

聚丙烯酸乳液改性碱激发矿渣修补材料的力学耐久性能和作用机理

刘志勇^{1,2}, 蒋金洋^{1,2}, 李 洋^{1,2}, 石锦炎^{1,2}, 刘 淦^{1,2}

(1. 东南大学, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189; 2. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘 要: 针对现有碱激发修补材料无法适应于海洋工程高湿、高盐环境下混凝土腐蚀修复的难题, 通过掺加聚丙烯酸乳液(PAA)调控固结体的柔韧性, 研制出一种高强低缩高耐久的 PAA 改性碱激发矿渣修补材料, 并分析其性能形成机理。结果表明: 当水玻璃模数大于 1.2 时, 碱激发矿渣修补材料的力学性能与水玻璃掺量呈正相关。水玻璃模数 1.2、掺量 15% 是矿渣修补材料的最佳激发配比。PAA 填充在碱激发矿渣修补材料无定形胶凝物质的间隙, 显著增强其力学性能、粘结性能、体积稳定性和抗硫酸盐性能。

关键词: 碱激发材料; 聚合物改性; 粘结强度; 体积稳定性能; 耐久性能

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)02-0498-15

网络出版时间: 2023-12-01



海洋工程对 21 世纪人类的生存与发展具有重要战略作用。随着中国海洋工程建设的逐渐增多, 海洋建筑所处环境日益复杂, 这对现有海洋材料的服役性能提出极大挑战。目前, 绝大部分海洋工程由混凝土制备而成, 其作为一种多相且非均质的脆性材料, 在服役过程中将无法避免的产生裂缝^[1]。裂缝的产生不仅影响结构的美观, 还为侵蚀介质在混凝土结构中的传输提供了快速通道, 使结构的力学性能大幅降低, 极大地影响到结构的服役寿命^[2]。为了有效修补结构裂缝、延长结构服役寿命, 研究人员致力于开发新的修补材料。相比较于水泥混凝土等传统修补材料, 碱激发胶凝材料具有早强快硬、耐久性能优、粘结强度高的特性, 能够更好的修复服役环境中的混凝土结构裂缝^[3-5]。Kumar 等^[6]研究发现砂胶比的增大使碱激发材料的修补能力进一步提高。Laskar 等^[7]采用超细高炉矿渣制备出具有良好修补功能的碱激发材料。Huseien 等^[8]发现高炉矿渣的掺加使基体中的 C-(A)-S-H 含量增多, 从而提高了修补材料的结合强度。以上研究证明碱激发材料作为修补材料具有一定的可行性。

尽管, 碱激发修补材料具有绿色环保、力学强

度高、耐久性高等优势, 但其脆性大以及收缩率高等问题限制了碱激发修补材料在海洋工程中的应用^[9]。目前, 诸多学者仍在探究如何改善碱激发修改材料的性能。Zhang 等^[10]研究了减水剂、纳米 SiO₂ 和聚乙烯醇纤维含量对碱激发材料流变性能的影响, 发现适当掺加纳米 SiO₂ 和减水剂可以优化浆体的流变性能, 而掺入过量的聚乙烯醇纤维和纳米 SiO₂ 对流变性能有负面影响。Li 等^[11]以再生碳纤维作为碱激发复合材料(粉煤灰-高炉矿渣)的增强组分, 研究发现碳纤维的加入增强了碱激发材料的弯曲韧性, 但也使结构孔隙率增大。Bayraktar 等^[12]通过研究发现改性后的有机纤维能够有效提高碱激发矿渣的高温稳定性, 研制出在高温下具有较高强度的碱激发复合材料。可以发现, 目前提高碱激发修补材料的措施多为添加纤维或填料, 手段单一且成本较高, 无法实现大规模的工程应用。此外, 当前学者的关注点仍停留在提升碱激发修补材料力学性能、体积稳定性能或耐久性能中的单一方面, 未对碱激发修补材料的综合性能进行整体设计。

本工作通过添加聚丙烯酸乳液(PAA)制备出改性碱激发矿渣修补材料, 系统研究了不同水玻璃掺

收稿日期: 2023-07-12。 修订日期: 2023-07-29。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB2601200); 国家自然科学基金重大项目(52293431); 江苏省杰出青年基金项目(BK20220071)。

第一作者: 刘志勇(1985—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 蒋金洋(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-12. Revised date: 2023-07-29.

First author: LIU Zhiyong (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liuzhiyong0728@163.com

Correspondent author: JIANG Jinyang (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiangjinyang16@163.com

量、水玻璃模数以及 PAA 掺量下 PAA 改性碱激发矿渣修补材料的力学性能、粘结性能、体积稳定性和耐久性能的演变规律,并通过探究 PAA 改性碱激发矿渣修补材料的物相组成与微观形貌,揭示其性能形成机理。该研究为 PAA 改性碱激发矿渣修补材料在海洋工程中的应用提供了理论依据,促进了碱激发矿渣修补材料的工程应用。

1 实验

1.1 原材料

所用粉料为水泥和矿渣:水泥为南京某公司生

产的 P·II 52.5 级硅酸盐水泥;矿渣为河北某公司生产的粒化高炉矿渣,水硬性系数为 2.18,活性系数为 0.25,碱性系数为 1.11,质量系数为 2.07。粉料的化学组成和粒径分布分别如表 1 和图 1 所示。所用碱激发剂为水玻璃和氢氧化钠:水玻璃产自山东某厂,模数 $n=3.3$,波美度为 40;氢氧化钠为天津某公司生存的粒状氢氧化钠,纯度 $\geq 98\%$ 。有机乳液为天津生产的聚丙烯酸乳液,分子量为 3 000~5 000,固含量 $\geq 30\%$ 。骨料为河砂:最大粒径为 2.5 mm,堆积密度为 1.6 g/cm^3 ,表观密度为 2.5 g/cm^3 。水为自来水。

表 1 粉料化学组成

Table 1 Chemical composition of powders

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Cement	64.47	20.87	4.87	3.59	2.52	2.13	0.42	0.33	
Slag	42.05	29.83	15.07		2.48	7.78		0.43	1.16

w is mass fraction.

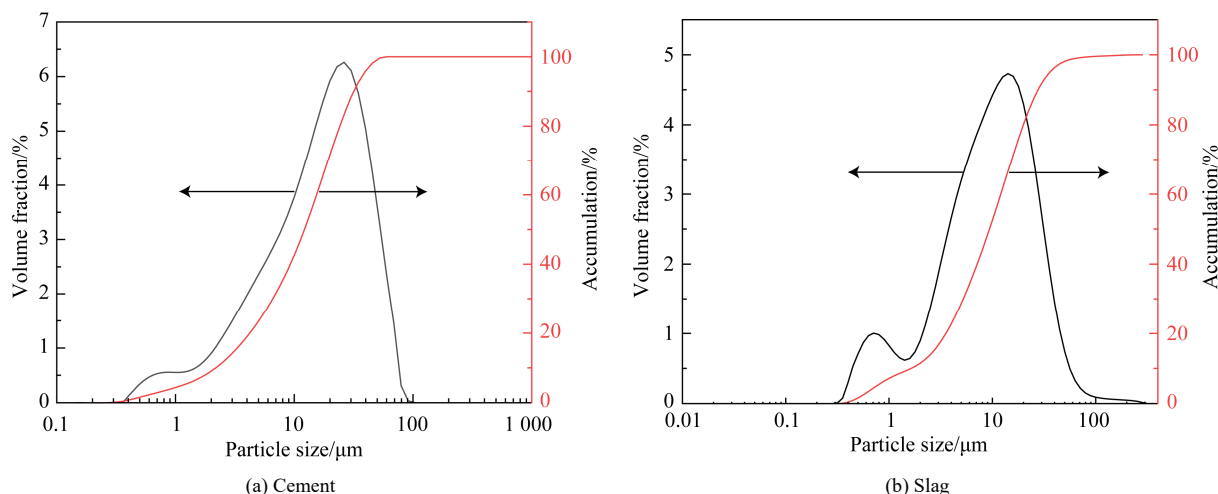


图 1 粉料粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of powders

1.2 样品制备

表 2 为所制备的碱激发矿渣修补材料配合比,其中实际用水量包含水玻璃含水量及乳液含水量。由表 2 可知,J 系列为碱激发矿渣修补净浆,A 系列为 PAA 改性碱激发矿渣修补净浆,B 系列为碱激发矿渣修补砂浆,C 系列为 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆。采用控制变量法,考虑水玻璃掺量、水玻璃模数以及乳液掺量 3 种因素。探究 PAA 影响时,水玻璃掺量恒为 10%,水玻璃模数恒为 1.2。

将称好的氢氧化钠溶解于水玻璃中,利用磁力搅拌器使其充分溶解,此时溶液呈无色透明状,溶液中无悬浮态氢氧化钠颗粒。随后在烧杯上覆盖薄膜,防止因氢氧化钠溶解放热而导致烧杯中水分蒸

发,待溶液冷却至室温后待用。将配制好的溶液倒入搅拌锅中,加入粉料搅拌成型,养护至规定龄期后进行相关测试。

1.3 方法

1) 力学性能:依据 GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》的规定测试碱激发矿渣修补材料物理力学性能。

2) 粘结性能:粘结强度由粘结抗折试验测得。将普通硅酸盐水泥成型的砂浆试块养护至 28 d 后用切割机分为大小相等的两部分,并将截面刻槽(深度为 2~3 mm)以增加粘结面的咬合力,最后浇筑碱激发矿渣修补砂浆。在标养室养护至规定龄期后,在抗折试验机上测试粘结试块的抗折强度。

