第 49 卷第 11 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 11
2021 年 11 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　November，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20210038

干湿循环硫酸盐环境下碱矿渣水泥 C(N)–A–S–H 凝胶结构演化规律

朱效宏[1]，李　青[2]，康晓娟[3]，邓加鑫[2]，杨　凯[2]

(1. 利兹大学土木工程学院，英国 利兹 LS2 9JT；2. 重庆大学材料科学与工程学院，中国 重庆 400045；
3. 香港大学土木工程系，中国 香港 999077)

摘　要：研究了在 5%(质量分数，下同)及 10%硫酸盐溶液中干湿循环条件下，碱矿渣水泥砂浆中水化硅酸钙[C(N)–A–S–H]凝胶结构的变化。使用 Fourier 变换红外光谱，综合热分析，^{29}Si 魔角自旋核磁共振，背散射扫描电子显微镜及透射电子显微镜–能谱分析了砂浆中物相组成及 C(N)–A–S–H 凝胶的化学结构变化。结果表明：硫酸盐侵蚀使碱矿渣(AAS)水泥砂浆中矿渣的水化程度增加且改变 C(N)–A–S–H 凝胶结构。在 $MgSO_4$ 溶液干湿循环侵蚀后，产生的主要侵蚀产物为石膏；Na_2SO_4 溶液侵蚀后，则未检测到石膏；当 $MgSO_4$ 溶液侵蚀后，C(N)–A–S–H 凝胶的部分长链发生了断裂；但 Na_2SO_4 溶液侵蚀从 C(N)–A–S–H 短链或长链端部开始，从而造成了平均链长显著增加。在水中干湿循环下，AAS 砂浆中的 C(N)–A–S–H 凝胶可解释为托贝莫来石/羟基硅钙石二聚体至十一聚体(T/J2 ~ T/J11)混合物，而 Na_2SO_4 溶液侵蚀后，可以视为短链破坏且质子化(或 Na 取代率)提高的新的 C(N)–A–S–H 凝胶。

关键词：碱矿渣水泥；硫酸盐；干湿循环；凝胶；硅氧四面体；结构演变；侵蚀
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2529–09
网络出版时间：2021–10–11



Nano-Structural Change of C(N)–A–S–H Gel in Alkali-Activated Slag Pastes Subjected to Wetting-Drying Cyclic Sulphate Attack

ZHU Xiaohong[1], *LI Qing*[2], *KANG Xiaojuan*[3], *DENG Jiaxin*[2], *YANG Kai*[2]
(1. School of Civil Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK;
2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;
3. Department of Civil Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Nano-structural change of calcium(sodium) aluminium silicate hydrates (C(N)–A–S–H) gel in alkali-activated slag (AAS) mortars after wetting-drying cyclic attack in 5 % (mass fraction，the same below) and 10% sulphate solutions was investigated. The structural and compositional changes of aluminosilicate chains in the main binding phases (C(N)–A–S–H) in AAS mortars were analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetry-differential scanning calorimetry, ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance, backscattered scanning electron microscopy and transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy. The results show that the sulphate attack increases the degree of reaction of ground granulated blast-furnace slag regardless of sulphate salt type. The main corrosion products in $MgSO_4$ solutions are gypsum, which is not detected in the samples subjected to Na_2SO_4 solutions. The C(N)–A–S–H with longer chains prefers to be attacked in $MgSO_4$ solutions, whilst the end-members of the chains or short chains of C(N)–A–S–H are broken in Na_2SO_4 solutions. The C(N)–A–S–H after cyclic water attack is a mixture of tobermorite/jennite dimer to undecamer (T/J2–T/J11), while the Na_2SO_4 solutions attack results in the destroy of shorter chains and the increase of protonation (or Na-balanced ratio) , thus forming a new C(N)–A–S–H gel.

Keywords: alkali-activated slag cement; sulphate; wetting-drying cycle; gel; silicon oxide tetrahedron; structural change; attack

收稿日期：2020–12–11。　修订日期：2021–04–10。
基金项目：国家自然科学基金项目(51878102)；桂科能 19-J-22-3 广西创新驱动重大专项项目(2018AA23004)。
第一作者：朱效宏(1991—)，男，博士，助理研究员。
通信作者：杨　凯(1982—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2020–12–11　**Revised date:** 2021–04–10.
First author: ZHU Xiaohong (1991–), male, Ph. D., Research Associate.
E-mail: cnxz@leeds.ac.uk
Correspondent author: YANG Kai (1982–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: yangkai@cqu.edu.cn

碱矿渣水泥(AAS)是用碱金属化合物激发粒化高炉矿渣粉得到的一种水硬性胶凝材料[1]。相比于普通硅酸盐(PC)水泥，碱矿渣水泥能源消耗和温室气体排放少，同时具有早强、高强、抗化学侵蚀性能优异等特点，在低碳减排领域起到重要作用。AAS 反应产物中不含氢氧化钙、铝相相对稳定和孔溶液 pH 值高，因此在浸泡条件下 AAS 材料具有优异的抗硫酸盐侵蚀性能，抗压强度不仅不会降低，反而会观测到提升现象。但在干湿循环条件下，AAS 砂浆的抗硫酸盐破坏能力可能弱于 PC 水泥[2]。郑娟荣等[2]研究表明，5%(质量分数，下同)硫酸钠为侵蚀介质，60 次干湿循环后 AAS 砂浆试件表层出现了大面积剥落，其破坏程度超出同条件下的 PC 砂浆；AAS 物相分析却未发现大量的化学侵蚀产物，说明这种破坏归结于硫酸钠物理结晶破坏。Li 等[3]对硫酸钠干湿循环下碱矿渣水泥砂浆的破坏机理进行了研究，结果表明：除盐结晶破坏外，被侵蚀的体系中会产生大量富硅凝胶，在该体系中并未发现石膏的生成。

