第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200918

硫酸镁侵蚀后碱矿渣水泥中 C(N)–A–S–H(I)组成–结构梯度变化

朱效宏[1,2]，李　青[1,3]，熊德意[3]，杨　凯[3]，杨长辉[3]，刘荣进[1]

(1. 桂林理工大学土木与建筑工程学院，广西建筑新能源与节能重点实验室，中国 桂林 541004；2. 利兹大学土木工程学院，英国 利兹 LS2 9JT；3. 重庆大学材料科学与工程学院，中国 重庆 400045)

摘　要：通过 ^{29}Si 魔角自旋核磁共振及高分辨透射电镜–能谱方法，研究了 10% (质量分数)硫酸镁溶液侵蚀后碱矿渣水泥(AAS)砂浆中 C(N)–A–S–H 凝胶结构梯度变化。结果表明：侵蚀表层(0.5~3.0 mm)主要为硅铝凝胶；侵蚀中层(3~6 mm)主要为 M/C(N)–A–S–H 凝胶；内部(6~9 mm)主要为 C(N)–A–S–H 凝胶(几乎未受到侵蚀)；在硫酸盐侵蚀后仍会有稳定的类托贝莫来石(Ca/Si 摩尔比为 0.98)/类水滑石(Mg/Al 摩尔比为 2.39)晶体存在，但 C(N)–A–S–H 凝胶主链中，位于桥氧四面体(BT)位置的铝氧四面体受硫酸盐侵蚀影响更大。同时，硫酸镁侵蚀首先造成脱钙现象发生(其位置将会由 Mg 补充)，而后产生脱铝现象，当 C–A–S–H 完成脱 Ca 及部分脱 Al 后，形成 Al–Si 凝胶且凝胶中存在大量 Mg 平衡离子(即最外层产物)。

关键词：硫酸镁；C(N)–A–S–H 凝胶；硅氧四面体；结构演变；梯度
中图分类号：TU528　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)10–2276–10
网络出版时间：2021–09–06



Compositional-structural Gradient Change of C(N)–A–S–H(I) Gel in Alkali-activated Slag after Magnesium Sulphate Attack

ZHU Xiaohong[1,2], *LI Qing*[1,3], *XIONG Deyi*[3], *YANG Kai*[3], *YANG Changhui*[3], *LIU Rongjin*[1]

(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)

Abstract: This paper presented the gradient changes of the characteristics of C(N)–A–S–H (Calcium(Sodium)–Aluminium–Silicate Hydrates) gel in alkali-activated slag (AAS) mortars subjected to sulphate attack in 10% (in mass fraction) $MgSO_4$ solution by ^{29}Si solid-state magic-angle Spinning nuclear magnetic resonance (SS MAS-NMR), and high-resolution transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (HR TEM–EDX). The results show that the outer layer with the thickness of 0.5–3 mm after attack is mainly composed of Si–Al gel, the middle-level layer with the thickness of 3–6 mm is M/C(N)–A–S–H gel, and the internal layer with the thickness of 6–9 mm is mainly composed of C(N)–A–S–H gel (which was almost not attacked. The stable crystal tobermorite (Ca/Si ratio=0.98) and hydrotalcite-like phase (Mg/Al ratio=2.39) could not be destroyed by sulphate attack. However, the main chain of C(N)–A–S–H gel is readily attacked by sulphate at [AlO_4] bridging tetrahedra (BT). Meanwhile, the magnesium sulphate initially results in de-calcium phenomenon (Mg will replace Ca), and then generates the de-aluminium phenomenon, finally forming the Si–Al gel (main product in the out layer) when removing Ca and partial Al from the gel and charge-balancing the gel by abundant Mg ions.

Keywords: magnesium sulphate; C(N)−A−S−H gel; silicon oxide tetrahedron; structural change; gradient

在我国沿海及盐碱地带建设的重大混凝土结构工程面临严峻的硫酸盐侵蚀，导致结构服役寿命大幅缩短，造成重大的财产损失及人员安全问题。在硫酸盐侵蚀条件下，普通混凝土硬化体中的氢氧化

收稿日期：2020–12–11。　修订日期：2021–01–04。
基金项目：广西创新驱动重大专项(2018AA23004)；广西建筑新能源与产能重点实验室开放基金(桂科能 19–J–22–3)；广西建筑新能源与节能重点实验室开放基金(桂科能 19–J–21–12)；广西科技重大专项子课题(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: 2020–12–11.　**Revised date:** 2021–01–04.
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

钙会与硫酸根结合形成石膏，同时单硫型水化硫铝酸钙(AFm)会结合更多的硫酸根转化为“二次”钙矾石(AFt)，这 2 种晶体均具有局部膨胀属性，从而导致硬化体通过产生裂缝释放结晶压力，最终导致混凝土结构破坏[1]。与传统硅酸盐水泥相比，碱矿渣水泥(AAS)是一种无熟料水泥，因其具有优异的抗硫酸盐侵蚀性能而成为该侵蚀条件下使用的结构材料的一种选择[2]。碱矿渣水泥硬化体孔溶液碱度高，其主要水化产物 C(N)–A–S–H 凝胶具有较低的 Ca/Si 比，且产物中几乎检测不到氢氧化钙的存在，因此不易形成石膏型侵蚀产物。另外，其水化产物中的铝相主要存在于 C(N)–A–S–H 凝胶及类水滑石相(LDHs)中，且由于相较于普通硅酸盐水泥的钙相含量少，因此在全浸泡硫酸盐侵蚀过程中不易形成钙矾石晶体，从而提高了抵抗硫酸盐侵蚀的能力。然而在干湿循环条件下 C(N)–A–S–H 凝胶中的钙和铝均会在硫酸盐侵蚀过程中游离出凝胶结构，发生脱钙反应甚至在一定条件下形成钙矾石晶体[3]。

目前针对干湿循环下 AAS 体系中长龄期硫酸盐侵蚀后的 C(N)–A–S–H 凝胶的微观结构变化研究尚匮乏，限制了 AAS 在严酷硫酸盐环境中的应用。理解干湿循环下 C(N)–A–S–H 凝胶结构的变化对量化硫酸盐侵蚀程度和理解硫酸盐侵蚀过程具有极其重要的意义。本研究通过模拟自然条件中硫酸盐溶液($MgSO_4$)侵蚀过程，使用多次循环结合长龄期浸泡机制对 AAS 砂浆进行硫酸盐侵蚀耐久性试验。通过固态核磁共振(SS MAS NMR)技术手段，测试 C(N)–A–S–H 凝胶主链中的硅(铝)氧四面体的化学环境变化，结合透射电镜–能谱(TEM–EDX)分析凝胶化学组成变化，描述 AAS 的 C(N)–A–S–H 凝胶在 $MgSO_4$ 侵蚀条件下由外至内的梯度结构变化，并推测该条件下凝胶结构的劣化过程。同时，通过高分辨透射电镜(HRTEM)分析凝胶中混合的晶体的纳米尺度结构，从而完善对硫酸盐环境中 AAS 水化产物特性的理解。

