

硫酸盐侵蚀溶液 pH 值对硅酸盐水泥浆体 C-(A)-S-H 凝胶结构的影响

张晓佳^{1, 2}, 张高展^{*1, 2}, 孙道胜^{1, 2}, 刘开伟^{1, 2}, 程星星^{1, 2}, 王月明^{1, 2}

(1. 安徽建筑大学 材料与化学工程学院, 合肥 230601; 2. 安徽省先进建筑材料重点实验室, 合肥 230022)

摘要: C-(A)-S-H 凝胶的结构不仅受水泥基材料自身组成的影响, 更受其所处环境的影响。本文利用固体核磁共振 (NMR) 并结合去卷积技术, 探究硫酸盐侵蚀溶液 pH 值对硅酸盐水泥浆体中 C-(A)-S-H 凝胶结构的影响。结果表明: 硫酸盐侵蚀过程中, 前期进入凝胶中的 Al^{3+} 后期又会脱出, 使凝胶中四配位铝 ($Al[4]$)/Si 比值降低。侵蚀溶液 pH 值的降低促进了凝胶中 $Al[4]$ 的脱出, 使 $Al[4]$ 的峰位向负值移动; 同时也促进了 $[SiO_4]$ ($[AlO_4]$) 四面体间的聚合, 使 C-(A)-S-H 凝胶平均分子链长 (MCL) 增加。此外, 侵蚀溶液 pH 值的降低, 促进了浆体的水化, 但抑制了浆体中钙矾石 (AFt) 的生成。

关键词: 硫酸盐侵蚀; C-S-H 凝胶; pH 值; $Al[4]$ /Si; 平均分子链长

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)02-0441-09

Effect of pH-value of Na_2SO_4 solution on the structure of C-(A)-S-H gels in Portland cement pastes

ZHANG Xiaojia^{1, 2}, ZHANG Gaozhan^{*1, 2}, SUN Daosheng^{1, 2}, LIU Kaiwei^{1, 2},
CHENG Xingxing^{1, 2}, WANG Yueming^{1, 2}

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

2. Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Hefei 230022, China)

Abstract: C-(A)-S-H gels are not only affected by the composition of cement-based materials, but also affected by the environment. The effect of pH-values of Na_2SO_4 solution on the structure of C-(A)-S-H gels was studied by solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) with deconvolution technique. The results show that the $Al[4]$ /Si value of C-(A)-S-H gels decreases in sulfate attack process, due to Al^{3+} entering into gel early and coming out later. The decrease of the erosion solution pH value promotes the migration of $Al[4]$ from C-S-H gels, which leads to the peak position of $Al[4]$ shifting to a negative value. It is found that the average molecular chain length (MCL) of C-S-H gel increases due to the polymerization among $[SiO_4]$ ($[AlO_4]$) tetrahedra. In addition, the degree of hydration of the pastes is improved with the decrease of the pH-value, which is not favorable to formation of AFt.

Keywords: sulfate attack; C-S-H gel; pH-value; $Al[4]$ /Si; average molecular chain length

混凝土作为应用最广泛的一种复合材料, 其主要胶结组分为水化硅酸钙 (C-S-H 凝胶) (由于含铝相水泥矿物或含铝相矿物掺合料的存在, 混凝土中的 C-S-H 凝胶一般掺杂有 Al, 因此也可称为 C-(A)-S-H 凝胶)。C-(A)-S-H 凝胶不仅是混凝土中最重要的胶结组分, 也是影响其微观结构及耐久性能的重要因素。因此, C-(A)-S-H 凝胶结构的演变规律长期以来备受关注。固体核磁共振技术

收稿日期: 2018-02-02; 录用日期: 2018-03-19; 网络出版时间: 2018-04-27 14:46

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180427.001>

基金项目: 安徽建筑大学先进建筑材料安徽省重点实验室开放课题 (JZCL201601ZZ); 国家自然科学基金 (51578004; 51778513; 51608004); 国家重点研发计划“重点基础材料技术提升与产业化”重点专项课题 (2017YFB0310001)

通讯作者: 张高展, 博士, 副教授, 研究方向为先进水泥基复合材料 E-mail: gaozhanzhang@126.com

引用格式: 张晓佳, 张高展, 孙道胜, 等. 硫酸盐侵蚀溶液 pH 值对硅酸盐水泥浆体 C-(A)-S-H 凝胶结构的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(2): 441-449.

ZHANG X J, ZHANG G Z, SUN D S, et al. Effect of pH-value of Na_2SO_4 solution on the structure of C-(A)-S-H gels in Portland cement pastes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(2): 441-449 (in Chinese).

(NMR)近十年来被广泛应用于水泥基材料的结构分析,其通过元素化学位移的变化来表征元素结构环境的变化。该技术不仅可对 C-(A)-S-H 凝胶的结构进行定性分析,还能对硬化浆体的水化程度、C-(A)-S-H 凝胶的硅(铝)氧链平均分子链长(MCL)和凝胶中四配位铝(Al[4])与 Si 的比值(Al[4]/Si)等进行定量分析^[1-4]。如 Richardson^[5]和 Wang 等^[6]利用²⁹Si 核磁共振技术(²⁹Si NMR)对浆体中的 C-(A)-S-H 凝胶的聚合度进行表征,发现随着水化龄期增加以及添加矿物掺合料,凝胶中硅氧四面体链的聚合度均会增加。Porteneuve 等^[7-8]利用²⁹Si NMR 的测试结果并结合去卷积技术,计算得出单矿(β -C₂S 或 C₃S)水化浆体中 C-S-H 凝胶的平均分子链长难以超过 5,而掺有偏高岭土的浆体中凝胶的平均分子链长却可长达 18。

近年来,硫酸盐侵蚀环境下 C-(A)-S-H 凝胶结构的演变受到国内外学者广泛关注,他们通过各种先进表征手段对 C-(A)-S-H 凝胶结构的演变进行了大量研究,也取得了一系列的研究成果^[9-14]。Ding 等^[9,10]和胡晨光等^[15-16]研究认为,硫酸盐侵蚀会导致浆体中 C-(A)-S-H 凝胶的钙和铝发生迁移和转变,且当溶液中存在 Mg²⁺ 时,不仅会促进凝胶中 Ca²⁺ 的脱出,甚至还会将具有胶凝性的 C-(A)-S-H 凝胶转变成无胶凝性的 M-S-H 凝胶。

