

## 《新材料·碱激发胶凝材料》专栏

[编者按]碱激发胶凝材料又被称为地聚物,是指富含硅铝并具有潜在水硬活性,在碱性激发剂作用下能够硬化形成强度的一类新型无机胶凝材料。这种材料主要以各种工业废弃物如粉煤灰、矿渣、煤矸石等,或硅铝酸盐矿物如偏高岭土等为原料,具有水化产物稳定,硬化浆体结构致密,碳排放远比普通硅酸盐水泥的小,抗压强度、抗化学侵蚀、耐高温等性能比硅酸盐水泥的好,能有效消纳工业固废等优点,因而被认为具有一定潜力部分代替硅酸盐水泥。在国家推行“双碳”战略的今天,碱激发胶凝材料已成为国内外建材领域研究的热点,然而这种新材料在实际工程中的应用仍面临一些问题和挑战,包括原料来源复杂导致性能差异显著、硬化浆体脆性和收缩大、耐久性能及机理尚未完全明确、应用场景有待挖掘等。

在此背景下,本期《新材料·碱激发胶凝材料》专栏重点报道了碱激发胶凝材料的多个热点方向的研究工作,包括碱激发材料耐久性能、全固废碱激发材料设计方法、碱激发材料在CO<sub>2</sub>吸附和土石混合体固化方面的应用等,旨在为这种新型绿色胶凝材料的进一步研究和应用提供参考和借鉴,同时为推动绿色建筑和低碳经济发展提供支撑。

### 专栏主编简介:

彭晖,教授,博士生导师,“先进工程材料与结构力学行为及智能控制”湖南省高校重点实验室主任,湖南省杰出青年基金获得者、湖南省“121”人才工程人选、湖南省青年骨干教师。主要从事新材料与新型结构、低碳材料合成理论及应用技术、工程结构先进运维技术等方向的研究,先后主持国家自然科学基金、国家重点基础研究发展计划(973计划)项目子课题、湖南省杰出青年基金等纵向科技项目10多项,发表SCI/EI收录论文90多篇,获国家科技进步二等奖、湖南省技术发明一等奖、湖南省科技进步一等奖等科技奖励8项。

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20231008002

文章编号: 1672-9331(2023)05-0001-24

引用格式: 彭晖, 张白. 地聚物混凝土耐久性研究进展[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(5): 1-24.

Citation: PENG Hui, ZHANG Bai. Research progress on the durability of geopolymer concrete[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(5): 1-24.

# 地聚物混凝土耐久性研究进展

彭晖, 张白

(长沙理工大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘要:**地聚物是近年来发展起来的一种新型无机胶凝材料,其不仅实现了工业固废的资源再利用,还减少了能源消耗及温室气体排放,被认为是有潜力替代普通硅酸盐水泥的一种绿色胶凝材料。针对地聚物混凝土的耐久性问题,从耐化学侵蚀性(耐盐和耐酸)、抗碳化性、抗氯离子渗透性以及抗冻性4个方面对比总结了地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土的耐久性能。研究发现,与硅酸盐水泥混凝土相比,地聚物混凝土有着更优异的耐化学侵蚀性、抗氯离子渗透性以及抗冻性,但有着稍低的抗碳化性能。然而,因地聚物原材料的多样性,各体系地聚物混凝土的微观结构、力学特性及劣化机理有所差异,致使其耐久性也存在较大区别。在环境的侵蚀下,地聚物混凝土的劣化机理主要归因于水化产物的溶解、膨胀性产物的形成、裂缝的产生以及孔隙率的增加。

**关键词:**地聚物混凝土;耐化学侵蚀性;抗碳化性;抗氯离子渗透性;抗冻性;劣化机理

**中图分类号:** TU528.41

**文献标志码:** A

**收稿日期:** 2023-10-08; **修回日期:** 2023-10-17; **接受日期:** 2023-10-20

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目(52178186, 51878068)

**通信作者:** 彭晖(1976—)(ORCID: 0009-0006-6763-5352),男,教授,主要从事地聚物混凝土耐久性方面的研究。

E-mail: huipeng@csust.edu.cn

投稿网址: <http://cslgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

## 0 引言

普通硅酸盐水泥(ordinary Portland cement, OPC)是土木工程领域应用最为广泛且不可或缺的建筑材料,然而,生产OPC所引起的能耗和环境问题也日益突出<sup>[1-2]</sup>。据统计,OPC在生产过程中所排放的CO<sub>2</sub>占全球CO<sub>2</sub>总排放量的5%~8%<sup>[3-5]</sup>。因此,发展一种替代OPC的绿色胶凝材料被认为是缓解能源消耗和减少CO<sub>2</sub>排放的有效途径。

地质聚合物(简称地聚物)或碱激发胶凝材料的水化产物稳定、微观结构致密,其抗冻融、耐化学侵蚀以及耐高温等性能均比OPC的好,被认为是替代OPC的一种新型无机非金属胶凝材料,近年来因替代OPC制备地聚物混凝土而备受关注<sup>[6-8]</sup>。地聚物是一类将单一或复合的具有潜在活性的铝硅酸盐固体废料用碱性激发剂溶液激发后,从而具有水硬活性的胶凝材料。其中,常用的碱性激发剂主要有苛性碱(MOH, M为Na或K等)、硅酸盐(M<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)、铝酸盐(M<sub>2</sub>O·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、铝硅酸盐(M<sub>2</sub>O·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·mSiO<sub>2</sub>)、非硅酸盐的弱酸盐(如M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>和M<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)及非硅酸盐的强酸盐(M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)等6种类型<sup>[9-10]</sup>。此外,地聚物以矿渣、粉煤灰、硅灰、煤矸石以及偏高岭土等工业副产品或天然矿物为原料,不仅实现了工业固废的资源再利用,还有效减少了能源消耗以及在水泥生产过程中释放的温室气体,实现了成本低廉、节能减排、绿色环保的可持续发展,亦符合国家“双碳”战略目标<sup>[11-12]</sup>。

与水泥基胶凝材料不同的是,地聚物胶凝材料因原材料(前驱体)种类的多样性而具备不同的反应机理、微观结构及力学特性<sup>[13]</sup>。根据钙含量的不同,制备地聚物的前驱体可分为以下两类:低钙体系和高钙体系。对于低钙体系(如粉煤灰、煤矸石),地聚物需要在高碱环境中才能被激发,其主要水化产物为水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶,其结构是由硅氧四面体和铝氧四面体通过共用氧原子连接而成的三维结构;对于高钙体系(如矿渣),地聚物可在中等碱性环境中被激发,其主要水化产物是链状且低钙硅比(Ca/Si)的水化硅铝酸钙(C-A-S-H)或水化硅酸钙(C-S-H)凝胶。通常而言,在复合型地聚物中可观察到共存的这两种凝胶体,随着前驱体中钙含量的增加,水化产物会从

N-A-S-H凝胶转变为C-(A)-S-H(代表C-A-S-H和C-S-H)凝胶,这有利于提高浆体基质的致密性,增强胶凝材料的力学特性,但也会加剧胶凝材料的收缩<sup>[14]</sup>。这种性能上的差异极大地影响着地聚物混凝土及其结构的长期性能。近年来,关于地聚物混凝土的耐久性研究受到广大研究者的青睐。研究表明,地聚物混凝土的耐久性明显比硅酸盐水泥混凝土的好,但由于其前驱体种类的多样性以及耐久性能的复杂性,现有的地聚物混凝土耐久性研究相对零散,缺乏对各体系地聚物混凝土耐久性的总结和分类。

为此,本文综述了近年来学者们对地聚物混凝土耐久性的研究进展,并分别从耐化学侵蚀性(耐盐和耐酸)、抗碳化性、抗氯离子渗透性以及抗冻性4个方面与传统硅酸盐水泥混凝土进行了对比,以便更好地了解地聚物被用作OPC替代品时应注意的环境条件;同时,系统地综述了各侵蚀环境作用下地聚物混凝土的性能演化规律和劣化机理,研究成果可为进一步探讨不同侵蚀环境下地聚物混凝土的发展和应用提供参考。

## 1 耐化学侵蚀性

### 1.1 酸侵蚀

当混凝土长期暴露于酸性环境中时,腐蚀介质易与混凝土中的含钙物质(如Ca(OH)<sub>2</sub>、C-S-H凝胶)反应,使得混凝土中的水化产物溶解并生成膨胀性产物(如石膏),进而使混凝土产生溶蚀劣化和膨胀性损伤,使混凝土内部微观结构劣化及表层开裂剥落,这将会严重影响混凝土结构的承载能力及耐久性能<sup>[7]</sup>。在遭受酸性环境腐蚀后,混凝土的质量和强度会随着腐蚀龄期的延长而逐渐降低<sup>[15]</sup>。地聚物混凝土与硅酸盐水泥混凝土在原材料(前驱体)种类、水化产物以及微观结构等方面的差异,致使二者的耐酸侵蚀性及劣化机理有所不同。研究表明,地聚物混凝土有着比硅酸盐水泥混凝土更优异的耐酸侵蚀性能<sup>[2]</sup>(表1),其主要原因可归于以下两个方面:一方面,水泥基材料的钙含量较高且存在Ca(OH)<sub>2</sub>(CH)、AFt(钙矾石)及AFm(水化硫铝酸钙)等不稳定的水化产物,在酸性溶液中易受到侵蚀,而地聚物胶凝材料中主要的水化产物为稳定的C-(A)-S-H凝胶、N-A-S-H凝胶,且具有类沸石相结构,不存在Ca(OH)<sub>2</sub>等产