1　实验

1.1　原材料及样品制备

采用重庆钢铁集团提供的粒化高炉矿渣原渣，经振动磨磨至比表面积 505 m^2/kg，根据 GB/T176—2017《水泥化学分析方法》测试的化学组成见表 1。碱组分选用模数为 1.5 的水玻璃，使用片状 NaOH (四川宜宾天原公司)与原模数为 2.41 的钠水玻璃(重庆井口化工厂，ρ=1.53 g/cm^3)进行复配。细骨料采用细度模数为 2.6 硅质岳阳河砂。硫酸镁($MgSO_4·7H_2O$，湖南省湘衡盐化公司)为工业级七水硫酸镁，纯度＞99.5%。采用 1:3 的胶砂比制备水胶比为 0.45 的 AAS 砂浆，装入 40 mm×40 mm×160 mm 三联模中，经振实后用塑料膜覆盖，室温下养护 24 h 后脱模，然后在温度为(20±2) ℃，湿度＞95%的标准养护条件下养护 28 d 后开始硫酸盐侵蚀试验。

表 1　矿渣的化学成分

Table 1　Chemical compositions of GGBS　*w*/%

Binder	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI
GGBS	32.12	13.65	1.36	9.15	36.47	0.35	0.47	0.26	0.57

w is mass fraction; LOI is loss on ignition; GGBS is Ground Granulated Blast-furnace Slag.

1.2　硫酸盐侵蚀机制及取样位置

本实验为模拟真实情况硫酸盐侵蚀(10% $MgSO_4$ 溶液)，选用干燥–浸泡的干湿循环方法对 AAS 砂浆试块进行侵蚀，硫酸镁溶液与砂浆总体积比为 20:1，干湿循环机制为：20 ℃浸泡 7 d、40 ℃烘箱中干燥 7 d 作为 1 个周期，共进行约 41 个周期(570 d)干湿循环侵蚀，其表观状态变化如图 1(左)所示。570 d 后转至硫酸镁溶液全浸泡侵蚀约 10 个月，烘干后其表面如图 1(右)所示。结果表明，全浸泡后 AAS 砂浆表面产生了显著的泛白现象，边角处胶凝性显著降低，切割后试块边角出现明显剥落。擦拭掉表面部分泛白物质后，按图 1 中所示方向分 3 层(标记为：0.5~3.0 mm；3~6 mm；6~9 mm)进行切割取样。

1.3　测试方法

样品经破碎后，尽量剔除石英砂(可在破碎过程中过筛，但需保持对所有样品操作的一致性)，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。之后使用玛瑙研钵磨细后过 200 目筛，采用 ^{29}Si 固体核磁共振(^{29}Si SS MAS NMR)及透射电镜–能谱(TEM–EDX)分析。^{29}Si SS MAS NMR 采用 JEOL ECZ600MHz (日本电子株式会社，日本)宽腔固态核磁共振仪，使用 8 mm ZrO_2 转子，磁场为 14.1 T，操作(拉莫)频率为 119.2 MHz，转速为 6 kHz，弛豫时间(D1) 20 s，采集时间(AQ)为 40 ms，扫描次数 4 000 次。TEM–EDX 使用 Talos F200S (FEI，荷兰)场发射透射电镜，分辨率约为 0.16 nm，采用加速电压 100 kV 低电流模式，使用粉末样品在乙二醇中超声分散 20 min，并使用胶头滴管滴在铜网上均匀分散，待干燥后进行喷碳处理并测试。TEM 采用

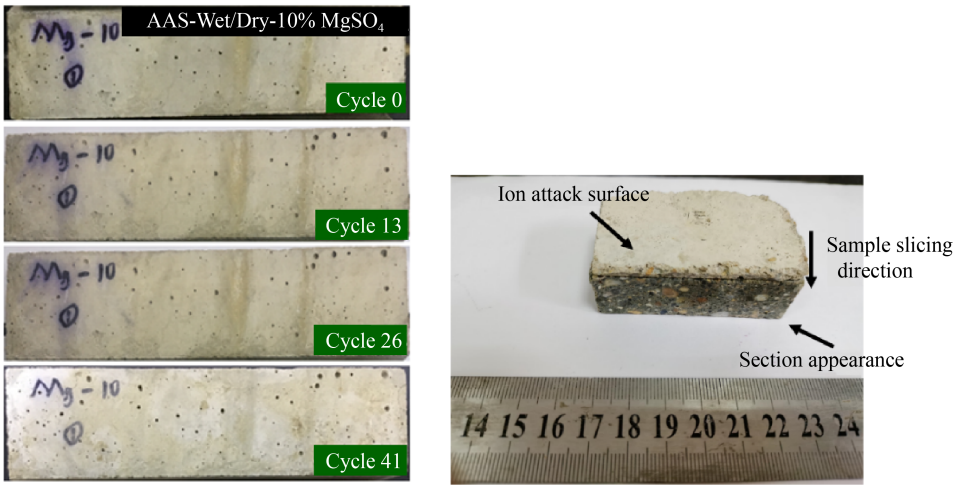


图 1 AAS 砂浆经历 10%的 $MgSO_4$ 溶液干湿循环 41 次后表观变化(左)及完成全浸泡后取样方式(右)

Fig. 1 Appearance of AAS mortars after 41 times of cyclic attack in 10% $MgSO_4$ solution and the sampling method of mortar after the whole sulphate attack

高角环形暗场像模式(HAADF)拍取 AAS 中物象形貌，部分晶体区域采用高分辨模式(HRTEM)进行晶格参数观察，在测试凝胶化学组成前，采用衍射模型(DF–TEM)确定是否混合晶体。使用无窗型双探头能谱仪(EDX)进行待检区域化学成分的定量及面分布分析。