表 2 碱激发矿渣修补材料配合比

Table 2 Mix proportion of alkali-activated slag repair materials

Sample No.	Sodium silicate modulus	w(Sodium silicate)/%	Water-cement ratio	Sand-cement ratio	w(PAA)/%
J1	1.2	10	0.5	0	0
J2	1.5	10	0.5	0	0
J3	1.8	10	0.5	0	0
J4	1.2	15	0.5	0	0
J5	1.5	15	0.5	0	0
J6	1.8	15	0.5	0	0
J7	1.2	20	0.5	0	0
J8	1.5	20	0.5	0	0
J9	1.8	20	0.5	0	0
A1	1.2	10	0.5	0	1
A2	1.5	10	0.5	0	1
A3	1.8	10	0.5	0	1
A4	1.2	15	0.5	0	2
A5	1.5	15	0.5	0	2
A6	1.8	15	0.5	0	2
A7	1.2	20	0.5	0	3
A8	1.5	20	0.5	0	3
A9	1.8	20	0.5	0	3
B1	1.2	10	0.6	3	0
B2	1.5	10	0.6	3	0
B3	1.8	10	0.6	3	0
B4	1.2	15	0.6	3	0
B5	1.5	15	0.6	3	0
B6	1.8	15	0.6	3	0
B7	1.2	20	0.6	3	0
B8	1.5	20	0.6	3	0
B9	1.8	20	0.6	3	0
C1	1.2	15	0.6	3	1
C2	1.5	15	0.6	3	1
C3	1.8	15	0.6	3	1
C4	1.2	15	0.6	3	2
C5	1.5	15	0.6	3	2
C6	1.8	15	0.6	3	2
C7	1.2	15	0.6	3	3
C8	1.5	15	0.6	3	3
C9	1.8	15	0.6	3	3

3) 体积稳定性能: 依据 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》中接触法测试碱激发矿渣修补材料的收缩率。测量收缩所用仪器为 SP-175 比长仪, 精度为 0.01 mm, 干缩率按式(1)计算(结果精确到 0.001%):

$$S_t = \frac{(L_0 - L_t) \times 100}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: S_t 为 t 时的收缩率; L_0 为试件初始长度(mm); L_t 为 t 时的试件测量长度(mm)。

4) 耐久性能: 依据 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》对碱激发矿渣修补材料进行抗硫酸盐侵蚀试验, 以抗蚀系数(K)作为衡量样品抗硫酸盐侵蚀性能的指标。抗蚀系数是指养护 28 d 的砂浆试块分别浸泡在硫酸盐溶液中和浸泡在水中的抗折强度之比, 按式(2)计算(结果精确到 0.01%):

$$K = \frac{R_1}{R_w} \quad (2)$$

式中: K 为抗蚀系数; R_1 为试块在硫酸钠溶液中浸泡 28 d 后抗折强度; R_w 为试块在水中浸泡 28 d 后抗折强度。

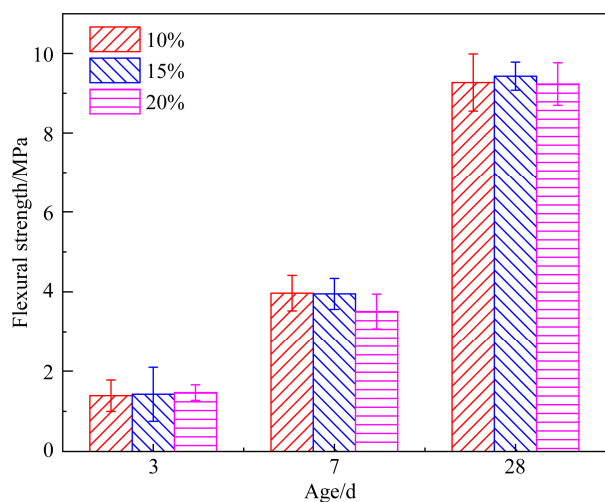
5) 微观结构: 采用 D8ADVANCE 型 XRD 测试仪对碱激发矿渣修补材料进行物相分析; 采用 TENSOR27 型 Fourier 红外光谱仪对碱激发矿渣修补材料中的主要官能团组成和化学键类型进行表征; 采用 ZEISS Gemini 500 型扫描电镜表征碱激发矿渣修补材料的微观形貌。

2 结果与讨论

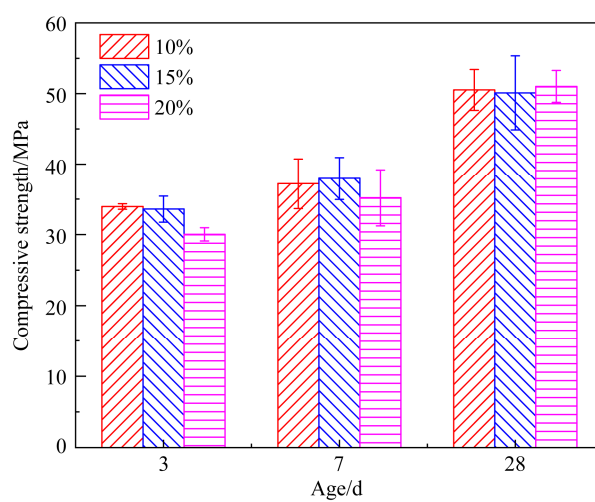
2.1 碱激发矿渣修补净浆力学性能

2.1.1 水玻璃对碱激发矿渣修补净浆强度的影响
按表 2 中 J1~J9 配比成型碱激发矿渣修补净浆后进行抗折强度和抗压强度测试, 测试结果如图 2、图 3 所示。可以发现, 碱激发矿渣修补材料净浆的抗折强度在前 7 d 发展较慢, 3 d 强度低于 2 MPa, 28 d 时可达 10 MPa; 从 28 d 强度可以看出, 水玻璃掺量 15% 时抗折强度最高。碱激发矿渣修补净浆抗压强度发展较快, 3 d 抗压强度可达 35 MPa, 水玻璃掺量 20% 时 28 d 抗压强度最高。总的来说, 水玻璃掺量对碱激发矿渣修补净浆强度影响较小, 当水玻璃掺量为 10% 时, 即可对矿渣有较好的激发效果, 使浆体中 C-S-H 凝胶的生成速率加快, 从而增大了碱激发矿渣修补净浆的强度。

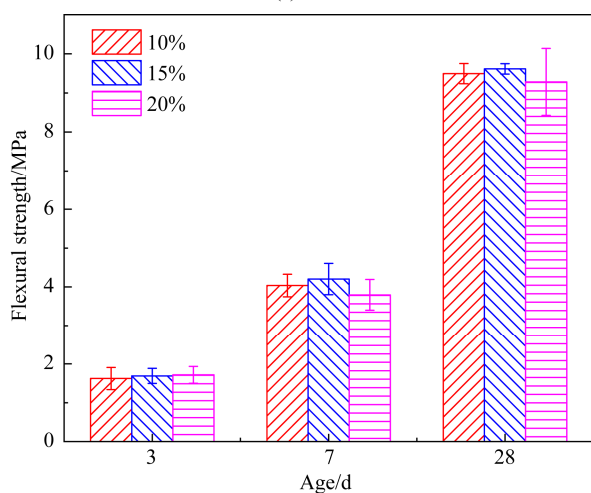
图 2、图 3 为水玻璃模数对碱激发矿渣修补净浆强度的影响结果。水玻璃模数与碱激发矿渣修补净浆抗折强度相关性较小, 各龄期的碱激发矿渣修补净浆抗折强度随着水玻璃模数增加而增加, 28 d 强度均在 9~10 MPa 之间。碱激发矿渣修补净浆抗压强度同样随着水玻璃模数的增加而增大, 当水玻璃模数为 1.8 时, 碱激发矿渣修补净浆的抗压强度最高。此外, 随着水玻璃掺量增加强度涨幅越大,



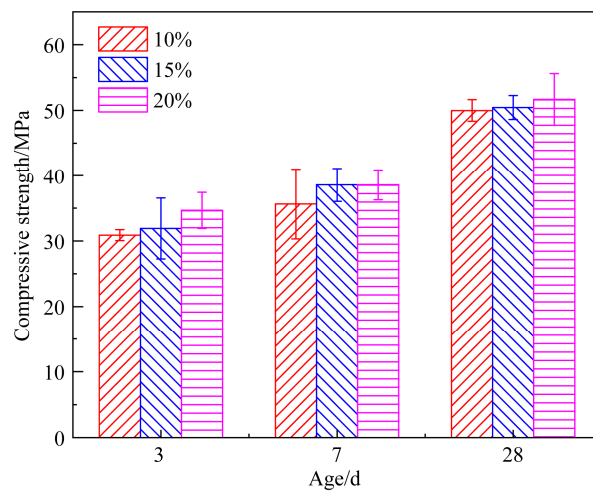
(a) 1.2



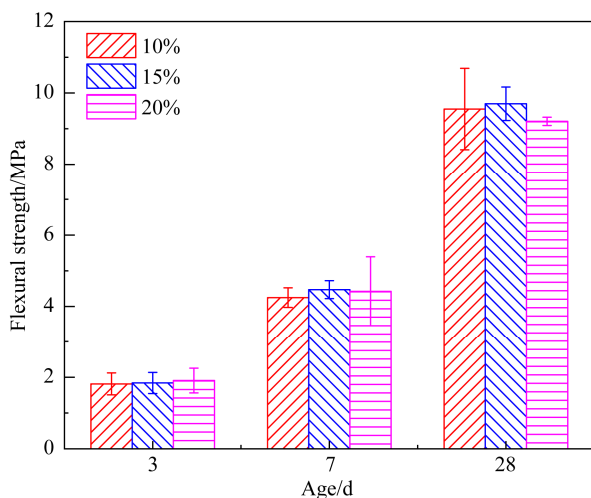
(a) 1.2



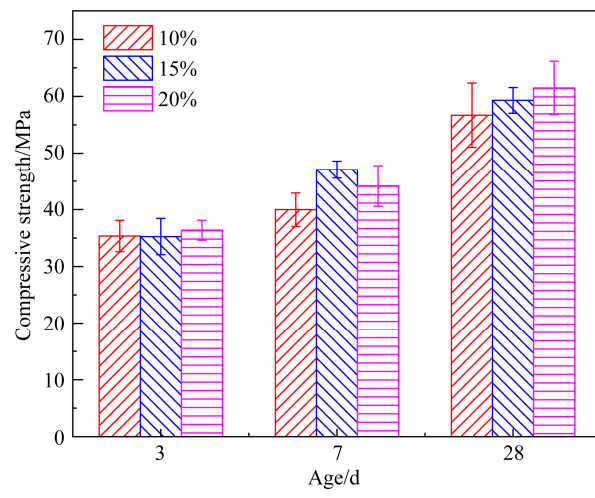
(b) 1.5



(b) 1.5



(c) 1.8



(c) 1.8

图 2 碱激发矿渣修补净浆抗折强度随水玻璃掺量的变化
Fig. 2 Changes in the flexural strength of alkali-activated slag repair slurry with sodium silicate content

