

碱激发胶凝材料的碳化性能研究进展

吕毅刚^{1,2}, 肖百豪¹, 韩伟威^{3*}, 彭晖¹, 乔杰¹, 王翠¹, 李星¹

1. 长沙理工大学土木工程学院, 长沙 410114

2. 长沙理工大学桥梁结构安全控制湖南省工程实验室, 长沙 410114

3. 长沙理工大学交通运输工程学院, 长沙 410114

摘要 碱激发胶凝材料作为新型绿色建筑材料, 在促进工业固体废料的循环使用、减少 CO₂ 气体排放等方面有着突出的优势, 近几年针对这种材料耐久性能的研究越发受到重视, 碳化作为影响耐久性能的关键因素, 也需要进一步的研究。从碳化机理、碳化速率、碳化影响以及抗碳化性能改善方面总结了碱激发胶凝材料碳化性能研究现状, 概述了目前碳化领域研究所取得的成果和面临的困难。基于已有成果, 提出了研究建议, 以期为碱激发混凝土的发展和推广应用提供参考。

关键词 碱激发胶凝材料; 耐久性能; 碳化机理; 力学性能; 材料碱度

硅酸盐水泥作为目前社会建设的主要建筑材料之一, 极大促进了工程行业的发展, 但水泥庞大的需求量也导致生产水泥所消耗的能源巨大, 在水泥生产过程中还伴随着大量温室气体的排放, 人们对能源枯竭和环境恶化的担忧日趋强烈, 碱激发胶凝材料作为一种绿色环保新型建筑材料的优势凸显出来。碱激发胶凝材料利用碱性激发剂与工业固体废料或矿物混合制备而成, 常用的原材料包括粉煤灰、矿渣、偏高岭土等, 其特点是都含有高比例的 SiO₂ 和 Al₂O₃, 研究表明这类原材料在碱性活化

剂的激发下会发生分解、重组反应, 从而聚合成新型的胶凝结构^[1-3], 通过采用多种原材料互相掺杂使用, 甚至会形成多种凝胶互相结合的情况, 促进材料微观结构和力学性能的改善^[4]。使用碱激发胶凝材料作为传统硅酸盐水泥的替代品, 可以使工业固体废料得到充分利用, 显著降低了水泥生产过程中的碳排放足迹。对于碱激发胶凝材料, 国内外学者已经做过大量的研究, 在原材料配比、凝胶微观结构、水化反应机理等领域都取得了很大的进展^[5-7], 但这些研究主要集中在短期力学性能上面,

收稿日期: 2021-11-16; 修回日期: 2022-07-18

基金项目: 湖南省教育厅科学研究一般项目(20C0063); 湖南省教育厅科学研究创新平台开放基金项目(20K005); 长沙理工大学土木工程优势特色重点学科创新性基金项目(17ZDXK07)

作者简介: 吕毅刚, 讲师, 研究方向为混凝土结构长期性能与耐久性能评估, 电子信箱: 37237308@qq.com; 韩伟威(通信作者), 讲师, 研究方向为项目管理与混凝土结构安全性评估, 电子信箱: 55520769@qq.com

引用格式: 吕毅刚, 肖百豪, 韩伟威, 等. 碱激发胶凝材料的碳化性能研究进展[J]. 科技导报, 2022, 40(17): 94-104; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.17.008

耐久性方面的优越性还未得到广泛的证明。

碳化导致钢筋锈蚀失效,这一问题成为混凝土耐久性研究的一大热点,大气中 CO_2 的侵蚀会消耗混凝土内部碱度,这种侵蚀行为一方面破坏了钢筋表面致密的钝化膜,另一方面也降低了临界氯离子浓度的阈值,加剧了钢筋锈蚀的风险^[8-10]。碳化对于混凝土的使用也存在积极的一面,在碳化过程中混凝土孔隙被生成的碳酸盐晶体填充,其微观结构变得更加致密,从而使混凝土的强度得到了改善^[11]。相对于普通硅酸盐水泥的研究,碱激发胶凝材料在碳化方面的研究还不够完善,由于水化反应及凝胶结构和普通硅酸盐水泥存在较大的区别,其碳化机理、碳化的影响以及 CO_2 在其内部的固化-传输形式有待进一步的研究,碱激发胶凝材料的应用仍然受到很大的限制。本文调研国内外在碱激发胶凝材料碳化性能方面的研究,综述其碳化机理、碳化速率、碳化影响以及抗碳化性能改善等多方面的研究进展,对比碱激发胶凝材料和普通硅酸盐水泥的差异,分析目前碱激发胶凝材料在碳化研究方面所面临的问题,希望为碱激发胶凝材料这一绿色水泥替代品的耐久性研究提供借鉴。

1 碳化机理

碱激发胶凝材料浆体或水泥浆体为固相、液相和气相共同组成的多孔复杂结构,高碱性的孔隙溶液为钢筋提供保护的同时也作为碳化反应发生的场所,随着大气中 CO_2 向浆体内部进行扩散并在孔隙溶液中溶解,生成的碳酸将会中和孔隙溶液的碱度,同时孔隙溶液中的碳酸根离子会进一步形成碳酸盐,导致浆体内部的固相成分发生改变从而影响到结构的性能^[12-13],由此可见浆体的固相成分不同,孔隙溶液中离子的种类和浓度不同,碳化反应、碳化产物以及碳化所造成的影响也不尽相同。

硅酸盐水泥的主要水化产物为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和C-S-H凝胶,浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 充当碳化缓冲剂^[14],在碳化过程中发生2种反应,酸性气体和碱性孔溶液的中和以及 CaCO_3 盐的沉淀,如下所示:



碱激发胶凝材料通常采用改性的工业水玻璃溶液或氢氧化钠溶液作为活化剂,其水化产物中不含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,并且根据原材料中钙含量的不同,可能形成C-S-H、C-A-S-H、N-A-S-H等一种或多种凝胶复合并存的情况,孔隙溶液中存在大量的碱金属离子(Na^+ 或 K^+)^[15-17],所以传统水泥的碳化反应机理并不完全适用于碱激发胶凝材料。Robayo-Salazar等^[18]对加速碳化后的水泥和碱激发矿渣浆体进行了X射线衍射分析(XRD),如图1所示,其认为碱激发胶凝材料浆体的孔隙溶液中由于 Na^+ 浓度维持在较高的水平,碳化后的反应产物主要以 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 为主,而水泥浆体存在大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为持续性的钙源补充,其孔隙溶液中以 Ca^{2+} 为主导,形成的碳化产物多为 CaCO_3 。Palacios等^[19]对比了普通硅酸盐水泥和碱激发矿渣粉末碳化后的固相成分变化,结果发现碳化后硅酸盐水泥中的碳酸盐沉淀比碱激发矿渣中的碳酸盐沉淀要更多。在整个碳化过程中,钙盐作为沉淀不断积累,钠盐溶于孔隙溶液,两者的差别导致水泥浆体和碱激发胶凝材料浆体孔隙溶液中的碳化反应出现2种不同的趋势,从而进一步影响到微观结构和材料碱度的变化。

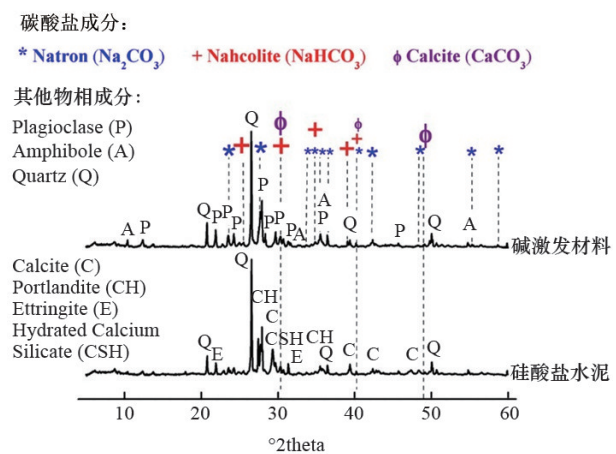


图1 加速碳化(25 $^{\circ}\text{C}$, 65% RH, 1% CO_2)48周的混凝土XRD图谱

上述结果并不意味着碱激发胶凝材料的碳化产物只存在钠盐这一种类型,虽然碱激发胶凝材料孔隙溶液中的钙离子浓度远小于水泥浆体,但随着碳化程度的加深,由于缺乏 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为抵抗碳化

的缓冲,原本用来形成胶体结构而被固化在凝胶网络中的钙也会被释放出来从而形成钙盐,这种低Ca/Si比的凝胶更易受到碳化的影响,比起水泥浆体的碳化过程,碱激发胶凝材料还需要考虑浆体大量脱钙的可能性。有研究表明,原材料的Ca/Si比影响着碳化产物的发展,较低Ca/Si比的材料比较高Ca/Si比的材料碳化后所形成的钙盐更少,并且低钙材料碳化产物中钙盐多为球文石,而高钙材料碳化产物中钙盐大都为更加稳定的方解石^[20]。

从各种研究结果看来,碱激发胶凝材料碳化机理主要受到2个因素的影响:一个是水化反应后孔隙溶液中的碱金属离子浓度,这与用来制备浆体所采用的激发剂的种类和碱度直接相关;另一个是原材料的钙含量,不同材料中钙含量存在差异。采用一种或多种材料复合掺杂制备所需要浆体的同时,应该对其碳化机理有足够清晰的认识。

2 碳化速率

为防止碳化造成混凝土中钢筋锈蚀这一不可逆的危害,在结构设计中需要设置一定的混凝土保护层厚度,但目前还没有针对不同的暴露环境准确的保护层厚度计算方法,结构经过长期使用后会产生钢筋锈蚀这一病害,对碳化速率进行测量和控制显得尤为重要。尽管如此,碳化在水泥浆体中的发展非常缓慢,一方面大气中的CO₂浓度很低,另一方面水泥浆体中含有大量的Ca(OH)₂作为孔隙溶液碱度的补充剂,从而极大延缓了CO₂气体向内部扩散的速率。目前国内外常采用加速碳化的方法提高结构的碳化速率,通过在结构破碎表面喷涂酚酞溶液,可以根据变色情况判断碳化深度,以此表征其碳化速率^[21]。

国内外一些研究进行了普通硅酸盐水泥和碱激发胶凝材料在相同碳化时间下碳化深度的对比,Bakharev等^[22]设置了2种碳化环境:处于高浓度CO₂气体下的暴露环境和处于NaHCO₃溶液中的浸泡环境,对比结果如图2所示(AAS为碱激发矿渣,OPC为普通硅酸盐水泥),无论处在哪一种碳化环

境下,碱激发矿渣的碳化深度要比普通硅酸盐水泥材料的碳化深度更大。Huang等^[23]对比了加速碳化后普通硅酸盐水泥和不同材料复合制备的碱激发胶凝材料的碳化深度,试验结果表明同样碳化时间下碱激发胶凝材料的碳化深度要远大于普通硅酸盐水泥,具体结果如图3所示(C-1为水泥;C-2、C-3、C-4为激发剂不同的碱激发胶凝材料,其中C-2为改性Na₂SiO₃溶液,C-3为NaOH溶液,C-4为Na₂SiO₃溶液)。原元等^[24]通过复合碱激发胶凝材料和普通硅酸盐对比试验,发现同样的加速碳化时间下,普通硅酸盐水泥的碳化深度明显更小。由此可见,无论是单一或是复合碱激发胶凝材料,其碳化