物,因而对酸性介质不太敏感;另一方面,地聚物浆体相比于水泥浆体有着更为密实的微观结构,可延缓外界腐蚀介质侵蚀混凝土内部,同时混凝土内部残留的碱性激发剂(如水玻璃、氢氧化钠/钾)亦可防止酸的渗透<sup>[16-17]</sup>。在不同的酸性环境中,地聚物混凝土的腐蚀机理及耐酸腐蚀性存在一定差异。一般认为,在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的侵蚀下,混凝土的腐蚀机理主要是C-(A)-S-H和N-A-S-H凝胶的溶解在基体中形成了膨胀石膏( $\text{CaSO}_4$ ),而在HCl溶液及其他酸性溶液侵蚀下混凝土的腐蚀机理主要是C-(A)-S-H和N-A-S-H凝胶的溶解,基本不形成 $\text{CaSO}_4$ <sup>[18-19]</sup>。这些水化产物的溶解会导致浆体基质孔隙率增加、浆体-骨料界面过渡区变弱以及混凝土开裂剥离,进而导致混凝土质量损失和性能劣化<sup>[20]</sup>。XIE等<sup>[21]</sup>对比了不同 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度下(pH=1.1、1.6和2.0)矿渣-粉煤灰基地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土的性能劣化规律。研究发现,在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度相同的情况下,硅酸盐水泥混凝土的腐蚀层厚度、粗糙度和孔隙率均明显比地聚物混凝土的大,这表明地聚物混凝土有着比硅酸盐水泥混凝土更为优异的耐硫酸侵蚀性;在被pH=1.1的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液腐蚀140 d后,地聚物混凝土的质量损失率和强度损失率分别为13.1%和34.5%,而硅酸盐水泥混凝土的分别为20.0%和65.1%,且能体现混凝土劣化的质量损失和强度损失随着酸浓度的增大而更加显著<sup>[22]</sup>。SARıDEMİR等<sup>[23]</sup>发现在被10% HCl溶液腐蚀56 d后,矿渣基地聚物混凝土的质量损失率和强度损失率分别为3.6%和29.0%,而在被20% HCl溶液腐蚀56 d后,地聚物混凝土的质量损失率和强度损失率分别达到了8.9%和37.4%;相比于地聚物混凝土,相同腐蚀条件下硅酸盐水泥混凝土的强度损失率要大一些,

约大52.0%。VALENCIA-SAAVEDRA等<sup>[18]</sup>对比了相同浓度(1 mol/L) $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和醋酸溶液对粉煤灰-矿渣基地聚物混凝土力学性能的影响,发现混凝土在遭受酸侵蚀后的强度损失受酸种类影响不大;在被 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和醋酸溶液腐蚀365 d后,地聚物混凝土的强度损失率分别为65.0%和66.0%,而硅酸盐水泥混凝土的强度损失率分别为95.0%和98.0%;在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液侵蚀下地聚物混凝土中有膨胀石膏产生,而在醋酸溶液侵蚀下有重碳酸钠盐产生。MEHTA等<sup>[24]</sup>研究了水泥掺量(10%、20%和30%)对粉煤灰地聚物混凝土耐酸侵蚀性的影响,发现掺入水泥会增强混凝土的抗压强度,但会削弱其耐酸侵蚀性,在遭受2% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液侵蚀12个月后,水泥掺量为30%的地聚物混凝土的质量损失率和强度损失率分别为34.6%和66.4%,而未掺水泥的地聚物混凝土仅分别损失了13.0%和51.8%。这主要是因为掺入水泥后增加了胶凝体系中的钙含量,而含钙物质易与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 发生反应形成额外膨胀性产物 $\text{CaSO}_4$ ,加剧了浆体水化产物的溶解及混凝土的开裂剥落<sup>[25]</sup>。

值得提及的是,因前驱体种类的多样性,各体系地聚物混凝土的耐酸侵蚀性存在较大差异(表1)。一般认为,地聚物混凝土的耐酸侵蚀性会随着胶凝材料中CaO含量的增加而逐渐降低,这主要与水化产物中凝胶的类型有关,将各凝胶按耐酸侵蚀性从小到大排列,依次为:C-S-H、C-A-S-H、N-A-S-H<sup>[18,26]</sup>。AIKEN等<sup>[25]</sup>指出增加矿渣含量虽然改善了孔隙结构并降低了孔隙率,但高的钙含量会使水化产物劣化,并形成膨胀石膏及混凝土内应力,从而导致混凝土开裂剥落。因此,矿渣含量的增加会削弱硫酸对反应产物的侵蚀性,其侵蚀机理如图1所示。

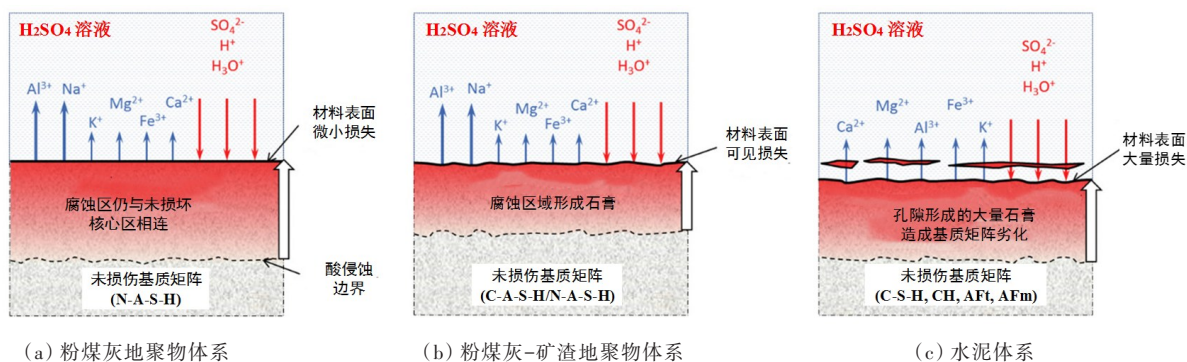


图1 粉煤灰、粉煤灰-矿渣地聚物体系和水泥体系中硫酸侵蚀机理示意图<sup>[25]</sup>

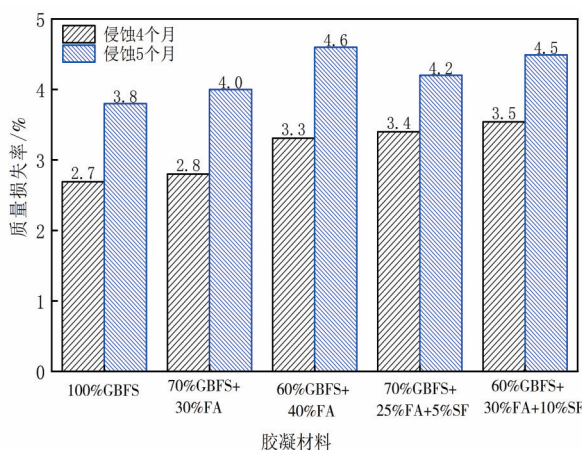
Fig. 1 Schematic diagram of sulfuric acid attack mechanisms of fly ash-based geopolymers, fly ash-slag-based geopolymers, and cement-based pastes<sup>[25]</sup>



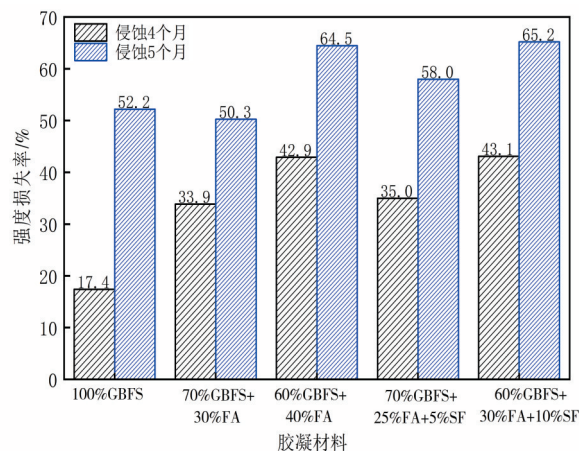
SARİDEMİR等<sup>[23]</sup>发现在矿渣基地聚物混凝土中掺入粉煤灰能形成稳定性更高的铝硅酸盐结构,进而增强地聚物混凝土的耐酸侵蚀性;在被20% HCl溶液腐蚀56 d后,矿渣基地聚物混凝土和掺入50%矿渣及50%粉煤灰的地聚物混凝土的质量损失率分别为8.9%和2.2%,强度损失率分别为37.4%和11.7%。然而,ELYAMANY等<sup>[27]</sup>认为掺入粉煤灰和硅灰不利于矿渣基地聚物混凝土的耐酸侵蚀性(图2),粉煤灰和硅灰的混合掺入会增加混凝土的孔隙率和吸水率,并形成更多的钙矾石和石膏,不利于混凝土的耐酸稳定性;在被pH=0.6的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液腐蚀5个月后,相比于全矿渣基地聚物混凝土,复掺30%粉煤灰和10%硅灰的地聚物混凝土的质量损失率从3.8%增加到了4.5%,其强度损失率从52.2%增加到了65.2%。此外,PRADHAN等<sup>[28]</sup>对比了粉煤灰、稻壳灰、偏高岭土和炉底灰基地聚物混凝土的耐HCl溶液和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的侵蚀性,发现在同等条件下粉煤灰基地聚物混凝土的抗压强度和耐酸侵蚀性最高,而炉底灰基地聚物混凝土的抗压强度和耐酸侵蚀性最低,将各类混凝土按其耐酸侵蚀性从大到小排列,依次为:粉煤灰基地聚物混凝土、偏高岭土地聚物混凝土、稻壳灰基地聚物混凝土、炉底灰基地聚物混凝土。