目前关于硫酸盐侵蚀环境的 pH 值对水泥基材料 C-(A)-S-H 凝胶结构的影响尚未见公开报道。本文通过改变硫酸盐侵蚀溶液的 pH 值,并利用²⁹Si NMR 和²⁷Al 核磁共振技术(²⁷Al NMR)技术分析了 Na₂SO₄ 侵蚀溶液 pH 值对硅酸盐水泥浆体 C-(A)-S-H 凝胶 Al[4]/Si 和平均分子链长(MCL)的影响规律,并探讨了其对硬化浆体水化程度(α_c)的影响。

1 实验

1.1 原材料

实验用水泥为武汉华新水泥厂生产的 P.I 52.5 水泥,密度为 3 200 kg/m³、比表面积为 3 446 m²/kg,平均粒径为 13.32 μ m,化学成分见表 1。水为可饮用的自来水,Na₂SO₄ 为化学分析纯。

1.2 样品制备

利用上述硅酸盐水泥制备水胶比为 0.4 的净浆试件,试件成型时将搅拌好的浆体浇注到底径为 45 mm 的塑料模具中,浇注厚度约为 2 mm,标养 24 h。将脱模后的试件分别放入质量分数为 5% 的 Na₂SO₄ 溶液中。将浸泡有试件的养护模具(体积为 12 L 的可密封塑料盒)密封置于标准养护室中,并用硝酸调节以维持实验所需溶液碱度(pH=5、8、9、13)。待侵蚀至规定龄期 3 d、28 d 取出。

为了探究不同碱度的 Na₂SO₄ 溶液对硬化水泥浆体微观结构的影响,将侵蚀至规定龄期的试件取出后,放入无水乙醇中终止水化,再置于 40℃ 的真空干燥箱中真空干燥 24 h。样品烘干后放于研钵中研磨至通过 80 μ m 方孔筛,得到相应细度的粉体,用于²⁹Si NMR、²⁷Al NMR 测试。

1.3 性能测试

采用 Bruker AVANCE III 400MHz 固体核磁共振波谱仪分析 C-S-H 凝胶中²⁹Si 和²⁷Al 化学环境的变化。²⁹Si NMR、²⁷Al NMR 分析测试时,分别使用 7 mm MAS、4 mm MAS 探头,共振频率分别为 79.3 MHz、104.3 MHz,脉谱线冲宽度分别为 4.0 μ s、0.5 μ s,循环延迟时间分别为 5 s、0.5 s,魔角旋转频率分别为 8 kHz、12 kHz,参比物分别为四甲基硅烷(TMS)、Al(NO₃)₃ 溶液。

利用 PeakFit 4.12 软件对实验所测由一系列信号叠加而成的²⁷Al NMR 谱线和²⁹Si NMR 谱线进行拟合并结合去卷积技术区分这些信号,通过各自积分面积计算出其相对强度(I)。其计算公式如下:

$$\alpha_c = 1 - I_{Q^0} / I_{0Q^0} \tag{1}$$

$$M = 2[I_{Q^1} + I_{Q^2} + 1.5I_{Q^2}(1Al)] / I_{Q^1} \tag{2}$$

$$Al[4]/Si = 0.5I_{Q^2}(1Al) / [I_{Q^1} + I_{Q^2} + I_{Q^2}(1Al)] \tag{3}$$

式中: I_{Q⁰} 代表硅酸盐水泥水化后未水化水泥中 Q⁰ 积分面积所对应的相对强度; I_{0Q⁰} 代表硅酸盐水泥未水化时水泥 Q⁰ 所对应的相对强度。I_{Q¹}、I_{Q²}、I_{Q²(1Al)} 分别代表水化产物中 Q¹、Q²、Q²(1Al) 积分面积所对应的相对强度; M 代表 C-(A)-S-H 凝胶的平均分子链长。硅酸盐水泥浆体中 C-(A)-S-

表 1 P. I 52.5 水泥化学组成

Table 1 Chemical compositions of P. I 52.5 cement

wt%

Element	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Loss on ignition
Cement	21.35	4.67	3.31	62.60	3.08	2.25	0.21	0.54	0.95

H 凝胶中²⁹Si 化学环境如图 1 所示。其中 Q⁰ 表示未水化的水泥[SiO₄]单体; Q¹ 表示二聚体或处于链端的硅氧四面体; Q² (1Al)是直链中间与一个铝氧四面体相邻的[SiO₄]; Q^{2B}为桥位硅氧四面体; Q^{2P}为成对硅氧四面体。

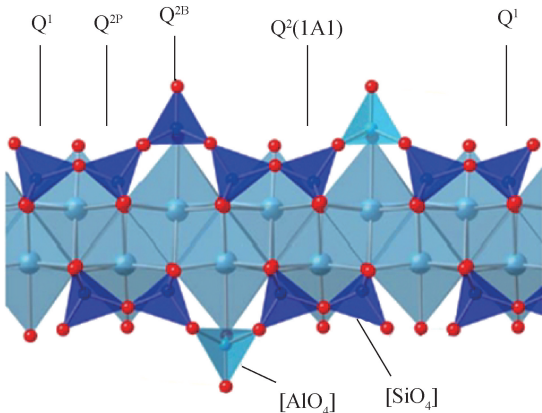


图 1 硅酸盐水泥浆体中 C-(A)-S-H 凝胶的²⁹Si 化学环境示意图^[5]

Fig. 1 Chemical environment schematic plan of ²⁹Si of C-(A)-S-H gel in Portland cement paste^[5]

2 结果与分析

2.1 不同 pH Na₂SO₄ 溶液中水泥硬化浆体²⁷Al NMR 分析

图 2 为不同 pH 值 Na₂SO₄ 溶液中水泥硬化浆体²⁷Al NMR 图谱。可知, 图中 67.2 ppm 处为 C-(A)-S-H 凝胶结构中的 Al[4], 35 ppm 处为 C-S-H 凝胶层间存在的五配位铝 (Al[5]), 13.2 ppm 处为钙矾石 (Al[6]-E), 9.0 ppm 处为单硫型硫铝酸钙 (Al[6]-M), 4.3 ppm 处是一种具有 Al(OH)₆³⁻ 或