在水玻璃掺量为 10%、15%、20% 时，水玻璃模数 1.8 比模数 1.2 的碱激发矿渣修补净浆强度分别提高了 12%、18%、21%。

图 3 碱激发矿渣修补净浆抗压强度随水玻璃掺量的变化
Fig. 3 Changes in the compressive strength of alkali-activated slag repair slurry with sodium silicate content

2.1.2 PAA 改性对碱激发矿渣修补净浆强度影响
按表 2 中 A1~A9 配比成型 PAA 改性碱激发矿渣修补净浆后进行抗折强度和抗压强度测试，测试结果

如图4所示。乳液的添加对PAA改性碱激发矿渣修补净浆的3 d强度没有显著影响；当龄期达到7 d时，PAA改性碱激发矿渣修补净浆的强度开始有明显提升，抗折强度和抗压强度分别提高了9%和11%；当龄期为28 d时，PAA改性后的碱激发矿渣修补净浆强度均高于不加乳液的净浆强度。PAA掺量1%时强度增长最多，抗折强度和抗压强度分别为9.90 MPa和57.87 MPa，相较不加乳液时提高了7%和14%。

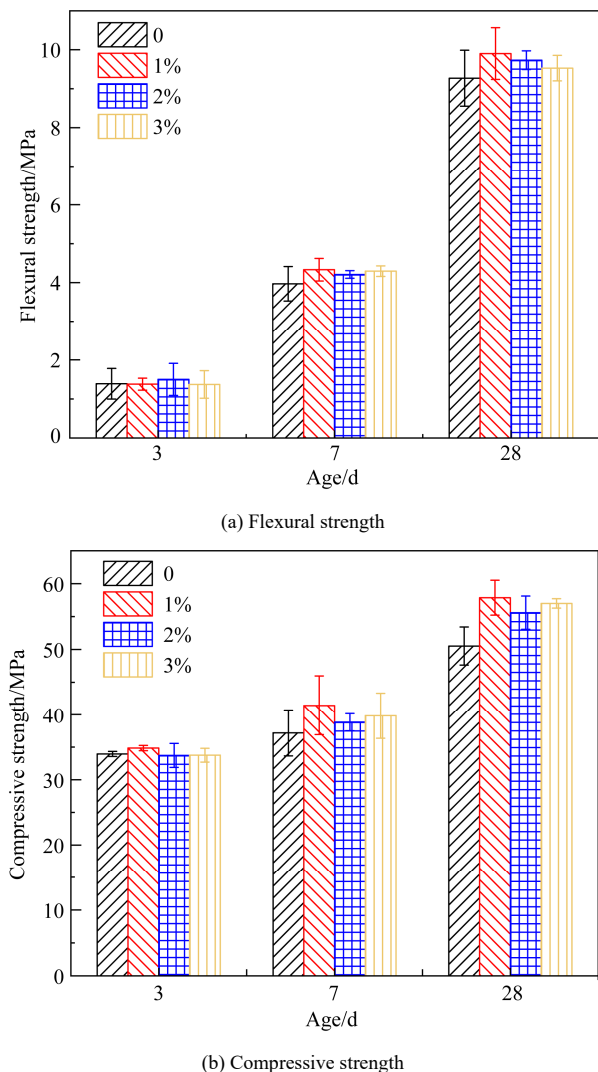


图4 PAA改性碱激发矿渣修补净浆强度随龄期的变化

Fig. 4 Changes in the strength of PAA modified alkali-activated slag repair slurry with age

2.2 碱激发矿渣修补砂浆力学性能

在修补结构裂缝时，加入细骨料可以降低施工成本，提高经济性，同时增加碱激发矿渣修补材料的强度，降低其收缩率。

2.2.1 水玻璃对碱激发矿渣修补砂浆强度影响
按表2中B1~B9配比成型碱激发矿渣修补砂浆后进

行抗折强度和抗压强度测试，测试结果如图5~图6所示。

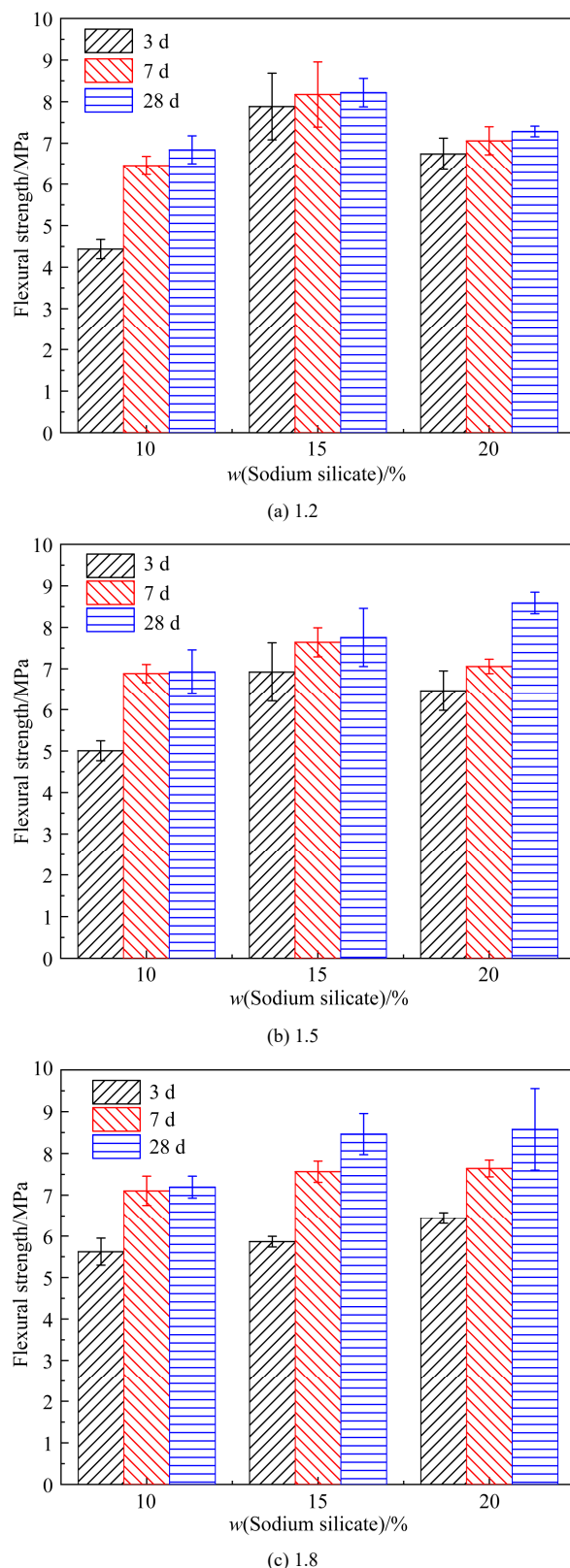


图5 不同水玻璃掺量下碱激发矿渣修补砂浆抗折强度
Fig. 5 Flexural strength of alkali-activated slag repair mortar with different sodium silicate content

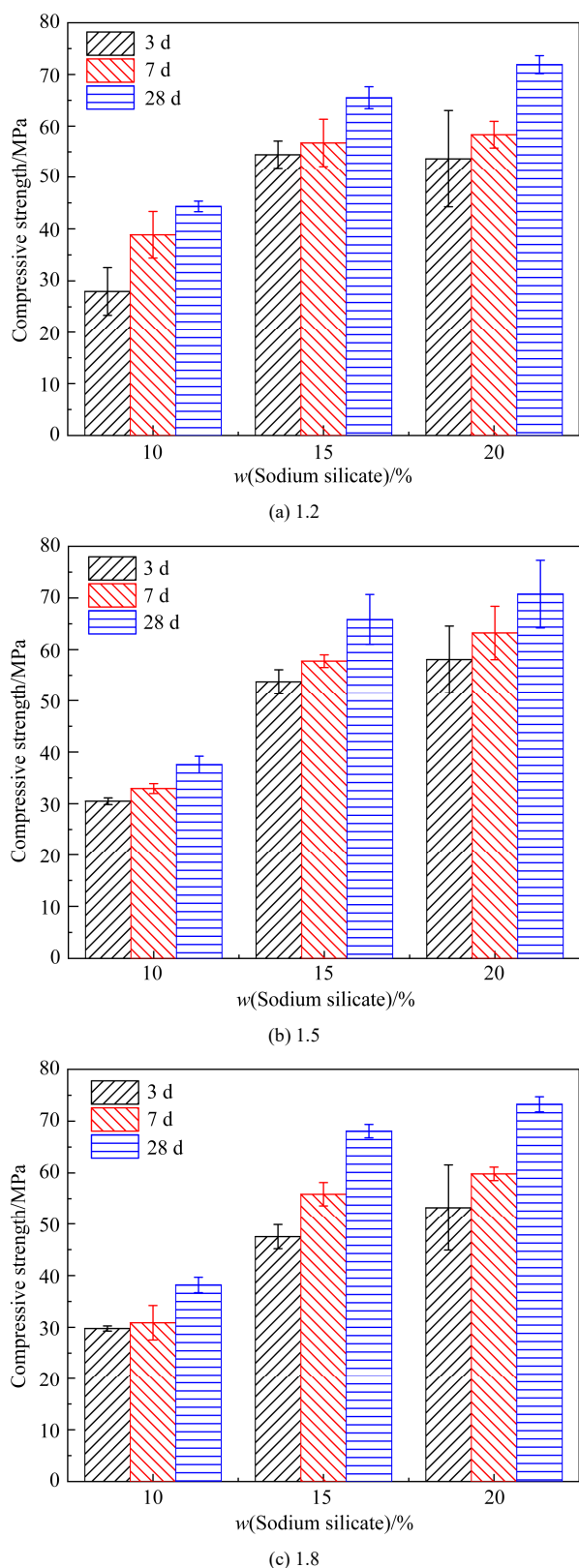


图 6 不同水玻璃掺量下碱激发矿渣修补砂浆抗压强度
Fig. 6 Compressive strength of alkali-activated slag repair mortar with different sodium silicate content

