

Study on Acid Corrosion Resistance of Calcium-Based Geopolymer

Xuepeng Xie, Xiao Ma

School of Architecture and Transportation Engineering of Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi

Email: 495075289@qq.com

Received: Apr. 25th, 2019; accepted: May 10th, 2019; published: May 17th, 2019

Abstract

One kind of superior calcium-based geopolymer was prepared with metakaolin, slag and cement as raw materials. The effects of mix ratio of raw materials on the compressive strength were investigated, and the phase composition, microstructure and appearance change of calcium-based geopolymer after soaking in sulphuric acid solution were studied. The results show that when the content of metakaolin is 60%, slag is 25% and cement is 15%, the compressive strength of calcium-based geopolymer is 70.1 MPa after 3 days maintenance. The calcium-based geopolymer has good chemical corrosion resistance, and the compressive strength of calcium-based geopolymer is 47.5 MPa after 120 days of sulfuric acid soaking. The main component of calcium-based geopolymer is amorphous gel. Micro cracks and holes can be observed from calcium-based geopolymer sample after immersion by SEM, and gradually filled with corrosion products. The corrosion of sulfuric acid on calcium-based geopolymer was the combined effect of the expansive destruction of SO_4^{2-} and the corrosion damage of H^+ .

Keywords

Calcium-Based Geopolymer, Mix Ratio of Raw Materials, Acid Corrosion Resistance, Compressive Strength

钙基地聚合物抗酸腐蚀性能研究

谢雪鹏, 马 骁

桂林电子科技大学, 建筑与交通工程学院, 广西 桂林

Email: 495075289@qq.com

收稿日期: 2019年4月25日; 录用日期: 2019年5月10日; 发布日期: 2019年5月17日

摘要

以偏高岭土、矿渣、水泥为原材料, 制备出具有较好性能的钙基地聚合物, 研究了不同原材料配合比对钙基地聚合物抗压强度的影响, 以及钙基地聚合物在酸溶液浸泡后的物相、微观结构及外观变化。结果表明: 偏高岭土掺量为60%、矿渣掺量为25%、水泥掺量为15%时, 钙基地聚合物正常养护28 d抗压强度最高为70.1 MPa; 钙基地聚合物具有良好的抗化学腐蚀性能, 在硫酸浸泡120 d后, 抗压强度最高为47.5 MPa; 钙基地聚合物主要成分为无定型凝胶, 从SEM观察到样品浸泡后出现微裂缝和孔洞, 逐渐被腐蚀产物填满; 硫酸对钙基地聚合物的侵蚀主要是因为 SO_4^{2-} 的膨胀性破坏和 H^+ 的溶蚀性破坏的共同结果。

关键词

钙基地聚合物, 原材料配合比, 抗酸腐蚀性能, 抗压强度

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 公路桥梁、海港码头、混凝土下水管道等混凝土结构, 长期受到 SO_4^{2-} 和 H^+ 的化学腐蚀, 使混凝土发生膨胀、开裂、剥落等现象, 导致混凝土强度降低, 耐久性能下降, 混凝土的工程耐久性经受着化学腐蚀的严峻考验。因此, 研究者们把目光转向了具有良好性能的新型绿色环保胶凝材料——钙基地聚合物。钙基地聚合物是指以含有铝硅酸盐的天然无机矿物或工业废渣为主要原料, 引入钙组分后, 经碱激发制备而成的水硬性胶凝材料。钙基地聚合物其特有的硅氧四面体与铝氧四面体的缩聚三维网络结构, 使得其具有强度高、耐腐蚀、耐高温等优异性能, 具有广阔的应用前景[1]。

在地聚合物反应过程中, 原材料组分的化学组成、碱激发剂的选择以及浓度, 是影响地聚合物碱激发过程的主要方面[2] [3]。Nasab 等[4]认为碱性激发剂的性质对力学性能和最终产物的分子结构有着重要影响; 有研究发现地聚合物的抗化学腐蚀性能与酸的种类没有太多关系, 但地聚合物的侵蚀程度和酸的浓度和原材料的种类有重大关系, 大多数研究表明地聚合物比水泥有更好的抗酸侵蚀性能[5]。基于以上研究, 本文采用偏高岭土、矿渣和水泥多元复合体系制备钙基地聚合物, 研究了不同原材料配合比对钙基地聚合物抗酸腐蚀性能的影响, 以及钙基地聚合物在酸溶液浸泡后的物相、微观结构及外观变化, 为制备具有更好耐久性能的钙基地聚合物奠定基础。