O_xAl(OH)_{6-x}^{(3+x)-} 八面体结构的水化铝酸钙相 (Al[6]-T)。

表 2 为不同 pH 值 Na₂SO₄ 溶液中²⁷Al NMR 图谱去卷积计算结果。由图 2 可以看出, 图谱中存在明显的 Al[4]衍射峰, 说明在侵蚀早期 C-(A)-S-H 凝胶结构中存在有 Al[4], 这是离子吸附的结果。水泥水化过程中, 水泥中含铝矿物相 C₃A、C₄AF 及 Alite 等水解产生的 Al³⁺ 会进入凝胶中。相关学者^[17-23]也已证实 Al³⁺ 能够进入 C-S-H 凝胶中并占据桥硅氧四面体的位置。此外, 由图 2(a)可见, 随着侵蚀溶液 pH 值的降低, Al[4]所对应衍射峰面积逐渐减小; 且由表 2 可知, 侵蚀 3 d 龄期时随着侵蚀溶液 pH 值的降低, Al[4]的相对强度逐渐降低。说明随着溶液 pH 值的降低, 抑制了溶液中 Al³⁺ 进入 C-S-H 凝胶中; G. Renaudin 等^[24]认为 C-(A)-S-H 凝胶中 Al[4]化学位移因 Ca/Si 的增加而向正向移动, 而 Ca/Si 降低时凝胶的聚合度增加, 增强了对 Al³⁺ 的屏蔽作用, 因而凝胶中 Al[4]化学位移负向移动。对比图 2(a)与图 2(b), 可以看出溶液 pH 值降低其 Al[4]峰位明显地向负向移动。由此可推测, 侵蚀溶液 pH 值降低可能使凝胶的 Ca/Si 比值降低。同时, 不难发现随着侵蚀龄期的增加, Al[4]的衍射强度均有所降低。说明随着侵蚀龄期的延长, 最初进入 C-(A)-S-H 凝胶中的 Al[4]会脱出。丁庆军等^[46]研究 5% MgSO₄ 侵蚀条件下水泥浆体铝相产物的转变时发现侵蚀龄期从 7 d 增至 28 d 时, C-(A)-S-H 凝胶中的 Al[4]相对强度降低 11.27%, 说明侵蚀龄期增加会导致 C-

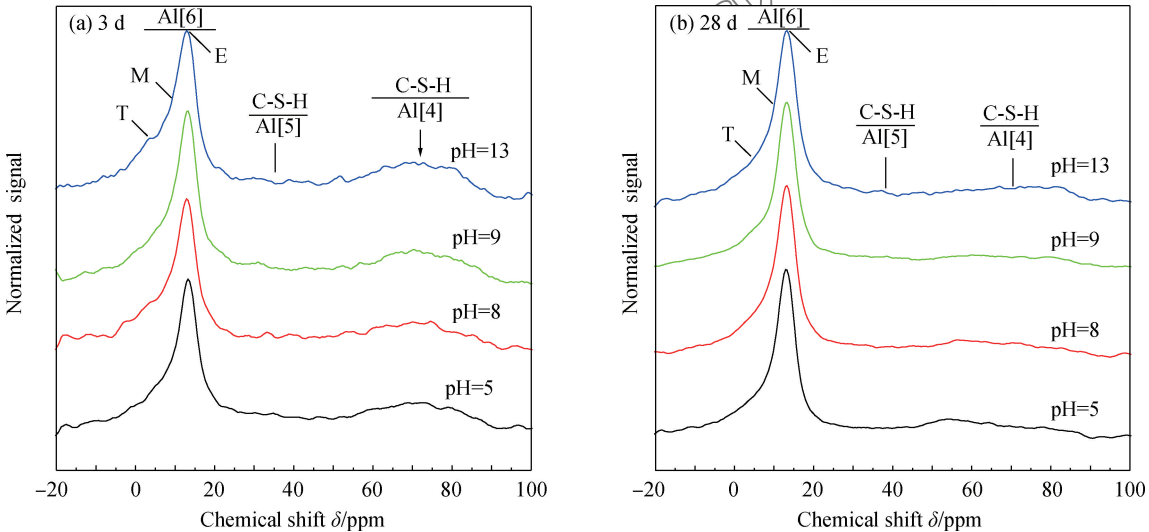


图 2 不同 pH 值 Na₂SO₄ 溶液中水泥硬化浆体²⁷Al NMR 图谱

Fig. 2 ²⁷Al NMR spectra of cement hardened paste in Na₂SO₄ solution with different pH values

表 2 不同 pH 值 Na₂SO₄ 溶液中²⁷Al NMR 图谱去卷积计算结果

Age	pH	Al ³⁺ relative intensity %				
		Al[6]-T	Al[6]-M	Al[6]-E	Al[5]	Al[4]
3 d	5	19.23	6.25	31.41	13.55	29.56
	8	16.81	6.05	36.98	6.79	33.37
	9	14.50	5.65	37.31	7.81	34.74
	13	12.78	4.45	38.57	7.41	36.79
28 d	5	16.98	17.99	38.04	7.17	19.83
	8	14.45	13.92	44.70	2.42	24.51
	9	13.78	10.95	45.50	3.80	25.93
	13	13.04	3.94	48.11	5.45	29.46

Notes: Al[6]-T—Third aluminate hydrate, which consists of $Al(OH)_3$ octahedral units; Al[6]-M—Monosulfoaluminate; Al[6]-E—Ettringite; Al[5]—Occupancy of interlayer sites of C-S-H particles; Al[4]—Occupancy of bridging tetrahedral sites of C-S-H particles.