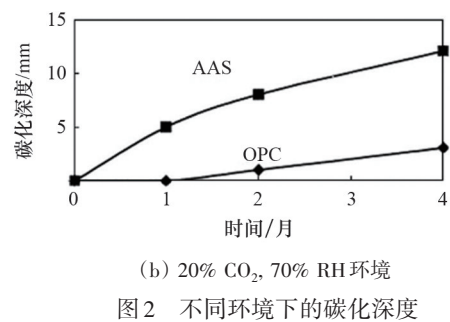
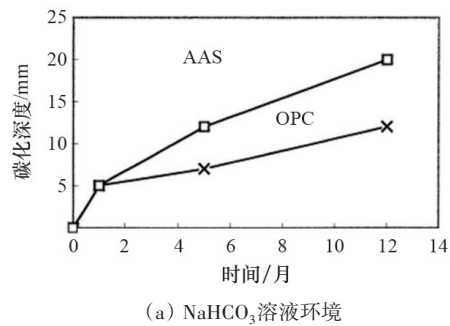


图2 不同环境下的碳化深度

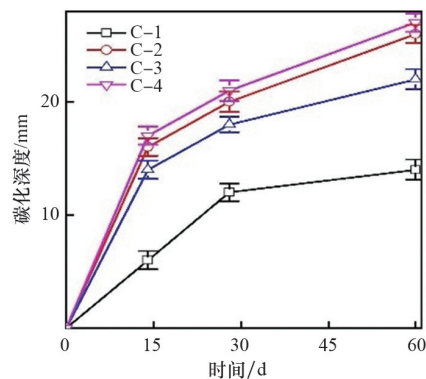


图3 碳化深度曲线

速率都高于普通硅酸盐水泥,主要因为碱激发胶凝材料的水化产物中缺少抵抗碳化入侵的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 气体不受阻碍地向内扩散所造成的。

对比硅酸盐水泥,虽然碱激发胶凝材料的碳化速率更快,但这并不意味着 CO_2 气体在碱激发胶凝材料内部畅通无阻,自然条件下 CO_2 浓度很低,通过连通孔隙向浆体内部扩散缓慢,更细的孔隙通道将会显著减缓 CO_2 气体的扩散速度,所以除了增加浆体内部抵抗碳化的缓冲剂,降低孔隙率也是有效改变碳化速率的办法。Nedeljkovic等^[25]研究表明纯粉煤灰制备的碱激发胶凝材料在自然条件下暴露1年的碳化深度超过25 mm,通过掺加矿渣制备复合碱激发胶凝材料,碳化深度会随着矿渣掺量提高而降低,高掺量矿渣的样品在自然环境下暴露1年后几乎没有碳化痕迹。原因为高活性的矿渣反应水平更高,随着矿渣掺入的增加,复合凝胶的发展使得水化反应后的浆体密度逐渐增大,使 CO_2 气体更难向内部扩散。黄琪等^[26]进行加速碳化试验有相似结论,通过向粉煤灰中掺加矿渣制备复合碱激发胶凝材料改善浆体的孔隙结构,能大幅度抑制碳化的发展。Puertas等^[27]认为采用合适的激发剂,也能够有效降低碱激发胶凝材料的碳化速率,一方面,浆体的孔隙溶液拥有更高的碱度去吸收 CO_2 ,另一方面,合适的激发剂所制备浆体的微观结构会更加致密。鉴于制备碱激发胶凝材料的原材料种类繁多,不同配合比下的样品碳化速率也完全不同,目前还缺乏足够的研究来明确其碳化速率与制备原料之间的关系。

3 碳化影响

碳化影响结构的长期使用,基于水泥的碳化机理,可以得知碳化对材料的影响主要为2方面。

(1) 在碳化反应过程中,浆体的孔隙溶液里发生着一系列化学反应,其中碳酸盐随着碳化时间的增加不断沉淀,导致孔隙中的固相发生改变,微观结构也随之变化,在碳化严重的结构中,用于构成浆体的凝胶结构甚至可能会因直接受到碳化的侵蚀而分解,这些结果都会对结构的力学性能产生

影响。

(2) 水泥浆体是一种高碱度的材料,建筑结构中钢筋处于高碱性的环境下表面会生成致密的保护膜从而防止自身的锈蚀,当结构在高浓度 CO_2 气体或长期的大气环境中暴露,孔隙溶液的碱度会由于酸性气体的侵蚀持续下降,钢筋表面保护膜分解失效,导致锈蚀风险增大。

3.1 碳化对力学性能的影响

对于硅酸盐水泥的抗压强度来说,大多数学者认为碳化起到了积极的作用,即 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 经历碳化反应转换为体积更大的 CaCO_3 ,通过填充孔隙提高浆体的密度,使碳化后结构抗压强度得到了一定的提高^[28]。从碳化反应机理出发,由于并不是所有的碱激发胶凝材料碳化后都存在钙盐的沉淀,所以需要根据原材料钙含量的不同分成低钙和高钙2种不同的情况考虑。

