–(A)–S–H 凝胶 Al/Si 比并未显著降低，反而略有增加，而 $Q^2(1Al)/Q^2$ 值几乎不变，但 Q^2/Q^1 值显著增加，说明硫酸盐主要侵蚀 Q^1，从而造成了 Al/Si 比的相对升高。对比 PC-M5 和 HSR-M5 的 Al/Si 比变化，说明 C–(A)–S–H 凝胶中[AlO_4]桥氧四面体可能为侵蚀的弱点。HSR-M5 中 Q^1 被侵蚀的速度远高于 Q^2，即 $MgSO_4$ 侵蚀由二聚体或者硅链尾端开始。然而，PC 中[AlO_4]桥氧四面体数量更多，这加速了其 Q^2 被侵蚀的速度。

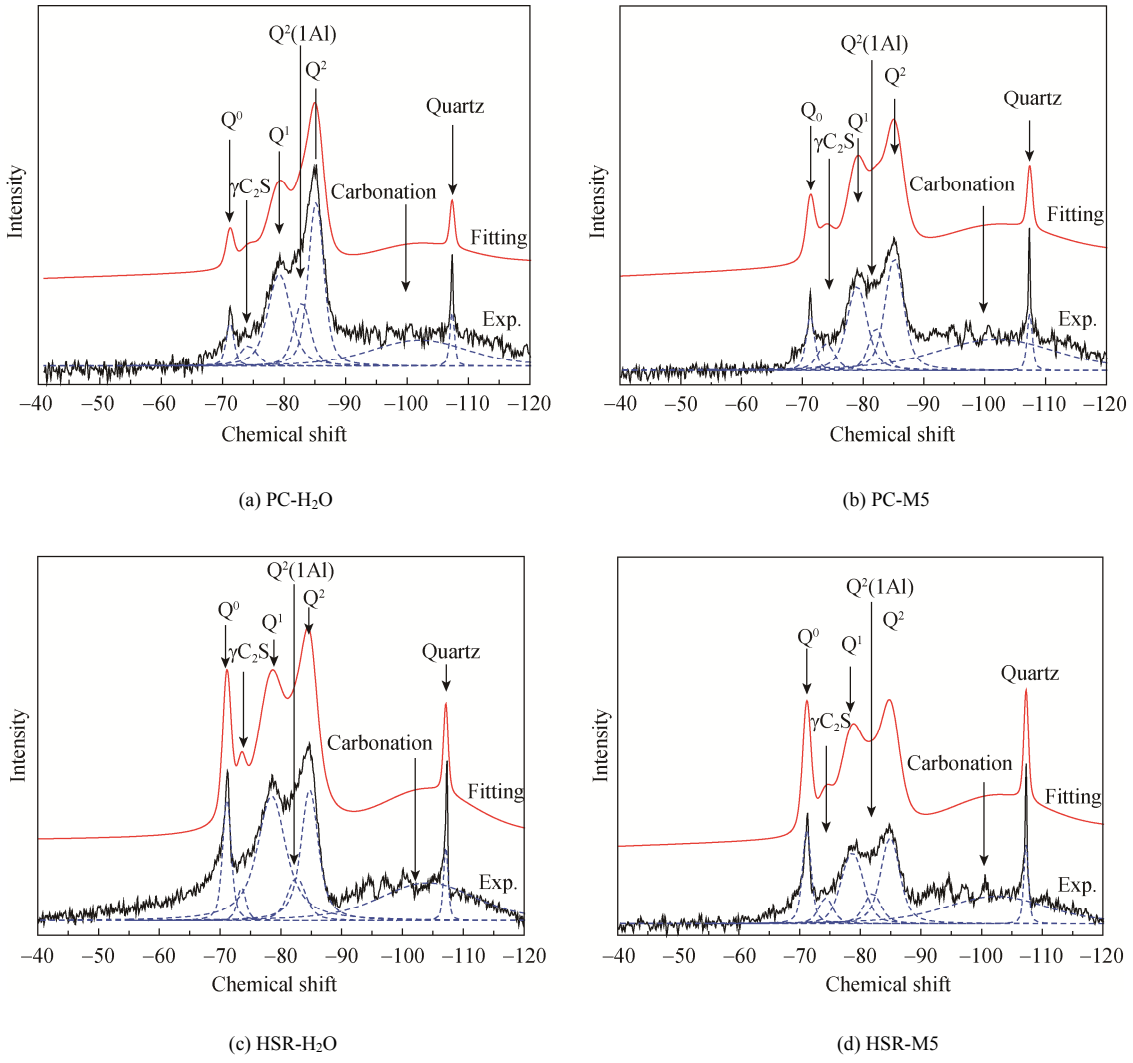


图 7　PC 和 HSR 砂浆在水中及 5% $MgSO_4$ 溶液中干湿循环后样品的 ^{29}Si 核磁共振谱解卷积

Fig. 7　Deconvolution of ^{29}Si NMR spectra of PC and HSR mortars after wet-drying cycles in water and 5% $MgSO_4$ solution