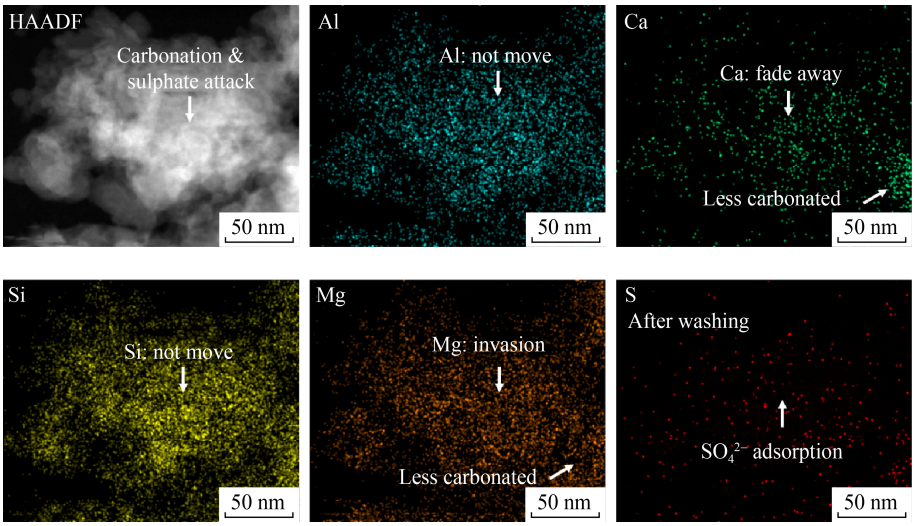
2 结果与讨论

2.1 透射电子显微镜及能谱分析

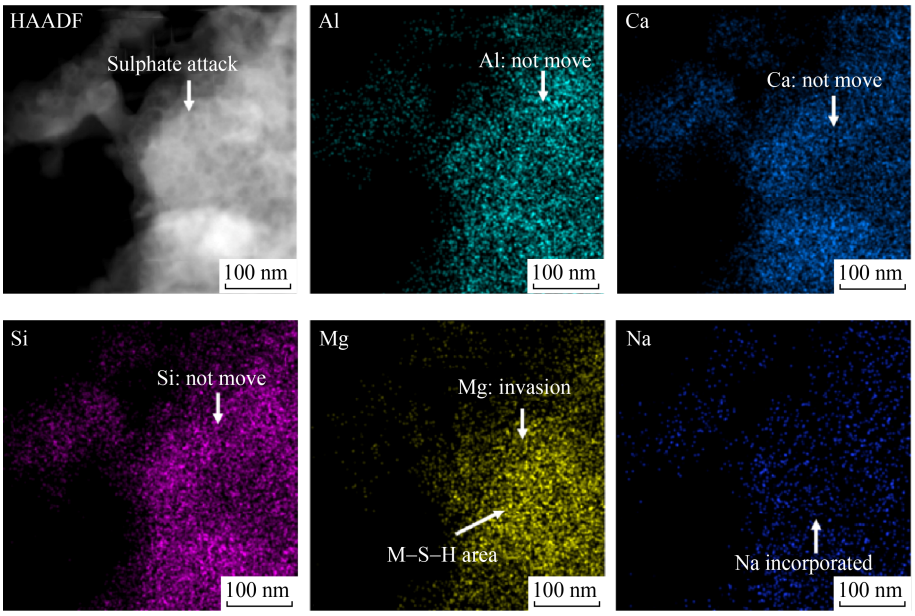
图 2 为 AAS 砂浆样品由表层(0.5~3.0 mm)至内层(6~9 mm)的 TEM–HAADF 形貌及 EDX 元素面分布观察。在 AAS 砂浆的内部(6~9 mm)可以观察到典型的箔状(foil-like) C(N)–A–S–H(I)凝胶[4]与 Mg–Al LDHs 相(约 800 nm×200 nm)在纳米尺度上紧密的结合，其元素分布与中层 3~6 mm 产物最大的不同是，内层 Mg–Al LDHs 相处并不含有 Si/Ca 比元素(对比图 2b 与图 2c)。C(N)–A–S–H 凝胶与 Mg–Al LDHs 相可以在纳米尺度紧密结合的原因在于两相表层荷电情况相反[5]，因此在该尺度下通过扫描电镜(SEM)很难区分两相。

在被硫酸盐侵蚀后的 AAS 砂浆表层中(0.5~3.0 mm)，可以发现典型的 C(N)–A–S–H 凝胶经历自然碳化及硫酸盐侵蚀(主要因素)共同作用后的形貌(图 2a)，由 HAADF 图像可见，凝胶间具有明显的纳米级别凝胶孔(~5 nm)且呈现出明显的非均匀特性[图 2c 中典型的 C(N)–A–S–H 具有更均匀分布的凝胶孔]，这种非均匀主要是由于元素被侵蚀后的迁移导致不均匀分布造成的，这与元素均匀分布的晶体(如图 2d 中的纳米尺度的石英)形成显著差异。根据元素分布可见，Al 及 Si 元素依然呈现均匀分布，但 Ca 元素几乎消失(与图 2c 中 C(N)–A–S–H 部分 Ca 元素分布相比)，这说明在侵蚀的作用下(此处为硫酸盐侵蚀及暴露在空气中的自然碳化共同作用)，C(N)–A–S–H 中的 Si 和 Al 并未发生迁移，但是脱钙反应十分明显。另外可以观察到，Mg 元素的侵蚀出现于 Al、Si 丰富的区域，这是由于 Mg 取代了凝胶中的 Ca 生成了一部分 M/C–A–S–H 或是 Mg 平衡于 Si–Al 凝胶中。S 元素的分布相对 Mg 元素相对含量急剧减少，这佐证了硫酸根与 C(N)–A–S–H 凝胶的结合为可逆吸附过程[6]，在制备 TEM 样品的过程中部分吸附的硫酸根被乙二醇洗去。在被侵蚀的 AAS 砂浆中层(3~6 mm)中可以观察到中层中 M/C–A–S–H 凝胶的形貌较表层中的 Si–Al 凝胶更为均匀，其中 Si–Al 凝胶并未发生迁移，同时 Ca 离子也并未见显著迁移(脱钙现象减弱，图 2b)，同时可以观察到 Mg 元素取代 Ca 元素的现象，被取代的部分 Si–Al 元素依旧未发生变化，因此判断此处为 M/C(N)–A–S–H 凝胶，这是由于硫酸镁的侵蚀导致部分 C(N)–A–S–H 凝胶的转变。