从图 5 可以看出, 水玻璃模数为 1.2 时, 碱激发矿渣修补砂浆的各龄期抗折强度均随着水玻璃掺

量的增加呈先增大后减小的趋势。当水玻璃掺量为 15% 时, 各龄期抗折强度均最大, 28 d 抗折强度达 8.22 MPa。随着龄期增加, 抗折强度涨幅逐渐减小。当水玻璃模数为 1.5 时, 碱激发矿渣修补砂浆的 3 d 和 7 d 抗折强度随水玻璃掺量增加呈先增大后减小的趋势, 28 d 抗折强度呈持续增大的趋势, 强度与水玻璃掺量正相关。当水玻璃掺量为 20% 时, 28 d 抗折强度可达到 8.59 MPa, 较水玻璃掺量为 10% 时增长了 24%。当水玻璃模数为 1.8 时, 碱激发矿渣修补砂浆各龄期抗折强度与水玻璃掺量均呈正相关。当水玻璃掺量达到 15% 时, 碱激发矿渣修补砂浆抗折强度趋于稳定; 当水玻璃掺量为 20% 时, 抗折强度为 8.58 MPa, 较水玻璃掺量为 10% 时增长了 19%。此外, 还可以从图 5 发现, 当水玻璃掺量一定, 碱激发矿渣修补砂浆强度随水玻璃模数的增加呈增长趋势。水玻璃掺量为 10%、15% 时, 水玻璃模数对抗折强度影响较小, 此时抗折强度在 6.8~8.4 MPa 之间; 水玻璃掺量为 20% 时, 水玻璃模数为 1.8 的碱激发矿渣修补砂浆抗折强度比水玻璃模数 1.2 时增加了 18%。

从图 6 可以看出, 水玻璃模数为 1.2、1.5 和 1.8 时, 碱激发矿渣修补砂浆的各龄期抗压强度变化与水玻璃的掺量正相关。当水玻璃掺量为 10% 时, 各龄期强度均最低, 水玻璃掺量 15% 和 20% 的各龄期强度差值较小, 28 d 抗压强度均在水玻璃掺量 20% 达到最大, 最高可达到 73.25 MPa。当水玻璃模数 1.2 时, 水玻璃掺量为 20% 的碱激发矿渣修补砂浆与掺量为 10% 的相比, 3、7、28 d 龄期的抗压强度分别增长了 92%、50%、62%。当水玻璃模数为 1.5 时, 水玻璃掺量为 20% 的碱激发矿渣修补砂浆各龄期抗压强度比 10% 掺量时分别提高了 90%、92% 和 88%。当水玻璃模数 1.8 时, 水玻璃掺量为 20% 的碱激发矿渣修补砂浆各龄期抗压强度较 10% 掺量时分别增长了 79%、88%、92%。此外, 还可以从图 6 中发现, 水玻璃掺量为 15% 和 20% 时, 碱激发矿渣修补砂浆强度随水玻璃模数增加呈先增大后减小的趋势。当水玻璃掺量为 10%、15%、20% 时, 具有最佳强度的水玻璃模数分别为 1.2、1.5、1.5。

可以发现, 当水玻璃含量较低时, 对矿渣的激发作用较小。适当提高水玻璃含量, 可以增多溶液中的 OH^- 含量。 OH^- 穿透矿渣表面, 使玻璃体中 $\text{Ca}-\text{O}$ 键发生断裂, 游离态 Ca^{2+} 的增多加速了 C-S-H 凝胶的生成, 因此强度迅速增大。而当水玻璃掺量达到阈值时, 反应生成 C-S-H 凝胶的速度加

快, 在矿渣颗粒附近迅速形成凝胶层, 阻碍矿渣中 Ca^{2+} 的溶出, 限制了反应的进一步进行, 因此强度提高幅度减小^[13]。

2.2.2 PAA 改性对碱激发矿渣修补砂浆强度的影响

按表 2 中 C1~C9 配比成型 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆后进行抗折强度和抗压强度测试, 测试结果如图 7 所示。加入 3% PAA 后, 碱激发矿渣修补砂浆的强度均大幅下降。大部分掺入 1% PAA 和 2% PAA

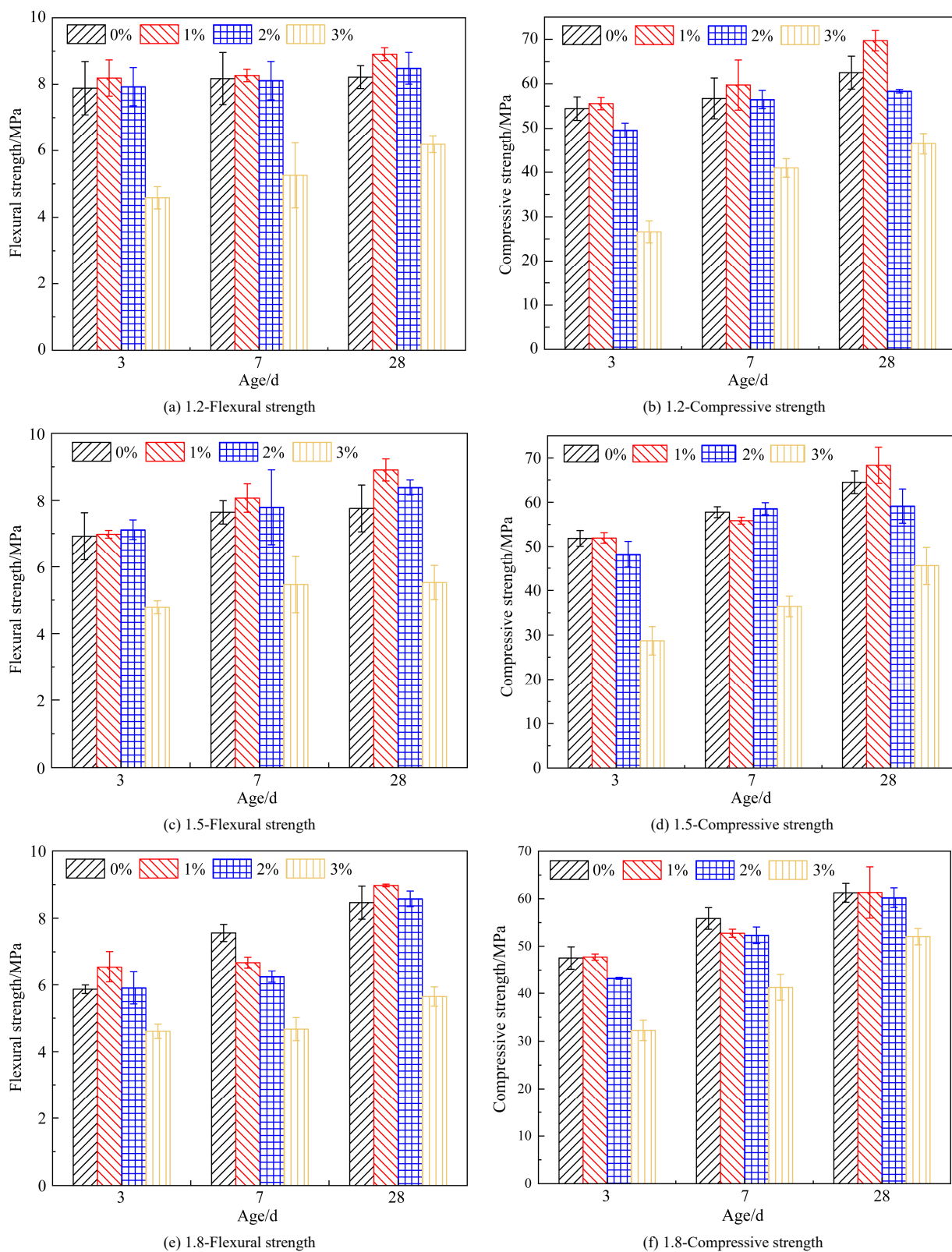


图 7 不同 PAA 掺量下碱激发矿渣修补砂浆强度

Fig. 7 Strength of alkali-activated slag repair mortar with different PAA content

PAA 碱激发矿渣修补砂浆的抗折强度高于不加乳液的对照组, 当水玻璃模数为 1.2、1.5 和 1.8 时, 1% PAA 掺量分别对 28 d 抗折强度提高了 8%、15% 和 6%, 均高于 8 MPa。在模数为 1.2 和 1.5 时, 1% PAA 掺量使 28 d 碱激发矿渣修补砂浆抗压强度提高了 12% 和 6%, 分别达到了 69.71 MPa 和 68.33 MPa; 水玻璃模数为 1.8 时, PAA 对碱激发矿渣修补砂浆抗压强度的影响较小。

2.3 PAA 改性碱激发矿渣修补材料粘结性能研究

粘结强度是衡量修补材料性能的关键指标。传统的水泥基修补材料进行修补后, 界面粘结处松散多孔, 修补后易发生二次开裂, 而碱激发胶凝材料水化产物与水泥基材料有较好的化学粘结力和咬合力。根据 JC/T 2381—2016《中华人民共和国建材行业标准》关于修补砂浆粘结强度的规定, 普通刚性修补砂浆的粘结强度应不小于 2 MPa。

加入 PAA 改性后碱激发矿渣修补砂浆的粘结强度如图 8 所示。当水玻璃模数为 1.2 和 1.5 时, 粘结强度随 PAA 掺量的增加呈先增大后减小的趋势, 并在 PAA 掺量为 2% 时粘结强度达到最高, 分别为 3.63 MPa 和 3.56 MPa, 满足 JC/T 2381—2016《中华人民共和国建材行业标准》关于修补砂浆粘结强度的规定。此外, 所有碱激发矿渣修补砂浆粘结强度的实验均在粘结界面处发生首次开裂。

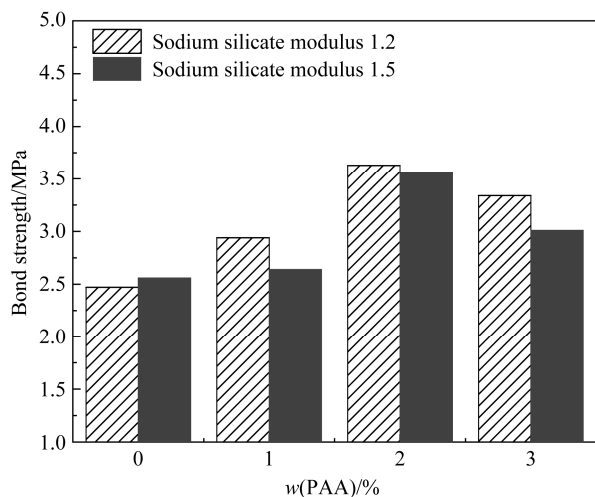


图 8 不同 PAA 掺量下碱激发胶渣修补砂浆粘结强度
Fig. 8 Bond strength of alkali-activated slag repair mortar with different PAA content