由表 2 还可以看出，PC 中硅相(阿利特和贝利特)水化程度高于 HSR。值得注意的是，此处水化程度的降低可能是由于 Q^1 和 Q^2 在 $MgSO_4$ 溶液侵蚀下减少而导致。相比于 HSR，PC 的铝相含量较高，相应地 PC-H_2O 中 C–(A)–S–H 凝胶具有较高 Al/Si 比和 $Q^2(1Al)/Q^2$ 比；PC 中 C–(A)–S–H 凝胶 Q^2/Q^1 值远高于 HSR。以上因素造成了 PC-H_2O 中 C–(A)–S–H 凝胶平均链长(MCL)比 HSR-H_2O 高 2.17。二者[SiO_4]链[MCL(Si)]的平均链长十分接近，而缺少铝相导致 HSR 的 C–(A)–S–H 凝胶 Q^2 数量显著降低，说明 C–(A)–S–H 凝胶链长的增长主要由于[AlO_4]在桥氧四面体(BT)位置上的链接[16]。因此，[AlO_4]桥氧四面体分数[SOF(Al)]由于 0.22 降低至 0.11，而 SOF(Si)仅由 0.39 降低至 0.31。

表 2　^{29}Si 核磁共振图谱计算结果

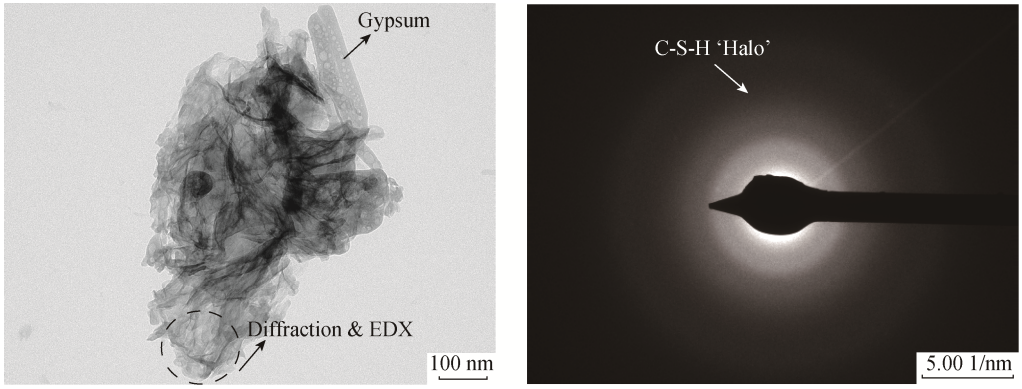
Table 2　Calculation results of ^{29}Si NMR spectra