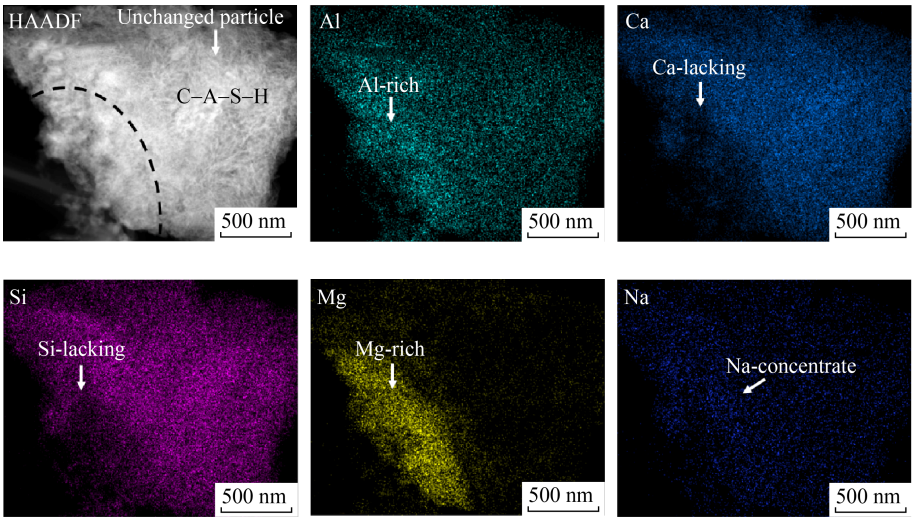
图 3 为观测过程中典型物相的 EDX 谱。从图 3 可以看出，C(N)–A–S–H 凝胶的链状结构被破坏后产生了典型的硅胶(图 3a)及硅–铝凝胶(图 3b)，此外可以发现，在这些相中的 Ca 元素基本脱离(大部分将溶解至溶液中)，且会吸附少量的 Mg、Na、K 等阳离子，这 2 种凝胶相广泛存在于被严重侵蚀后的表层中。图 3c 为典型的 M/C(N)–A–S–H 凝胶的 EDX 谱，可以发现，部分 S 元素结合在该相中，这种凝胶相为砂浆中层存在的典型凝胶物质。



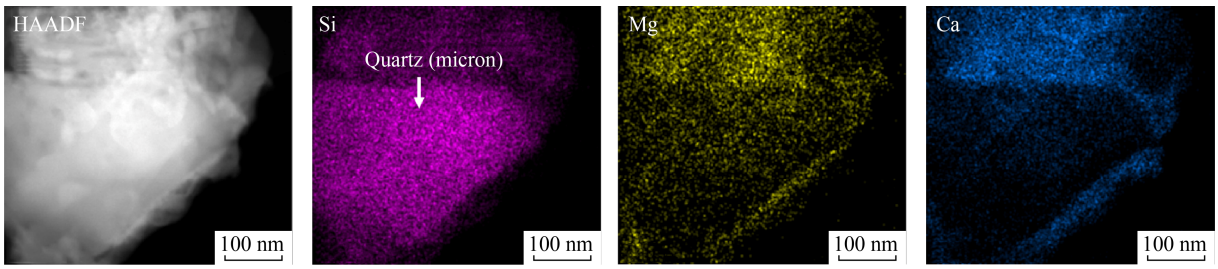
(a) 0.5–3.0 mm (EDX: Mg 26.27%; Al 18.64%; Si 51.68%; S 1.01%; Ca 2.41%)



(b) 3.0–6.0 mm (EDX: Na 4.66%; Mg 12.23%; Al 18.69%; Si 41.08%; Ca 23.35%)



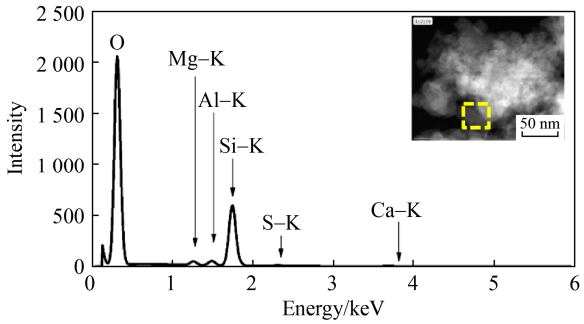
(c) 6.0–9.0 mm (EDX: Na 3.36%; Mg 8.40%; Al 14.34%; Si 39.68%; Ca 32.22%)



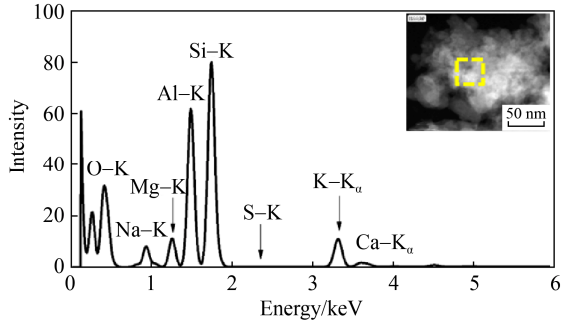
(d) Nano-size quartz particle

图 2 被硫酸盐侵蚀后的 AAS 由表层(0.5~3.0 mm)至内层(6.0~9.0 mm)样品的 TEM–EDX 面扫描分析

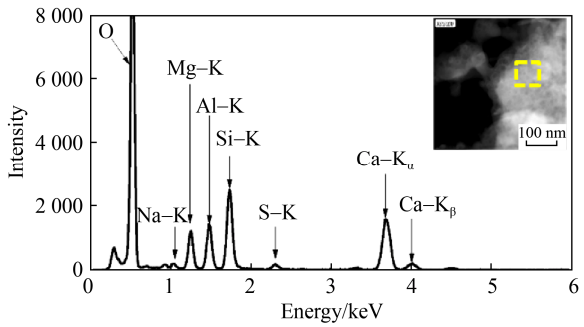
Fig. 2 TEM–EDX Mapping of AAS samples from surface (0.5–3.0 mm) to interior (6.0–9.0 mm) after sulphate attack