物理结晶破坏是干湿循环条件下 AAS 破坏的主要形式，但对于主要产物 C(N)–A–S–H 凝胶的分析仅通过 X 射线衍射等方法，难以判断该条件下 C(N)–A–S–H 凝胶是否稳定，无法准确定量 C(N)–A–S–H 凝胶变化。同时，在进行干湿条件循环试验时，较难避免碳化，大量研究证明了在碳化及硫酸盐侵蚀的共同作用下，C(N)–A–S–H 凝胶极有可能发生破坏[4–5]。明确该条件下 AAS 砂浆中凝胶的演变规律是在实际中应用此种 AAS 水泥制品的前提与理论基础。对于 C(N)–A–S–H (I)模型的建立，目前最广为接受的是 Richardson 所提出的 T/J(托贝莫来石/羟基硅钙石)及 T/CH(托贝莫来石/氢氧化钙模型)模型，该模型以天然的托贝莫来石矿物结构为基础，通过混合羟基硅钙石或氢氧化钙以满足 C–S–H 凝胶中 Ca/Si 比的增加，从而符合水泥基材料中对于 C–S–H 凝胶的化学组成及结构的试验测试结果[6–7]，并解释了碱激发矿渣中生成的 C–A–S–H (I)凝胶[8]。

本工作分析了干湿循环下硫酸盐侵蚀对 AAS 砂浆中 C(N)–A–S–H 凝胶结构的影响。分别选用浓度 5%(质量分数)和 10%的硫酸镁和硫酸钠为侵蚀介质，通过固态核磁共振分析破坏的样品中 C(N)–A–S–H 凝胶在原子层次的结构变化，结合透射电子显微镜–能谱仪(TEM-EDX)分析量化分析了 10%硫酸钠溶液中凝胶结构的演化过程。

1 实验

1.1 制备

矿渣为重庆钢铁集团提供的水淬粒化高炉矿渣，采用振动磨磨细至比表面积 505 m^2/kg。矿渣密度为 2.95 g/cm^3，碱度系数为 1.15，活性系数为 0.36，主要化学成分见表 1。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，密度 1.53 g/cm^3)进行复配，得到模数为 1.5 的水玻璃，作为碱激发剂。细骨料采用硅质岳阳河沙，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。

硫酸镁($MgSO_4$)为湖南省湘衡盐化公司生产的工业级七水硫酸镁，纯度＞99.5%。硫酸钠(Na_2SO_4)为湖南省湘衡盐化公司生产的工业级无水硫酸钠，硫酸钠含量＞99%。按照质量分数(5%及 10%)称取相应的硫酸盐配制溶液，在配制溶液的过程中需扣除化学结合水含量。

AAS 砂浆固定水胶比为 0.45，胶砂比为 1:3。先将矿渣和硅质砂在搅拌锅中低速混合 30 s，然后与预先配好的碱液混合，高速搅拌 30 s，静停 30 s，在此期间将边缘浆料刮入搅拌锅，再高速搅拌 30 s 后装入 40 mm × 40 mm ×160 mm 三联模中，经振实后用塑料膜覆盖，室温养护 24 h 后脱模，脱模试样在温度为(20±2) ℃，相对湿度＞95%的标准养护条件下养护 28 d。

表 1 矿渣的化学成分

Table 1 Chemical compositions of GGBS *w*/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI
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 granulated blast furnace slag.

养护 28 d 后，将试件置于硫酸盐溶液中进行干湿循环。硫酸盐溶液(Na_2SO_4 或 $MgSO_4$)质量分数 5%和 10%，硫酸盐溶液与砂浆总体积比为 20:1，干湿循环制度为：20 ℃浸泡 7 d，40 ℃烘箱中干燥 7 d。(经 41 次循环后)：采用精密切割机切取 0.5~3.0 mm 范围内的样品[9]，用于后续测试。

1.2 测试方法

切取的样品采用无水乙醇终止水化，并在真空烘箱(40 ℃)中烘至质量恒定。采用研钵对样品进行破碎，挑除细骨料(石英砂)，使用玛瑙研钵磨细后过 200 目筛备用。采用综合热分析(TG-DSC)，Fourier 红外(FTIR)及 ^{29}Si 固体核磁共振(^{29}Si SS MAS NMR)

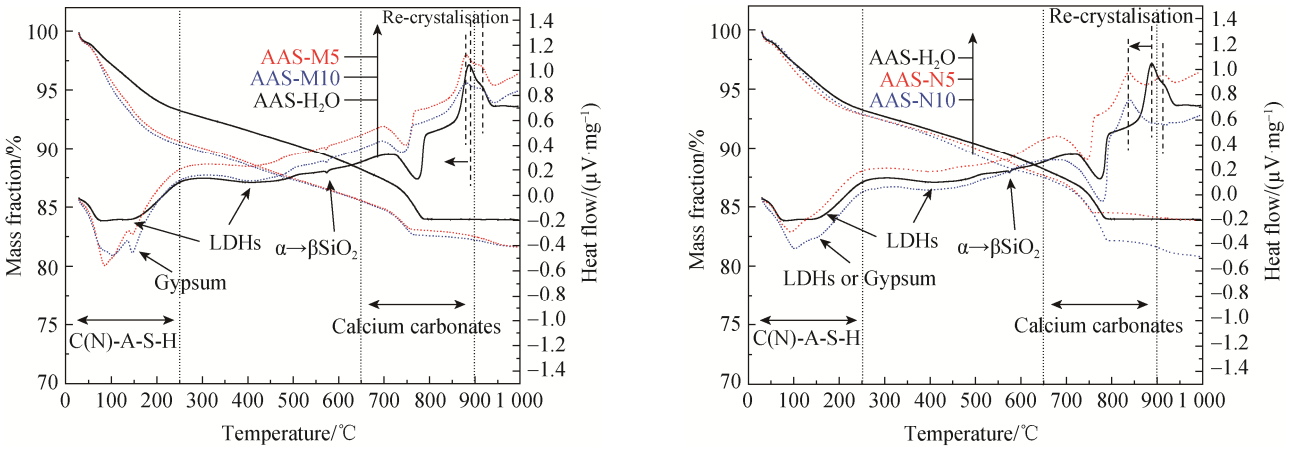
对样品分析。

TG-DSC 使用 STA250 (耐驰，德国)综合热分析仪进行测试，温度范围 20~1 000 ℃，升温速率 10 ℃/min，气氛氮气。FTIR 采用 Nicolet 5DXC(赛默飞，美国)Fourier 转变红外光谱分析仪，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 SS MAS NMR 采用 Advance 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(D1) 40 s，采集时间(AQ)为 40 ms，扫描次数 2 048~8 192 次。TEM-EDX 使用 Tecnai G2 F20(FEI，荷兰)场发射透射电镜(其中 EDX 数据用于本研究分析使用)，加速电压 100 kV，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，在 EDX 分析时应先使用衍射模式确认该区域为 C(N)–A–S–H 凝胶(即出现非晶衍射环)[6]。BSEM 样品经环氧树脂固化后进行抛光(具体方法参见文献[10])、喷金处理，然后使用 TESCAN VEGA3 LMH(泰思肯，捷克)型扫描电子显微镜采集图像。