2.4 碱激发矿渣修补砂浆体积稳定性

碱激发剂可以使矿渣产生活性, 从而参与到水化过程。当激发剂种类、掺量等因素发生变化时, 碱激发矿渣的水化过程、水化产物结构也会存在较

大的差异, 这些因素综合影响碱激发矿渣的性能, 使碱激发矿渣修补砂浆体积稳定性产生差异。本节主要研究水玻璃模数、聚合物乳液掺量对碱激发矿渣修补砂浆体积稳定性性能的影响。

2.4.1 水玻璃模数对碱激发矿渣修补材料砂浆干缩性能的影响 水玻璃模数对碱激发矿渣修补砂浆的干燥收缩结果如图 9 所示。由图 9 可见, 当养护龄期到达 28 d 时, 碱激发矿渣修补砂浆的收缩率趋于稳定。各龄期碱激发矿渣修补砂浆的收缩率均随水玻璃模数的增加而增大, 在水玻璃模数为 1.2 时其干燥收缩率最小, 与水玻璃模数 1.8 时相比降低了 112%。由此可知, 在水玻璃掺量 15% 时, 减小水玻璃模数可有效降低碱激发矿渣修补砂浆的收缩。

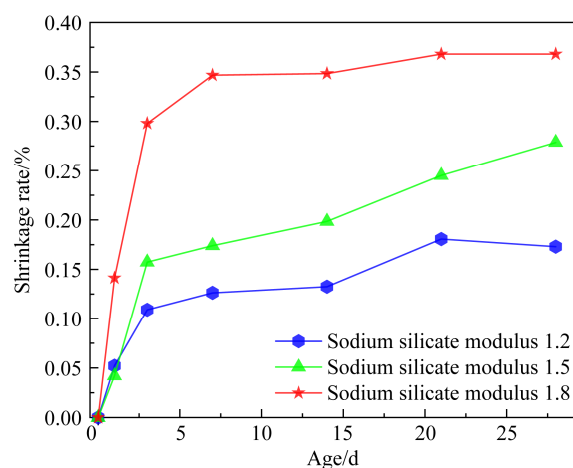


图 9 不同水玻璃模数下碱激发矿渣修补砂浆的干燥收缩
Fig. 9 Drying shrinkage of alkali-activated slag repair mortar with different sodium silicate modulus

2.4.2 PAA 对碱激发矿渣修补材料砂浆干缩性能的影响 PAA 改性对碱激发矿渣修补砂浆的干燥收缩影响结果如图 10 所示。由图 10 可见, PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆的收缩率在 28 d 后趋于稳定。当水玻璃模数为 1.2 和 1.5 时, 掺入 PAA 可以显著降低碱激发矿渣修补砂浆的收缩率。当水玻璃模数 1.2 时, PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆的收缩率随着 PAA 掺量增加而增加。当 PAA 掺量为 1% 和 2% 时, 28 d 收缩率均低于不加 PAA 的对照组, 掺量为 1% 的收缩率比对照组降低了 21%。当水玻璃模数为 1.5 时, 加入 1%、2% 和 3% 的 PAA 均降低了碱激发矿渣修补砂浆的收缩率, 且当 PAA 掺量为 1% 时收缩率降至最低, 与不加 PAA 的对照组相比降低了 54%。这是由于 PAA 的掺入提高了矿渣的反应活性, 使碱激发矿渣修补砂浆的密实度增大, 从而降低了砂浆的收缩率。

2.5 碱激发矿渣修补砂浆耐久性研究

PAA 改性对碱激发矿渣修补砂浆抗硫酸盐侵蚀性能的影响结果如图 11 所示。与未加乳液的对照

组相比, 加入 1% PAA 改性的碱激发矿渣修补砂浆强度最高, 当掺量达到 3% 掺量时, 对强度有负面影响。当水玻璃模数为 1.5 时, 掺入 1% PAA 碱激

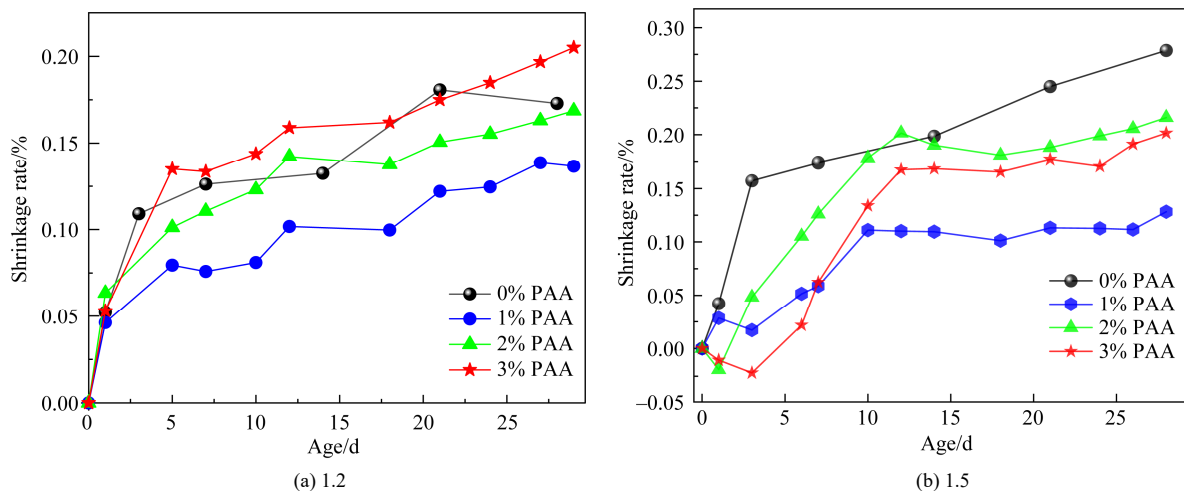


图 10 不同 PAA 掺量的碱激发矿渣修补砂浆的干燥收缩

Fig. 10 Drying shrinkage of alkali-activated slag repair mortar with different PAA content

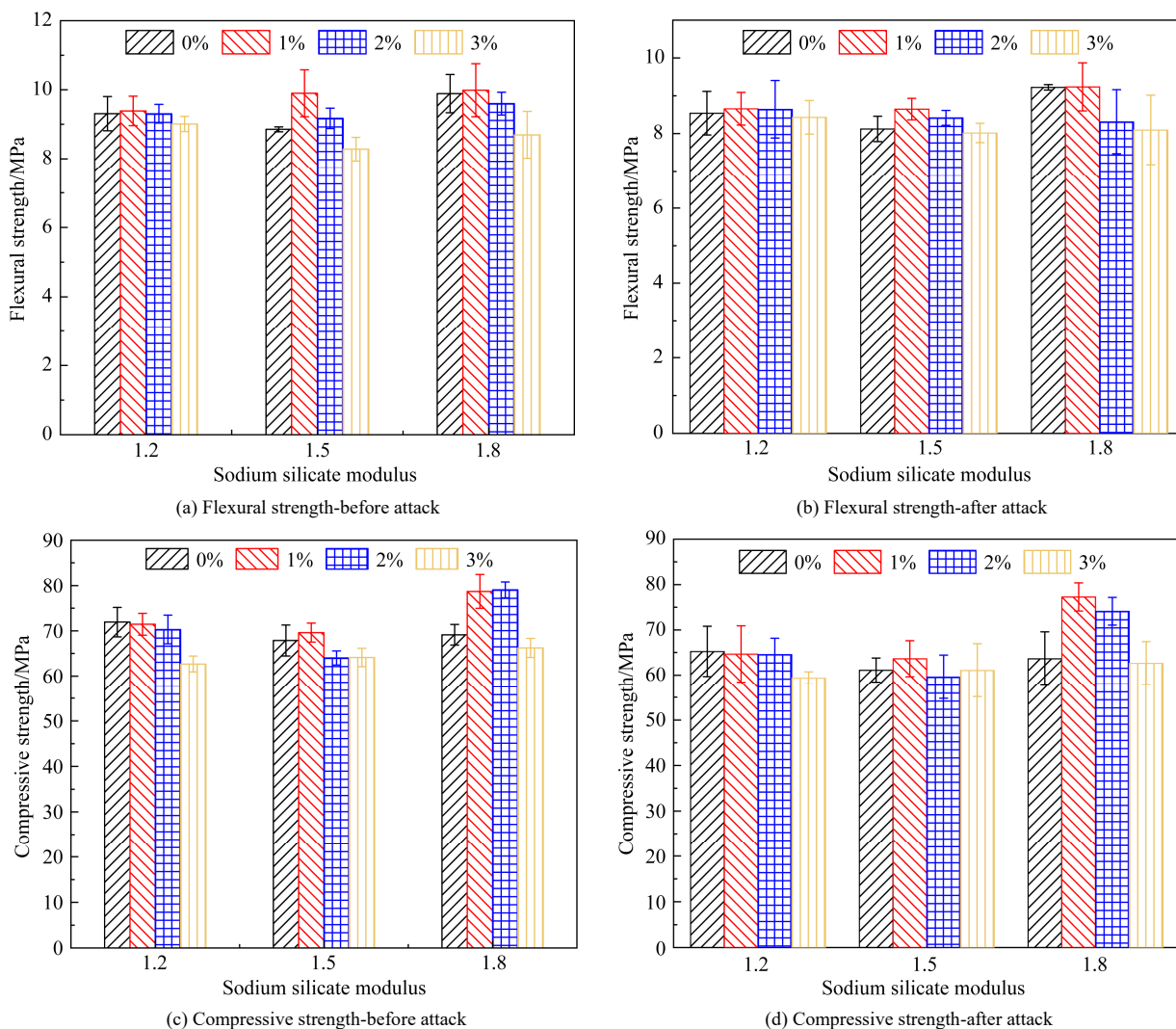


图 11 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆在硫酸盐侵蚀前后的强度变化

Fig. 11 Strength changes of PAA modified alkali-activated slag repair mortar before and after sulfate attack