(a) EDX spectrum of a typical Si gel in 0.5–3.0 mm layer



(b) EDX spectrum of a typical Si–Al gel in 0.5–3.0 mm layer



(c) EDX spectrum of a typical C/M–A–S–H gel

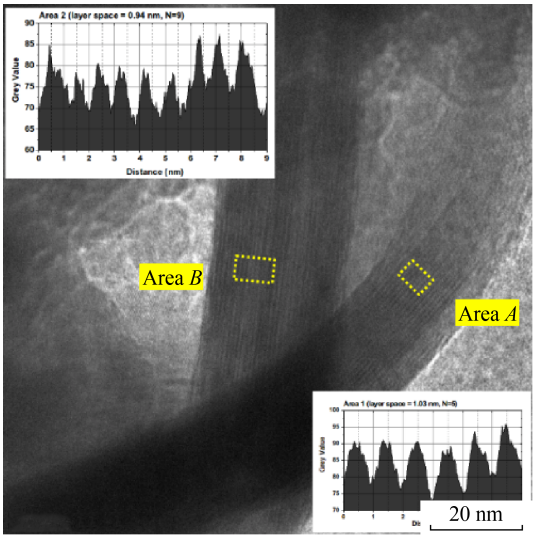
图 3 凝胶区域的 TEM–EDX 谱

Fig. 3 TEM–EDX spectra of C/M–A–S–H gel

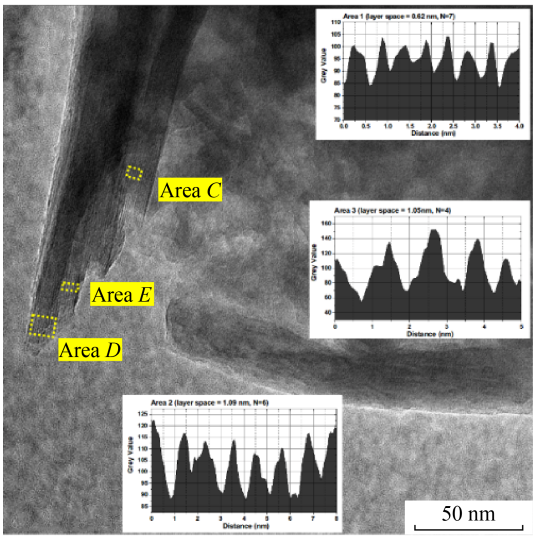
另外，在被硫酸镁侵蚀的 AAS 砂浆的表层观察到一些层状晶体结构，其晶格间距可由 HRTEM 图像进行观测，结果见图 4。图 4a 中的 2 条晶体的层间距如图内所示，分别约为 1.03 nm (Area *A*，*N*=5)及 0.94 nm (Area *B*，*N*=9)；图 4b 中 2 部分晶体在纳米尺度上重叠在一起，其层间距分别绘制于图内，分别约为 0.62 nm (Area *C*，*N*=7)；1.09 nm (Area *D*，*N*=6)及 1.05 nm (Area *E*，*N*=4)。由晶体的层间距判断可知，图 4a 中的晶体与图 4b 中的区域 *D* 及区域 *E* 的晶体应为同一种晶体，其层间距约为 0.94~1.09 nm，这是典型的失去层间水的托贝莫来石晶体的层间距(如 JCPDS 86–2275，$d_{(002)}$=1.14 nm)，其代表性层间距为 0.9~1.4 nm，取决于晶体层间含水情况[7–8]。图 4b 的区域 *C*，其层间距仅为 0.62 nm，低于托贝莫来石的理论最低层间距，因此其应为失水的 Mg–Al LDHs 相(PDF#87–0493，$d_{(001)}$=0.76 nm)。对图 4b 中的重叠晶体进行整体的 EDX 元素分析(图 4c)，可以发现其元素含量中含有大量的 Mg、Al、Si、Ca 及少量的 Na，其中 Mg/Al 比为 2.39，与 KOH 激发矿渣中的 LDHs 相的 Mg/Al 比(2.6)接近[4]；而晶体中的 Ca/Si 摩尔比为 0.98，略高于无限链长的 1.4 nm 托贝莫来石标准 *n*(Ca)/*n*(Si) (0.83)。因此结合晶体的晶格间距及化学组成，推断即使在严重的硫酸盐侵蚀中，AAS 中的托贝莫来石及类水滑石晶体极为稳定。

2.2 C(N)–A–S–H(I)结构主链变化

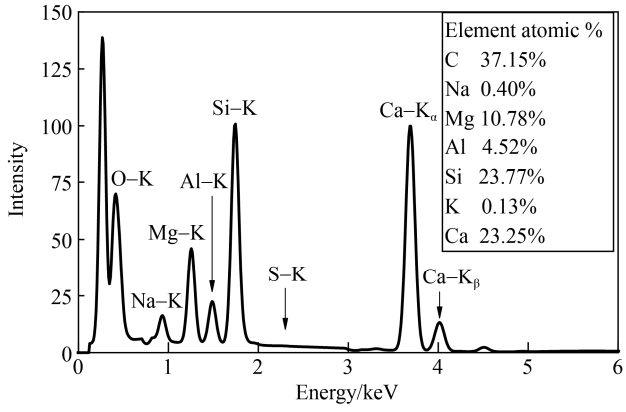
图 5 为 AAS 砂浆硫酸镁溶液侵蚀后由表及里的 ^{29}Si 核磁共振谱。其中，Q^m(*n*Al)代表某硅氧四面体与 *m* 个硅/铝氧四面体相连，在 *m* 个硅氧四面体中有 *n* 个铝氧四面体。根据已有研究成果对 AAS 核磁共振硅谱进行标注[9–11]，在所有谱中可以发现：–74.6 为未水化矿渣，在 C(N)–A–S–H 凝胶中–79.5 为 Q^1，–82.2 为 Q^2 (1Al)，–85.6 为 Q^2 (0Al)。另外，在最外层由于硫酸盐侵蚀及自然碳化产生了一些 Q^4 (*n*Al)相，意味着 C(N)–A–S–H 凝胶的链状结构受到了严重的破坏，这与 TEM-EDX 的观察结果一致。



(a) Featured Tobermorite-like C–A–S–H(I)



(b) Mixed crystals of C–A–S–H(I) and Mg–Al LDHs

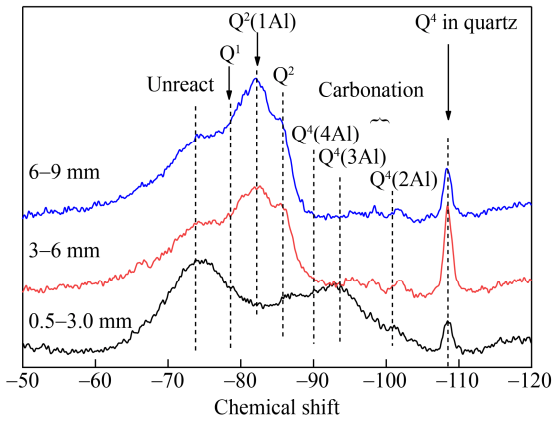


(c) EDX spectrum of the mixed crystals present in Fig. 4(b)

图4　表层0.5~3.0 mm区域内存在的晶体的高分辨透射电镜图像

Fig. 4　HRTEM morphology of typical crystals present in the 0.5–3.0 mm surface layer

同时，少量的石英(Q^4)亦可在约–107.3 处被检测到(亦可被 TEM–EDX 观察，图 2d)。随着硫酸镁侵蚀后，与 C(N)–A–S–H 凝胶链状结构直接相关的 Q^1 及 Q^2 的峰强随侵蚀的严重程度增加而降低(即由内至外)。