2　结果与讨论

2.1　综合热分析

图 1 为 AAS 砂浆在水中及硫酸盐溶液中经历 41 个干湿循环后样品的 TG–DSC 结果。水玻璃激发的 AAS 水泥的水化产物为 C(N)–A–S–H 凝胶混合少量的水滑石相(Mg–Al–LDHs)[10]。由图 1 可看出，在 AAS-H_2O 样品 TG–DSC 曲线中：室温~250 ℃范围内主要为 C(N)–A–S–H 凝胶的失水峰，同时 Mg-Al LDHs 相亦产生了明显吸热峰(约 185 ℃)[4]；在 250~650℃范围内，可以观察到 LDHs 在 400 ℃附近会继续失水；在 650~950 ℃范围内主要为碳酸钙分解并失去 CO_2，说明砂浆发生了显著的碳化，并在 DSC 曲线观察到显著的吸热峰(约 900 ℃)，但 TG 曲线无变化，故该峰被视为反应产物和部分未水化矿渣的重结晶[11]。



(a) AAS mortars immersed in $MgSO_4$ solution　　(b) AAS mortars immersed in Na_2SO_4 solution

AAS-Mg/Na/H_2O stands for the mortars immersed into the magnesium/sodium sulphate solutions; M5-10/N5-10 stands for the concentration of sulphate salts are 5% or 10%. LDHS is layered double hydroxides.

图 1　AAS 砂浆在水中及硫酸镁/钠溶液中干湿循环(41 个周期)后样品的 TG–DSC 曲线

Fig. 1　TG-DSC curves of AAS mortars immersed (wetting-drying) in water or magnesium/sodium sulphate solutions after 41 circles

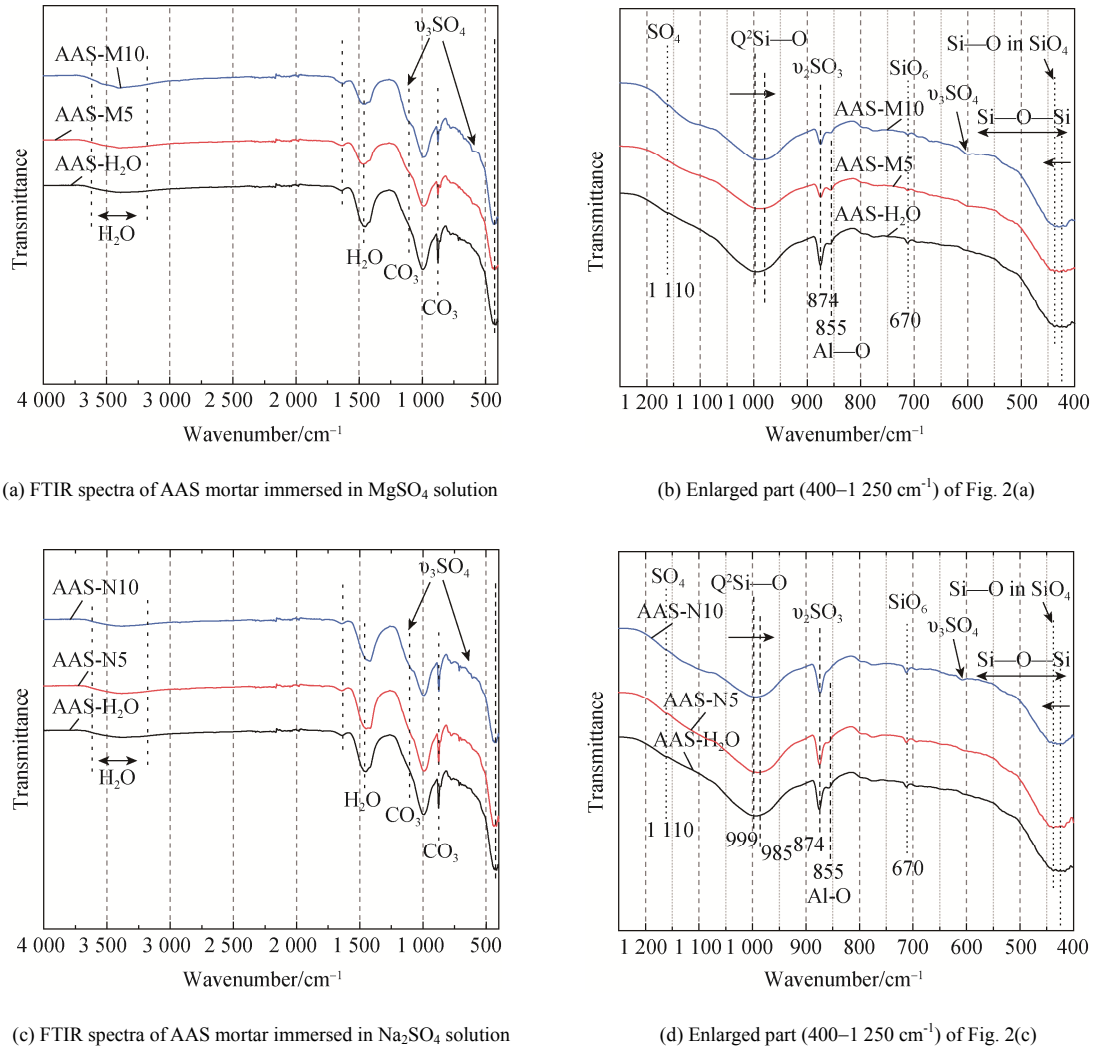
在 AAS-Mg 样品中(图 1a)，C(N)–A–S–H 凝胶失水在硫酸盐循环侵蚀后增多，这是由于 C(N)–A–S–H 凝胶中钙离子被镁离子取代从而对化学结合水量产生影响；硫酸镁溶液侵蚀后，两种循环溶液浓度中的样品中均发现了显著的石膏分解峰(约 150 ℃)[12]；在约 900 ℃附近可以观察到未反应矿渣与 C(N)–A–S–H 的重结晶峰逐渐分为 2 个，且主要重结晶峰前移，造成该现象的原因有待于进一步研究，第 2 个“肩峰”极有可能为 C(N)–A–S–H 凝胶受硫酸盐侵蚀后造成了结构破坏，从而导致其相转变峰提前[13]。在样品 AAS-Na 中(图 1a)，同样可以观察到 C(N)–A–S–H 凝胶失水峰增加，但石膏峰几乎不存在，这说明在硫酸钠的侵蚀过程中，钠离子取代钙离子的量并不足以产生足够的游离钙离子与硫酸根离子沉淀产生石膏(相同样品的 XRD 谱报道于文献[3]中，结果并无石膏峰出现，与热分析结果相