矿渣作为高钙的碱激发胶凝材料,国内外针对其碳化前后抗压强度的变化开展了相关研究,Li等^[29]对比了碳化前后硅酸盐水泥和不同模数激发剂下碱激发矿渣的抗压强度变化,结果如图4所示(PC为硅酸盐水泥,WG为碱激发矿渣),硅酸盐水泥碳化后抗压强度出现了一定的提高,但碱激发矿渣碳化后的变化与硅酸盐水泥完全相反。Mei等^[30]对碳化前后的碱激发矿渣抗压强度的变化也做了相关的研究,发现碱激发矿渣随着加速碳化的推进,抗压强度剧烈下降,如图5所示(AG为气体环境下碳化的碱激发矿渣、AL为液体浸泡环境下碳化的碱激发矿渣),孔结构测试结果表明材料孔隙随碳化明显粗化,碳化14 d后孔隙相互连通,检测不出孔隙体积(图6),造成这种结果的主要原因是C-S-H凝胶脱钙。虽然前面碳化机理中提到,在高钙含量的前提下碱激发胶凝材料碳化后会有 CaCO_3 生成,但这种反应是建立在浆体凝胶脱钙的基础上发生的,碱激发胶凝材料的凝胶直接参与碳化反应,随着碳化程度的加深, Ca^{2+} 从这种低Ca/Si比的C-S-H或C-A-S-H凝胶中被释放出来,原来的凝胶结构被分解破坏,比起 CaCO_3 对孔隙的填充作用,这种凝胶分解对抗压强度的影响更为剧烈,最终导致碱激发胶凝材料碳化后抗压强度出现下降

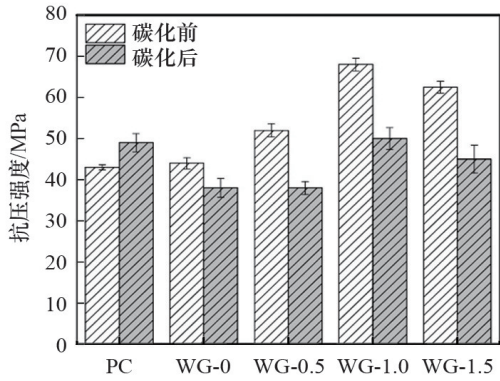


图4 碳化前后AAS和PC砂浆的抗压强度

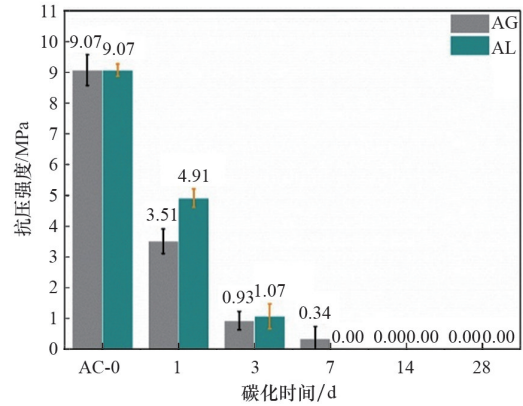


图5 样品在加速碳化下的抗压强度变化

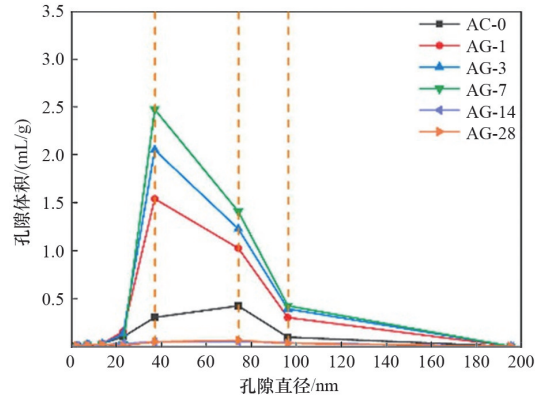
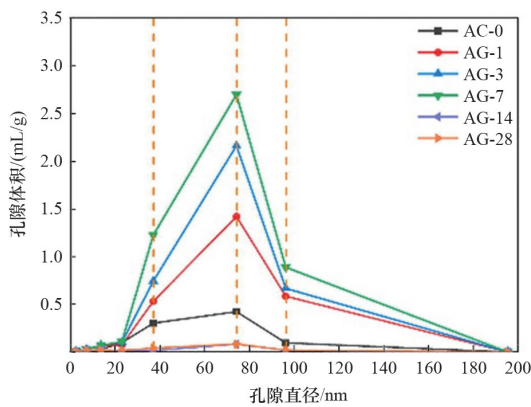


图6 样品在加速碳化下的孔结构变化

这种现象^[31-32]。

将粉煤灰、偏高岭土作为原料,或者以这部分材料为主体掺加矿渣制备复合碱激发胶凝材料也是常用的方式,其主要特点是含钙量较低,这类低钙含量的碱激发胶凝材料其水化产物和高钙的材料有所不同,由于缺少Ca²⁺,水化反应后浆体主要由N-A-S-H构成凝胶网络结构,在碳化反应中几乎不存在钙盐在孔隙中沉淀,凝胶结构可能更加稳定。Jang等^[33]为了提高碱激发粉煤灰的抗碳化性能,对掺加MgO的样品进行了碳化试验(图7),无论是否掺加MgO,碱激发粉煤灰碳化后抗压强度都有所提升,孔结构测试发现碳化前后纯粉煤灰的样品孔隙未发生太大的改变。其他一些针对低钙碱激发胶凝材料的研究中也未发现碳化后抗压强度降低或孔隙率增加等现象^[26,34-35]。