(A)-S-H 凝胶脱铝。

2.2 不同 pH Na₂SO₄ 溶液中水泥硬化浆体²⁹Si NMR 分析

图 3 和图 4 分别为不同 pH 值侵蚀溶液中侵蚀

3 d 和 28 d 的硬化浆体²⁹Si NMR 图谱。其中 Q⁰ 化学位移在 -68~-74 ppm; Q^{0H} 为水化水泥[SiO₄]单体, 化学位移为 -74~-76 ppm; Q¹ 化学位移为 -76~-82 ppm; Q² (1Al) 化学位移为 -81 ppm;

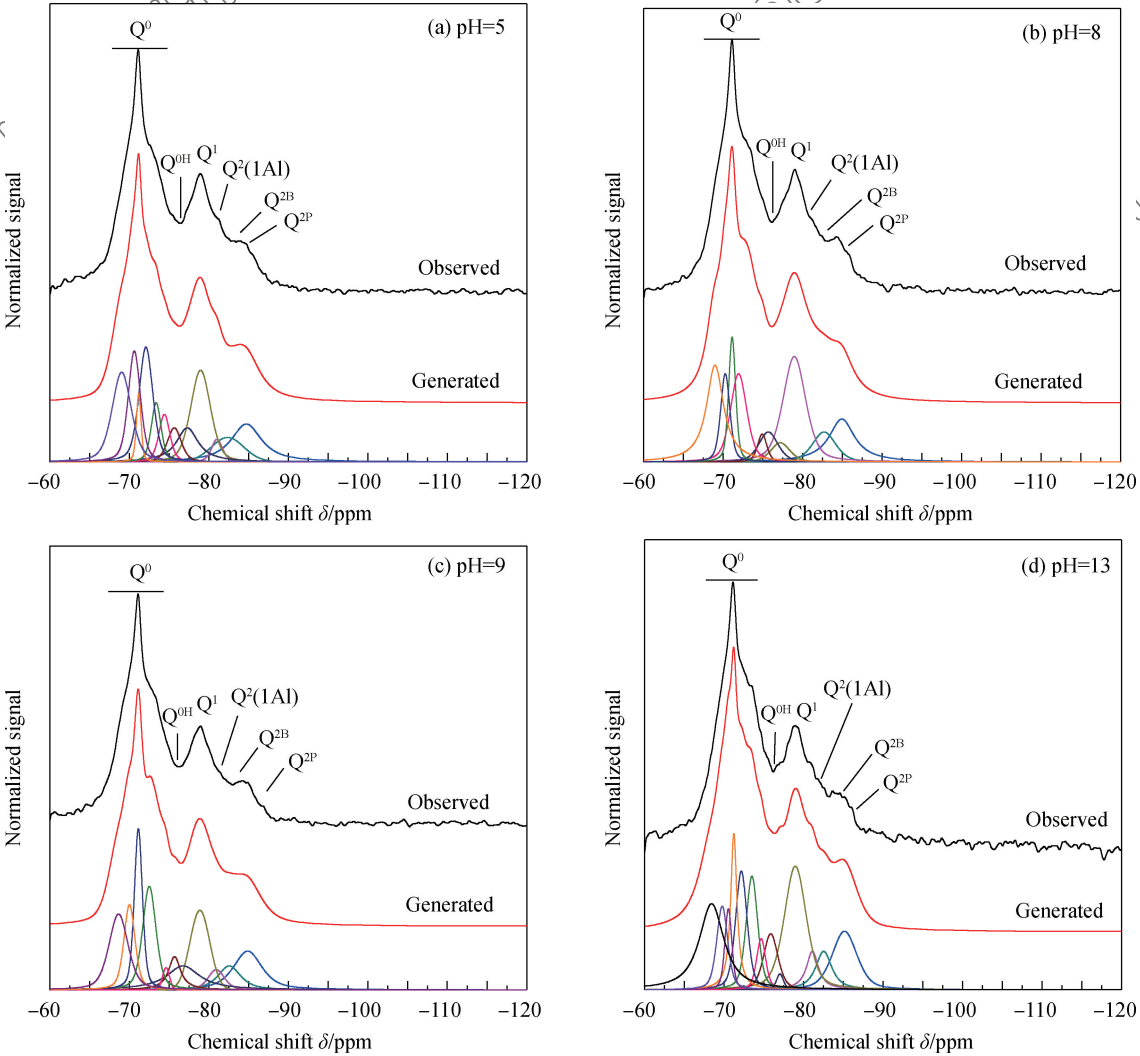


图 3 不同 pH Na₂SO₄ 溶液侵蚀 3 d 的水泥硬化浆体²⁹Si NMR 图谱

Fig. 3 ²⁹Si NMR spectra of hardened pastes in Na₂SO₄ solution with different pH values for 3 d

Q^{2B} 化学位移为 -82.7 ppm ; Q^{2P} 化学位移为 -84.9 ppm 。

表 3 为不同 pH 值 Na_2SO_4 溶液中水泥硬化浆体 ^{29}Si NMR 图谱去卷积计算结果。由图 3、图 4 可以看出, 水泥硬化浆体中均存在大量未水化的水泥

$[\text{SiO}_4]$ 单体, 且二聚体的衍射峰较多聚体的衍射峰更显著, 说明 C-S-H 凝胶中硅(铝)氧链主要以二聚体链为主。由表 3 可知, 随着侵蚀溶液 pH 值降低, Q^0 相对强度不断减小, Q^1 相对强度也减小, Q^{2B} 与 Q^{2P} 相对强度也在不断增大, $Q^2(1Al)$ 强度却