互佐证)，而钠离子的主要存在形式可能为吸附在 C(N)–A–S–H 表层或结构中；在硫酸钠侵蚀后，Mg-Al LDHs 相的失水峰位置几乎不变，说明硫酸根未取代该相中碳酸根或氢氧根；与镁盐溶液侵蚀相似，矿渣的重结晶峰产生了明显的提前；在基准组的该放热峰后产生了小的放热峰，极有可能为被破坏的 C(N)–A–S–H 凝胶受热后的相变峰[13]。

在各样品的 DSC 曲线中均可观察到 α-石英转化成为 β-石英的吸热峰(约 585 ℃)，其含量接近，说明取样均匀并具有代表性。另外，各样品的均发生了碳化，且碳化水平接近。

2.2 FTIR 分析

图 2 为 AAS 砂浆在不同浓度硫酸盐溶液中干湿循环后的 FTIR 谱。在纯水干湿循环的样品中，可以观察到水分子及碳酸根的振动峰，而无 Ca—OH 键振动(3 641 cm^{-1})，说明水化产物中不存在氢氧化钙，同时在 Si—O 特征峰区域出现显著信号[14]。



(a) FTIR spectra of AAS mortar immersed in $MgSO_4$ solution

(b) Enlarged part (400–1 250 cm^{-1}) of Fig. 2(a)

(c) FTIR spectra of AAS mortar immersed in Na_2SO_4 solution

(d) Enlarged part (400–1 250 cm^{-1}) of Fig. 2(c)

图 2 AAS 砂浆在水中及硫酸镁/钠溶液中干湿循环(41 个周期)后样品的 FTIR 光谱

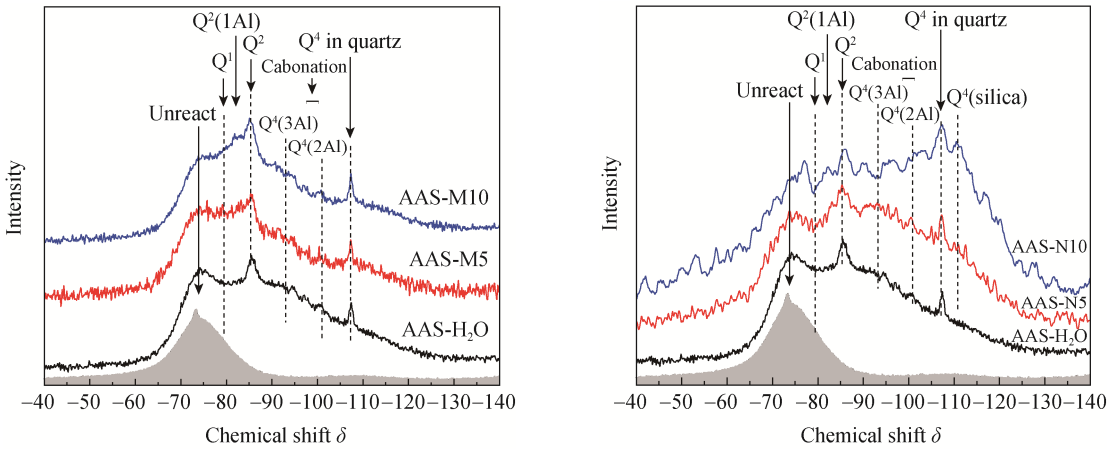
Fig. 2 FTIR patterns of AAS mortars immersed (wetting-drying) in water or sodium/magnesium sulphate solutions after 41 circles

当干湿循环硫酸镁溶液侵蚀后，在波数为 3 698 cm^{-1} 处并未发现 Mg—OH 键的振动，说明该条件下几乎未产生水镁石(氢氧化镁)[15]。由图 2a 可知，侵蚀后在 1 110 cm^{-1} 处产生了非常明显的 SO_4 的 υ_3 振动，说明产物中存在石膏[14]。图 2b 为 Si—O 特征峰信号的放大图。由图 2 可知，C(N)–A–S–H 凝胶中的 Q_2 基团(即 1 个硅氧四面体与 2 个硅氧四面体相连)向波数小的方向偏移(中心由 999 cm^{-1} 移动至约 970 cm^{-1})，说明 C(N)–A–S–H 凝胶的硅氧链发生了改变[16]。而在 855 cm^{-1} 处的 Al—O 键(可能存在于 Mg-Al LDHs 结构或$[AlO_4]$四面体中)略有降低。在硫酸钠溶液侵蚀后(图 2c 和图 2d)，可通过

FTIR 观察到几乎相同的现象，但 1 110 cm^{-1} 处 SO_4 的 υ_3 振动峰较 AAS—Mg 中的峰略有降低，说明产生石膏的量较少。同样地，C(N)–A–S–H 凝胶的特征峰发生了不同程度的偏移，说明其结构发生了改变。值得注意的是，位于 855 cm^{-1} 处的 Al—O 键在硫酸钠溶液侵蚀后几乎消失，说明试样中 Mg-Al LDHs 结构或[AlO_4]四面体受到了一定程度的破坏。综上所述，无论何种硫酸盐溶液侵蚀后，AAS 砂浆中的 C(N)–A–S–H 凝胶相均发生了显著改变。