此外,地聚物混凝土的耐酸侵蚀性还与激发剂种类、激发剂浓度、骨料类型等因素有关。MA等<sup>[29]</sup>比较了NaOH溶液激发、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>溶液激发以及NaOH+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>混合溶液激发粉煤灰基地聚物混凝土的耐H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的侵蚀性,发现NaOH+

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>混合溶液激发的粉煤灰基地聚物混凝土出现了更稳定的非晶态三维网络结构,使得混凝土有着更好的力学性能和耐酸侵蚀性能。与此同时,TEYMOURI等<sup>[30]</sup>指出与KOH+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>混合溶液激发的矿渣基地聚物混凝土相比,NaOH+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>混合溶液激发的矿渣基地聚物混凝土的质量损失和强度损失更小,并表现出更优良的耐HCl溶液和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液侵蚀性;在被pH=3的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液腐蚀180 d后,KOH+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>混合溶液激发的混凝土比NaOH+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>混合溶液激发的混凝土的质量损失率和强度损失率分别高34.0%和6.2%,而这种质量损失和强度损失还随着激发剂与矿渣比例的增大有所上升<sup>[31]</sup>。SALONI等<sup>[32]</sup>以橡胶颗粒为细骨料,研究不同橡胶颗粒掺量(10%、20%和30%)对粉煤灰基地聚物混凝土的耐HCl溶液和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的侵蚀性,发现掺入橡胶颗粒会增强混凝土的渗透率,同时会削弱其力学性能和耐酸侵蚀性,在被3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液腐蚀90 d后,橡胶掺量为30%和未掺橡胶的混凝土的吸水率分别为9.4%和7.5%,而其强度损失率分别为28.2%和8.8%。这主要是因为掺入橡胶会削弱骨料与浆体的黏结性能并增加浆体基质的孔隙率,致使混凝土的微观结构、力学性能及耐酸侵蚀性能下降<sup>[28,33]</sup>。此外,PATHER等<sup>[34]</sup>比较了硅质花岗岩骨料和钙质白云石骨料的粉煤灰基地聚物混凝土的耐酸侵蚀性,发现用硅质花岗岩骨料制成的混凝土比用钙质白云石骨料制成的混凝土具有更好的耐HCl溶液和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的侵蚀性。



(a) 质量损失



(b) 抗压强度损失

图2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液侵蚀下粉煤灰和硅灰掺量对矿渣基地聚物混凝土质量和强度的影响<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Effects of silica fume and fly ash on the weight and strength of slag-based geopolymer concrete under H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution attacks<sup>[27]</sup>



为进一步增强地聚物混凝土的力学性能和耐酸侵蚀性,相关学者通过研究,发现掺入纳米材料是一个有效的方法<sup>[35-36]</sup>。IBRAHIM等<sup>[35]</sup>评估了纳米SiO<sub>2</sub>掺量(1.0%、2.5%、5.0%和7.5%)对火山灰基地聚物混凝土耐酸侵蚀性的影响。研究发现,掺入纳米SiO<sub>2</sub>可有效改善浆体基质微观结构并降低孔隙率,从而使地聚物混凝土的力学性能及耐酸侵蚀性得到增强,且这种增强作用随着纳米SiO<sub>2</sub>掺量的增加而逐渐增长(图3);当遭受5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液腐蚀9个月后,未掺纳米SiO<sub>2</sub>的地聚物混凝土的质量损失率和强度损失率分别为39.0%和58.0%,而掺入7.5%纳米SiO<sub>2</sub>的地聚物混凝土的质量损失率和强度损失率仅分别为20.0%和22.0%。刘新宇等<sup>[36]</sup>研究了不同掺量(0.01%、0.03%和0.05%)的氧化石墨烯对粉煤灰基地聚物混凝土耐H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液侵蚀性的影响,发现掺入少量的氧化石墨烯可增强混凝土的耐酸侵蚀性,但这种增强效果随着掺量的增加而逐渐减弱,且氧化

石墨烯掺量为0.01%时的增强效果最佳。此外,CHARKHTAB-MOGHADDAM等<sup>[37]</sup>发现掺入钢纤维可有效增强粉煤灰基地聚物混凝土的抗压强度和抗折强度,但削弱了混凝土的耐酸侵蚀性;在pH=1的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中腐蚀90 d后,未掺纤维的混凝土的抗压强度损失了24.0%,而掺入1%钢纤维的混凝土的抗压强度的损失达到了34.0%。

综上所述,地聚物混凝土的耐酸侵蚀性明显比硅酸盐水泥混凝土的强,同时高钙体系混凝土的耐酸侵蚀性要比低钙体系混凝土的弱,这主要是由于含钙物质易与酸发生反应,并引起水化产物的溶解,甚至形成膨胀性产物,致使混凝土微观结构及力学性能劣化。此外,NaOH+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>混合溶液激发的混凝土的耐酸侵蚀性要比单一KOH、NaOH和Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>溶液激发的混凝土的好。与此同时,地聚物混凝土的耐酸侵蚀性还受激发剂浓度、酸浓度以及骨料种类等因素的影响(表1)。

表1 地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土耐酸侵蚀性比较

Table 1 Comparison of acid resistance between geopolymer concrete and cement-based concrete

前驱体	激发剂溶液	酸溶液	腐蚀龄期	质量损失率/%		强度损失率/%		文献
				GPC	CC	GPC	CC	
70%PFA+30%POFA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18个月	8.0	20.0	35.0	68.0	[38]
100%FA+0%OPC	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12个月	13.0		51.8		[24]
90%FA+10%OPC				18.3		48.2		
80%FA+20%OPC				26.1		58.3		
70%FA+30%OPC				34.6		66.4		
100%FA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	HCl(2 mol/L)	8周			3.6		[39]
50%GBFS+50%FA	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=1.1)	140 d			36.0		[40]
100%FA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	495 d			50.0	55.0	[22]
80%GBFS+20%FA	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=1.1)	140 d	13.1	20.0	34.5	65.1	[21]
100%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=0.6)	5个月	3.8		52.2		[27]
70%GBFS+30%FA				4.0		50.3		
60%GBFS+40%FA				4.6		64.5		
70%GBFS+25%FA+5%SF				4.2		58.0		
60%GBFS+30%FA+10%SF				4.5		65.2		
80%FA+20%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol/L)	365 d	3.9	18.1	65.0	95.0	[18]
80%FA+20%OPC				3.5		74.0		
80%FA+20%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -COOH(1 mol/L)	365 d	6.4	16.3	66.0	98.0	[18]
80%FA+20%OPC				9.6		81.0		
100%FA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=1)	90 d	4.7		65.0		[37]
90%FA+10%OPC				5.4		60.0		
80%FA+20%OPC				8.4		53.0		
100%NP	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9个月	39.0	35.0	58.0	64.0	[35]
75%FA+25%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24周	8.1	14.2	44.0	68.0	[41]
100%FA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=0.3)	84 d	3.8	37.5	5.4	64.4	[34]
		10% HCl(pH=0.25)		6.3	18.0	18.3	39.3	

表1 (续)  
Table 1 (Continued)

前驱体	激发剂溶液	酸溶液	腐蚀龄期	质量损失率/%		强度损失率/%		文献
				GPC	CC	GPC	CC	
100%FA	NaOH	3% $H_2SO_4$	90 d			8.8		[32]
		HCl				5.6		
100%GBFS	NaOH+ $Na_2SiO_3$	HCl(pH=3)	180 d	1.5	3.7	4.0	36.0	[30]
	KOH+ $Na_2SiO_3$			2.2		5.0		
65%FA+25%GBFS +10%OPC	NaOH+ $Na_2SiO_3$	5% $H_2SO_4$	8周			23.2	41.5	[42]
		10% $H_2SO_4$				26.2	48.2	
100%FA	NaOH	$H_2SO_4$ (pH=3)	56 d	0.6		5.6		[29]
	$Na_2SiO_3$			1.2		7.6		
	NaOH+ $Na_2SiO_3$			0.1		4.2		
100%FA	NaOH+ $Na_2SiO_3$	HCl	90 d			1.7		[28]
100%RHA						2.8		
100%MK						2.1		
100%BA						3.2		
100%FA	NaOH+ $Na_2SiO_3$	$H_2SO_4$	90 d			7.7		[28]
100%RHA						8.3		
100%MK						7.6		
100%BA						11.3		
100%GBFS	NaOH+ $Na_2SiO_3$	10%HCl	56 d	3.6	3.2	29.0	38.3	[23]
75%GBFS+25%FA				2.0		31.6		
50%GBFS+50%FA				1.5		8.0		
100%GBFS	NaOH+ $Na_2SiO_3$	20%HCl	56 d	8.9	6.2	37.4	57.0	[23]
75%GBFS+25%FA				3.1		37.4		
50%GBFS+50%FA				2.2		11.7		
100%GBFS	NaOH+ $Na_2SiO_3$	$H_2SO_4$ (pH=3)	180 d	1.6	9.7	17.0	60.0	[31]
KOH+ $Na_2SiO_3$				2.9		23.0		
100%FA	NaOH+ $Na_2SiO_3$	$H_2SO_4$ (pH=1)	48 d		1.3		21.0	[36]
100%FA	NaOH+ $Na_2SiO_3$	3% $H_2SO_4$	180 d	1.8	20.1	20.0	40.1	[43]

注:GBFS、FA、SF、MK、NP、RHA、BA、PFA和POFA分别指矿渣、粉煤灰、硅灰、偏高岭土、天然火山灰、稻谷灰、炉底灰、粉末燃料灰和棕榈油燃料灰;GPC和CC分别代表地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土。