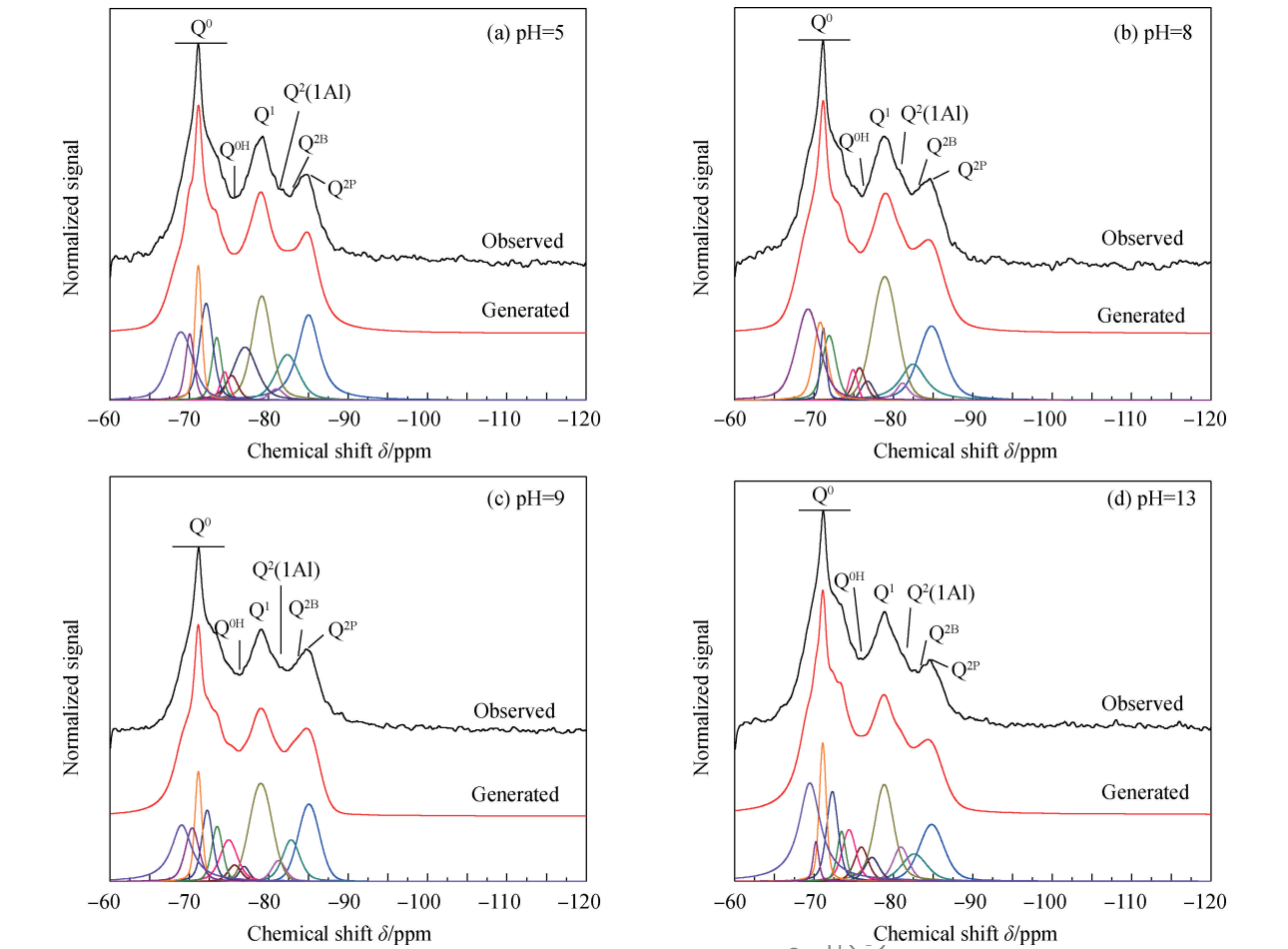


图 4 不同 pH Na_2SO_4 溶液中水泥水化 28 d 硬化浆体 ^{29}Si NMR 图谱
 Fig. 4 ^{29}Si NMR spectra of hardened pastes in Na_2SO_4 solution with different pH values for 28 d

表 3 不同 pH 值 Na_2SO_4 溶液中水泥硬化浆体 ^{29}Si NMR 图谱去卷积计算结果
 Table 3 Calculation results of deconvolution of ^{29}Si NMR pattern of cement hardened slurry in Na_2SO_4 solution with different pH values

Age	pH	Q^n relative intensity $I/\%$						$a_c/\%$	M	Al[4]/Si
		Q^0	Q^{0H}	Q^1	$Q^2(1Al)$	Q^{2B}	Q^{2P}			
3 d	5	52.69	7.33	19.78	2.15	5.98	12.07	47.31	4.15	0.027
	8	53.55	5.21	21.27	2.71	5.74	11.52	46.45	4.01	0.033
	9	53.92	4.65	21.49	3.05	5.67	11.22	46.08	4.00	0.037
	13	56.81	1.47	23.08	3.89	4.94	9.81	43.19	3.78	0.047
28 d	5	43.19	6.57	22.59	1.29	8.62	17.74	56.81	4.51	0.013
	8	46.38	3.16	23.66	2.17	8.27	16.36	53.62	4.36	0.022
	9	47.83	1.23	24.02	2.77	8.11	16.04	52.17	4.36	0.027
	13	50.21	1.21	25.41	3.74	6.52	12.91	49.79	3.97	0.038

Notes: Q^n — Q is a silicate tetrahedron and n is the number of oxygen atoms which bridge to adjacent tetrahedra; Q^0 —Isolated tetrahedral; Q^{0H} —Hydration cement tetrahedra monomer; Q^1 —Disilicates & chain end group tetrahedral; Q^2 —Middle chain groups; $Q^2(1Al)$ —Middle chain groups where one of the adjacent is occupied by aluminium; Q^{2B} —Bridging tetrahedral; Q^{2P} —Paired tetrahedral; M —Molecular chain length.

略有减小。说明随着溶液 pH 值减小硅酸盐水泥中未水化水泥[SiO₄]单体减少, 进入硅(铝)氧链中桥硅氧四面体的 Al³⁺ 有所减少, 硬化水泥浆体中多聚体数量增多。且表 3 中计算结果显示, 随着侵蚀溶液 pH 值降低, 浆体水化程度 α_c 提高, C-(A)-S-H 凝胶的平均分子链长增加, 凝胶中 Al[4]/Si 比值减小。说明溶液 pH 值降低, 促进了浆体水化与 [SiO₄]或[AlO₄]间的聚合。

3 讨 论

3.1 ²⁷Al NMR 分析溶液 pH 值对水泥水化浆体铝相产物的影响

由图 2 中 C-(A)-S-H 相对强度的变化可以看出, 随着侵蚀龄期的增加, 进入凝胶中的 Al[4]又会脱出。由表 2 可知, 侵蚀龄期从 3 d 增至 28 d, 在 pH=5 的 Na₂SO₄ 溶液中, C-(A)-S-H 的相对强度下降了 9.73%; pH=8 的 Na₂SO₄ 溶液中, C-(A)-S-H 的相对强度下降了 8.86%; 在 pH=9 的 Na₂SO₄ 溶液中, C-(A)-S-H 的相对强度下降了 8.81%; pH=13 的 Na₂SO₄ 溶液中, C-(A)-S-H 的相对强度下降了 7.33%。上述结果说明, 随着侵蚀龄期的增加会导致 C-(A)-S-H 凝胶中 Al[4]的脱出, 且溶液碱度的降低会促进 C-(A)-S-H 凝胶中 Al[4]的脱出。