发矿渣修补砂浆的抗折强度比对照组提高了 12%; 水玻璃模数为 1.8 时, 抗压强度提高了 14%。

当 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆在 3% Na_2SO_4 溶液中浸泡 28 d 后, 其外观无明显变化, 但浸泡硫酸盐后试块的强度均有小幅下降。不加乳液的砂浆试块经硫酸盐侵蚀后的抗压强度分别为 65.24、61.10、65.59 MPa, 加入 1% 掺量 PAA 的试块经硫酸盐侵蚀后强度略高于对照组。水玻璃模数为 1.8、PAA 掺量为 1%、2% 时, 抗压强度比不加乳液的对照组相比分别提高了 21% 和 16%。而抗折强度与不掺乳液的对照组相比变化较小。

根据 JC/T 2381—2016《中华人民共和国建材行业标准》关于修补砂浆抗蚀系数的规定, 抗蚀系数 (K) 应大于 0.85。硫酸盐溶液侵蚀后 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆的抗蚀系数如图 12 所示, 可以发现所有配比的抗蚀系数均大于 0.85, 均满足要求。

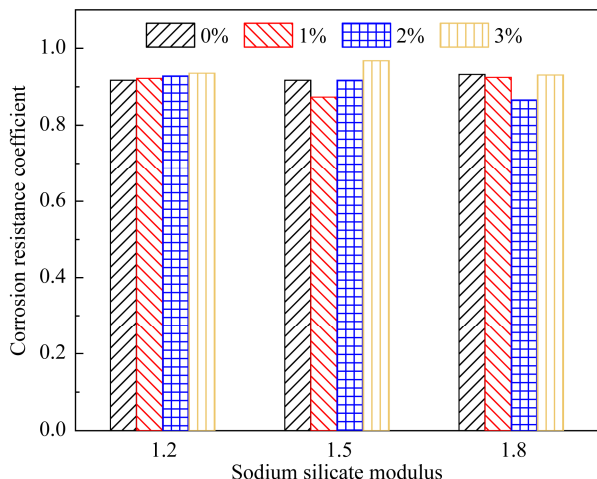


图 12 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆的抗蚀系数

Fig. 12 Corrosion resistance coefficient of PAA modified alkali-activated slag repair mortar

根据 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆在硫酸盐侵蚀后的强度变化, 计算抗压强度损失, 结果如图 13 所示。由图 13 可见, 碱激发矿渣修补砂浆在浸泡硫酸盐溶液后, 抗压强度损失率保持在 12% 以内。PAA 改性后的碱激发矿渣修补砂浆的抗压强度损失率明显较小, 当水玻璃模数为 1.2、1.5、1.8 时, 不加乳液改性的碱激发矿渣修补砂浆的强度损失率分别为 9%、10%、5%, 加入 PAA 后强度损失率最低为 5%、5%、2%, PAA 改性显著提高了碱激发矿渣修补砂浆的抗硫酸盐侵蚀能力。

2.6 PAA 改性对碱激发矿渣修补材料物相组成的影响

2.6.1 XRD 分析 在碱激发矿渣的水化过程中,

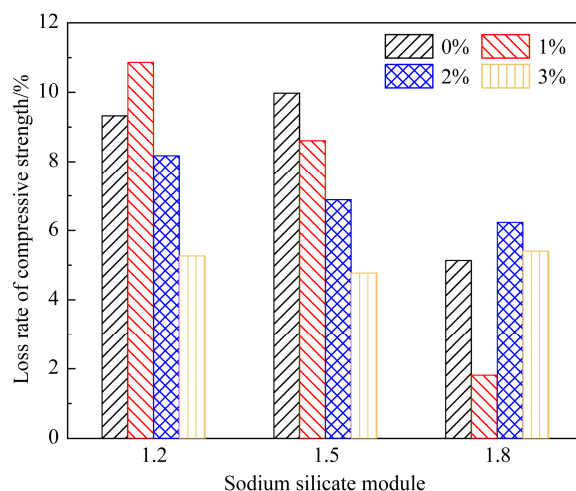


图 13 硫酸盐侵蚀下 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆的强度损失率

Fig. 13 Strength loss rate of PAA modified alkali-activated slag repair mortar under sulfate erosion

矿渣结构逐渐分解, 活性钙、硅、铝等氧化物反应生成新的网络结构^[14]。在这一过程中, 水化产物的含量直接影响着碱激发矿渣的网络结构, 通过对水玻璃掺量为 10%、模数为 1.2 的碱激发矿渣净浆和 PAA 改性(1%、2%、3%)碱激发矿渣净浆的物相组成进行分析, XRD 测试结果如图 14 所示。矿渣中的成分基本为无定型的非晶物质, 因此未经 PAA 改性的碱激发矿渣净浆对照组中的水化产物多为非晶物质。可以发现在 XRD 谱中的 30° 附近存在 C-S-H 凝胶的弥散型衍射峰, 以及大量的 CaCO_3 衍射峰。观察 PAA 改性碱激发矿渣净浆在养护 28 d 后的 XRD 谱, 可以发现其与未掺入 PAA 的样品的图谱峰值和峰高基本保持一致, 没有产生峰值较高

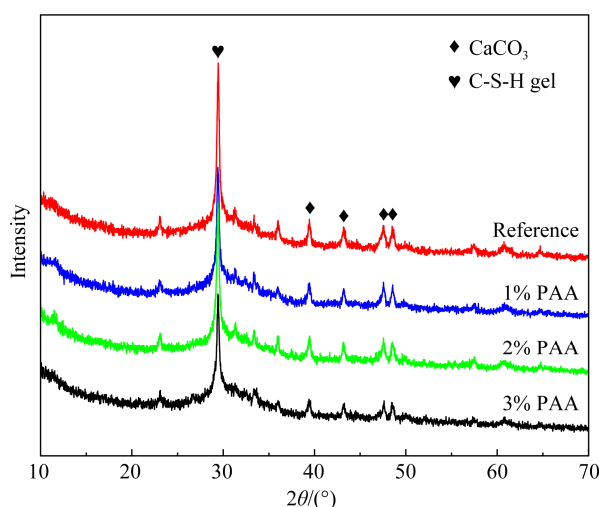


图 14 PAA 改性碱激发矿渣修补净浆的 XRD 谱

Fig. 14 XRD spectra of PAA modified alkali-activated slag repair slurry

的新矿物晶相的衍射峰, 主要晶相仍然为无定形的矿物相。结合 2.1 节的碱激发矿渣修补净浆力学性能测试结果发现, PAA 改性对碱激发矿渣净浆强度的提高, 不是由于通过化学反应形成新的高密实产物, 而是由于 PAA 的物理填隙和交联作用。

2.6.2 FTIR 分析 特征光谱的变化是碱激发的显著特征^[15]。通过对水玻璃掺量为 10%、模数为 1.2 的碱激发矿渣净浆和 PAA 改性(1%、2%、3%)碱激发矿渣净浆进红外光谱测试, 研究水化产物中化学基团。从图 15 可以发现, 碱激发矿渣的 FTIR 谱线特征峰位于 3 361.57, 1 646.77, 1 409.60, 953.81, 872.93, 433.17 cm^{-1} 。依据文献可知^[16-19], 吸收频率为 3 600~3 000 cm^{-1} 及 1 670~1 600 cm^{-1} 代表的是 O—H 的收缩振动及水分子振动, 3 400 cm^{-1} 附近的吸收带为 O—H 的不对称伸缩振动, 1 630 cm^{-1} 附近的吸收带为 O—H 的弯曲振动, 可表征浆体的水化产物数量。1 410、873 cm^{-1} 代表 CO_3^{2-} 的非对称伸缩振动(ν_3)和面外弯曲振动(ν_4), 这可能是由于制样过程中样品与空气中的 CO_2 发生反应所造成。947 cm^{-1} 的吸收带属于 Si—O—Si(Al)的不对称拉伸振动。430~450 cm^{-1} 处的吸收带可能是由于铝离子从玻璃网络中溶解并水解成铝酸根阴离子, 形成了铝氢氧化物(铝氧八面体)^[17]。

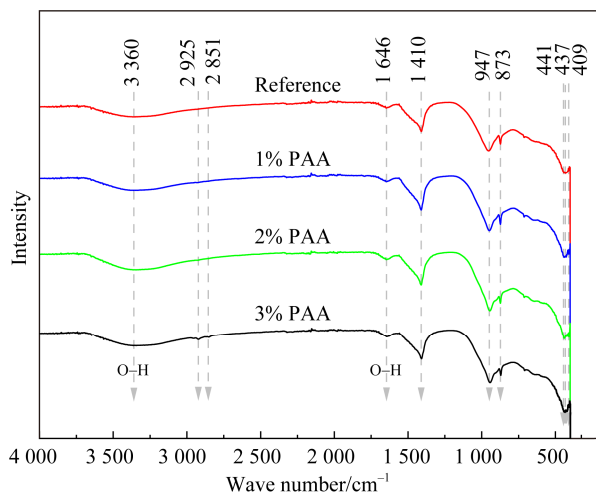


图 15 PAA 改性碱激发矿渣修补净浆的红外光谱

Fig. 15 FTIR spectra of PAA modified alkali-activated slag repair slurry

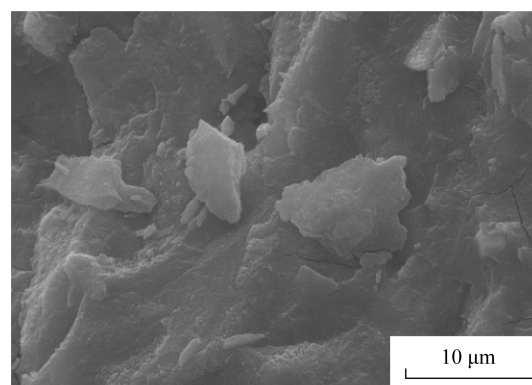
掺入 PAA 后, 碱激发矿渣净浆的特征峰与不加 PAA 时的特征峰相差不大, 说明水化产物所包含的化学键类型基本相同。掺入 PAA 后, 433.17 cm^{-1} 处的峰位向高峰位移动, 1%, 2% 和 3% 掺量下分别移至 441.26, 441.39, 437.29 cm^{-1} 。这说明当 PAA