(a) 0% 纳米  $SiO_2$  (b) 1.0% 纳米  $SiO_2$  (c) 2.5% 纳米  $SiO_2$  (d) 5.0% 纳米  $SiO_2$  (e) 7.5% 纳米  $SiO_2$  (f) OPC

图3 遭受5% $H_2SO_4$ 溶液腐蚀6个月后不同纳米 $SiO_2$ 掺量下地聚物混凝土的表观形貌<sup>[35]</sup>

Fig. 3 The appearance of geopolymer concrete with different nano- $SiO_2$  contents after being exposed to 5% $H_2SO_4$  solution for 6 months<sup>[35]</sup>

## 1.2 盐侵蚀

当混凝土的服役环境为海洋环境或盐类侵蚀环境时,混凝土往往面临着单一或复合盐类(如硫酸盐、氯盐)的物理或化学侵蚀,引起盐类结晶的产生或腐蚀性离子与水化产物发生化学反应,致

使混凝土内部微观结构劣化及表层开裂剥落,这将严重影响混凝土及其结构的承载力和服役寿命<sup>[44]</sup>。在遭受盐类环境腐蚀后,混凝土的强度损失会随着腐蚀龄期的增长而逐渐增加,但与酸性环境腐蚀不同的是,盐类侵蚀环境下混凝土的质



量损失很小,甚至会出现质量略微增加的情况,这主要是因为盐类物质渗入混凝土内部致使结晶沉淀并填充了孔隙<sup>[45]</sup>。通常而言,地聚物混凝土的耐盐侵蚀性明显比硅酸盐水泥混凝土的高(表2),这主要是缘于地聚物浆体相比于水泥基材料有着更致密的微观结构、更优良的孔隙结构以及更稳定的水化产物<sup>[8]</sup>。现有研究指出,混凝土遭受的盐类环境主要包括:硫酸盐侵蚀、氯盐侵蚀以及海水环境侵蚀(多种盐类环境耦合),在这些盐类环境腐蚀下,不同类型混凝土因劣化机理的差异,其耐盐侵蚀性会稍有差别。在硫酸盐侵蚀作用下,混凝土的劣化机理主要表现为 $\text{SO}_4^{2-}$ 与水化产物(如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-(A)-S-H和N-A-S-H)发生化学反应生成膨胀性产物(如钙矾石或石膏)以及形成盐结晶,局部的膨胀应力致使混凝土出现开裂、剥落现象,或生成的碳硫硅钙石导致混凝土失去胶结能力而失效;而在氯盐侵蚀作用下,混凝土的劣化机理主要表现为 $\text{Cl}^-$ 与水化产物发生化学反应形成Friedel盐或盐结晶造成混凝土开裂剥落<sup>[9]</sup>。

针对各种盐类侵蚀环境对混凝土力学性能的影响,学者们通常采用盐溶液室内加速老化环境来模拟,常采用的盐类侵蚀溶液可分为以下4种: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 和 $\text{MgCl}_2$ 溶液。与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaCl}$ 溶液侵蚀不同的是, $\text{MgSO}_4$ 和 $\text{MgCl}_2$ 溶液中的 $\text{Mg}^{2+}$ 也会对混凝土中的水化产物产生腐蚀,加速水化产物的脱钙反应,致使水化产物变得不稳定而分解<sup>[46]</sup>。因此,相关研究指出,地聚物混凝土耐 $\text{MgSO}_4$ 和 $\text{MgCl}_2$ 溶液的侵蚀能力要比耐 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaCl}$ 溶液的稍差<sup>[41,47]</sup>,而混凝土耐硫酸盐溶液的侵蚀能力要比耐氯盐溶液的差<sup>[46]</sup>。AYDIN等<sup>[48]</sup>发现在 $\text{MgSO}_4$ 溶液的腐蚀下矿渣基地聚物混凝土的强度损失比 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的大;在被10% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液腐蚀3个月后地聚物混凝土的抗压强度和抗折强度分别损失了1.0%和9.0%,而在被10% $\text{MgSO}_4$ 溶液腐蚀3个月后混凝土的抗压强度和抗折强度损失率分别达到了3.0%和16.0%。DIMA等<sup>[49]</sup>指出 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液引起地聚物混凝土性能劣化的原因主要是形成了石膏,而 $\text{MgSO}_4$ 溶液引起混凝土性能劣化的原因主要是形成了钙矾石。然而,KUMAR等<sup>[41]</sup>发现虽然在 $\text{MgSO}_4$ 溶液腐蚀下混凝土的侵蚀产物具有弱黏性和膨胀性,但混凝土耐 $\text{MgSO}_4$ 溶液侵蚀的性能稍弱于耐 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液侵蚀的性能;在5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、5% $\text{MgSO}_4$ 和5% $\text{NaCl}$ 溶液中

腐蚀24周后,粉煤灰-矿渣基地聚物混凝土的强度损失率分别为16.0%、6.0%和3.0%,而硅酸盐水泥混凝土的强度损失率分别为18.0%、14.0%和4.5%。ÖZCAN等<sup>[46]</sup>对比了5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、5% $\text{MgSO}_4$ 、5% $\text{NaCl}$ 和5% $\text{MgCl}_2$ 溶液对矿渣基地聚物混凝土质量和抗压强度的影响,发现在各腐蚀溶液侵蚀后地聚物混凝土的质量变化(约0.1%)不明显,但强度损失较大,且硫酸盐对混凝土的侵蚀作用明显比氯盐的大;在5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、5% $\text{MgSO}_4$ 、5% $\text{NaCl}$ 和5% $\text{MgCl}_2$ 溶液侵蚀12个月后,地聚物混凝土的强度损失率分别为21.6%、16.4%、3.6%和4.7%。

由于地聚物前驱体种类的多样性,各体系地聚物混凝土的耐盐侵蚀性有一定的差异。CHINDAPRASIRT等<sup>[50]</sup>研究了水泥和硅灰掺量对粉煤灰基地聚物混凝土耐 $\text{MgSO}_4$ 侵蚀性的影响,发现掺入水泥和硅灰均可提高地聚物混凝土的抗压强度,但却降低了其耐盐侵蚀性,且随着水泥掺量的增加,地聚物混凝土的质量损失和强度损失逐渐增加。在遭受盐类侵蚀后混凝土的强度损失主要是Si—O—Si键被破坏、基质孔隙率增加以及C-S-H和C-A-S-H凝胶脱钙形成石膏导致的。在被 $\text{MgSO}_4$ 溶液腐蚀120 d后,与对照组(100%粉煤灰)相比,掺入15%水泥后地聚物混凝土的质量损失和强度损失约分别增长了0.5倍和2.2倍,而掺入5%硅灰后地聚物混凝土的质量损失和强度损失约分别增长了1.4倍和5.7倍。这主要是由于掺入水泥增加了钙含量,进而加速了水化产物的脱钙反应;而掺入硅灰增加了 $\text{SiO}_2$ 含量,导致Si—O—Si键被破坏。然而,XIE等<sup>[51]</sup>的研究表明,在矿渣基地聚物混凝土中掺入适量粉煤灰降低了胶凝材料中的钙含量,进而减少了盐溶液侵蚀后钙矾石等膨胀性产物的形成,并延缓了盐溶液对地聚物混凝土的侵蚀;而增加盐溶液浓度会加快地聚物混凝土性能的劣化速率。KARAKOÇ等<sup>[52]</sup>分析了 $\text{MgSO}_4$ 溶液中 $\text{MgSO}_4$ 的含量对矿渣基地聚物混凝土力学性能的影响,发现当 $\text{MgSO}_4$ 溶液的质量分数从3%增加到7%时,硅酸盐水泥混凝土和地聚物混凝土的强度损失率分别从7.0%和8.0%增加到了31.0%和25.2%,但各混凝土的质量随着盐溶液浓度的增加而有所增长,这可能是由于侵蚀后形成的石膏和钙矾石填充了试件表面和内部孔隙。樊晋源等<sup>[53]</sup>认为硫酸盐侵蚀对地聚物强度的影响主要集中在基质孔隙和裂缝的发展状态上;

相比于低浓度硫酸盐的侵蚀,被高浓度硫酸盐侵蚀后偏高岭土地聚物混凝土会产生更多的裂缝和孔隙,致使其强度下降;在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的质量分数从5%增大到20%时,腐蚀28 d后地聚物混凝土的抗压强度损失率从12.6%增大到了19.5%,但其质量损失率从6.97%减小到了0.97%,如图4所示。此外,地聚物混凝土的耐盐侵蚀性还与所用骨料的种类有关。PARTHIBAN等<sup>[54]</sup>指出采用再

生骨料替代传统骨料不利于地聚物混凝土的耐盐侵蚀性,在被5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液和5% $\text{MgSO}_4$ 溶液腐蚀90 d后,矿渣基再生骨料地聚物混凝土的强度损失率分别达到了10.6%和14.3%,而未使用再生骨料的矿渣基地聚物混凝土的强度损失率分别为5.8%和6.1%,这主要是由于再生骨料附着的砂浆易与硫酸盐发生反应,形成钙矾石和石膏等产物,进而导致混凝土的力学性能有所下降<sup>[55-56]</sup>。