首先, 从热力学角度对上述现象进行解释: 水泥水化过程中凝胶中的 Si—O—Al 键较 Si—O—Si 键优先生成, 但 Si—O—Al 键的键长比 Si—O—Si 键长 0.01 nm。因而随着龄期的延长, 优先生成的 Si—O—Al 键又逐渐转变成更加稳定的 Si—O—Si 键。其次, 硬化水泥浆体中 C-(A)-S-H 凝胶稳定存在的 pH 值为 11.4 以上。因此, 在弱碱及弱酸性溶液环境中 C-A-S-H 凝胶中 Al[4]容易脱出。

由图 5 可以看出, 随着侵蚀龄期的延长, 浆体中 AFt 的相对含量逐渐增加; 侵蚀溶液 pH 值降低, AFt 的相对含量逐渐减小。由表 2 可知, 侵蚀龄期从 3 d 增至 28 d, pH=13 的 Na₂SO₄ 溶液中, AFt 的相对强度增加 9.54%; pH=9 的 Na₂SO₄ 溶液中, AFt 的相对强度增加 8.19%; pH=8 的 Na₂SO₄ 溶液中, AFt 的相对强度增加 7.72%; 在 pH=5 的 Na₂SO₄ 溶液中, 硬化浆体中 AFt 的相对强度增加 6.59%。说明侵蚀溶液 pH 值的降低抑制了浆体中 AFt 的生成。产生上述现象的原因有两个方面: 一方面, AFt 在 pH 值低于 10.7 的环境

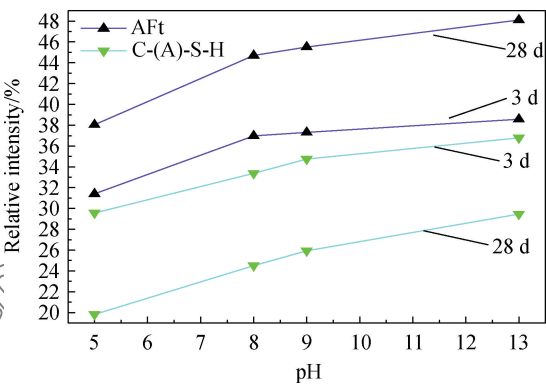


图 5 不同 pH 值 Na₂SO₄ 溶液中硬化水泥浆体铝相产物相对强度变化

Fig. 5 Changes of relative intensity of aluminum products in hardened cement paste in Na₂SO₄ solution with different pH values

下无法稳定存在, 然而本试验环境下, 随着侵蚀龄期的延长溶液中 SO₄²⁻ 会扩散进入浆体的孔隙中, 并结合孔溶液中的 Al³⁺、Ca²⁺ 不断形成 AFt, 因而在弱碱条件硫酸盐侵蚀环境中 AFt 的生成量小且增长缓慢; 另一方面, 相关学者曾指出在不同环境中生成的 AFt 形貌不同, 在低 pH 值溶液中结晶为柱状大晶体, 而在高 pH 溶液中表现为细小的针棒状晶体^[25]。柱状结构的 AFt 能够为 SO₄²⁻ 和 H₂O 分子提供更宽阔的柱间通道, 因此也促进了 AFt 向 AFm 及其他状态的水化铝酸钙转化。本文也得出了类似的实验结果, 图 6 分别是 pH=5 和 pH=13 的 Na₂SO₄ 溶液中侵蚀 28 d 后浆体中 AFt 的形貌图。

由上述分析结果可得知: Na₂SO₄ 溶液侵蚀过程中, 侵蚀早期硅酸盐水泥水解产生的 Al³⁺ 会进入 C-S-H 凝胶结构中, 生成 C-(A)-S-H 凝胶, 溶液碱度的降低会抑制 C-(A)-S-H 凝胶的生成。随着侵蚀龄期的延长, 生成的 C-(A)-S-H 凝胶又会产生脱铝现象, 溶液碱度的降低促进了凝胶中 Al[4]的脱出。

3.2 ²⁹Si NMR 分析溶液 pH 值对水泥水化浆体 C-(A)-S-H 凝胶结构的影响

从表 3 可看出, 随着侵蚀溶液 pH 值降低, C-(A)-S-H 凝胶的平均分子链长增长, 凝胶中 Al[4]/Si 比值降低, 浆体的水化程度升高。随着侵蚀龄期的增加, 浆体的水化程度提高, 分子链长有所增加, Al[4]/Si 比值降低。侵蚀 3 d 后, pH=13 的溶液中浆体 Al[4]/Si 比值较 pH=5 的溶液增加了

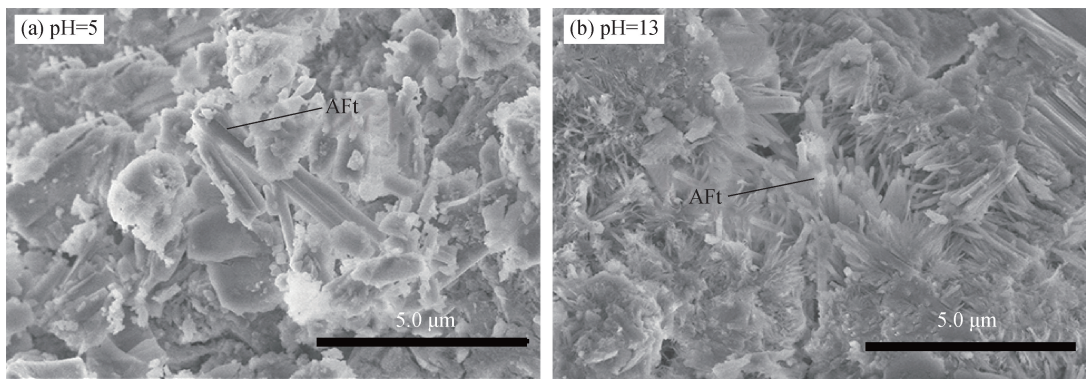


图 6 不同 pH 值 Na_2SO_4 溶液中水泥硬化浆体 SEM 图像
Fig. 6 SEM images of cement hardened slurry in Na_2SO_4 solution with different pH values