Sample	α/%	Al/Si	Q^2/Q^1	$Q^2(1Al)/Q^2$	MCL	MCL(Si)	SOF(Si)	SOF(Al)
PC-H_2O	91.81	0.092	1.68	0.42	6.55	3.59	0.39	0.22
PC-M5	89.21	0.073	1.62	0.31	6.49	3.79	0.43	0.17
HSR-H_2O	87.66	0.048	0.78	0.28	4.18	3.05	0.31	0.11
HSR-M5	82.78	0.062	1.43	0.27	5.97	3.72	0.42	0.15

α is the degree of hydration of all silicate phases (alite and belite) in clinker; MCL is mean aluminosilicate chain length; MCL(Si) is the mean chain length of just the silicate part of the chains; SOF(Si) stands for the site occupancy factor for the [SiO_4] bridging site; SOF(Al) stands for the site occupancy factor for the [AlO_4] bridging site.

2.4　C–(A)–S–H 凝胶结构 T/J 模型推演

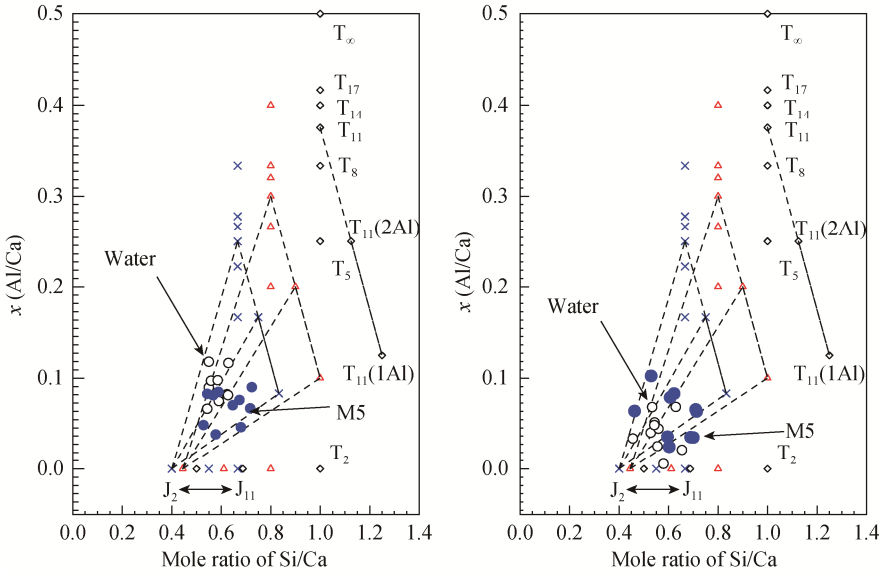
图 8a 为 PC-M5 的明场透射电镜照片。由图 8a 可知，PC 在硫酸盐侵蚀后产生了石膏。在明场中选择 C–(A)–S–H 凝胶进行衍射和能谱分析，如图 8b 所示。C–(A)–S–H 凝胶的衍射图确定了其非晶相特质，形成了典型的非晶衍射环(Halo)[14]。对该区域进行能谱分析以确定 C–(A)–S–H 凝胶的化学组成，并将各样品中 C–(A)–S–H 凝胶的 Si/Ca 比和 Al/Ca 比反映在图 8 中，其化学组成的各相关原子比列于表 3 中。



(a) Bright-field image　　(b) Diffraction image

图 8　PC-M5 样品的透射电镜照片

Fig. 8　TEM images of PC-M5



(a) PC　　(b) HSR

T_n or J_n stands for the tobermorite or jennite with a mean chain length (MCL) of n, whose structure is illustrated in Fig.9. For T_n, all the possible bridging tetrahedra (BT) are Al-tetrahedra without additional remarks. The nAl in the bracket stands for there are n [AlO_4] in this aluminosilicate chain at the BT positions. The rhombus, triangle, and cross stand for the protonation degree of the silicate tetrahedra, *i. e.* the proportion of Si—OH [14], the triangles composed of dashed lines represent the mixtures of T/J with different MCL, Al/Si ratio, and protonation degrees. *x* is mole fraction.