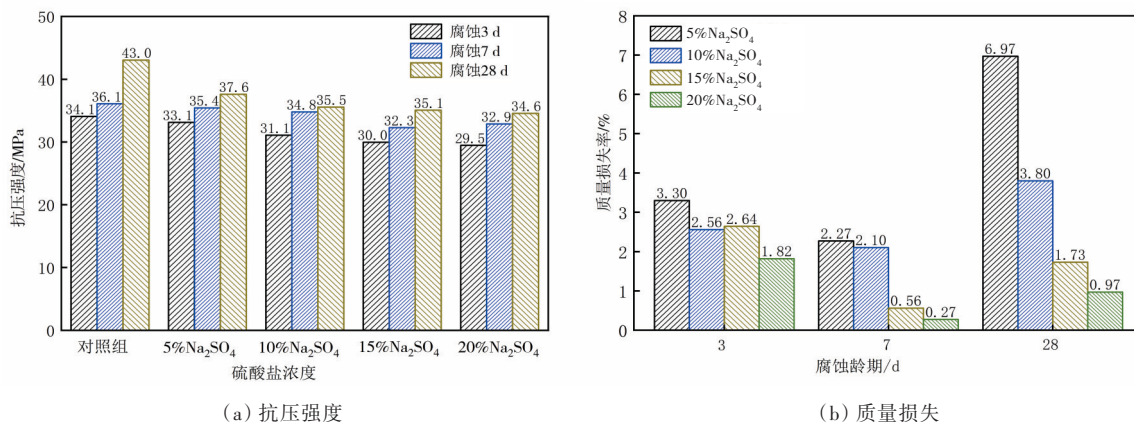


图4  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度和腐蚀龄期对地聚物混凝土抗压强度和质量损失的影响<sup>[53]</sup>

Fig. 4 Effects of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration and corrosion age on the mass and compressive strength of geopolymer concrete<sup>[53]</sup>

此外,相关研究通过掺入纳米材料及纤维对地聚物混凝土的力学性能和耐盐侵蚀性进行改性。JIN等<sup>[57]</sup>研究了湿热环境和氯盐环境(5% $\text{NaCl}$ 溶液)耦合作用下纳米 $\text{SiO}_2$ 对粉煤灰-偏高岭土地聚物混凝土力学性能及耐久性的影响。研究发现,纳米材料的掺入有效改善了浆体-骨料界面的微观结构并降低了孔隙率,进而增强了混凝土的力学性能和耐盐侵蚀性;与不添加纳米材料的对照组相比,在湿热环境和氯盐环境耦合作用下地聚物混凝土的抗压强度、劈裂抗拉强度和弹性模量的最大增量分别达到25.8%、9.6%和17.2%。其中,当纳米 $\text{SiO}_2$ 掺量为1.5%时,地聚物混凝土的冲击韧性、初始裂缝冲击次数和极限破坏次数分别提高了122%、109%和110%。KANTARCI<sup>[58]</sup>研究了聚丙烯纤维长度(6、8 mm)和掺量(0.5%、1.0%、1.5%)对矿渣基地聚物混凝土耐硫酸盐侵蚀性能的影响,发现纤维的桥接作用可增强浆体与界面的连接并阻碍裂缝的扩展<sup>[53]</sup>,从而显著提高了混凝土的力学性能及耐盐侵蚀性,而这种增强效果在纤维掺量为0.5%及纤维长度为6 mm时最佳;在5% $\text{MgSO}_4$ 溶液腐蚀28 d后,掺入5%长6 mm纤维的地聚物混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度分别损失了19.7%和4.9%,而未掺

纤维的混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度分别损失了46.2%和5.4%。这表明在遭受盐侵蚀作用后抗压强度的损失要高于劈裂抗拉强度的损失,而掺入纤维可有效缓解抗压强度的损失速率。然而,GANESAN等<sup>[43]</sup>的研究表明掺入钢纤维对粉煤灰基地聚物混凝土的耐硫酸盐侵蚀性的影响不大,当纤维掺量为0.25%~1.00%时,在3% $\text{MgSO}_4$ 溶液中暴露6个月后,混凝土的质量损失率和强度损失率约分别为0.3%和12.6%。

值得指出的是,混凝土在实际服役期间往往面临着多种盐类环境的耦合作用<sup>[59]</sup>,其中,最具代表性的多种盐类耦合环境是海水侵蚀环境<sup>[16]</sup>。REDDY等<sup>[60]</sup>采用人工海水和诱导电流对粉煤灰基地聚物混凝土进行了干湿循环加速腐蚀试验,发现地聚物混凝土有着比硅酸盐水泥混凝土更为优异的抗海水侵蚀性。ZHANG等<sup>[8]</sup>以珊瑚礁为粗细骨料制备矿渣-粉煤灰基地聚物珊瑚混凝土,并研究其在海水侵蚀环境下的力学性能。研究结果显示,相比于地聚物混凝土,硅酸盐水泥混凝土在遭受海水腐蚀作用后,其抗压强度和弹性模量退化得更为显著;在遭受60℃海水干湿循环腐蚀12个月后,硅酸盐水泥混凝土的抗压强度和弹性模量分别减小了14.4%和13.0%,而地聚物混凝土的



仅分别减小了5.4%和11.8%(图5);此外,与海水浸泡环境相比,在干湿循环腐蚀环境中,海水中的氯盐反复结晶和溶解,使得混凝土的力学性能损伤

得更为严重。鉴于地聚物混凝土这些优异的耐腐蚀性和耐候性,在海洋工程材料领域的应用中地聚物胶凝材料将具有巨大的使用价值和应用潜力。

表2 地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土耐盐侵蚀性比较

Table 2 Comparison of salt resistance between geopolymer concrete and cement-based concrete

前驱体	激发剂溶液	盐溶液	腐蚀龄期	质量损失率/%		强度损失率/%		文献
				GPC	CC	GPC	CC	
70%PFA+30%POFA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18个月	4.00	20.00	-7.0	63.0	[61]
100%FA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6个月	0.30	0.50	12.6	31.2	[43]
100%FA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58 d	-0.50	-1.70	-8.0	31.0	[62]
100%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	7%MgSO <sub>4</sub>	180 d	-2.10	-1.70	25.2	31.0	[52]
		5%MgSO <sub>4</sub>		-1.30	-1.40	15.1	27.9	
		3%MgSO <sub>4</sub>		-0.84	-1.54	8.0	7.0	
80%FA+20%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	360 d			-20.2	30.2	[47]
		5%MgSO <sub>4</sub>				33.5	40.5	
100%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12个月	-0.03		21.6		[46]
		5%MgSO <sub>4</sub>		-0.10		16.4		
		5%NaCl		-0.11		3.6		
		5%MgCl <sub>2</sub>		0.07		4.7		
25%GBFS+75%FA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60 d	-1.40	1.70	2.7	2.9	[51]
50%GBFS+50%FA				-1.90		3.5		
75%GBFS+25%FA				-2.30		5.0		
100%MK	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28 d	6.97		12.6		[53]
		10%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		3.80		17.4		
		15%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1.73		18.4		
		20%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0.97		19.5		
100%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6个月			3.0	3.0	[48]
		10%MgSO <sub>4</sub>				8.0	18.0	
75%FA+25%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24周	0.80	1.90	16.0	18.0	[41]
		5%MgSO <sub>4</sub>		1.70	2.40	6.0	14.0	
		5%NaCl		0.70	1.70	3.0	4.5	
100%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3%MgSO <sub>4</sub>	12周	-0.30		14.1		[56]
		1.5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		-0.20		15.6		
		1.5%MgSO <sub>4</sub>						
100%FA	NaOH	5%MgSO <sub>4</sub>	120 d	1.30	1.80	6.7	13.8	[50]
95%FA+5%OPC				0.90		6.5		
90%FA+10%OPC				1.00		10.6		
85%FA+15%OPC				2.00		21.4		
50%FA+50%GBFS				2.70		17.5		
95%FA+5%SF				3.10		44.7		
42%FA+58%MK	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%NaCl	60 d			10.6		[57]
100%GBFS	NaOH	5%MgSO <sub>4</sub>	28 d	0.60		21.6		[58]
100%FA	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%NaCl	160 d	3.40		32.3		[59]
		5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		3.70		26.2		
		5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5%NaCl		3.90		42.4		
80%GBFS+20%FA	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%NaCl	150 d	2.00		43.4		[63]
100%GBFS	NaOH+Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5%MgSO <sub>4</sub>	90 d	2.40	6.00	6.1	11.6	[54]
		5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0.70	2.80	5.8	7.7	