掺量为 1%、2% 时, 水化产物铝氧八面体聚合度增加, 当 PAA 为掺量 3% 时聚合度回落。953.81 cm^{-1} 处的 Si—O—Si(Al) 发生不对称拉伸振动, 峰位向低峰位移动, 分别移至 947.71, 945.36, 946.23 cm^{-1} 。掺入 PAA 后峰位向低峰位移动, 说明 PAA 改性不利于硅氧四面体的聚合。

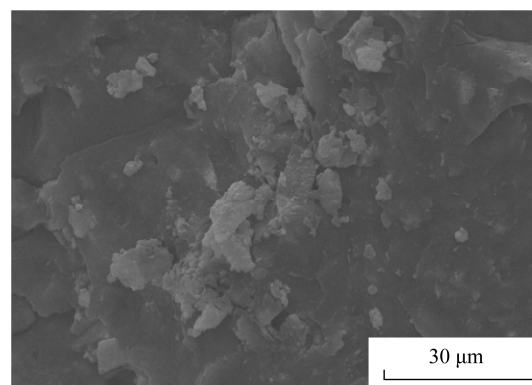
值得注意的是, 当 PAA 掺量为 3% 时, 红外色谱中多出 3 个特征峰, 分别是 2 925.90, 2 851.57, 712.40 cm^{-1} 。712 cm^{-1} 附近吸收峰为铝氧四面体的特征吸收带, 2 925.90 cm^{-1} 与 2 851.57 cm^{-1} 处的吸收峰可能是 PAA 的吸收峰, 其峰值较弱, 不易在浆体中检测到。

2.7 PAA 改性对碱激发矿渣修补材料微观形貌的影响

2.7.1 不同龄期微观形貌分析 图 16 为碱激发矿渣养护 7 d 后的浆体形貌结构图。由于碱激发矿渣的水化进度快, 7 d 时的水化产物 C-(A)-S-H 凝胶已逐渐聚合并互相堆积形成致密浆体, 此时浆体表面的矿渣已基本反应完全。



(a) 10 000×



(b) 5 000×

图 16 碱激发矿渣修补净浆的微观形貌

Fig. 16 Microstructure of alkali-activated slag repair slurry

PAA 改性碱激发矿渣修补净浆的微观形貌如图 17 所示。由图 17a~图 17b 可见,在 5 000 倍数下,PAA 改性的碱激发矿渣修补净浆的断面整齐且结构致密。养护 7 d 后,浆体内部的水化产物含量增多且分布均匀,因此断面平整密实。由图 17c 和图 17e 可见,仅有少量矿渣颗粒被水化产物包裹,大部分矿渣颗粒表面均光滑无附着物。当 PAA 掺量为 3% 时,矿渣表面疏松且分布不均,这也是净浆强度较

低的主要原因。

2.7.2 硫酸盐侵蚀前后微观形貌分析 图 18 为碱激发矿渣修补砂浆被硫酸钠溶液侵蚀前后的微观形貌。由图 18 可见,硫酸盐侵蚀前后的浆体中未出现明显的形态变化,微观结构形态基本相似。图 18a 与图 18b 对比可知,硫酸盐侵蚀前的碱激发矿渣修补砂浆表面光滑细腻,结构更为致密;硫酸盐侵蚀后的碱激发矿渣修补砂浆则形成了少量微裂缝。这

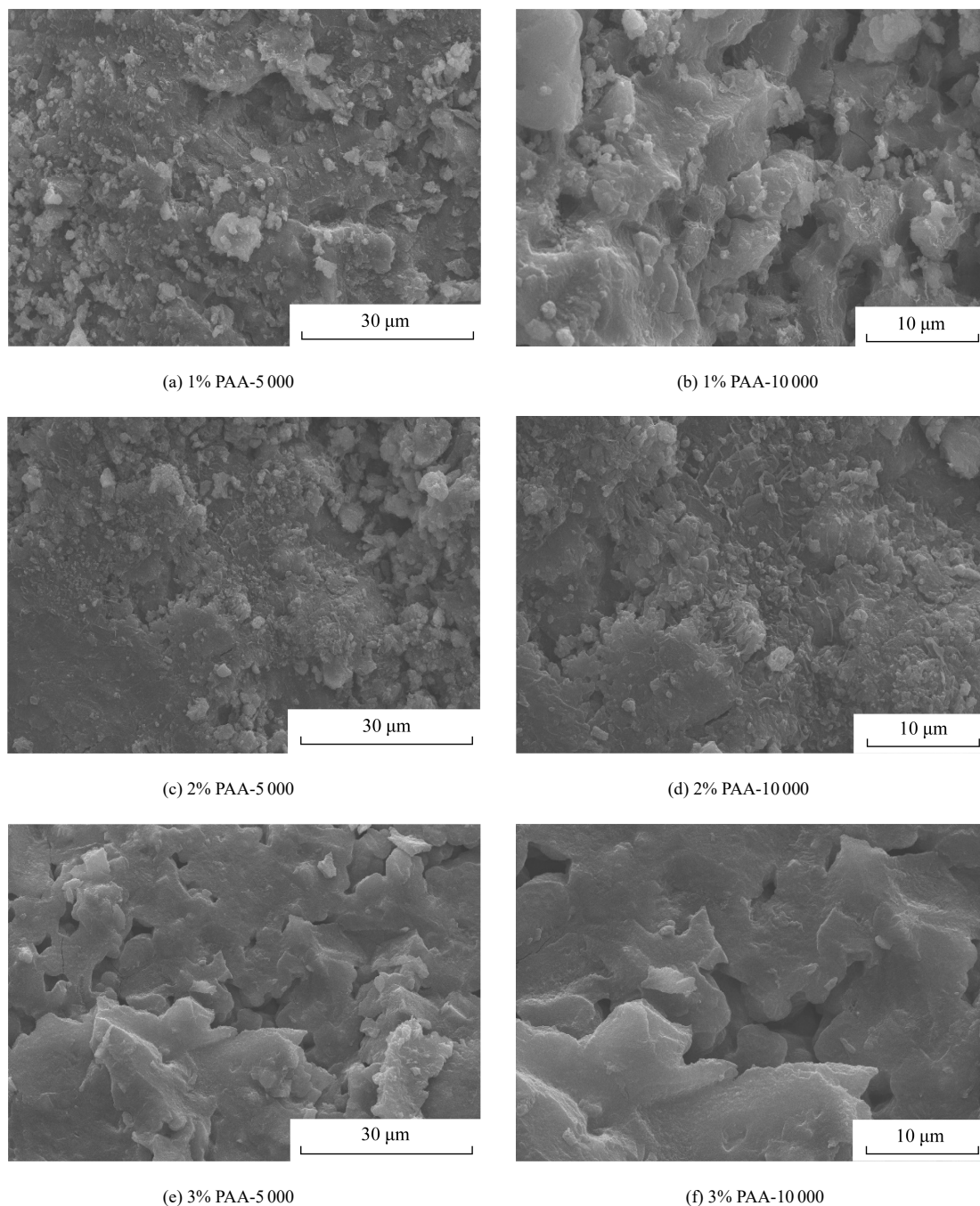


图 17 PAA 改性碱激发矿渣修补净浆的微观形貌

Fig. 17 Microstructure of PAA modified alkali-activated slag repair slurry

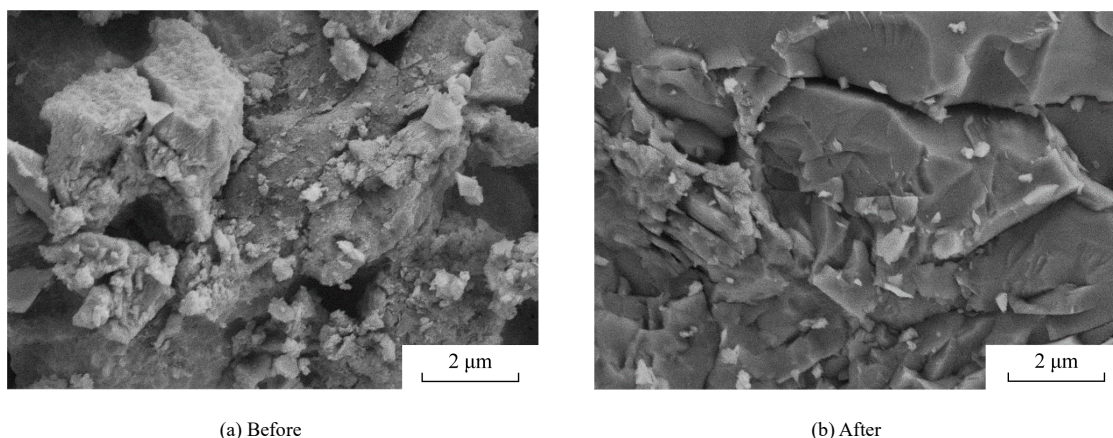


图 18 硫酸盐侵蚀前后 PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆的微观形貌变化

Fig. 18 Micromorphology changes of PAA modified alkali-activated slag repair mortar before and after sulfate erosion

可能是未反应的矿渣颗粒与硫酸盐反应所生成的，这也是影响碱激发矿渣修补砂浆抗硫酸盐侵蚀性能的主要因素之一^[20]。

3 结论

1) 碱激发矿渣修补净浆的早期抗折强度发展较慢，而早期抗压强度发展快。掺入少量(10%)水玻璃即可激发矿渣活性，小幅提高净浆强度，15%和20%掺量时强度较大幅度提高。水玻璃模数增加同样可以提高碱激发矿渣修补净浆的强度。模数为1.2的水玻璃掺入15%为矿渣修补材料的最佳激发方式。

2) 当 PAA 掺量为 1% 时，PAA 改性碱激发矿渣修补净浆的抗折强度和抗压强度分别较碱激发矿渣修补净浆提高了 7% 和 14%，达到 9.90 MPa 和 57.87 MPa。50 °C 高温养护进一步提高了碱激发矿渣修补砂浆的强度，PAA 改性的碱激发矿渣修补砂浆的强度提升幅度大于未改性砂浆。