图 9　各样品中 C–(A)–S–H 凝胶的化学组成

Fig. 9　Chemical composition of C–(A)–S–H gels in samples using T/J model

图 9 为基于托贝莫来石和羟基硅钙石模型的 C–(A)–S–H 凝胶化学组成分布。由图 9 可知，无论是 PC 还是 HSR 的 C–(A)–S–H 化学组成，均散落并趋向收敛于 J2 结构，说明这些样品中的 C–(A)–S–H 凝胶更符合 T/J 模型。当 PC 受硫酸盐侵蚀后，散点图表现出 Al/Ca 比降低、Si/Ca 比升高的趋势。对于 HSR 样品而言，HSR-H_2O 的 Al/Ca 比较 PC-H_2O 更低，而受硫酸盐侵蚀后其散点图变得更加离散，进而表现出 Al/Si 比升高的可能性，这与 NMR 试验结果(Q^1 被侵蚀的速度远高于 Q^2)相符。根据平均链长及散点图的分散位置判断，PC-H_2O、PC-M5 及 HSR-M5 的 C–(A)–S–H 凝胶为 T/J2、T/J5 及 T/J8 的混合物，HSR-H_2O 的 C–(A)–S–H 凝胶则为 T/J2 和 T/J5 的混合物。

表 3　TEM-EDX 测试的 C–(A)–S–H 凝胶的化学组成

Table 3　Chemical compositions of C–(A)–S–H gel determined by TEM-EDX

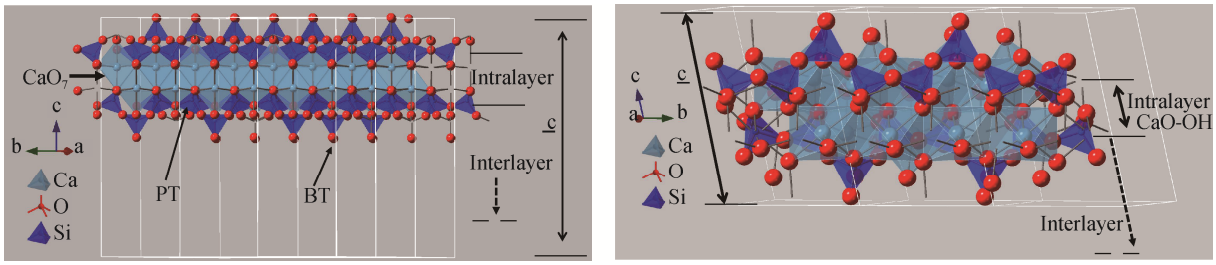
Sample	Mole ratio			
	Ca/Si	Al/Si	S/Ca	Mg/Ca
PC-H_2O	1.71±0.104	0.089±0.015	0.027±0.007	0.020±0.003
PC-M5	1.62±0.178	0.069±0.017	0.141±0.042	0.091±0.045
HSR-H_2O	1.81±0.142	0.041±0.012	0.039±0.004	0.015±0.009
HSR-M5	1.63±0.230	0.059±0.024	0.081±0.021	0.088±0.016

n=10.

如表 3 所示，PC-H_2O 和 HSR-H_2O 中 C–(A)–S–H 凝胶的 Ca/Si 比约为 1.70～1.80，但 PC 的 Al/Si 比高于 HSR，这与 NMR 试验结果一致；PC 的 S/Ca 比略低，但二者 Mg/Ca 比接近，这与原材料氧化物组成含量一致。在 $MgSO_4$ 溶液侵蚀后，两种水泥的 C–(A)–S–H 凝胶中均观测到了 Ca/Si 比降低、S/Ca 比及 Mg/Ca 比升高的现象，说明硫酸根及镁离子结合进了 C–(A)–S–H 凝胶。已有研究表明[3]：硫酸根与 C–(A)–S–H 凝胶的结合是一种可逆性结合，即硅氧四面体外层链接(吸附)或者存在于主链的层间(如图 10 中 interlayer 所示)；Mg^{2+}与 Ca^{2+}尺寸接近，二者可发生相互取代(如图 10 中 interlayer 所示的 Ca–O 层)。根据 NMR 数据可知，Q^1(二聚体或硅链尾端)极易受到 $MgSO_4$ 溶液侵蚀而失去胶凝性，成为 M–S–H，这主要是由于二聚体或尾端的 Ca—O 多面体较其在 C–(A)–S–H 凝胶内部(即与 Q^2 配位的 Ca—O 多面体)更不稳定，因此容易发生 Mg^{2+}对 Ca^{2+}的取代，从而加速硫酸盐侵蚀过程。