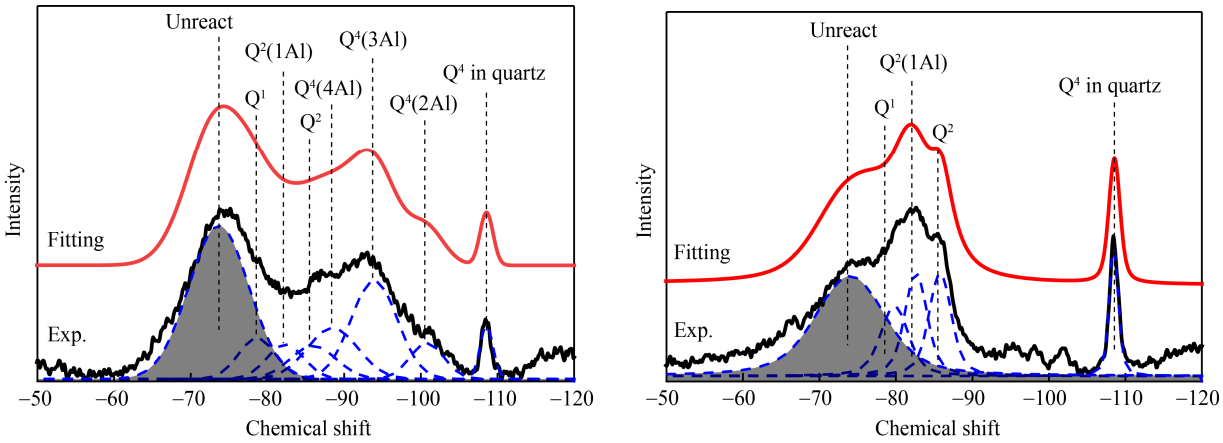
Q^2(1Al) stands for the silicon tetrahedron is connected via oxygen bridges to one Al and one Si atoms.

图 5　AAS 砂浆在 10% $MgSO_4$ 溶液中侵蚀后分层样品 ^{29}Si 核磁共振谱

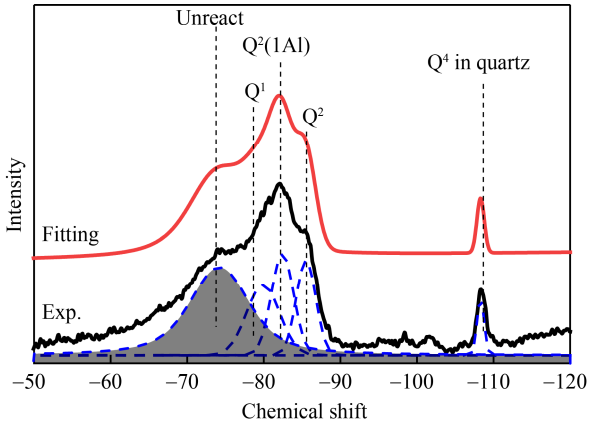
Fig. 5　^{29}Si NMR comparisons by layers of AAS mortars immersed in 10% $MgSO_4$ solution

图 6 为图 5 中 ^{29}Si 核磁共振谱的解卷积结果，将石英(3.03%~7.21%，通过解卷积定量得到)扣除后重新调整比例，根据结果计算了与 C(N)–A–S–H 凝胶相关的参数(见表 2)，这些参数为实现凝胶 T/J 模型的关键参数，均可通过定量的 NMR 数据计算得到，其计算方法在参考文献[8]和文献[11]中均有详细的描述。

由表 2 量化后的数据可以发现，在硫酸镁的作用下矿渣水化程度随侵蚀程度减弱而降低，说明硫酸镁侵蚀可促使矿渣颗粒进一步水化。同时，侵蚀造成了 $\delta[Q^2(1Al)]/\delta(Q^2)$及 SOF(Al)([$AlO_4$]桥氧四面体百分比)的下降(由内至外)，这说明 C–(N)–A–S–H 中的 Al 在硫酸盐侵蚀下会脱离出结构，这与合成的 C(N)–A–S–H 凝胶被侵蚀后的现象相同[3]。Irbe 等[3]指出生成钙矾石的条件应为孔溶液液相中氢氧化钙的饱和指数为正值，而 AAS 硬化体孔溶液中氢氧化钙饱和指数一直保持负值[12]，因此该条件下即使 Al 脱离出 C(N)–A–S–H 凝胶结构也无法形成钙矾石。凝胶中 $\delta(Q^2)/\delta(Q^1)$的值在侵蚀后由表及里(0.5~3.0 mm 至 3.0~6.0 mm)略有升高，但并未展现出随侵蚀程度增大而增加的变化规律(3.0~6.0 mm 处该值最大)，似乎主链中位于桥氧四面体(BT)位置的铝氧四面体受



(a) 0.5–3.0 mm (b) 3–6 mm



(c) 6–9 mm

Q^n (mAl) stands for the silicate units is connected *via* oxygen bridges to mAl and n-m other Si atoms, where n=0 to 4 and m=0 to n.

图 6 AAS 砂浆在 10% $MgSO_4$ 溶液中侵蚀后样品的 ^{29}Si 核磁共振谱解卷积

Fig. 6 Deconvolution of ^{29}Si NMR spectra of AAS immersed in 10% $MgSO_4$ solution

表 2 ^{29}Si 核磁共振谱计算结果

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

Layer	DoH(Si)/%	Al/Si ratio	$\delta[Q^2(1Al)]/\delta(Q^2)$	$\delta(Q^2)/\delta(Q^1)$	MCL	MCL(Si)	SOF(Si)	SOF(Al)
0.5–3 mm	57.81	0.148	0.46	1.84	6.68	3.09	0.27	0.34
3–6 mm	52.30	0.158	0.48	1.98	6.71	3.01	0.26	0.36
6–9 mm	50.30	0.176	0.55	1.78	8.17	3.12	0.27	0.40

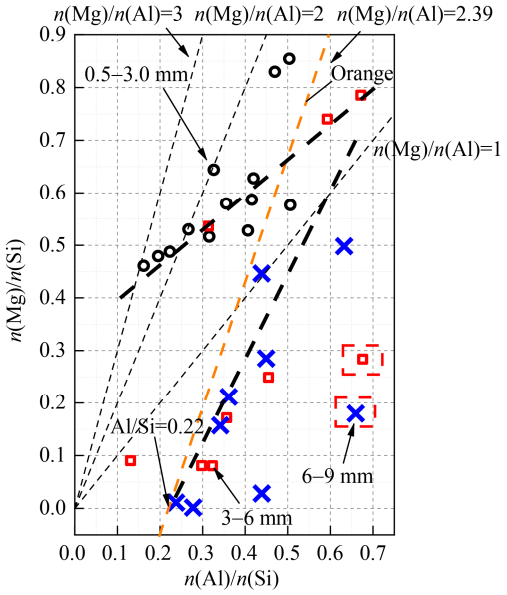
DoH(Si) is the degree of hydration of all silicate phases; MCL is mean aluminosilicate chain length; MCL(Si) is the mean chain length of just the silicate part of the chains; SOF(Si) stands for the site occupancy factor for the [SiO_4] bridging site; SOF(Al) stands for the site occupancy factor for the [AlO_4] bridging site; δ stands for the fraction of different silicate site.