2.3　AAS 中 C(N)-A-S-H 凝胶在原子尺度上的变化

图 3 为 AAS 砂浆在不同硫酸盐溶液中侵蚀后的 ^{29}Si 核磁共振谱，其中 $Q^m(n\mathrm{Al})$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[17–20]对本次试验结果标注后发现：化学位移 δ=–73.80 为未水化矿渣，在 C(N) –A–S–H 凝胶中化学位移 δ=–79.49 为 Q^1，化学位移 δ=–82.21 为 Q^2(1Al)，化学位移 δ=–85.60 为 Q^2(0Al)。另外由于碳化产生了较多 Q^4 相，根据 Bernal 等的研究[20]进行了相应标注(即 $Q^4(n\mathrm{Al})$)。同时，少量的石英(Q^4)亦被检测到，结果与综合热分析一致。已有研究表明，AAS 的 C(N)–A–S–H 凝胶中存在的大部分为 Q^1 及 $Q^2(n\mathrm{Al})$基团[19]，因此本研究在后文分析时，着重计算与讨论本条件下存在的 C(N)–A–S–H 凝胶主链。值得注意的是，Q^3 基团亦可能会存在于 AAS 水化产生的 C(N)–A–S–H 中[4]，但由于无法在本试验中与主要的碳化相分开，因此未做单独讨论。



(a) NMR spectra of AAS mortar immersed in $MgSO_4$ solution　　(b) NMR spectra of AAS mortar immersed in Na_2SO_4 solution

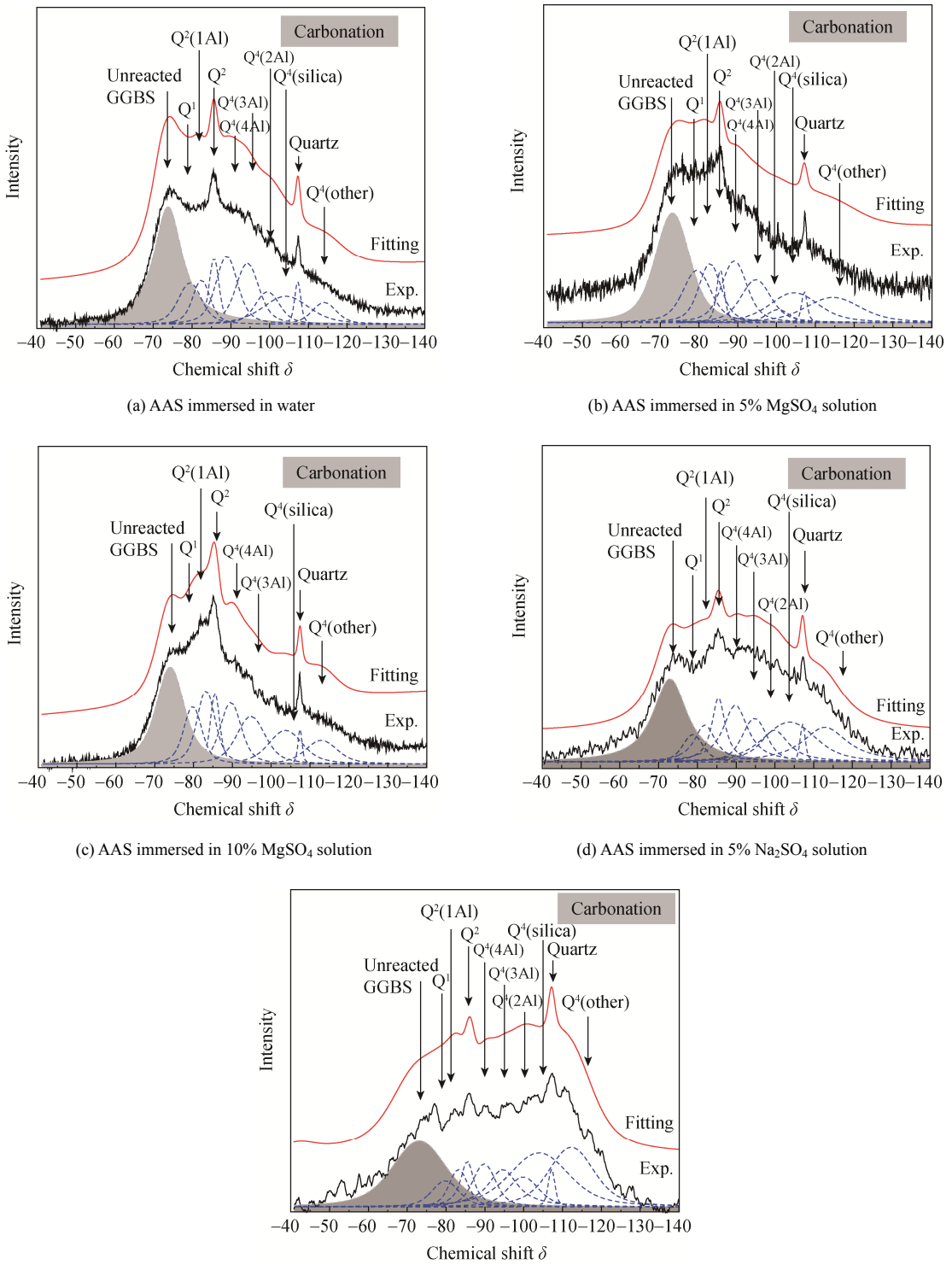
Q^2(1Al) stands for the silicon tetrahedron is connected *via* oxygen bridges to one Al and one Si atoms. The bottom-filled pattern is the ^{29}Si NMR spectrum of the original GGBS.