3) PAA 改性后碱激发矿渣修补砂浆的粘结强度得到提高，且其抗硫酸盐侵蚀性能得到增强。PAA 改性碱激发矿渣修补砂浆的粘结强度大于 2 MPa，抗蚀系数大于 0.85，满足 JC/T 2381—2016 中关于修补砂浆粘结强度以及抗蚀系数的规定。

4) 各龄期碱激发矿渣修补砂浆的收缩率均随水玻璃模数的增大而增加。PAA 改性使碱激发矿渣修补砂浆的收缩率进一步降低。当 PAA 掺量为 1% 时，碱激发矿渣修补砂浆的收缩率最多降低 54%。

5) PAA 的掺入没有改变碱激发矿渣修补材料中的产物组成，而是填充在无定形胶凝物质间隙。未改性时碱激发矿渣修补材料断面光滑平整，PAA 改性后碱激发矿渣修补材料的裂缝两边由纤维状的

丝状物连接，使材料的强度进一步增强。硫酸盐侵蚀使浆体中微裂缝所占比例增多，导致强度下降。

参考文献:

- [1] LI Y, ZHANG G Z, YANG J, et al. A review on damage mechanism of ultra-high performance concrete under loading and erosion[J]. Mater Today Commun, 2023, 35: 106258.
- [2] LI Y, YANG F L, ZHANG G Z. Synergistic effects of sustained loading and sulfate attack on the damage of UHPC based on lightweight aggregate[J]. Constr Build Mater, 2023, 374: 130929.
- [3] PROVIS J L. Alkali-activated materials[J]. Cem Concr Res, 2018, 114: 40–48.
- [4] LUUKKONEN T, ABDOLLAHNEJAD Z, YLINIEMI J, et al. One-part alkali-activated materials: A review[J]. Cem Concr Res, 2018, 103: 21–34.
- [5] LI L M, XIE J H, ZHANG B F, et al. A state-of-the-art review on the setting behaviours of ground granulated blast furnace slag- and metakaolin-based alkali-activated materials[J]. Constr Build Mater, 2023, 368: 130389.
- [6] KUMAR S, SEKHAR DAS C, LAO J C, et al. Effect of sand content on bond performance of engineered geopolymer composites (EGC) repair material[J]. Constr Build Mater, 2022, 328: 127080.
- [7] MUSADDIQ LASKAR S, TALUKDAR S. Development of ultrafine slag-based geopolymer mortar for use as repairing mortar[J]. J Mater Civ Eng, 2017, 29(5): 04016292.
- [8] HUSEIEN G F, SHAH K W. Performance evaluation of alkali-activated mortars containing industrial wastes as surface repair materials[J]. J Build Eng, 2020, 30: 101234.
- [9] 刘凯仑. 强风沙环境下矿渣地质聚合物快速修补材料耐久性研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2022.
LIU Kailun. Study on durability of slag-based geopolymer quick repair material in strong wind and sand environment[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiatong University, 2022.
- [10] ZHANG P, GAO Z, WANG J, et al. Influencing factors analysis and optimized prediction model for rheology and flowability of nano-SiO₂ and PVA fiber reinforced alkali-activated composites[J]. J Clean Prod, 2022, 366: 132988.
- [11] LI H Y, LIEBSCHER M, YANG J, et al. Electrochemical oxidation of

- recycled carbon fibers for an improved interaction toward alkali-activated composites[J]. *J Clean Prod*, 2022, 368: 133093.
- [12] BAYRAKTAR O Y, TOBBALA D E, TURKOGLU M, et al. Hemp fiber reinforced one-part alkali-activated composites with expanded perlite: Mechanical properties, microstructure analysis and high-temperature resistance[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 363: 129716.
- [13] 胡亦杰. 粉煤灰地聚合物力学及耐高温性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.
- HU Yijie. Study on polymer mechanics and high temperature resistance of fly ash[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017.
- [14] LECOMTE I, HENRIST C, LIÉGEOIS M, et al. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(16): 3789–3797.
- [15] CRIADO M, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Alkali activation of fly ash: Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 106(1–3): 180–191.
- [16] YANG L Y, JIA Z J, ZHANG Y M, et al. Effects of nano- TiO_2 on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 57: 1–7.
- [17] FANG YONG hao, LU ZHENG long, WANG ZHONG li. FT-IR study on early-age hydration of alkali-activated slag cement[J]. *Key Eng Mater*, 2011, 492: 429–432.
- [18] CAO R L, ZHANG S Q, BANTHIA N, et al. Interpreting the early-age reaction process of alkali-activated slag by using combined embedded ultrasonic measurement, thermal analysis, XRD, FTIR and SEM[J]. *Compos B Eng*, 2020, 186: 107840.
- [19] Madavarapu S B, Neithalath N, Rajan S, et al. FTIR analysis of alkali activated slag and fly ash using deconvolution techniques[M]. Arizona State University Tempe, AZ, 2014.
- [20] KOMLJENOVIC M, BAŠČAREVIC Z, MARJANOVIĆ N, et al. External sulfate attack on alkali-activated slag[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 49: 31–39.

Mechanism and Mechanical Durability of Polyacrylic Acid Modified Alkali-Activated Slag Repair Materials

LIU Zhiyong^{1,2}, JIANG Jinyang^{1,2}, LI Yang^{1,2}, SHI Jinyan^{1,2}, LIU Gan^{1,2}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Civil Engineering Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Introduction The existing alkali-activated repair materials cannot adapt to the corrosion repair of concrete in marine engineering with high humidity and high salt environments. In this paper, a polyacrylic acid lotion (PAA) modified alkali-activated slag repair material with high strength, low shrinkage and high durability was developed by adding PAA to regulate the flexibility of the consolidation body, and its performance formation mechanism was analyzed. The results indicate that the mechanical properties of alkali-activated slag repair materials are positively correlated with the content of sodium silicate added when the modulus of sodium silicate is greater than 1.2. The optimal activating ratio for slag repair materials is 1.2 modulus and 15% content of sodium silicate. PAA filling in the gaps of amorphous cementitious substances in alkali-activated slag repair materials significantly enhances its mechanical properties, bonding properties, volume stability, and sulphate resistance.

Methods A powder used was cement (*i.e.*, P-II 52.5 grade Portland cement) mixed with slag (*i.e.*, a granulated blast furnace slag) with a hydraulic coefficient of 2.18, an activity coefficient of 0.25, an alkalinity coefficient of 1.11, and a quality coefficient of 2.07. Alkali activator used was sodium silicate (with a modulus of $n=3.3$ and a Baume degree of 40) and sodium hydroxide (granular sodium hydroxide with a purity of $\geq 98\%$). The organic lotion was a polyacrylic lotion with a molecular weight of 3 000–5 000 and a solid content of $\geq 30\%$. The aggregate was river sand with the maximum particle size of 2.5 mm, the bulk density of 1.6 g/cm³, and the apparent density of 2.5 g/cm³. Water used was tap water.

Sodium hydroxide weighed was fully dissolved in sodium silicate under stirring magnetically. The solution was colourless and transparent, and there were no suspended sodium hydroxide particles in the solution. Subsequently, a beaker with the solution was covered with a thin film to prevent the evaporation of water due to the dissolution and heat release of sodium hydroxide. The solution was cooled to room temperature before use. The prepared solution was poured into a mixing pot, and mixed with the powder under stirring. After curing until the specified age, the relevant tests were conducted.

The physical and mechanical properties of alkali activated slag repair materials were determined in accordance with the provisions of GB/T50081—2019 “Standard Test Methods for Physical and Mechanical Properties of Concrete”. The bond strength was measured *via* bond bending tests. According to GB/T 50082—2009 “Standard Test Methods for Long term Performance and Durability of Ordinary Concrete”, the shrinkage rate of alkali activated slag repair materials was measured by a contact method. According to GB/T 50082—2009 “Standard Test Methods for Long term Performance and Durability of Ordinary Concrete”, the sulphate attack resistance of the alkali activated slag repair material was determined, and the corrosion resistance coefficient (K) was used as an indicator to measure the sulphate attack resistance of the sample. The phase composition of alkali activated slag repair materials was analyzed by a model D8ADVANCE X-ray diffractometer. The main functional group composition and chemical bond

types in alkali activated slag repair materials were characterized by a model TENSOR27 Fourier infrared spectrometer. The microstructure of alkali activated slag repair materials was characterized by a model ZEISS Gemini 500 scanning electron microscope.

Results and discussion Increasing the modulus of sodium silicate can improve the strength of alkali activated slag repair slurry. Adding 15% sodium silicate with a modulus of 1.2 is an optimal excitation approach for slag repair materials. When the content of PAA is 1%, the flexural strength and compressive strength of PAA modified alkali activated slag repair slurry are increased by 7% and 14%, respectively, compared to alkali activated slag repair slurry, reaching 9.90 MPa and 57.87 MPa. High-temperature curing at 50 °C further improves the strength of alkali activated slag repair mortar, and the strength improvement of PAA modified alkali activated slag repair mortar is greater than that of unmodified mortar. After PAA modification, the bonding strength of alkali activated slag repair mortar is improved, and its resistance to sulphate attack is enhanced. The bonding strength of PAA modified alkali activated slag repair mortar is greater than 2 MPa, and the corrosion resistance coefficient is greater than 0.85, meeting the requirements of JC/T 2381—2016 for the bonding strength and corrosion resistance coefficient of repair mortar. The shrinkage rate of alkali activated slag repair mortar at all ages increases with the increase of sodium silicate modulus. The PAA modification further reduces the shrinkage rate of alkali activated slag repair mortar. When the PAA content is 1%, the shrinkage rate of alkali activated slag repair mortar is reduced by 54%.

Conclusions The early flexural strength development of alkali activated slag repair slurry was slower, while the early compressive strength development was faster. Adding a small amount of (10%) sodium silicate could stimulate the activity of the slag, slightly improving the strength of the slurry, and significantly increasing the strength at 15% and 20% dosages. The addition of PAA did not change the product composition in the alkali activated slag repair material, but filled in the gap of amorphous cementitious material. Before PAA modification, the cross-section of the alkali activated slag repair material was smooth and flat. After PAA modification, the cracks on the both sides of the alkali activated slag repair material were connected by fibrous filaments, further enhancing the strength of the material.

Keywords alkali-activated materials; polymer modifiers; bond strength; volume stability; durability