除了抗压强度,国内一些学者也对碳化后碱激

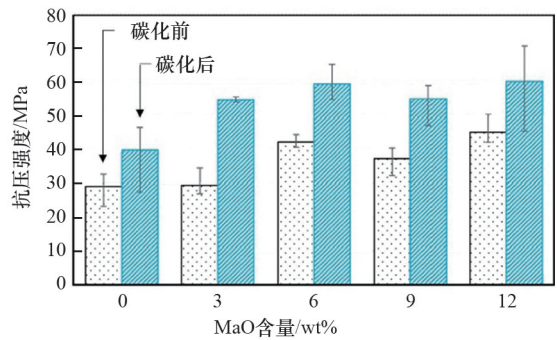


图7 碱激发粉煤灰的抗压强度

发胶凝材料的抗折强度做了相关研究,陈晓星等^[36]通过喷涂酚酞测试碳化程度达到50%和100%的碱激发矿渣砂浆强度,研究结果如表1所示,碳化后的砂浆抗压和抗折强度都出现了下降,完全碳化后的抗折强度甚至下降超过了50%。何彤彤^[37]研

表1 碳化对砂浆强度的影响/MPa

测试时间	抗折强度		抗压强度	
	碳化程度 50%	碳化程度 100%	碳化程度 50%	碳化程度 100%
碳化后	5.2	4.2	45.0	32.8
碳化前	8.3	9.1	46.3	46.8

究也有相似的发现,碳化后碱激发矿渣的抗压和抗折强度都下降,通过内掺 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为碳化缓冲剂,碳化后抗压强度有所提升,但抗折强度仍然大幅度下降。碳化会导致C-S-H凝胶脱钙,并且可能导致浆体产生较大收缩,在集料周围出现较多微裂缝,使得碱激发胶凝材料强度出现劣化的风险^[38]。

虽然上述研究对碳化后强度变化的原因进行了分析,但孔隙率不是单一影响抗压强度的因素^[39],在实际的试验中,凝胶脱钙程度很难通过直观的方法去测量,在碳化过程中同时也会伴随着收缩发生,尚不能明确影响强度变化的机理,也无法定量计算强度的下降程度。目前国内外主要研究对象多为高钙的矿渣材料,对于低钙或复合掺杂的碱激发胶凝材料碳化研究尚且不足,所以不能完全忽视低钙胶凝材料强度劣化的风险,比起传统的硅酸盐水泥,碳化对碱激发胶凝材料力学性能的影响存在更大的隐患。

3.2 碳化对材料碱度的影响

碳化对材料碱度的影响不会直接反映到结构强度上面,而是间接导致钢筋锈蚀失效,从而对长期的使用寿命产生很大影响。工程上常通过喷涂酚酞溶液测量碳化深度,但这一方法只适用于碳化程度和速率的判断,无法准确反应材料碱度的数值^[40]。国内外一般采用2种方法对材料碱度进行判断^[41-44]:通过施加巨大的压力提取浆体中的孔隙溶液测试pH值;通过浸泡浆体粉末测试溶液的pH值。前者需要很高的养护湿度来保证浆体内部拥有充足的孔隙溶液,所以大部分采用后者作为碳化试验中材料碱度的表征方法。

Huang等^[23]使用浸泡法测试碳化后碱激发胶凝材料和硅酸盐水泥的碱度,通过分层测试粉末pH值发现碱激发胶凝材料碱度下降更快,范围更大。原元等^[24]通过碱激发胶凝材料和硅酸盐水泥加速碳化的对比发现,在同样的碳化时间下,碱激

发胶凝材料的碱度比硅酸盐水泥会更低。碱激发胶凝材料采用强碱性的激发剂制备,水化反应后孔隙溶液也拥有较高pH值,但由于缺少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为孔隙溶液提供 OH^- 补充,其pH值会随着 CO_2 的扩散、溶解迅速下降,对碳化的抵抗能力不如硅酸盐水泥。但是有很多学者对这种观点持反对意见,他们认为很多材料碱度研究都是在加速碳化试验下进行的,这并不能代表真实自然条件下碳化中的材料碱度变化,因为在加速碳化中为了更快得到结果需要采用较高的 CO_2 浓度, CO_2 溶于孔隙溶液中会形成 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ,这会对孔隙溶液的pH值产生影响。Bernal等^[45]指出 CO_2 浓度会影响孔隙溶液中离子之间的平衡关系,从而进一步影响孔隙溶液的pH值,增加 CO_2 浓度使得溶液中离子平衡后的pH值更小(图8)。Robayo-Salazar等^[18]把材料碱度的研究设置在较低体积分数(1%) CO_2 环境下进行,结果如图9所示。碱激发胶凝材料碳化早期碱度下降很快,但随着暴露时间的延长,当孔溶液中的离子平衡稳定后,所测得的pH值比硅酸盐水泥更高,这是由于碱激发胶凝材料中不存在大量的 Ca^{2+} ,高浓度的碱金属离子反而保证了低 CO_2 浓度大气条