硫酸根为阴离子，C–(A)–S–H 凝胶通常带负电[17]，因此硫酸根需要经过阳离子桥接，形成 –Si–O–M^{2+}–1/2SO_4^{2-}结构。在 $MgSO_4$ 溶液侵蚀环境中，M^{2+}通常为 Mg^{2+}或 Ca^{2+}。因此原本平衡于[SiO_4]主链外侧的 Ca^{2+}亦有可能被 Mg^{2+}取代，而硫酸根则主要以上述方式吸附于 C–(A)–S–H 凝胶表层。由于 Ca–SO_4 基团更稳定[lg$K$sp(298K)：$CaSO_4^0$ 的为–12.8；$MgSO_4^0$ 的为 2.4[18]]，硫酸根更易与 Ca^{2+}结合，因此通过 Si–O–Ca^{2+}–1/2SO_4^{2-}结构吸附的硫酸根概率较大。由于[AlO_4]四面体相较于[SiO_4]更容易吸引阳离子(Al^{3+}取代 Si^{4+}时需额外阳离子平衡)，因此[AlO_4]四面体(如图 10 中 BT 位置所示)可能成为硫酸根优先富集之处，从而造成侵蚀。

基于上述推论，假设 C–(A)–S–H 凝胶的质子化程度最低(即 Si—OH 基团在符合试验参数的基础上最小)，且–Si–O–Ca^{2+}–1/2SO_4^{2-}结构为 C–(A)–S–H 凝胶吸附硫酸根的唯一方式，Mg^{2+}与 Ca^{2+}的取代主要产生了 M/C–S–H(即假设 Mg^{2+}侵蚀为内层侵蚀，SO_4^{2-}为外层侵蚀)，则使用 T/J 模型推演出的被干湿循环 $MgSO_4$ 溶液侵蚀后 C–(A)–S–H 凝胶的平均化



(a) Tobermorite with a MCL of n　　(b) Jennite with a MCL of n

H atoms are not shown in the figures and the unit cell of the crystal is also given.

图 10　托贝莫来石及羟基硅钙石的空间晶体结构

Fig. 10　Spatial crystal structures of tobermorite and jennite

学组成为：

PC-M5：

$$[Ca_{4.72}Mg_{0.27}(Si_{0.921}Al^{[4]}_{0.079})_{6.49}O_{20.46}]I^{c+}_{\frac{a}{c}(3n-1)}\cdot (OH)_{5.70}\cdot Ca_{4.58}\cdot (OCaSO_4)_{1.53}\cdot mH_2O$$

HSR-M5：

$$[Ca_{4.39}Mg_{0.25}(Si_{0.933}Al^{[4]}_{0.067})_{5.97}O_{18.92}]I^{c+}_{\frac{a}{c}(3n-1)}\cdot (OH)_{5.77}\cdot Ca_{4.80}\cdot (OCaSO_4)_{0.81}\cdot mH_2O$$

式中：I 为满足化学式电荷平衡的平衡离子(可为 Na^+，H^+等)；a 为 Al 的取代量；c 为平衡离子的电荷数；(3n-1)为 C–S–H 凝胶的链长；n 为正整数。

3　结论

1) PC 中 C–(A)–S–H 凝胶平均链长较长，增长主要由于[AlO_4]在桥氧四面体(BT)位置上的链接，而 HSR 中缺少铝相导致其 C–(A)–S–H 凝胶中 Q^2 数量显著降低。