2. 试验

2.1. 原材料

本试验选用矿渣和硅酸盐水泥作为富钙质原材料, 由于碱矿渣胶凝材料具有较大的收缩性, 产品在后期不稳定, 因此加入偏高岭土改变碱矿渣胶凝材料的结构和水化产物, 从而有效改善碱激发矿渣地聚合物干缩较大的问题。本试验所用的胶凝材料包括: ①偏高岭土, 高岭土在 850°C 煅烧 3.5 脱去羟基冷却后得到, 其密度为 $2.52 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$, 比表面积为 $850 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$; ②矿渣, 其密度为 $2.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$, 比表面积为 $452 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$; ③水泥为海螺牌 P·II 42.5 级水泥。试验采用的碱性激发剂为液态工业水玻璃和固体氢氧化钠, 水玻璃模数为 3.26, 试验中的水胶比为 0.40。原材料化学组成如表 1 所示。

Table 1. Chemical composition of raw materials (%)
表 1. 原材料化学组成(%)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOSS
Slag	33.19	16.45	35.39	1.26	8.07	0.34	0.36	2.36	1.03
Metakaolin	51.28	42.39	0.31	1.74	0.27	0.15	0.22	—	1.12
Cement	21.7	5.09	64.64	4.32	0.92	0.21	0.53	1.08	0.87

2.2. 试验方法

本文以偏高岭土、矿渣和硅酸盐水泥为主要原材料, Na₂SiO₃ 和 NaOH 为复合碱性激发剂, 在标准养护下制备了具有良好性能的钙基地聚合物。通过调节碱性激发剂中 Na₂SiO₃ 和 NaOH 的量制备所需样品, 探究其对钙基地聚合物力学性能及抗酸腐蚀性能的影响。本文在大量实验基础上, 设计四组碱掺量的试验, 碱掺量以 Na₂O% 计算, 即复合碱性激发剂中 Na₂O 与胶凝材料质量的比值, 具体试验方案见表 2。

Table 2. Mix proportion of paste in calcium-based geopolymer
表 2. 钙基地聚合物净浆配合比设计

样品编号	偏高岭土(%)	矿渣(%)	水泥(%)	碱掺量(%)	Na ₂ SiO ₃ 模数
A1	60.0	30.0	10.0	14.0	1.0
A2	60.0	25.0	15.0	14.0	1.0
A3	60.0	20.0	20.0	14.0	1.0
A4	60.0	15.0	25.0	14.0	1.0

钙基地聚合物制备具体步骤为: 按照试验方案, 通过向 Na₂SiO₃ 添加 NaOH 的方式来增加水玻璃中 Na₂O 的含量, 获得所需碱性激发剂, Na₂SiO₃ 模数设为 1.0; 将偏高岭土、矿渣、水泥混合均匀后倒入碱性激发剂和拌合水, 在水泥净浆搅拌机中搅拌均匀, 然后将钙基地聚合物净浆倒入 40 mm × 40 mm × 40 mm 立方体试模中, 振捣密实 15 s 后放入标准养护箱养护 24 h, 脱模后继续在标准养护箱养护至 28 d 龄期。本文采用 BRUKER D8 Advance X 型线衍射仪分析反应产物的物相, 用 JEOL JSM-6390A 型扫描电子显微镜分析观察样品微观结构。

将养护 28 d 的钙基地聚合物样品在 60℃ 烘箱中恒温三小时后取出, 浸泡在质量分数为 10% 的硫酸溶液中, 在样品浸泡期间不搅拌、不调整溶液的浓度。侵蚀溶液表面高出试块表面 20 mm, 试块之间距离至少 20 mm, 浸泡到 14 d、90 d、120 d 后取出。用清水洗净放入烘箱中 60℃ 恒温三小时后取出, 使用游标卡尺量取样品浸泡前后的尺寸, 计算线收缩, 称量样品浸泡后的质量, 计算质量损失。选取样品中间部分进行微观分析, 通过物相分析手段来研究钙基地聚合物硫酸腐蚀后反应产物的变化, 利用 SEM 来观察微观结构演变。通过外观变化、抗压强度、微观分析等综合评价钙基地聚合物的抗化学腐蚀性能。