图 3　AAS 砂浆在水中及硫酸镁/钠溶液中干湿循环(41 个周期)后样品的 ^{29}Si 核磁共振谱

Fig. 3　^{29}Si NMR comparisons of AAS mortars immersed (wetting-drying) in water or sodium/magnesium sulphate solution after 41 circles

图 4 为图 3 中 ^{29}Si 核磁共振谱的解卷积结果，约有 1.24%~1.69%的石英存在于样品中，将其扣除后并调整比例后计算得到了与 C(N)–A–S–H 凝胶相关的参数(表 2)，计算方法详见参考文献[6–7]。由表 2 可知，在水化约 600 d 后，在水中干湿循环的 AAS 砂浆中的矿渣水化程度约为 68.68%，而在不同硫酸盐溶液中干湿循环后的水化程度均有所提高，且随着硫酸盐溶液浓度的增加，水化程度提高的越多，其中 AAS 砂浆在硫酸钠溶液中干湿循环后的水化程度高于其在硫酸镁中，在 10%硫酸钠溶液中干湿循环 570 d 后其矿渣水化程度达到 75.42%(较基准组增长约 9.8%)。

值得注意的是，在不同硫酸盐侵蚀后 C(N)–A–S–H 凝胶中的 Al/Si 比，$n(Q^2(1\mathrm{Al}))/n(Q^2)$ 以及 $n(Q^2)/n(Q^1)$值变化显著，表明 AAS 中 C(N)–A–S–H 凝胶抗干湿循环硫酸盐侵蚀取决于阳离子种类。与 AAS-H_2O 组相比，受硫酸镁侵蚀后，C(N)–A–S–H 凝胶的 Al/Si 比和 $n(Q^2(1\mathrm{Al}))/n(Q^2)$值表现为略有增高，$Q^2/Q^1$ 值却显著降低，说明部分长链发生了断裂，降低 C(N)–A–S–H 凝胶中 Q^2 的比例，同时提高 Q^1 的含量，另外，与 PC 水泥不同的是，破坏的位置并非集中于[AlO_4]四面体，相反 C(N)–A–S–H 凝胶中[AlO_4]桥氧四面体分数[SOF(Al)]由 0.39 上升至 0.47，SOF(Si)却显著降低，且 C(N)–A–S–H 凝胶平均链长(MCL)降低，这应是由[SiO_4]链的平均链长(MCL_{Si})的降低导致。



(a) AAS immersed in water

(b) AAS immersed in 5% $MgSO_4$ solution

(c) AAS immersed in 10% $MgSO_4$ solution

(d) AAS immersed in 5% Na_2SO_4 solution

(e) AAS immersed in 10% Na_2SO_4 solution

$Q^n(m\text{Al})$ stands for the silicate units is connected *via* oxygen bridges to *m*Al and *n*-m other Si atoms, where n=0 to 4 and m=0 to n. GGBS is ground granulated blastfurnance slag.

图 4 AAS 砂浆在水中及硫酸镁/钠溶液中干湿循环(41 个周期)后样品的 ^{29}Si 核磁共振谱解卷积

Fig. 4 Deconvolution of ^{29}Si NMR spectra of AAS mortars immersed (wetting-drying) in water or sodium/magnesium sulphate solution after 41 circles

表 2 数据表明，受硫酸钠侵蚀后，C(N)–A–S–H 相关参数变化规律截然不同。主要表现为：C(N)–A–S–H 凝胶的 Al/Si 比和 $n(Q^2\ (1Al))/n(Q^2)$值表现为略有降低，$n(Q^2)/n(Q^1)$值却显著增加。上述结果与硫酸镁溶液的结果相反，说明侵蚀从短链或长链端部(Q^1)开始，因此造成了剩余的凝胶平均链长显

著增加。但 $n(Q^2\ (1Al))/\ n(Q^2)$值的降低意味着在硫酸钠侵蚀的过程中铝硅链中[AlO_4]桥氧四面体会成为侵蚀的弱点，这与 FTIR 谱中 Al—O 键强度降低一致。因此，C(N)–A–S–H 凝胶中[AlO_4]桥氧四面体分数由于 0.39 略降低至 0.32，而[SiO_4]桥氧四面体分数由 0.24 升至 0.39，由于 Q^1(二聚体或短链)被侵蚀后损失便造成 C(N)–A–S–H 凝胶 MCL 明显增加。

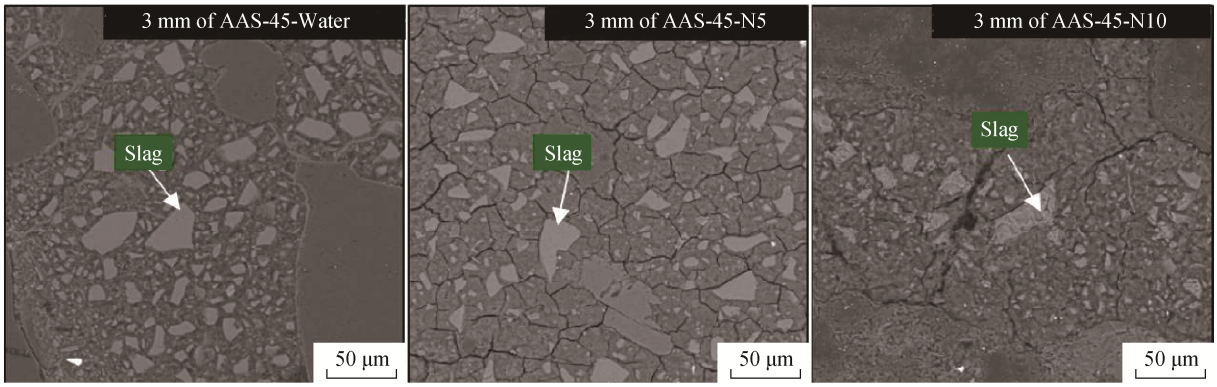
表 2　^{29}Si 核磁共振谱计算结果

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

Condition	η_{Si}/%	Mole ratio			Mean chain length		Site occupancy factor	
		Al/Si	Q^2/Q^1	$Q^2(1Al)/Q^2$	C(N)-A-S-H	[SiO_4]	[SiO_4]	[AlO_4]
AAS-H_2O	68.68	0.174	2.07	0.51	7.15	2.97	0.24	0.39
AAS-M5	70.93	0.206	1.17	0.76	4.62	2.29	0.04	0.43
AAS-M10	71.76	0.220	1.91	0.67	6.44	2.55	0.12	0.47
AAS-N5	74.97	0.185	3.60	0.47	11.11	3.41	0.32	0.43
AAS-N10	75.42	0.134	2.70	0.37	9.10	3.71	0.39	0.32

2.4　AAS 在硫酸钠溶液中 C(N)–A–S–H 凝胶结构 T/J 模型推演

图 5 为 AAS 砂浆在不同浓度硫酸钠溶液中干湿循环后样品的 BSEM 图像。可以观察到，基准组中 C(N)–A–S–H 凝胶部分十分密实，而随着硫酸钠浓度升高，侵蚀产生了大量裂纹。产生这一现象的主要原因为硫酸盐结晶及 C(N)–A–S–H 凝胶结构的破坏。另外，随着硫酸钠浓度的升高，BESM 图像中残余的矿渣比例显著降低，这与 NMR 结果一致，说明硫酸钠溶液显著增加了被侵蚀区域的矿渣水化程度。