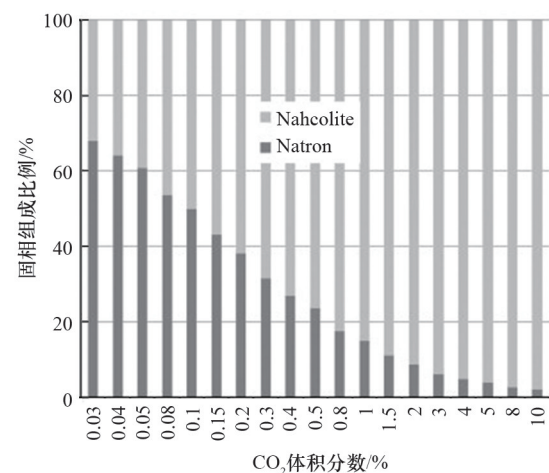


图8 1 mol/kg NaOH溶液在25°C以及不同 CO_2 体积分数的干燥大气中暴露时所形成的相和体积分数关系

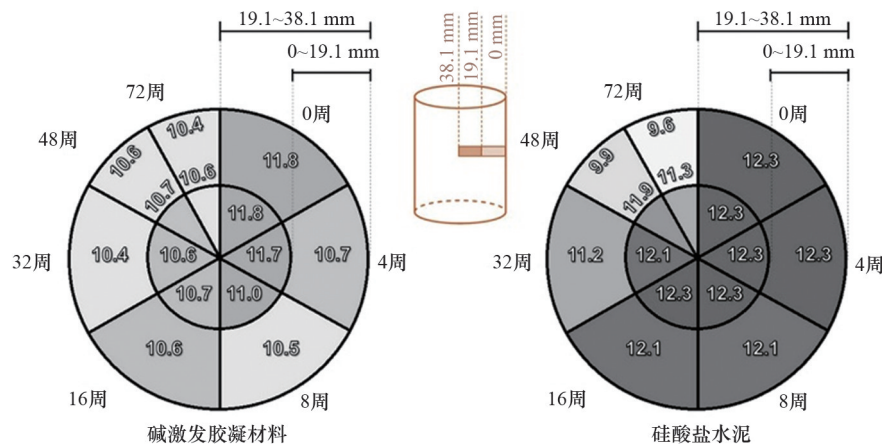


图9 体积分数1%CO₂碳化下碱激发胶凝材料和硅酸盐水泥pH值变化

件下孔溶液碱度的稳定。Vu等^[46]对碱激发胶凝材料做了加速碳化和自然碳化下碱度的对比,通过对分层浸泡材料粉末进行测量,发现自然碳化后的pH值由于离子平衡会维持在更高的水平,加速碳化试验使得碱激发胶凝材料的抗碳化性能受到低估。如果在自然碳化下碱激发胶凝材料的碱度能始终维持较高的水平,这对抗碳化的意义是重大的,不过需要注意的是,就算与硅酸盐水泥孔隙溶液中金属离子的组成和浓度有较大区别,但高钙的碱激发胶凝材料孔隙溶液中也存在部分Ca²⁺, Ca²⁺会和溶液中的CO₃²⁻生成钙盐沉淀持续积累,极大影响了OH⁻、CO₃²⁻和HCO₃⁻之间的平衡关系,使得材料浆体吸收更多的CO₂气体从而降低自身碱度,所以在钢筋锈蚀方面,高钙的碱激发胶凝材料比低钙的碱激发胶凝材料风险更大^[47]。

盲目地判断碱激发胶凝材料在碱度方面抗碳化能力不如硅酸盐水泥并不可取,由于碳化过程异常复杂,涉及物理、化学的耦合影响,现在还无法很好建立加速碳化和自然碳化之间的关系,通过使用合适的配合比或材料用量比例,碱激发胶凝材料能拥有和硅酸盐水泥同样或更好的碱度保持效果,对碱激发胶凝材料碳化过程中材料碱度变化的研究还需要不断深入。

4 抗碳化性能改善

碱激发胶凝材料是否拥有良好的抗碳化性能

尚未得到广泛的证明,但其在碳化过程中所表现出来的不确定性引起了许多人的重视,除了在配合比和样品养护上实施进一步改进,目前也有部分研究开始掺加外掺剂来改善碱激发胶凝材料的抗碳化性能,期望能降低其在碳化上所产生的风险。Abdalqader等^[48]在粉煤灰-矿渣复合碱激发胶凝材料中掺加10%MgO测试抗碳化性能,结果表明掺加MgO后的碳化深度出现明显的降低,掺加MgO改变了凝胶的化学性能,提高了耐酸性。Mccaslin等^[49]和Bernal等^[50]也给出相应解释,MgO在水化过程中会形成类水滑石的层状双金属氢氧化物结构(LDH),这种结构对阴离子有很强的吸附性,可以极大吸收CO₂,阻碍其向内部快速扩散的同时抑制钙盐晶体形成,充当了碳化缓冲剂的作用。Liu等^[35]直接掺加煅烧后的水滑石进行碳化试验,结果表明掺加水滑石样品的碳化深度出现下降。虽然掺加MgO或LDH能有效降低碳化速率,但目前没有具体研究证明其对碱度的下降也有正面影响。Behfarnia等^[51]采用掺加5%~15%的硅灰来提高碱激发矿渣的抗碳化性能,发现随着硅灰掺量的增加,碳化深度有明显降低。通过扫描电镜(SEM)观察微观结构,证明了极细的硅灰颗粒能起到填充孔隙、增加凝胶密实度的作用,孔隙密实度的增加阻碍了CO₂的扩散(图10)。但部分研究认为类似硅灰的微粉虽然能提高浆体的密实度,但不参与水化反应,降低了浆体的凝胶生成,而且不能减少碳化后可能形成的裂纹,有一定的不利影响^[52]。张俊

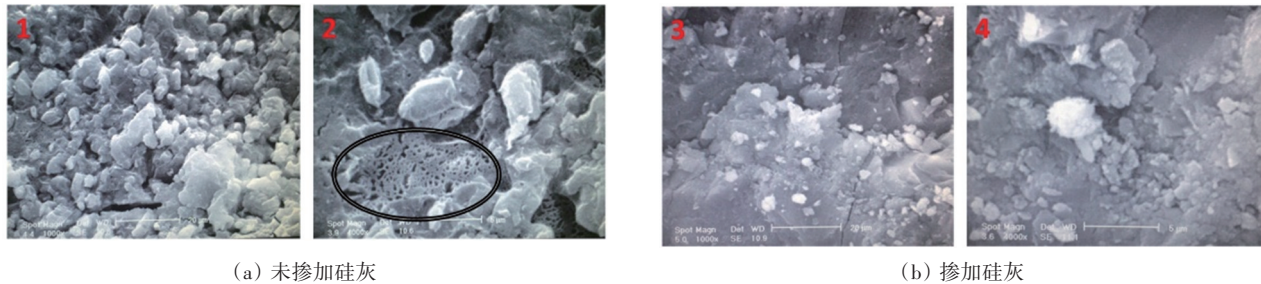


图10 碱激发矿渣微观形貌图

涛^[52]对比了多种外掺剂对碱激发矿渣抗碳化性能的影响,结果表明除了掺加LDH、MgO可以降低碳化速率外,掺加硅酸盐水泥和CaSO₄膨胀剂也能在一定程度上改善材料抗碳化性能,但掺量过大会对强度产生负面效果。