质量变化率按以下公式计算:

$$M = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

线性收缩率按以下公式计算:

$$L = (l_0 - l_1) / l_0 \times 100\% \quad (2)$$

3. 结果与讨论

3.1. 外观变化

图 1 为样品在硫酸浸泡 14 d 后外观变化, 图片中第一个为水泥样品, 其余为钙基地聚合物样品。钙基地聚合物在硫酸溶液浸泡 14 d 后, 颜色由灰色变成灰中带褐色, 类似于铁生锈的颜色, 而水泥依然保持为灰色。随着浸泡时间的延长, 水泥和钙基地聚合物样品都有了较大变化, 水泥表面已发生较严重剥蚀, 线性损失进一步加大, 可以看出体积明显小于钙基地聚合物样品; 钙基地聚合物表面也被硫酸侵蚀, 出现少量粉末, 变得不再平整光滑。



Figure 1. Samples soaked in 10% sulfuric acid solution
图 1. 在浓度为 10% 硫酸溶液浸泡后样品

图 2 为水泥与钙基地聚合物样品在硫酸浸泡后对比图, 其中图中第一个为水泥样品, 第二个为钙基地聚合物。可以清晰的看到, 在同一浸泡条件下, 无论是 90 d 还是 120 d, 水泥表面硫酸侵蚀均比钙基地聚合物严重。90 d 时, 水泥四周已被侵蚀脱落, 浸泡盒中可以看到白色沉淀, 溶蚀非常严重, 而钙基地聚合物侵蚀也较严重, 但棱边依然很完整, 有些地方又出现了铁锈色。浸泡 120 d 后, 水泥表面的起皮也被溶蚀, 且试块上半部分比下半部分侵蚀的更严重, 部分钙基地聚合物样品表层也被侵蚀脱落, 但因浸泡后试块变得膨胀线性并没有发生变化, 但水泥边长缩小了 3 mm。由图 3 可知, 不同原材料的表面侵蚀程度不一样, 当水泥掺量较大, 即矿渣两较小的时候, A3、A4 表面会出现凹凸不平、呈褐色的物质。



(a) 浸泡90天



(b) 浸泡120天

Figure 2. Comparison of cement and calcium-based geopolymer samples after soaking in 10% sulfuric acid
图 2. 水泥与钙基地聚合物样品在浓度为 10% 硫酸浸泡后对比图



Figure 3. Samples with different raw material mix ratios (A1, A2, A3, A4 in turn)
图 3. 不同原材料配合比样品(依次为 A1、A2、A3、A4)

3.2. 线性收缩与质量变化

图 4 为钙基地聚合物和水泥在浓度为 10% 硫酸溶液浸泡后的线性收缩率。由图可知, 样品在 14 d 时线性收缩率基本大于零, 随着浸泡时间增加至 90 d, 线性收缩率变为小于零, 样品发生膨胀, 浸泡时间延长至 120 d 时线性收缩率变化不大。水泥净浆在 10% 硫酸溶液线性损失较大, 在 14 d 时线性收缩率为 3.77%, 浸泡到 120 d 时达到 6.37%。图 5 为钙基地聚合物和水泥在 10% 硫酸溶液浸泡后质量变化率, 样品在硫酸浸泡后会导致质量损失, 因为地聚合物在酸溶液当中浸泡后, 会导致脱铝, 对铝硅酸盐骨架造成影响, 使得地聚合物中 Si-O-Al 键断裂、Si-OH 和 Al-OH 基团的数量增加, 以及溶液中硅酸离子和二聚体的数量增加, 因此这个过程会导致地聚合物的质量损失[6]。A1 样品质量损失最大, 即矿渣掺量较高, 水泥掺量较少时, 样品质量损失较大; 随着矿渣掺量的减少, 水泥掺量的增加, 质量损失逐渐减少, 样品发生了膨胀。水泥样品质量损失较大, 达到了 6.78%, 外观变化可以看出水泥样品的体积明显比钙基地聚合物小。因此, 钙基地聚合物在硫酸环境下更稳定。

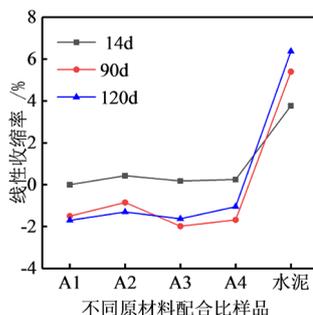


Figure 4. Linear shrinkage of samples after soaking in sulfuric acid
图 4. 样品在硫酸浸泡后线性收缩率