74.07%；龄期增至 28 d 时， $\text{pH}=13$ 的溶液中浆体 $\text{Al}[4]/\text{Si}$ 比值较 $\text{pH}=5$ 的溶液增加了 192.31%。说明侵蚀溶液 pH 值的降低抑制了 Al^{3+} 进入硅（铝）氧链中，凝胶中 $\text{Al}[4]/\text{Si}$ 降低，这也与²⁷Al NMR 分析结果相一致。上述现象可以从电荷平衡的角度进行考虑。虽然浆体中 C-(A)-S-H 凝胶因表面电离而带有负电荷，但溶液中 SO_4^{2-} 会借助溶液浓度推动力来克服与凝胶间的静电斥力而滞留于 C-(A)-S-H 凝胶表面的扩散层^[26]，此时溶液反离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等会进入扩散层来维持凝胶表面电荷平衡。根据阳离子交换规律， Al^{3+} 较 Ca^{2+} 、 Na^+ 更容易进入凝胶表面扩散层，当溶液中 Al^{3+} 不足以平衡凝胶表面的负电荷时，C-(A)-S-H 凝胶内部的 Al^{3+} 便会脱出到 C-(A)-S-H 凝胶表面来补偿电荷的平衡，故而凝胶 $\text{Al}[4]/\text{Si}$ 比值降低。

相关文献[27-28]已表明 C-(A)-S-H 比值凝胶的结构受其 Ca/Si 影响很大，当 $\text{Ca}/\text{Si} < 0.8$ 时，C-(A)-S-H 凝胶中硅（铝）氧链链长增加明显；当 $\text{Ca}/\text{Si} \geq 0.8$ ，C-(A)-S-H 凝胶结构会丢失部分桥硅氧四面体(BT)，硅（铝）氧链链长减小，C-(A)-S-H 凝胶结构变的无序。若 Ca/Si 比值继续增大时，硅（铝）氧链则会丢失更多的桥硅氧四面体，且当 Ca/Si 比值超过 1.5 时，硅（铝）氧链中的成对四面体(PT)也会丢失，致使硅（铝）氧链解聚，分解出部分 $[\text{SiO}_4]([\text{AlO}_4])$ 单体，同时 C-(A)-S-H 结构更加紊乱。本研究中，侵蚀溶液 pH 值的降低促进 Ca^{2+} 的溶出，加速了 SO_4^{2-} 在浆体中的扩散^[29]，进入浆体中的 SO_4^{2-} 通过扩散-吸附-脱附的形式将凝胶结构的中 Ca^{2+} 带出，使凝胶的 Ca/Si 比值降低。因此，溶液 pH 值降低，C-(A)-S-H 凝胶的链长增加。

图 7 为不同 pH 值 Na_2SO_4 溶液中 C-(A)-S-H

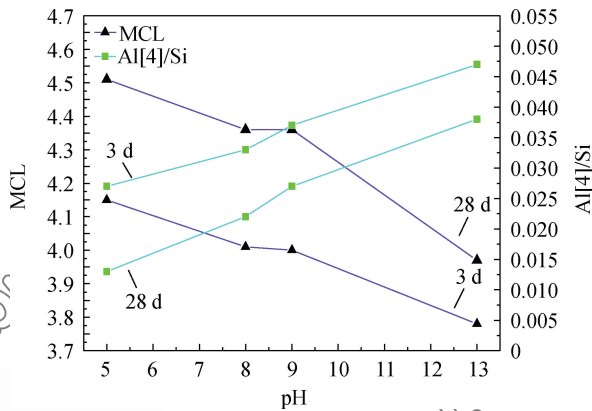


图 7 不同 pH 值 Na_2SO_4 溶液中 C-(A)-S-H 凝胶平均分子链长(MCL)和 $\text{Al}[4]/\text{Si}$ 变化

Fig. 7 Changes of molecular chain length (MCL) and $\text{Al}[4]/\text{Si}$ of C-S-H gel in Na_2SO_4 solution with different pH values

凝胶平均分子链长和 $\text{Al}[4]/\text{Si}$ 比值变化图。从图 7 及表 3 的分析结果可看出，随着溶液 pH 值降低硬化浆体水化程度 α_c 提高，凝胶中 $\text{Al}[4]/\text{Si}$ 比值减小，C-(A)-S-H 凝胶的平均分子链长增长。这主要是由于溶液 pH 值降低，溶液中 OH^- 离子浓度降低，促进了浆体水化，因此浆体水化程度提高。且侵蚀溶液 pH 值的降低加速了 SO_4^{2-} 在浆体中的扩散，进入浆体中的 SO_4^{2-} 通过扩散-吸附-脱附的形式将凝胶结构中的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 带出，使 C-(A)-S-H 凝胶因脱钙发生质子化作用产生大量的 Si—OH 基团，相邻的 Si—OH 基团间通过缩聚来维持凝胶结构的稳定，因此凝胶的平均分子链长增长。同时，从凝胶表面带出的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 与 SO_4^{2-} 结合生成 AFt、石膏等膨胀性产物，加速了浆体的损伤。

5 结 论

(1) 在 Na_2SO_4 侵蚀过程中，浆体中 Al^{3+} 会先

进入 C-S-H 凝胶中然后再脱出, C-(A)-S-H 凝胶中 Al[4]/Si 比值先升高后降低。

(2) 侵蚀溶液 pH 值降低, 促进了浆体水化与 C-(A)-S-H 凝胶中 Al[4] 的脱出, 此时, 相邻的硅单体间通过缩聚来维持结构的稳定, 因此平均分子链长增长。

(3) 侵蚀溶液 pH 值降低抑制了浆体中 AFt 的生成, 使 Al[4] 的峰位向负值移动。

(4) 随着侵蚀龄期的延长, C-(A)-S-H 凝胶会出现脱铝现象, Al[4]/Si 比值减小, 平均分子链长增加。

参考文献:

- [1] PEREZ G, GUERRERO A, GAMERO J, et al. Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(1): 142-152.
- [2] 方永浩. 固体高分辨核磁共振在水泥化学研究中的应用[J]. *建筑材料学报*, 2003, 6(1): 54-60.
FANG Y H. Principles of high resolution solid-state nuclear magnetic resonance and its application in research of cement chemistry[J]. *Journal of Building Materials*, 2003, 6(1): 54-60 (in Chinese).
- [3] PARDAL X, POCHARD I, NONAT A. Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions[J]. *Cement & Concrete Research*, 2009, 39(8): 637-643.
- [4] SUN G K, YOUNG J F, KIRKPATRICK R J. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples[J]. *Cement & Concrete Research*, 2006, 36(1): 18-29.
- [5] 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, metakaol[J]. *Cement & Concrete Research*, 2004, 34(9): 1733-1777.
- [6] WANG R, Li X G, WANG P M. Influence of polymer on cement hydration in SBR-modified cement pastes[J]. *Cement & Concrete Research*, 2006, 36(9): 1744-1751.
- [7] PORTENEUVE C, ZANNI H, VERNET C. Nuclear magnetic resonance characterization of high- and ultrahigh-performance concrete[J]. *Cement & Concrete Research*, 2001, 31(12): 1887-1893.
- [8] RICHARDSON I G, GROVES G W. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends[J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 31(32): 4793-4802.
- [9] DING Q J, WANG H, HU C G, et al. Effect of corrosive solutions on C-S-H microstructure in portland cement paste with fly ash[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2016, 31(5): 1002-1007.
- [10] DING Q J, ZHANG G Z, HU C G. Effect of sulfate attack on C-S-H microstructure in hardened Portland cement pastes [C]. *The 14th International Congress on the Chemistry of Cement*. Beijing, 2015: 427-435.
- [11] LI Y, PENG W, GUAN Z Z, et al. Micromechanical properties of individual phases in cement pastes under brine solution using nanoindentation and scanning electron microscopy[J]. *Journal of Nano Research*, 2017, 46: 31-44.
- [12] WANG L, HE Z, ZHANG B, et al. Polymerization mechanism of C-S-H: Identified by FTIR and NMR[J]. *Journal of Building Materials*, 2011, 14(4): 447-451.
- [13] LI X J. Study on the mechanism of magnesium sulfate to cement and C-S-H gel[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 249-249: 4687-4690.
- [14] 何真, 王磊, 邵一心, 等. 脱钙对水泥浆体中 C-S-H 凝胶结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(3): 293-298.
HE Z, WANG L, SHAO Y X, et al. Effect of decalcification on C-S-H gel microstructure in cement paste[J]. *Journal of Building Materials*, 2011, 14(3): 293-298 (in Chinese).
- [15] 胡晨光, 丁庆军, 胡曙光, 等. 变温下 SO_4^{2-} 对水泥硬化浆体中 Al^{3+} 配位分布的影响[J]. *功能材料*, 2014(2): 142-146.
HU C G, DING Q J, HU S G, et al. Effect of sulfate ions on distribution of Al^{3+} coordination in hardened cement pastes at variable temperature[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014(2): 142-146 (in Chinese).
- [16] 丁庆军, 刘凯, 张高展, 等. MgSO_4 侵蚀条件下水泥浆体相组成及 Al 相转变[J]. *武汉理工大学学报*, 2016, 38(5): 1-7.
DING Q J, LIU K, ZHANG G Z, et al. the composition and Al-bearing phases transition of cement paste subjected to MgSO_4 attack[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2016, 38(5): 1-7 (in Chinese).
- [17] RICHARDSON I G, BROUGH A R, BRYDSO-N R, et al. Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(9): 2285-2288.
- [18] RICHARDSON I G. The nature of C-S-H in hardened cements[J]. *Cement & Concrete Research*, 1999, 29(8): 1131-1147.
- [19] ANDERSEN M D, JAKOBSEN H J, SKIBSTED J. Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42

- (7): 2280-2287.
- [20] ANDERSEN M D, JAKOBSEN H J, SKIBSTED J. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy[J]. *Cement & Concrete Research*, 2004, 34(5): 857-868.
- [21] MANZANO H, DOLADO J S, GRIEBEL M, et al. A molecular dynamics study of the aluminosilicate chain structure in Al-rich calcium silicate hydrated (C-S-H) gels[J]. *Physica Status Solidi*, 2008, 205(6): 1324-1329.
- [22] MANZANO H, DOLADO J S, AYUELA A. Aluminum incorporation to dreierketten silicate chains[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(9): 2832-2839.
- [23] SUN G K, YOUNG J F, KIRKPATRICK R J. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples[J]. *Cement & Concrete Research*, 2006, 36(1): 18-29.
- [24] RENAUDIN G, RUSSIAS J, LEROUX F, et al. Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182 (12): 3326-3329.
- [25] 马惠珠. 硫酸盐侵蚀过程中钙矾石的形成及碱的影响[D]. 南京: 南京工业大学, 2007.
- MA H Z. Ettringite formation in sulfate attack process and effect of alkali[D]. Nanjing: Nanjing Tech University, 2007 (in Chinese).
- [26] 张彩文, 葛志, 杨克锐, 等. C-S-H 表面对 SO_4^{2-} 的吸附特性[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(8): 926-929.
- ZHANG C W, GE Z, YANG K R, et al. Adsorption characteristic of calcium silicate hydrate surface for SO_4^{2-} ions[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(8): 926-929 (in Chinese).
- [27] HE Y, LU L, STRUBLE L J, et al. Effect of Ca/Si ratio on microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature[J]. *Materials & Structures*, 2014, 47(1-2): 311-322.
- [28] KUNTHER W, LOPHENBACH B, SKIBSTED J. Influence of the Ca/Si ratio of the C-S-H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure[J]. *Cement & Concrete Research*, 2015, 69 (1): 37-49.
- [29] LIU K W, MO L W, DENG M et al. Influence of pH on the formation of gypsum in cement materials during sulfate attack [J]. *Advances in Cement Research*, 2015, 27(8): 1-7.