(a) AAS-H_2O　　(b) AAS-N5　　(c) AAS-N10

图 5　AAS 砂浆(41 个周期)背散射电镜图像

Fig. 5　BSEM images of AAS mortars (41 wetting-drying circles)

由图 6 和图 7 可知，在水中干湿循环后 AAS 砂浆中的 C(N)–A–S–H 凝胶化学组成散点图分布于中等质子化程度的 T_{11}(1Al)至 T_{11}(3Al)的边缘线上，且呈现出收敛于 J_n 结构的趋势，AAS 中 C(N)–A–S–H 凝胶符合 T/J 模型。当受到 10%硫酸钠溶液干湿循环侵蚀约 2 a 后，C(N)–A–S–H 凝胶的化学组成呈现出显著的分散的特点，这主要由于不同深度的侵蚀程度不同造成的。值得注意的是，C(N)–A–S–H 凝胶中 Al/Ca 比的升高，与 NMR 结果中 Al/Si 比的降低有所矛盾。其升高的原因首先由于侵蚀过程中导致 Ca 的降低(游离)，其次可能由于侵蚀过程中游离出主链的 Al 形成了某种非定型化合物，但其依旧存在于 C(N)–A–S–H 凝胶附近而导致凝胶中 Al 含量并未降低。N10 组样品组成散点图体现出经历侵蚀

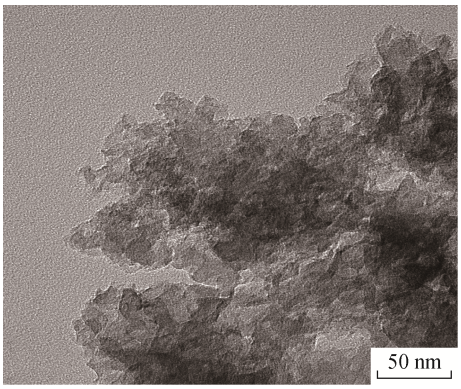
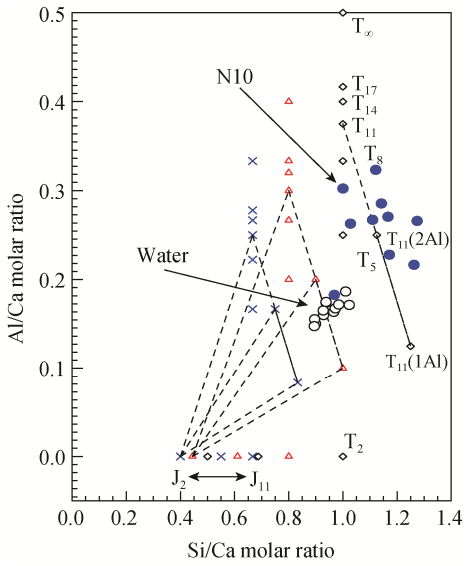


图 6　被硫酸盐侵蚀后 C(N)–A–S–H 凝胶的典型薄状形貌

Fig. 6　A typical foil-like morphology of C(N) –A–S–H gel after sulphate attack

过程后，C(N)–A–S–H 凝胶中的 Si—O—X 基团质子化程度(或被 Na 取代程度)极可能升高。对比 AAS-H_2O 样品中的 C(N)–A–S–H 凝胶，可知侵蚀后 AAS 中 C(N)–A–S–H 凝胶中短链破坏(Q^1 减少)，质子化(或 Na 取代率)提高，导致了 C(N)–A–S–H 凝胶特性转换。

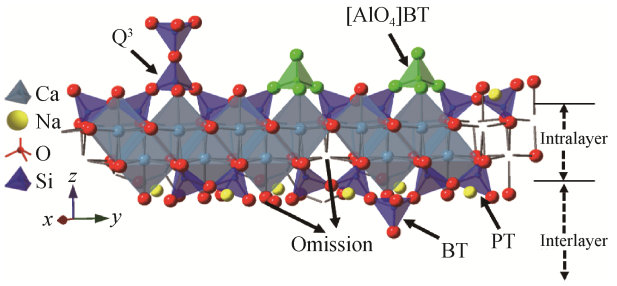


T/J model: in this figure, T_n or J_n stands for the tobermorite or jennite with a mean chain length (MCL) of n. For T_n, all the possible bridging tetrahedra (BT) are Al-tetrahedra without additional remarks. The nAl in the bracket stands for there are n [AlO_4] in this aluminosilicate chain at the BT positions. The rhombus, triangle, and cross stand for the protonation degree of the silicate tetrahedra, *i. e.* the proportion of Si—OH[6], the triangles composed of dashed lines represent the mixtures of T/J with different MCL, Al/Si ratio, and protonation degrees.

图 7 使用 TEM–EDX 测定的 AAS-H_2O 与 AAS-N10 样品中 C(N)–A–S–H 凝胶的化学组成

Fig. 7 Chemical compositions of C(N)–A–S–H gel in AAS-H_2O and AAS-N10 sample using TEM-EDX

为直观描述 AAS 中的 C(N)–A–S–H 凝胶混合物，根据 NMR 数据与 C–S–H 凝胶基础理论[18]，建立了非完整的双链 T_{11} 结构(如图 8 所示)。其中，孔溶液中钠离子可以少量取代 C(N)–A–S–H 凝胶中钙离子，并以吸附的形式存在于凝胶附近。



BT stands for the bridging tetrahedra and PT stands for paired tetrahedra.