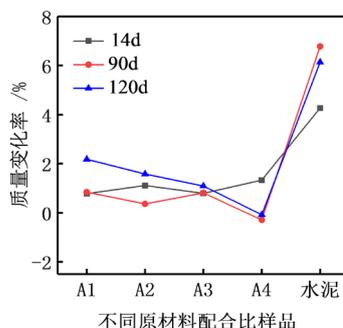


Figure 5. Mass change rate of samples after soaking in sulphuric acid
图 5. 样品在硫酸浸泡后质量变化率

3.3. 抗压强度

图 6 为不同原材料配合比样品抗压强度。由图可知, 在正常养护下, 钙基地聚合物 A1 样品抗压强度为 64.6 MPa, 当水泥掺量增加至 15%, 矿渣掺量为 25%时, 钙基地聚合物 A2 样品达到最大值 70.1 MPa。由于原材料中的偏高岭土和矿渣中含有大量活性 SiO_2 和 Al_2O_3 , 在碱性激发剂的作用下, 这些活性物质与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应, 消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并形成 C-S-H 或 N-A-S-H 凝胶[7] [8], 提高水化产物的致密度。同时, 由于矿渣颗粒比水泥更细, 可以改善微观孔结构和性能, 有助于钙基地聚合物强度的提高。继续增加水泥用量, 强度逐渐降低, 因为当水泥掺量较大时, 矿渣比例减少, 而矿渣能提供更多的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 , 碱激发矿渣水化产物主要是形成低碱度的水化硅酸钙和沸石类产物, 聚合度更高, 稳定性也更好[9]。在 10%硫酸溶液浸泡后, 水泥抗压强度没有太大变化, 原因是水泥在硫酸的作用下, 会与水化产物中的氢氧化钙生成石膏和钙矾石, 钙矾石会在酸的作用下溶解, 而石膏会沉淀在样品表面, 阻碍硫酸进一步渗入内部, 因此强度在前期下降的很快, 而后期没有太大变化。但水泥抗压强度损失较大, 强度最高为 23.8 MPa, 强度损失率接近一半。A4 样品在浓度为 10%硫酸溶液浸泡后强度可以达到 47.5 MPa。因为钙基地聚合物能够形成致密的微观结构, 经酸溶液浸泡后对其孔隙率的影响远低于水泥, 因此经硫酸浸泡后比水泥抗压强度更高。但钙基地聚合物经硫酸浸泡后相比正常养护样品总体力学性能变差, 因为钙基地聚合物在较强的酸环境下, 会导致水化产物不稳定, 在酸的作用下分解为可溶性离子或没有粘结力的非胶凝物质, 样品自表层开始发生逐层溶蚀性破坏, 产生细小裂纹或发生膨胀, 并在表面析出疏松粉状物, 从外观变化可以看到部分腐蚀严重的样品表面发生剥落, 使得样品的力学性能变差。

良好配合比的钙基地聚合物在浓度为 10%硫酸溶液浸泡后强度可以达到 50 MPa 以上, 因此可以通过调节原材料配合比对钙基地聚合物的抗硫酸腐蚀性能进行调控。从外观变化、线性收缩与质量变化、抗压强度可以看出, 钙基地聚合物在硫酸侵蚀下比水泥更加稳定, 具有更好的抗化学腐蚀性能。

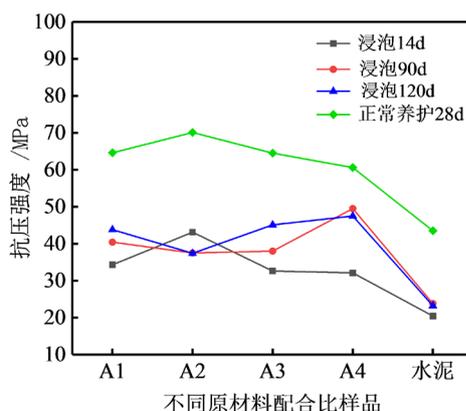


Figure 6. Compressive strength of samples with different mix ratios of raw materials
图 6. 不同原材料配合比样品抗压强度