对于如何改善碱激发胶凝材料的抗碳化性能,虽然国内外学者存在不同观点,但需要注意的是,在研究过程中要明确掺加剂对材料可能存在的影响,全面考虑碱激发胶凝材料的碳化性能和机理,才能保证材料在使用过程中具有良好的耐久性。

5 结论

碱激发胶凝材料作为一种新型绿色建筑材料,其发展对促进工业固体废料的再生利用、减少碳排放足迹具有重要的意义,但要想投入实际的生产和使用还需要保证其拥有良好的抗碳化性能。本文从碳化机理、碳化速率、碳化影响和抗碳化性能改善等方面概述了目前的研究进展,根据对碳化研究的总结,发现碱激发胶凝材料和普通硅酸盐水泥的碳化性能存在较大的区别,也面临着以下难点。

1) 碱激发胶凝材料的碳化机理和硅酸盐水泥不同,其原材料体系也具有多样性,激发剂碱度、原材料用量和钙含量都会影响水化反应后的产物,从而导致碳化反应的趋势产生差异,在研究碳化性能前要对所用原材料的水化机理、碳化机理有足够的理解。

2) 碱激发胶凝材料较硅酸盐水泥可能拥有更高的碳化速率,合理采用原材料配比能有效抵抗CO₂气体的侵蚀,但在原材料配比和碳化速率联系方面还未建立适用性较高的共通体系。

3) 碱激发胶凝材料碳化后在力学性能和材料碱度这两大方面都存在着劣化的风险,但一方面缺乏直观测试方法去定量分析碳化、力学性能和材料碱度之间的关系,另一方面材料在碳化过程中受到物理、化学多种因素的耦合影响,无法清晰揭示之间的影响机理,加速碳化和自然碳化之间的联系也缺乏解释。

4) 为改善碱激发胶凝材料的抗碳化性能,需要基于碳化的机理和影响选择外掺剂的种类和用量,现有的研究给出了初步的借鉴,但适用性还缺乏更多证明。

碱激发胶凝材料碳化性能方向的研究有很多不足之处,考虑到原材料种类繁多,碳化自身的又是化学-物理共同耦合影响下的一种复杂行为,还需要研究人员开展大量工作,在材料配比、水化反应、碳化影响、碳化预测和抗碳化改善等方面建立完备的理论体系。同时要将研究拓展到碳化与氯离子、硫酸盐等其他耐久性能的联系上,清晰认识这种新型绿色建筑材料的功能,实现其从研究向实用的过渡。

参考文献 (References)

- [1] Autef A, Joussein E, Gagnier G, et al. Role of the silica source on the geopolymerization rate[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(21): 2886–2893.
- [2] Wan Q, Rao F, Song S X, et al. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 79: 45–52.
- [3] Fang G H, Ho W K, Tu W L, et al. Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature[J]. *Construction and*

- Building Materials, 2018, 172: 476–487.
- [4] Yip C K, Lukey G C, Deventer J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(9): 1688–1697.
- [5] Nath S K, Kumar S. Role of alkali concentration on reaction kinetics of fly ash geopolymerization[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 505: 241–251.
- [6] Mobili A, Belli A, Giosuè C, et al. Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88: 198–210.
- [7] Gökhan G, Gökhan K. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 58: 371–377.
- [8] Johannesson B, Utgenannt P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(6): 925–931.
- [9] Liu J, Qiu Q W, Chen X C, et al. Degradation of fly ash concrete under the coupled effect of carbonation and chloride aerosol ingress[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 364–372.
- [10] Liu J, Qiu Q W, Chen X C, et al. Understanding the interacted mechanism between carbonation and chloride aerosol attack in ordinary Portland cement concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 95: 217–225.
- [11] Rostami V, Shao Y X, Boyd A J, et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(1): 186–193.
- [12] 冯兴国, 陈达, 卢向雨. 混凝土环境中钢筋钝化性能研究进展[J]. 科技导报, 2014, 32(25): 81–84.
- [13] Branch J L, Kosson D S, Garrabrants A C, et al. The impact of carbonation on the microstructure and solubility of major constituents in microconcrete materials with varying alkalinities due to fly ash replacement of ordinary Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 89: 297–309.
- [14] Peter M A, Muntean A, Meier S A, et al. Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(12): 1385–1393.
- [15] Zuo Y, Nedeljković M, Ye G. Pore solution composition of alkali-activated slag/fly ash pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 115: 230–250.
- [16] 黄丽萍, 马倩敏, 郭荣鑫, 等. 水玻璃碱浓度和模数对碱矿渣胶凝材料孔隙液化学组成影响试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(3): 799–804.
- [17] Mundra S, Criado M, Bernal S A, et al. Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100: 385–397.
- [18] Robayo-Salazar R A, Aguirre-Guerrero A M, Mejia R. Carbonation-induced corrosion of alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan[J]. Construction and Building Materials, 2019, 232: 117189.
- [19] Palacios M, Puertas F. Effect of carbonation on alkali-activated slag paste[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(10): 3211–3221.
- [20] 李静. 氢氧化钠-矿渣和改性水玻璃-矿渣胶凝材料的组成与结构及其对碳化和干缩性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [21] Qiu Q W. A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques[J]. Construction and Building Materials, 2020, 247: 118503.
- [22] Bakharev T, Sanjayan J G, Cheng Y B. Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation[J]. Cement & Concrete Research, 2001, 31(9): 1277–1283.
- [23] Huang G D, Ji Y S, Zhang L L, et al. Advances in understanding and analyzing the anti-diffusion behavior in complete carbonation zone of MSWI bottom ash-based alkali-activated concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 186: 1072–1081.
- [24] 原元, 赵人达, 占玉林, 等. 粉煤灰-矿渣基地聚物混凝土的抗碳化性能[J]. 西南交通大学学报, 2021, 56(6): 1275–1282.
- [25] Nedeljkovic M, Savija B, Zuo Y B, et al. Effect of natural carbonation on the pore structure and elastic modulus of the alkali-activated fly ash and slag pastes[J]. Construction and Building Materials, 2018, 161: 687–704.
- [26] 黄琪, 石膏爽, 王清远, 等. 再生粗骨料对粉煤灰基地聚物混凝土碳化性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(5): 1264–1269.
- [27] Puertas F, Palacios M, Vázquez T. Carbonation process of alkali-activated slag mortars[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(10): 3071–3082.
- [28] Morandau A, Thiéry M, Dangla P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 56(10): 153–