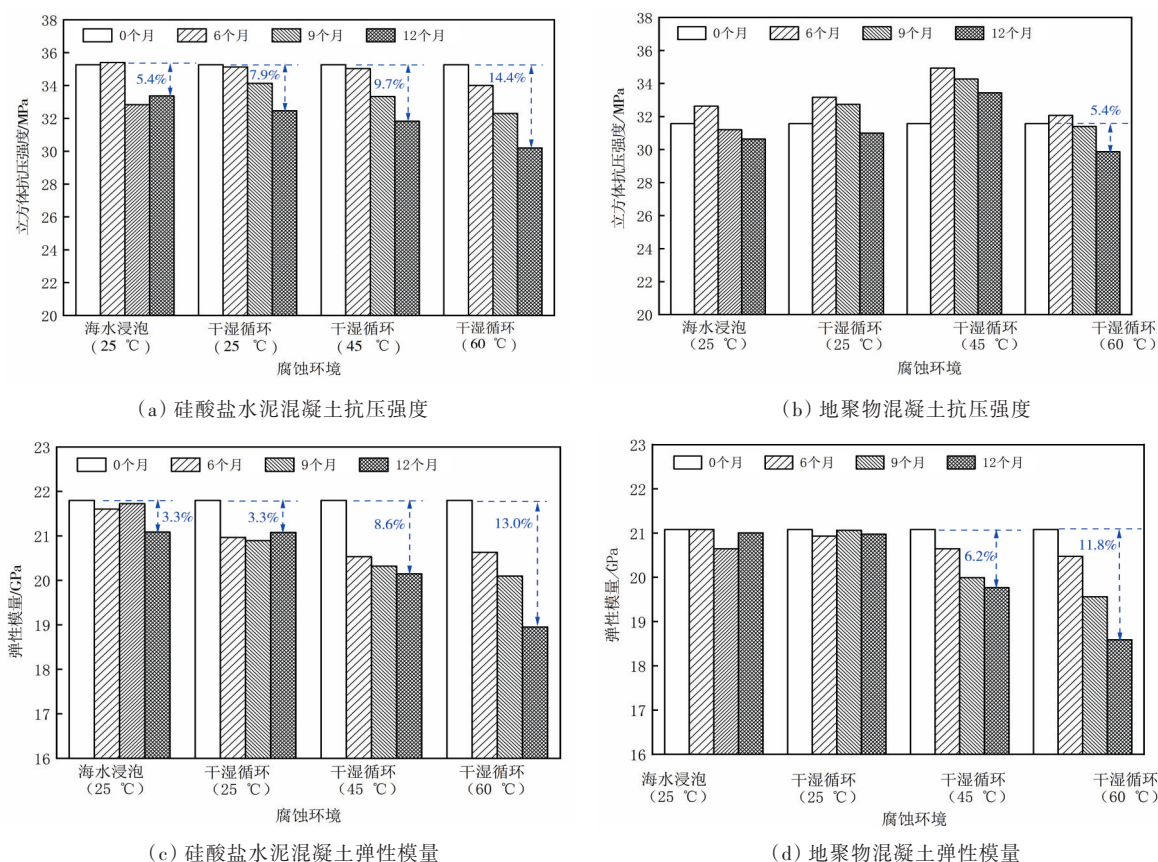


图5 不同海水腐蚀环境下地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土抗压强度和弹性模量变化<sup>[8]</sup>

Fig. 5 Changes of compressive strength and elastic modulus of geopolymer concrete and cement-based concrete under different seawater corrosion environments<sup>[8]</sup>

然而,现有研究大多关注的是单一酸或盐类环境下地聚物混凝土的耐久性,缺乏针对多种酸或盐溶液环境耦合作用下地聚物混凝土耐久性的研究。因此,今后有必要针对多种酸或盐溶液环境耦合作用下地聚物混凝土的耐久性及其劣化机理开展系统、深入的研究。

## 2 抗碳化性能

碳化是钢筋混凝土结构耐久性降低的主要诱因之一。当碳化深度超过混凝土保护层时,在水与空气共存的情况下,碳化会降低混凝土孔隙溶液的pH,破坏钢筋的表面钝化膜,导致结构内部钢筋锈蚀膨胀,从而使结构的承载能力及服役性能发生退化<sup>[15]</sup>。对于硅酸盐水泥混凝土,其碳化过程常被定义为水泥基质中的氢氧化钙和水化硅酸钙等碱性物质,在有水存在的条件下与空气中的CO<sub>2</sub>发生化学反应的过程。然而,地聚物混凝土与传统硅酸盐水泥混凝土的反应机理及反应产物

存在差异,因此二者的碳化机理也就有所差异。对于地聚物混凝土,其碳化过程主要体现为混凝土孔隙中的N-A-S-H和C-(A)-S-H凝胶体与外界环境中的CO<sub>2</sub>和水发生反应,形成碳酸和重碳酸盐(如Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和NaHCO<sub>3</sub>),致使混凝土内部孔隙溶液由高碱溶液向碳酸盐溶液转变<sup>[64-65]</sup>。

一般而言,地聚物混凝土的抗碳化能力总体上要比硅酸盐水泥混凝土的低,但这种差异高度依赖于地聚物前驱体的类型<sup>[65-67]</sup>。现有研究指出,混凝土的碳化速率与混凝土的孔隙率、渗透率和孔径呈正相关关系<sup>[68]</sup>。BERNAL等<sup>[69]</sup>对比研究了矿渣基地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土的抗碳化性能,发现矿渣基地聚物混凝土具有较高的碳化敏感性,但通过控制配合比(增加矿渣含量)可使其抗碳化性能与硅酸盐水泥混凝土的接近。由于空气中CO<sub>2</sub>的浓度较低,水分的含量也较小,暴露在自然界中的混凝土的碳化是相对缓慢的一个过程。因此,相关学者考虑在空气水分足够多的实验室环境中,通过增大CO<sub>2</sub>浓度及调整养护环境来开展加速碳化试验。KHAN等<sup>[70]</sup>利用酚酞试



剂测试了粉煤灰基地聚物混凝土与硅酸盐水泥混凝土的pH曲线以表征孔隙溶液的碱度。研究结果表明,1%CO<sub>2</sub>的加速碳化可很好地模拟混凝土的自然碳化过程,而当混凝土暴露在3%CO<sub>2</sub>中后,混凝土的pH有所减小,且其pH下降速率随着混凝土内部深度的增加而有所减缓(图6)。pH降低主要是由于混凝土内部水化产物与CO<sub>2</sub>及水溶液发生反应生成了重碳酸盐。他们认为对于水泥混凝土,其pH主要受水化产物——氢氧化钙的控制,而地聚物混凝土的pH仅受孔隙溶液的控制。PASUPATHY等<sup>[71]</sup>通过加速碳化试验,研究了不同暴露条件(1%CO<sub>2</sub>+水和1%CO<sub>2</sub>+NaCl溶液)下粉煤灰与矿渣的掺量比对地聚物混凝土pH、碳化深度、抗压强度及电阻率的影响。研究结果表明,随着暴露时间的增加,地聚物及硅酸盐水泥混凝土的pH和抗压强度均逐渐减小,而碳化深度逐渐增加;增加矿渣掺量可有效减小混凝土的抗压强度损失及碳化深度,并能提高混凝土的电阻率。在1%CO<sub>2</sub>+水和1%CO<sub>2</sub>+NaCl溶液环境中暴露6个月后,与未暴露的地聚物混凝土相比,粉煤灰基地聚物混凝土的抗压强度分别减小了10%和17%,而矿渣-粉煤灰基(50%GBFS+50%FA)地聚物混凝土的抗压强度仅分别减小了1%和8%(图7)。BADAR等<sup>[72]</sup>指出相比于高钙粉煤灰基地聚物混凝土,低钙粉煤灰基地聚物混凝土在碳化过程中pH下降幅度、孔隙率及CO<sub>2</sub>累积侵入量均较小,因而表现出了更好的抗碳化能力。

为增强地聚物混凝土的抗碳化能力,相关研究者考虑采用热养护、添加化学添加剂(如缓凝剂)或矿物掺合料等方法来改善地聚物混凝土的抗碳化性能<sup>[73]</sup>。HUANG等<sup>[74]</sup>通过加速碳化试验

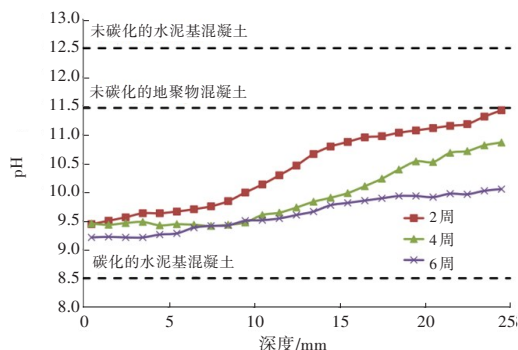


图6 3%CO<sub>2</sub>加速碳化作用后地聚物混凝土内部pH的变化<sup>[70]</sup>

Fig. 6 Changes in internal pH value of geopolymer concrete after accelerated carbonation by 3%CO<sub>2</sub><sup>[70]</sup>

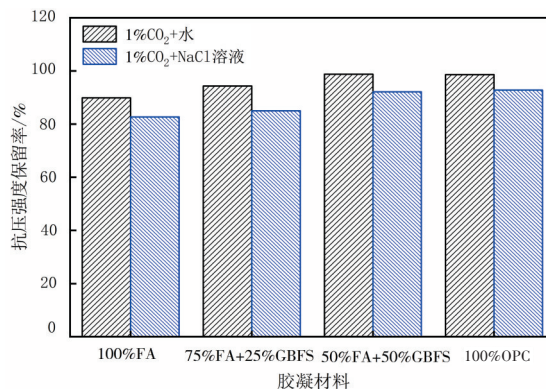


图7 加速碳化作用下粉煤灰掺量对地聚物混凝土抗压强度的影响<sup>[71]</sup>

Fig. 7 Influence of fly ash admixture on the compressive strength of geopolymer concrete under accelerated carbonation<sup>[71]</sup>

研究了生活垃圾焚烧炉底灰-矿渣基地聚物混凝土的抗碳化性能,并分析了掺入熟石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)及硅酸盐水泥对地聚物混凝土抗碳化性能的影响。研究发现,掺入熟石灰及硅酸盐水泥均可增强地聚物混凝土的抗碳化能力,而水泥对地聚物混凝土抗碳化能力的增强作用超过熟石灰,其主要原因是浆体水化初始阶段的聚合作用消耗了部分Ca(OH)<sub>2</sub>,从而降低了Ca(OH)<sub>2</sub>的有效含量。BEHFARNIA等<sup>[66]</sup>指出在矿渣基地聚物混凝土中掺入硅灰对碳化深度起着积极的作用,同时,碳化深度随着混凝土抗压强度的增大及混凝土渗透性的降低而呈现出逐渐减小的趋势<sup>[75]</sup>。此外,LI等<sup>[73]</sup>发现随着碱性激发剂溶液中NaOH含量和矿粉细度的增加,粉煤灰-矿粉基地聚物混凝土的抗碳化性能逐渐增强。然而,部分学者认为地聚物混凝土在同等条件下表现出了比硅酸盐水泥混凝土更优异的抗碳化能力,主要原因是地聚物胶凝材料相比于水泥基胶凝材料有着更密实的微观界面,同时其碳化后生成的CaCO<sub>3</sub>等固态物质可填充混凝土的内部孔隙,进而延缓了CO<sub>2</sub>的扩散,提高了混凝土的密实度和强度,致使地聚物混凝土的抗碳化能力增强<sup>[76]</sup>。ROBAYO-SALAZAR等<sup>[77]</sup>对比了矿渣-火山灰基地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土中预埋钢筋的抗腐蚀性能。研究结果表明,在自然和暴露于加速碳化的环境(温度为25℃,相对湿度为65%,CO<sub>2</sub>的体积分数为1%)下,地聚物混凝土的抗碳化性能比硅酸盐水泥混凝土的好,在地聚物混凝土中嵌入的结构钢在暴露于加速碳化的环境中后仍处于钝化状态的时间长达