3.4. 反应产物分析

图 7 为钙基地聚合物 A2 样品在 10%的硫酸溶液浸泡后的 XRD 图。从图中可以看出, 浸泡后 XRD 图谱相似, 均在 30° 左右出现馒头状、弥散峰分布, 主要成分为无定型凝胶, 该弥散峰为碱铝硅酸盐凝胶和水化硅酸钙凝胶的特征峰[6], 说明无定型凝胶在硫酸浸泡后依然是主要水化产物。在硫酸溶液浸泡 90 d 和 120 d 后, 样品的无定型峰相较于 14 d 时略有降低, 说明部分凝胶被硫酸溶液浸泡后发生了溶蚀, 凝胶产物略有减少, 对钙基地聚合物的水化产物造成了一定影响。石英在酸浓度较高的情况下, 具有较

好的稳定性, 并且随着浸泡时间的延长峰值强度增加。从图中还可以看出明显的检测到长石相衍射峰和碳酸钙衍射峰, 碳酸钙的产生是源于原材料在储存时与 CO_2 接触发生碳化, 以及样品在养护过程中含钙凝胶的碳化, 因为钙基地聚合物是由碱激发制备而成, 在前期过程中孔溶液处于高碱度的状态, 且未浸泡前一直在湿度为 90% 的养护箱中, 属于高潮湿养护, 有利于二氧化碳的溶解[10]。随着浸泡时间的延长, 碳酸钙衍射峰变弱, 原因是 H^+ 与部分碳酸钙发生了反应。样品中还检测到石膏物相, 这是硫酸与矿渣和水泥中的 CaO 和水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成的, 石膏的产生使得样品出现膨胀现象。

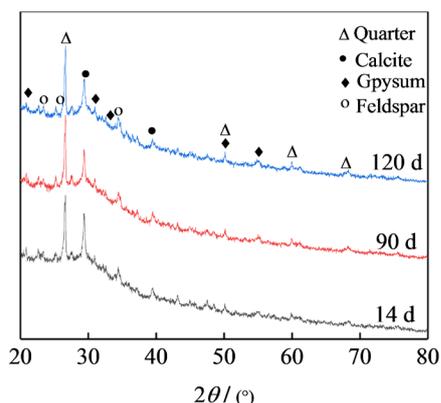


Figure 7. XRD of sample soaked in 10% sulfuric acid solution
图 7. 样品在浓度为 10% 硫酸溶液浸泡后 XRD 图

3.5. 微观结构演变

图 8 为 A2 样品在浓度为 10% 硫酸溶液浸泡不同时间后 SEM 图。从图 8(a) 中可以看出, 未浸泡的钙基地聚合物结构密实, 表面有较多絮凝状的胶凝产物, 没有出现孔洞和裂缝。在浸泡 14 d 后, 样品表面的絮凝状胶凝产物由于 H^+ 的侵蚀而发生溶解, 表面变得平滑, 开始出现小的孔洞, 最大的孔洞直径将近 $4 \mu\text{m}$, 且开始出现细微裂缝。

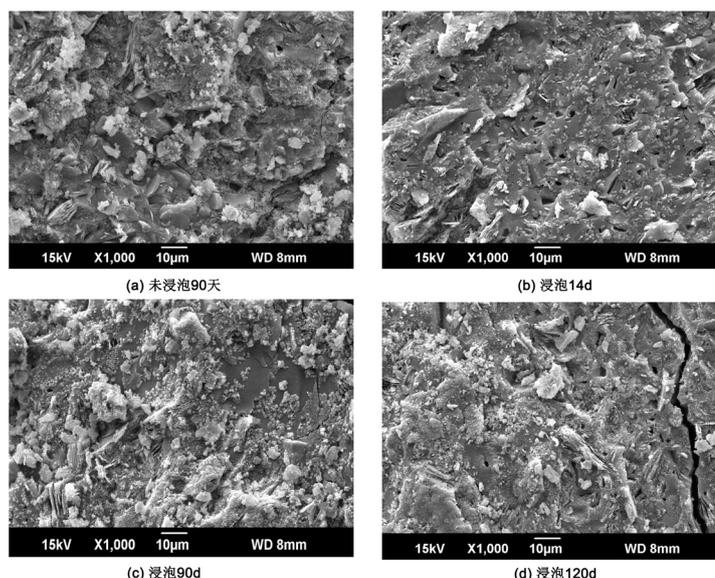


Figure 8. SEM of sample soaked in 10% sulphuric acid solution
图 8. 样品在浓度为 10% 硫酸溶液浸泡后 SEM 图