- 170.
- [29] Li N, Farzadnia N, Shi C J. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100: 214–226.
- [30] Mei K, Gu T, Zheng Y Z, et al. Effectiveness and microstructure change of alkali-activated materials during accelerated carbonation curing[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 274(3): 122063.
- [31] Ye H L, Cai R J, Tian Z S. Natural carbonation-induced phase and molecular evolution of alkali-activated slag: Effect of activator composition and curing temperature [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 248: 118726.
- [32] Seo J, Kim S, Park S, et al. Microstructural evolution and carbonation behavior of lime-slag binary binders[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 119: 104000.
- [33] Jang J G, Park S M, Kim G M, et al. Stability of MgO-modified geopolymeric gel structure exposed to a CO₂-rich environment[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 151: 178–185.
- [34] 叶家元, 张文生, 史迪, 等. 钢渣碳化砖的碱激发-碳化协同效应影响因素[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1582–1592.
- [35] Liu S, Hao Y F, Ma G W. Approaches to enhance the carbonation resistance of fly ash and slag based alkali-activated mortar- experimental evaluations[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 280: 124321.
- [36] 陈晓星, 曹海琳, 翁履谦, 等. 碱激发水泥砂浆碳化行为研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2014, 36(3): 18–22.
- [37] 何彤彤. 碱激发矿渣的碳化性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [38] Shi Z G, Shi C J, Wan S, et al. Effect of alkali dosage and silicate modulus on carbonation of alkali-activated slag mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 113: 55–64.
- [39] Bernal S A, Gutierrez R M D, Provis J L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 33: 99–108.
- [40] Pasupathy K, Berndt M, Castel A, et al. Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 125: 661–669.
- [41] Rivard P, Bérubé M A, Ballivy G, et al. Effect of drying-rewetting on the alkali concentration of the concrete pore solution[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(6): 927–929.
- [42] Cyr M, Rivard P, Labrecque F, et al. High-pressure device for fluid extraction from porous materials: Application to cement-based materials[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(8): 2653–2658.
- [43] Räsänen V, Penttala V. The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(5): 813–820.
- [44] Li L F, Nam J, Hartt W H. Ex situ leaching measurement of concrete alkalinity[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(2): 277–283.
- [45] Bernal S A, Provis J L, Brice D G, et al. Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(10): 1317–1326.
- [46] Vu T H, Gowripalan N, Silva P D, et al. Assessing carbonation in one-part fly ash/slag geopolymer mortar: Change in pore characteristics using the state-of-the-art technique neutron tomography[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 114: 103759.
- [47] Badar S, Kupwade-Patil K, Bernal S A, et al. Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 61: 79–89.
- [48] Abdalqader A, Jin F, Al-Tabbaa A. Performance of magnesia-modified sodium carbonate-activated slag/fly ash concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 103: 160–174.
- [49] Mccaslin E R, White C E. A parametric study of accelerated carbonation in alkali-activated slag[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 145(2): 106454.
- [50] Bernal S A, Nicolas R S, Myers R J, et al. MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 57: 33–43.
- [51] Behfarnia K, Rostami M. An assessment on parameters affecting the carbonation of alkali-activated slag concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 157: 1–9.
- [52] 张俊涛. 碱矿渣水泥抗碳化性能的改善措施及机理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.

Research progress on carbonation properties of alkali-activated materials

LÜ Yigang^{1,2}, XIAO Baihao¹, HAN Weiwei^{3*}, PENG Hui¹, QIAO Jie¹, WANG Cui¹, LI Xing¹

1. School of Civil Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China
2. Hunan Province Engineering Laboratory for Bridge Structure Safety Control, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China
3. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China

Abstract As a new type of green building material, alkali-activated material has outstanding advantages in many fields, such as recycling of industrial solid wastes and reduction of CO₂ emission. In recent years, more and more attention has been paid to durability of this material. Carbonation as a key factor affecting durability also needs further research. From the aspects of carbonation mechanism, carbonation rate, carbonation effect and improvement of carbonation resistance, this paper summarizes the research status of carbonation performance of alkali-activated materials and achievements and difficulties in this field. Based on the existing results, some research suggestions are proposed to provide reference for the development and application of alkali-activated concrete.

Keywords alkali-activated cementitious material; durability; carbonation mechanism; mechanical property; material alkalinity ●



(责任编辑 徐丽娇)