图 8 钠结合的不完整托贝莫来石空间晶体结构(氢原子未显示在图中)

Fig. 8 Spatial crystal structures of Na-doped imperfect tobermorite (the H atoms are not shown):

表 3 为水中及 10%硫酸钠溶液侵蚀后 AAS 砂浆中 C(N)–A–S–H 凝胶的化学组成。由表 3 可以看出 AAS-H_2O 样品的 Ca/Si 比约为 1.057，为典型的 C(N)–A–S–H (I)型低钙硅比凝胶，其 Al/Si 比约为 0.175，与 NMR 结果相近。(Ca+1/2Na)/Si 的升高，表明 C(N)–A–S–H 凝胶吸附了一定量的 Na 离子。当受到硫酸盐干湿循环侵蚀后(AAS-N10)，凝胶的 Ca/Si 比明显降低，这与各类水泥中 C–S–H 凝胶受到硫酸盐侵蚀后产生的脱钙现象一致[5]。S/Ca 显著增加，但 Al/Si 比同样发生了增加，这与 NMR 的结果并不一致。此结果表明：硫酸钠侵蚀后极有可能存在一种非定型的铝相混合于被破坏的 C(N)–A–S–H 凝胶中，需要更多的试验进行验证。尽管 Ca/Si 比发生了显著降低，但(Ca+1/2Na)/Si 却更接近基准组水平，说明部分脱钙的位置所造成的电荷平衡将由 Na 离子进行平衡，其位置可能出现在硅氧四面体附近或六配位的 Ca^{2+}缺失的位置。在 AAS-N10 样品中，由于可能存在未确定的非晶相以及无法确定 Na 离子中取代与满足点平衡的离子比例，因此需要更多的试验数据支撑 T/J 模型的推演。

表 3 TEM-EDX 测试的凝胶的化学组成

Table 3 Chemical compositions of gel determined by TEM-EDX

Condition	Mole ratio				
	Ca/Si	Al/Si	S/Ca	Mg/Ca	(Ca+1/2Na)/Si
AAS-H_2O	1.057±0.046	0.175±0.007	0.021±0.005	0.028±0.003	1.243±0.073
AAS-N10	0.896±0.079	0.261±0.039	0.155±0.017	0.047±0.006	1.143±0.150

The initial Ca/Si ratio of GGBSis 1.13.

基于上述推论，且假设 C(N)–A–S–H 凝胶的质子化程度最高，即 Si—OH 基团在符合试验参数的基础上最大(由于 C(N)–A–S–H 凝胶 Ca/Si 比较低，其质子化程度通常很大)，使用 T/J 模型推演出的在水中干湿循环后 C(N)–A–S–H 凝胶的平均化学组成为：

AAS-H_2O:

$$[Ca_{5.43}(Si_{0.79}Al^{[4]}_{0.21})_{7.15}O_{22.44}]\frac{I_a^{c+}}{c}(3n-1)\cdot(OH)_{4.24}\cdot Ca_{2.12}\cdot mH_2O$$

式中：m 为 C(N)–A–S–H 凝胶的含水量；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(N)–A–S–H 凝胶的链长，n 为正整数。–OH 中的部分氢离子可能为 Na^+。

3　结论

1) 两种硫酸盐侵蚀条件下，矿渣的反应程度均呈现显著增加。在 $MgSO_4$ 溶液干湿循环侵蚀后，AAS 砂浆中产生的主要侵蚀产物为石膏；Na_2SO_4 溶液侵蚀后，并未检测到石膏，含 Al—O 键的水化产物结构发生了显著改变。同时，侵蚀极有可能造成了含 Al 的非晶相产生，并混合存在于 C(N)–A–S–H 凝胶中。

2) 无论何种硫酸盐溶液侵蚀后，AAS 砂浆中 C(N)–A–S–H 凝胶相均发生了显著改变。当 $MgSO_4$ 溶液侵蚀后，C(N)–A–S–H 凝胶的部分长链发生了断裂，降低了其主链中 Q^2 的比例，同时提高 Q^1 的含量；Na_2SO_4 溶液侵蚀从 C(N)–A–S–H 短链或长链端部(Q^1)开始，因此造成了平均链长显著增加，同时铝硅链中[AlO_4]桥氧四面体会成为侵蚀的弱点。

3) 在水中干湿循环后，AAS 砂浆中的 C(N)–A–S–H 凝胶可解释为 T/J_2~T/J_{11} 混合物，而 Na_2SO_4 溶液侵蚀后，可以视为短链破坏(Q^1 减少)且质子化(或 Na 取代率)提高的新的 C(N)–A–S–H 凝胶。

参考文献:

[1] PU X. Alkali Activated Slag Cement and Concrete [M]. Beijing: Science Press, 2010.

[2] 郑娟荣, 杨长利, 陈有志, 碱激发胶凝材料抗硫酸盐侵蚀机理的探讨[J]. 郑州大学学报(工学版), 2012, 33(3): 4–7.
ZHENG Juanrong, YANG Changli, CHEN Youzhi. J Zhengzhou Univ: Eng Sci(in Chinese), 2012, 33(3): 4–7.

[3] LI Q, LI X, YANG K, et al. The long-term failure mechanisms of alkali-activated slag mortar exposed to wet-dry cycles of sodium sulphate[J]. Cem Concr Compos, 2021, 116: 103893.

[4] YE H, CHEN Z, HUANG L. Mechanism of sulfate attack on alkali-activated slag: The role of activator composition[J]. Cem Concr Res, 2019, 125: 105868.

[5] 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.

[6] 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.

[7] RICHARDSON I G. Model structures for C-(A)-S-H(I)[J]. Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater, 2014, 70(6): 903–23.

[8] 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.

[9] 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

[10] JIA Z, CHEN C, ZHOU H, et al. The characteristics and formation mechanism of the dark rim in alkali-activated slag[J]. Cem Concr Compos, 2020, 112: 103682.

[11] KOCABA V, GALLUCCI E, SCRIVENER K L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(3): 511–525.

[12] KANG X, ZHU X, LIU J, et al. Hydration of C_3A/gypsum composites in the presence of graphene oxide[J]. Mater Today Commun, 2020, 23: 100889

[13] TAJUELO RODRIGUEZ E, GARBEV K, MERZ D, et al. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H[J]. Cem Concr Res, 2017, 93: 45–56.

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

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

[16] LODEIRO I G, MACPHEE D E, PALOMO A, et al. Effect of alkalis on fresh C–S–H gels FTIR analysis[J]. Cem Concr Res, 2009, 39: 147–153.

[17] 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.

[18] GROVES G W, BROUGH A, RICHARDSON I G, et al. Progressive changes in the structure of hardened C3S cement pastes due to carbonation[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(11): 2891–2896.

[19] SAOUT G L, HAHA M B, WINNEFELD F, et al. Hydration degree of alkali-activated slags: A ^{29}Si NMR study[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(12): 4541–4547.

[20] 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.