从图 8(c)可以观察到, 样品浸泡 90 d 后发生了很大变化, 表面不像 14 d 浸泡后平整, 变得凹凸不平, 表面长出许多较松散的腐蚀性产物, 孔洞已被腐蚀性物质填充, 看不到细小的孔洞。从图中还可以看到一小部分柱棒状的石膏, 钙基地聚合物被进一步侵蚀, 发生膨胀, 这也是样品线性增大的原因。随着浸泡时间的延长至 120 d, 样品表面腐蚀性的产物减少, 表面变得更加平整, 出现了一条约 2 μm 宽的裂缝, 同时出现较多细小的孔洞, 腐蚀进一步加剧。分析原因认为是硫酸溶液浓度较高, H^+ 的溶蚀作用大于腐蚀产物生成的作用, 部分碳酸钙及其它腐蚀产物发生分解, 从而产生了孔洞和裂缝。钙基地聚合物在硫酸溶液浸泡的过程中, 一直没有观察到像针尖状的钙矾石, XRD 结果也证明了这一点, 原因是 PH 值太低, 难以形成钙矾石晶体。

4. 结论

钙基地聚合物在硫酸浸泡 14 d 后, 棱角分明, 无发酥和掉角等现象, 浸泡 90 d 后表层起皮, 并逐渐脱落, 颜色转变为白色; 钙基地聚合物样品浸泡后试块变得膨胀, 因此线性并没有发生太大变化, 最大质量损失为 3.02%, 而同一条件下水泥质量损失为 6.78%。

偏高岭土掺量为 60%、矿渣掺量为 25%、水泥掺量为 15% 时, 钙基地聚合物正常养护 28 d 抗压强度最高为 70.1 MPa。在硫酸浸泡 120 d 后, 抗压强度最高为 47.5 MPa, 具有良好的抗酸腐蚀性能。

在硫酸溶液浸泡不同时间后 XRD 图谱相似, 均在 30° 左右出现弥散峰, 主要成分为无定型凝胶, 还检测到石膏相、长石相和碳酸钙衍射峰。从 SEM 观察到样品浸泡后出现微裂缝和孔洞, 逐渐被腐蚀产物填满, 随着浸泡时间延长, H^+ 的溶蚀作用使得腐蚀产物变小, 出现大的裂缝。硫酸对钙基地聚合物的侵蚀主要是因为 SO_4^{2-} 的膨胀性破坏和 H^+ 的溶蚀性破坏的共同结果。

基金项目

桂林电子科技大学研究生教育创新计划项目(2017YJXC123)。This work was financially supported by the Innovation Project of Guet Graduate Education (2017YJXC123)。

参考文献

- [1] 约瑟夫·戴维德维斯, 著. 地聚合物化学及应用[M]. 王克俭, 译. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [2] Soleimani, M., Naghizadeh, R., Mirhabibi, A., *et al.* (2012) Effect of Calcination Temperature of the Kaolin and Molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ Activator Ratio on Physical and Microstructural Properties of Metakaolin Based Geopolymers. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, **9**, 43-51.
- [3] 金漫彤, 廖梦运, 郑子丹, 等. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比对粉煤灰-偏高岭土基秸秆地质聚合物复合材料热性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(1): 211-221.
- [4] Nasab, G.M., Golestanifard, F. and Mackenzie, K.J.D. (2014) The Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Ratio in the Structural Modification of Metakaolin-Based Geopolymers Studied by XRD, FTIR and MAS-NMR. *Journal of Ceramic Science & Technology*, **5**, 185-191.
- [5] Komljenović, M., Bašćarević, Z., Marjanović, N., *et al.* (2013) External Sulfate Attack on Alkali-Activated Slag. *Construction & Building Materials*, **49**, 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.013>
- [6] Bakharev, T. (2005) Resistance of Geopolymer Materials to Acid Attack. *Cement and Concrete Research*, **35**, 658-670. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.005>
- [7] 丰曙霞, 王培铭. 粉煤灰在硅酸盐水泥浆体中的化学反应[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(3): 321-325.
- [8] 郭晓璐, 施惠生, 夏明. 不同钙源对地聚合物反应机制的影响研究[J]. 材料研究学报, 2016, 30(5): 348-354.
- [9] 杨长辉, 刘本万, 向晓斌, 等. 碱矿渣水泥石抗碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀性能[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(1): 44-48.
- [10] Bernal, S.A., Nicolas, R.S., Provis, J.L., de Gutiérrez, R.M. and van Deventer, J.S.J. (2014) Natural Carbonation of Aged Alkali-Activated Slag Concretes. *Materials and Structures*, **47**, 693-707. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0089-2>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2326-3458，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjce@hanspub.org