360 d;在碳化的早期阶段,地聚物混凝土的pH下降速率相比于硅酸盐水泥混凝土的稍快,但随着碳化龄期的进一步增加,硅酸盐水泥混凝土的pH下降速率明显比地聚物混凝土的快;在碳化72周后,地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土的pH分别下降了12%和22%,如图8所示。

综上可知,与传统水泥基材料相比,现有研究

者对于地聚物胶凝材料抗碳化性能的研究成果还存在较大争议,这主要是因为地聚物体系原材料的多样性,致使各种地聚物浆体的水化产物及微观结构之间存在较大差异,因此其抗碳化性能存在差别。此外,地聚物混凝土的抗碳化性能还较大程度地受到激发剂种类、激发剂浓度、硅酸钠模数以及碳化条件等的影响。

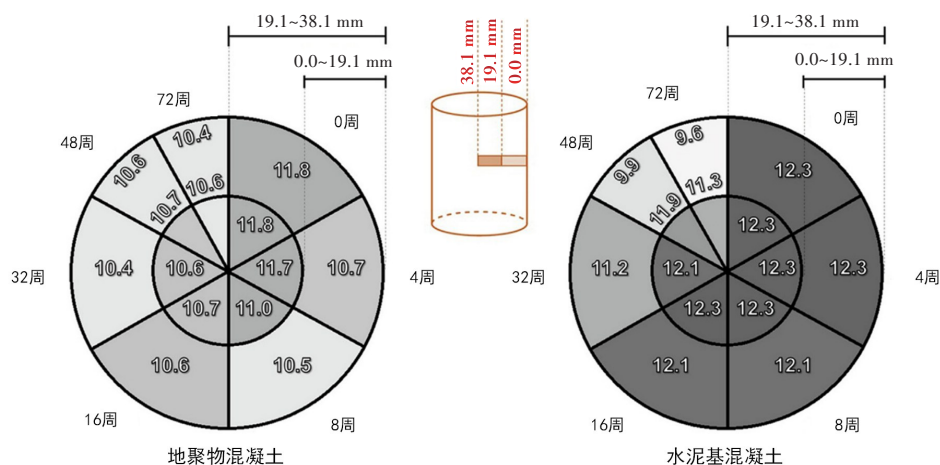


图8 加速碳化作用下地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土的pH变化<sup>[77]</sup>

Fig. 8 Change of pH of geopolymer concrete and cement-based concrete under accelerated carbonation<sup>[77]</sup>

### 3 抗氯离子渗透性

氯离子具有活性大、半径小、穿透力强等特性,其对混凝土耐久性的影响主要体现为:氯离子侵入混凝土后会降低孔隙溶液的pH,破坏钢筋表面的钝化膜并诱发钢筋锈蚀膨胀,致使结构内部产生裂缝<sup>[68]</sup>。现有研究表明,氯离子入侵混凝土是一个物理和化学作用共同进行的复杂过程,其在混凝土内部的迁移机制主要包括:扩散作用、渗透作用、毛细管作用和电化学迁移<sup>[78]</sup>,在大多数情况下,扩散作用被认为是环境中氯离子侵入混凝土的主要传输方式<sup>[44,79]</sup>。值得指出的是,各体系地聚物混凝土的水化产物及孔隙结构存在差异,因而其抗氯离子渗透性能也存在较大区别<sup>[80]</sup>。地聚物胶凝材料的主要水化产物为C-(A)-S-H凝胶(高钙体系)和N-A-S-H凝胶(低钙体系),同时还伴有少量水滑石和类沸石相产物;N-A-S-H凝胶中往往伴随有结构较为疏松的凝胶孔,而C-(A)-S-H凝胶中的孔隙分布更为连续且密实,可较好地抵抗氯离子的渗透<sup>[81]</sup>。一般认为,高钙体系地聚物混凝土相较于低钙体系地聚物混凝土具有更优异

的抗氯离子渗透性能<sup>[44]</sup>。

通常而言,与同强度等级的硅酸盐水泥混凝土相比,地聚物混凝土有着更好的抗氯离子渗透性能<sup>[65,82]</sup>。这主要是因为地聚物胶凝材料相比于水泥基材料有着更为优良的孔隙结构及密实度;此外,激发剂可提供高碱环境,使钢筋表面钝化膜处于稳定状态,亦能延缓结构内部筋材被氯离子侵蚀<sup>[83]</sup>。KUPWADE-PATIL等<sup>[84]</sup>对比了F级粉煤灰基地聚物混凝土与硅酸盐水泥混凝土的氯离子侵蚀性能,发现地聚物混凝土相较于硅酸盐水泥混凝土表现出较低的扩散系数、氯离子含量和孔隙率。MANGAT等<sup>[85]</sup>指出氯离子在混凝土中以3种形式存在,即水溶性氯离子(物理结合氯离子)、酸溶性氯离子(化学结合氯离子)和游离态氯离子,在遭受氯化物(5%NaCl溶液)侵蚀180 d后,矿渣基地聚物混凝土内部水溶性氯离子和酸溶性氯离子的质量分数分别为1.05%和0.24%,而硅酸盐水泥混凝土氯离子的质量分数分别为2.13%和3.20%,这表明氯离子对硅酸盐水泥混凝土的侵蚀速率要高于对地聚物混凝土的侵蚀速率。RAVIKUMAR等<sup>[86]</sup>通过非稳态迁移法和快速氯离子渗透法测试了矿渣基地聚物混凝土和硅酸盐水



混凝土的氯离子扩散系数。研究发现,地聚物混凝土中的氯离子扩散系数比硅酸盐水泥混凝土中的小,与水泥基混凝土相比,地聚物混凝土在抵抗氯离子渗透方面表现出了一定的优越性,可极大地延缓钢筋表面钝化膜的破坏,延迟钢筋开始锈蚀的时间。此外,BERNAL等<sup>[87]</sup>通过氯离子快速渗透试验评估了氯离子的渗透性,发现矿渣基地聚物混凝土的电通量比硅酸盐水泥混凝土的小,这表明钢筋在地聚物混凝土中的锈蚀速率比在硅酸盐水泥混凝土中的小。FU等<sup>[88]</sup>研究了流动的3.5%NaCl溶液(流速为0.2 m/s)和荷载作用对地聚物混凝土中氯离子传输性能的影响。研究结果表明,流动的腐蚀溶液的侵蚀会降低C-(A)-S-H凝胶的稳定性,并会增加混凝土内部毛细管和大孔的数量,因而会增大氯离子在混凝土内部的迁移速率;而荷载作用使得受压区混凝土相互挤压,

进而延缓了裂缝的形成与扩展,阻碍了氯离子的扩散。因此,在流动的腐蚀溶液的侵蚀下,地聚物混凝土内自由氯离子和总的氯离子含量要比在静态腐蚀溶液侵蚀下的大,而增加荷载作用降低了混凝土内部氯离子的质量分数,如图9所示。

然而,也有少量研究指出,地聚物混凝土(尤其是低钙体系地聚物混凝土)的抗氯离子渗透性要比硅酸盐水泥混凝土的稍弱<sup>[89]</sup>。CHI<sup>[90]</sup>指出地聚物混凝土的总电通量是硅酸盐水泥混凝土的1.22~1.91倍,他认为出现这种情况是因为电通量的大小不仅取决于孔隙结构,还与孔隙溶液的成分有关,地聚物混凝土内部孔隙溶液中离子的含量较大,致使总电通量较大。郑佳正<sup>[91]</sup>指出氯离子的渗透性能与浆体水化产物有关,在多数情况下高钙体系地聚物混凝土(如矿渣)的抗氯离子渗透性要比硅酸盐水泥混凝土的好,而低钙体系