硫酸盐侵蚀影响更大，此推论亦可从桥氧四面体中[SiO_4]及[AlO_4]的比例[即 SOF(Si)和 SOF(Al)]看出，C(N)–A–S–H 凝胶中 SOF(Si)并未显著受到侵蚀的影响，而 SOF(Al)却随侵蚀的严重程度增加而降低。此外，C(N)–A–S–H 凝胶的平均链长在硫酸镁的作用下表现出了显著的降低。值得注意的是，链状结构完全被破坏的部分并未统计至平均链长中，故表层(0.5~3.0 mm)中的凝胶受侵蚀程度远高于数据体现的值。其原因为：从 NMR 谱可以看出，大量被破坏的凝胶产生了许多硅铝凝胶，而硅铝凝胶对平均链长并无贡献，此处分析的仅为 C–(N)–A–S–H 凝胶被侵蚀后但并未完全破坏的剩余的部分。

2.3 C–(A)–S–H(I)组成及结构推演

图 7 为 AAS 砂浆水化产物 TEM–EDX 元素的 Mg/Si 比及 Al/Si 比分布图，其中过原点的虚线为理想的不同 Mg/Al 比的 LDHs 的参考线，2 条未过原点的黑色虚线分别为表层(0.5~3.0 mm)及内层(3.0~6.0 mm/6.0~9.0 mm) TEM–EDX 元素分布拟合

线(去除 2 个明显偏离点)，由于内层存在一些未受到侵蚀的 C(N)–A–S–H 凝胶，因此内层的拟合线所过的 n(Mg)/n(Si)=0 的点即为纯 C(N)–A–S–H 凝胶的 Al/Si 比，拟合结果为 0.22，与 NMR 结果中最内层的 C(N)–A–S–H 凝胶的 Al/Si 比(0.176)接近。该样品中的 Mg–Al LDHs 晶体的 n(Mg)/n(Al)=2.39，因此过(0.22，0)做斜率为 2.39 的直线(橙色)，应为标准的 C(N)–A–S–H 凝胶与 Mg–Al LDHs 相以任意比例混合的标准曲线。当试验点的拟合线的斜率低于 2.39 时，即意味着更多的 Al 出现在混合相中，这些铝来自于被侵蚀后从 C(N)–A–S–H 凝胶中脱离出来的或从未水化的矿渣中被硫酸盐激发后游离出来的。另外，拟合线的截距表明了被额外的 Mg 侵蚀的程度。从试验数据的拟合线可见，无论内层或外层的拟合线斜率均低于 2.39，因此可以判断该区域的 C(N)–A–S–H 凝胶均受到了侵蚀，但外层(0.5~3.0 mm)的斜率远小于内层，且截距高于 0.3，意味着外层受到了严重的侵蚀。

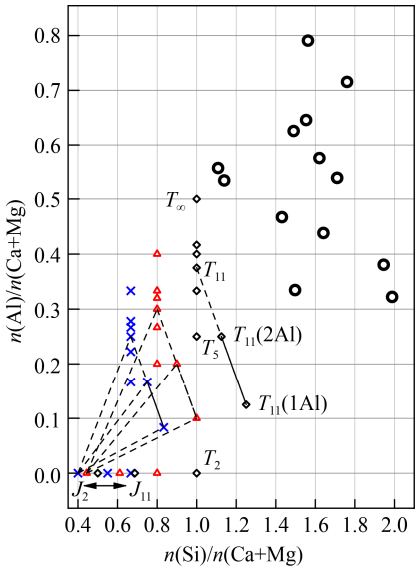


Orange dash line is fitted according to the composition of hydration products, which stands for the intermixed LDHs and C–A–S–H gel with the Mg/Al ratio of 2.39 (for LDHs) and Al/Si ratio of 0.22 for C–A–S–H gel (two points in the red box was the removed outliers); n is mole.

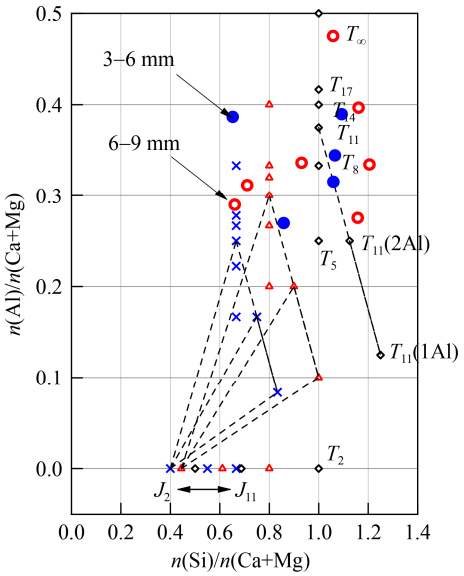
图 7　AAS 砂浆在 10% $MgSO_4$ 溶液中侵蚀后样品的水化产物 Mg/Si 比及 Al/Si 比元素分布图

Fig. 7　Mg/Si ratio and Al/Si ratio of AAS mortar immersed in 10% $MgSO_4$ solution

图 8 为基于托贝莫来石和羟基硅钙石模型的 C(N)–A–S–H 凝胶化学组成分布。由图 8 可见，在表层凝胶中，无论 Al 或 Si 的含量均超过了满足 C(N)–A–S–H 凝胶形成的最小条件，意味着大量被破坏的结构造成了 Si–Al 凝胶的形成，与 NMR 结果一致，而这些相已不具有原有的链状结构，却更接近于网状结构。在内层凝胶中(图 8b)，凝胶的组成更趋近于链状结构，但值得注意的是 n(Al)/n(Mg+Ca)



(a) 0.5–3.0 mm



(b) 3–6 mm/6–9 mm

Tn or Jn stands for the tobermorite or jennite with a mean chain length (MCL) of n. For Tn, 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[11,13], the triangles composed of dashed lines represent the mixtures of T/J with different MCL, Al/Si ratio, and protonation degrees.