2) PC 及 HSR 砂浆试样在 $MgSO_4$ 溶液干湿循环条件下产生的侵蚀产物主要为石膏、M–S–H 及少量的 $Mg(OH)_2$。PC 样品在侵蚀后会产生大量的钙矾石，但在 HSR 中并未发现。

3) 在 C–(A)–S–H 凝胶中，硫酸盐易侵蚀[AlO_4]桥氧四面体，破坏凝胶结构。PC 中[AlO_4]桥氧四面体较多，加速了其 Q^2 的被 SO_4^{2-}侵蚀速度；HSR 中 Q^1 被侵蚀的速度远高于 Q^2，说明缺少[AlO_4]桥氧四面体时 $MgSO_4$ 溶液中 Mg^{2+}侵蚀由二聚体或者硅链尾端开始。

4) [SiO_4]长链中 Q^1(二聚体或硅链尾端)极易受到 $MgSO_4$ 溶液侵蚀而成为 M/C–S–H 凝胶，而硫酸根需经过阳离子桥接，形成–Si–O–M^{2+}–1/2SO_4^{2-}结构对其进行吸附。

参考文献:

[1] YI Y, ZHU D, GUO S, et al. A review on the deterioration and approaches to enhance the durability of concrete in the marine environment[J]. Cem Concr Compos, 2020, 113: 103695.

[2] WANG S J, CHEN Q, LI Y, et al. Research on saline-alkali soil amelioration with FGD gypsum[J]. Resour Conserv Recycl, 2017, 121: 82–92.

[3] DIVET L, RANDRIAMBOLOLONA R. Delayed ettringite formation: The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C–S–H phase[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(3): 357–363.

[4] LUO Y, ZHOU S, WANG C, et al. Effects of cations in sulfate on the thaumasite form of sulfate attack of cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2019, 229: 116865.

[5] LI C, JIANG Z, MYERS R J, et al. Understanding the sulfate attack of Portland cement–based materials exposed to applied electric fields: Mineralogical alteration and migration behavior of ionic species[J]. Cem Concr Compos, 2020, 111: 103630.

[6] IRBE L, BEDDOE R E, HEINZ D. The role of aluminium in C–(A)–S-H during sulfate attack on concrete[J]. Cem Concr Res, 2019, 116: 71–80.

[7] KLAARTJE De W, HARALD J, METTE R G. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water[J]. Cem Concr Compos, 2014, 47: 53–63.

[8] ALARCON R L, PLATRET G, MASSIEU E, et al. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(3): 609–613.

[9] TREVOR L H, CLAIRE M M, TIMOTHY G J J, et al. Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Adv Cem Based Mater, 1995(2): 91–104.

[10] FROST R L, KLOPROGGE J T. Infrared emission spectroscopic study of brucite[J]. Spectroc Acta Pt A-Molec Biomolec, 1999, 55(11): 2195–2205.

[11] LUO Y, WANG C, FANG Z. The sulfate degradation of cement incorporating carbonate by an electrical field at low temperature[J]. Adv Cem Res, 2019, 32(9): 1–35.

[12] RICHARDSON I G, GIRO A V, TAYLOR R, et al. Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash[J]. Cem Concr Res, 2016, 83: 1–18.

[13] GROVES G W, BROUGH A, RICHARDSON I G, et al. Progressive changes in the structure of hardened C_3S cement pastes due to carbonation[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 74(11): 2891–2896.

[14] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1733–1777.

[15] RICHARDSON I G. Model structures for C–(A)–S–H(I)[J]. Acta Crystallogr Sect B-Struct Sci Cryst Eng Mater, 2014, 70(6): 903–923.

[16] RICHARDSON I G, BROUGH A R, BRYDSON R, et al. Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C–S–H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(9): 2285–2288.

[17] YE H. Nanoscale attraction between calcium-aluminosilicate-hydrate and Mg-Al layered double hydroxides in alkali-activated slag[J]. Mater Charact, 2018, 140: 95–102.

[18] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. Cem Concr Res, 2018, 115(1): 472–506.