图 8　样品中 C–A–S–H 凝胶的化学组成(基于托贝莫来石/羟基硅钙石模型)

Fig. 8　Chemical composition of C–A–S–H gel in samples using T/J model

比远高于正常结构，这主要是受到侵蚀后的浆体，产生了额外的 Al 相，混合在 C(N)–A–S–H 凝胶中，导致从 TEM–EDX 中得到的 Al/Si 比(表 3)远高于 NMR 中得到的 Al/Si 比(表 2)。TEM–EDX 中的 Al/Si 比远高于理论值 0.22 (图 7)，因此可以推测部分 Al 的来源应来自未水化的矿渣，故在推测 C(N)–A–S–H 凝胶结构时应以 NMR 中的 Al/Si 比为准。另外，样品中的(Ca+Mg)/Si 可用于推测内层的凝胶的平均组成，这主要是由于 Ca 为侵蚀的主要标志性游离元素(表 3)，脱钙现象应为该侵蚀条件下首先发生的(其位置将会由 Mg 补充)，其次应为脱铝现象，当结构中 Al 完成脱离后会形成 Al–Si 凝胶且凝胶中平衡大量 Mg 离子(即最外层产物)，而在 NMR 中(图 5 和图 6)内层(3.0~9.0 mm)内均未检测到 Q^3 及 Q^4 的存在，因此可以推定 Si 仍主要以链状形式存在，即仍在侵蚀的早期过程。因此，C(N)–A–S–H 凝胶的结构应以 TEM–EDX 的(Ca+Mg)/Si 摩尔比结合 NMR 的 Al/Si 摩尔比进行推定。

表 3 TEM-EDX 测试的凝胶的化学组成(摩尔比)

Table 3 Chemical compositions of gel determined by TEM-EDX (molar ratio)

Layer	*n*(Ca)/*n*(Si)	*n*(Mg)/*n*(Si)	*n*(Si)/*n*(Mg+Ca)	*n*(Al)/*n*(Si)	*n*(K+Na)/*n*(Si)
0.5–3 mm (*n*=15)	0.06±0.03	0.59±0.12	0.65±0.11	0.35±0.11	0.04±0.02
3–6 mm (*n*=10)	0.64±0.22	0.31±0.26	0.95±0.29	0.41±0.17	0.09±0.04
6–9 mm (*n*=9)	0.85±0.24	0.20±0.17	1.06±0.23	0.43±0.14	0.14±0.10

The original Ca/Si ratio of GGBS is 1.13.

表 3 为硫酸盐侵蚀后 C(N)–A–S–H 凝胶的元素比变化。其基本变化规律由外至内表现为：*n*(Mg)/*n*(Si) 比降低，*n*(Mg+Ca)/*n*(Si) 比升高，*n*(Al)/*n*(Si)比升高，*n*(K+Na)/*n*(Si)比升高，表明随着侵蚀的程度加深(由内至外)，Mg 取代 Ca 的取代率增高，同时，结构电荷平衡离子(K/Na)亦会被 Mg 取代(如图 9 所示)。

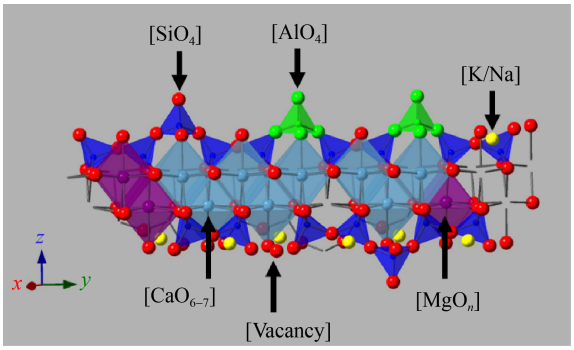


图 9 AAS 被硫酸镁侵蚀后 C(N)–A–S–H 凝胶的代表性结构

Fig. 9 Representative spatial crystal structures of C(N)–A–S–H in AAS after sulphate magnesium attack

基于上述推论，假设 C(N)–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)，Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的取代主要产生了 M/C(N)–A–S–H (即假设 Mg^{2+} 侵蚀为内层侵蚀，则使用 T/J 模型[13]推演出的硫酸镁侵蚀后 M/C(N)–A–S–H 凝胶的主链平均化学组成为：

3.0~6.0 mm：$[Ca_{3.46}Mg_{1.68}(Si_{0.81}Al^{[4]}_{0.19})_{6.71}O_{21.12}](Na,K,H)_{1.16}\cdot(OH)_{2.47}\cdot Ca_{1.23}\cdot mH_2O$

6.0～9.0 mm：$[Ca_{4.95}Mg_{1.16}(Si_{0.79}Al^{[4]}_{0.21})_{8.17}O_{25.21}](Na,K,H)_{1.74}\cdot(OH)_{5.09}\cdot Ca_{2.55}\cdot mH_2O$

其中：*m* 为 C(N)–A–S–H 凝胶的含水量。

3 结论

1) 脱钙现象应为硫酸镁侵蚀条件下首先发生的(其位置将部分由 Mg 补充，其余位置可能为空位或其它离子)，而后产生脱铝现象。当 C(N)–A–S–H 完成脱 Ca 及部分脱 Al 后，形成 Al–Si 凝胶且凝胶中存在大量 Mg 平衡离子(即最外层产物)。

2) 硫酸镁严重侵蚀区域中结晶完整的托贝莫来石及 Mg–Al LDHs 相仍会存在，其 *n*(Ca)/*n*(Si)比及 *n*(Mg)/*n*(Al)比分别为 0.98 及 2.39。C(N)–A–S–H 凝胶主链中位于桥氧四面体(BT)位置的铝氧四面体受硫酸盐侵蚀影响更大。Mg 离子亦会取代部分 C(N)–A–S–H 凝胶中原有的平衡离子，如 K^+、Na^+、H^+。

3) 侵蚀表层(0.5~3.0 mm)主要为硅铝凝胶；侵蚀中层(3.0~6.0 mm)主要为 M/C(N)–A–S–H 凝胶；内部(6.0~9.0 mm)主要为 C(N)–A–S–H 凝胶(几乎未受到侵蚀)。

参考文献:

[1] NEVILLE A. The confused world of sulfate attack on concrete[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(8): 1275–1296.

[2] PROVIS J L, PALOMO A, SHI C. Advances in understanding

alkali-activated materials[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 110–125.

[3] 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.

[4] RICHARDSON I G, LI S. Composition and structure of an 18-year-old 5M KOH-activated ground granulated blast-furnace slag paste[J]. Constr Build Mater, 2018, 168: 404–411.

[5] 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.

[6] 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.

[7] RICHARDSON I G. The calcium silicate hydrates[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(2): 137–158.

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

[9] BERNAL S A, PROVIS J L, WALKLEY B, et al. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation[J]. Cem Concr Res, 2013, 53: 127–144.

[10] SAOU G L, BEN HAHA M, WINNEFELD F,et al. Hydration degree of alkali−activated slags A 29Si NMR study[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(12): 4541–4547.

[11] 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.

[12] ZHU X, Zhang M, Yang Y, et al. Understanding the aqueous phase of alkali-activated slag paste under bath-curing[J]. Adv Cem Res, 2021, 33(2): 59–73.

[13] RICHARDSON I G, GROVES G W. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes[J]. Cem Concr Res, 1992, 22: 1101–1110.