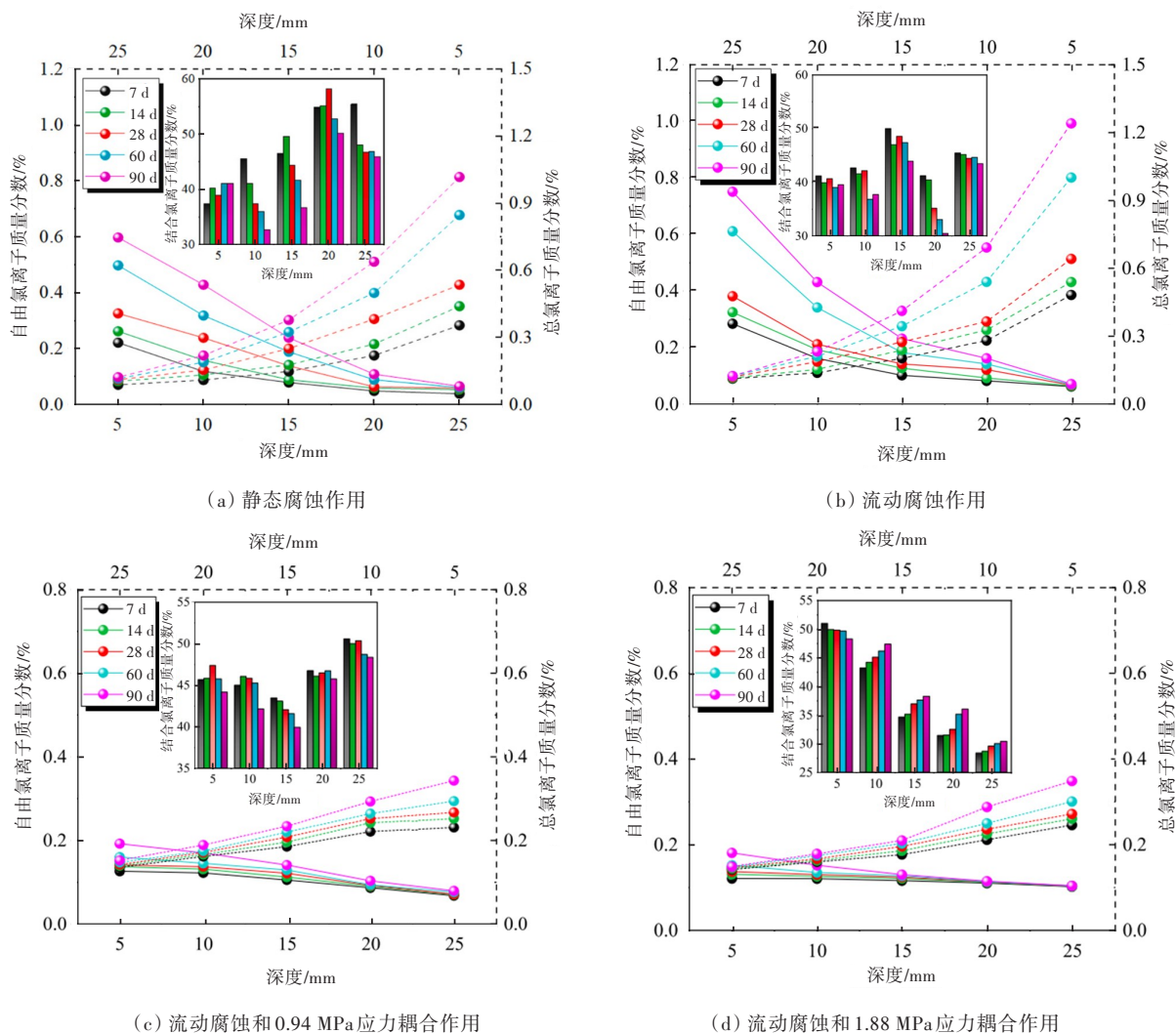


图9 流动腐蚀溶液和荷载作用下地聚物混凝土的氯离子分布<sup>[88]</sup>

Fig. 9 Chloride ion distribution in geopolymer concrete under flowing NaCl solution and loading conditions<sup>[88]</sup>

地聚物混凝土(如粉煤灰)的抗氯离子渗透性能要比硅酸盐水泥混凝土的差,这可能是因为矿渣基地聚物胶凝材料中的C-A-S-H凝胶比水泥基地聚物胶凝材料中的C-S-H凝胶具有更细的孔隙,且孔隙结构具有更高的迂曲度;与此同时,掺入矿渣后会生成额外的水化产物,如C-(A)-S-H、水滑石,其对氯离子产生了吸附作用<sup>[92]</sup>,阻止了氯离子对混凝土内部的侵蚀,保护了钢筋表面的钝化膜。因此,相关研究指出,增加地聚物混凝土中矿渣的含量可能是降低氯离子的渗透性和扩散率最有效的方法<sup>[93]</sup>。ISMAIL等<sup>[94]</sup>发现在矿渣基地聚物体系中掺入粉煤灰能促进致密的C-A-S-H凝胶向多孔的N-A-S-H凝胶转变,加大了氯化物的传输速率,因而矿渣基地聚物混凝土的抗氯离子渗透性随着粉煤灰含量的增加而呈现下降趋势。ZHU等<sup>[95]</sup>指

出氯离子在混凝土中的迁移速率很大程度上取决于其内部的孔隙率,而在粉煤灰基地聚物体系中掺入矿渣有助于细化混凝土的孔隙结构。LIU等<sup>[79]</sup>考虑孔隙率、氯化物的结合以及多物种间的电化学耦合,构建了一个多相、多成分的离子数值模型来研究氯离子在矿渣-粉煤灰基地聚物混凝土中的传输行为。研究表明,以粉煤灰为主的地聚物混凝土由于形成了更多多孔的N-A-S-H凝胶,其抗氯离子渗透能力较差;随着矿渣掺量的增加,地聚物混凝土中氯离子的结合能力有所下降,但由于其内部浆体形成了结构致密的C-A-S-H凝胶,致使总孔隙率减小,因而其表现出了更好的抗氯离子渗透性;在相同试验龄期下,氯离子在粉煤灰和矿渣掺量均为50%的地聚物混凝土中的渗透深度远比在硅酸盐水泥混凝土中的小(图10)。

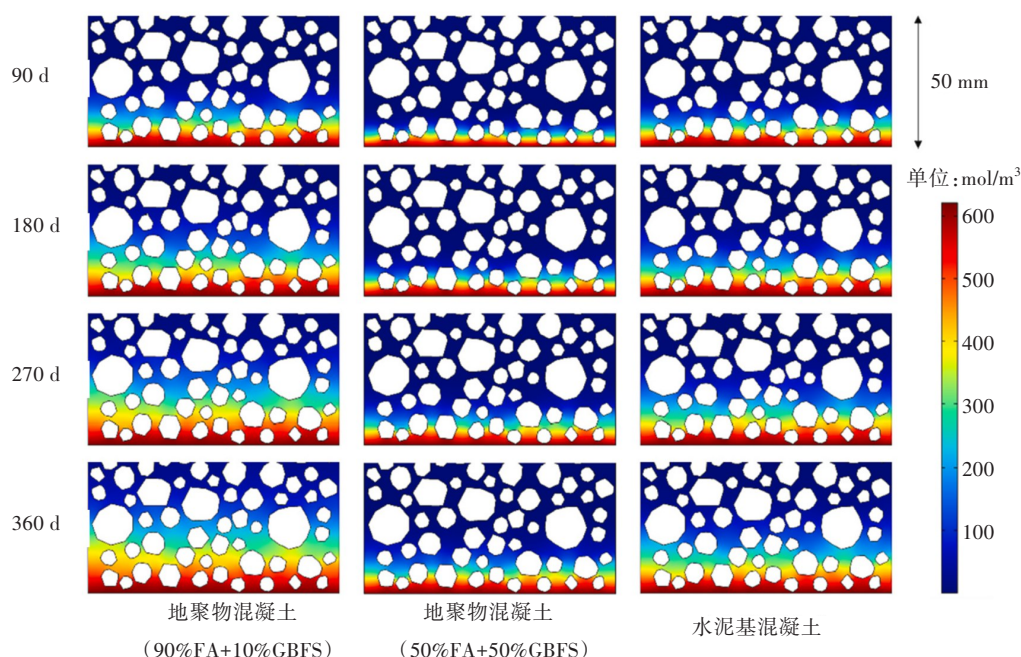


图10 地聚物混凝土和硅酸盐水泥混凝土中自由氯离子浓度分布<sup>[79]</sup>

Fig. 10 Distribution of free chloride ion concentration in geopolymer concrete and cement-based concrete<sup>[79]</sup>

为进一步提高地聚物混凝土的抗氯离子渗透性,相关研究者指出在胶凝材料中掺入富钙及富铝矿物是一个有效的方法<sup>[96]</sup>。FAN等<sup>[96]</sup>研究了在矿渣基地聚物混凝土中掺入氢氧化钙、亚硝酸钙、偏高岭土和水泥对氯离子结合性能的影响。研究表明,添加富钙和富铝矿物可有效提高地聚物混凝土的氯离子结合能力,最高可达44.4%;氢氧化钙和偏高岭土的组合同时显示出最高的氯离子结合能力,其次是亚硝酸钙和水泥,这主要是因为富钙和富铝矿物的掺入可促进地聚物体系中AFm相

的形成,而掺入偏高岭土则会增加C-(A)-S-H凝胶的平均链长,有助于地聚物混凝土氯离子结合能力的提高<sup>[97]</sup>。YANG等<sup>[98]</sup>指出在矿渣基地聚物体系中掺入Ca(OH)<sub>2</sub>,能使反应产物中生成额外的AFm相、C-A-S-H以及氢氧化钙,这些物质在暴露于氯化物溶液时能够在基体中形成Friedel盐。Friedel盐不仅粗化了浆体基质的孔隙结构,即增加了直径大于200 nm孔隙的数量,还略微降低了浆体的孔隙率,因而地聚物混凝土的氯离子结合能力得到了提高。此外,ZHANG等<sup>[99]</sup>研究了钢纤



维对矿渣-偏高岭土基超高性能地聚物混凝土的影响。研究发现,纤维的掺入可有效增强混凝土的强度特性并延缓裂缝的扩展,但会加大氯离子的渗透深度并降低混凝土抗氯离子渗透能力,他们认为这可能与钢纤维被腐蚀、电流富集以及纤维偏析导致温度升高有关。

综上所述,与硅酸盐水泥混凝土相比,地聚物混凝土的钝化膜更加稳定,其保护钢筋免受氯离子影响的能力更强,而高钙体系地聚物混凝土比低钙体系地聚物混凝土耐氯离子侵蚀的性能更强。然而,虽然地聚物混凝土有着较好的抗氯离子渗透性能,但在实际的工程应用中混凝土往往会面临多种离子共同侵蚀的情况。因此,对在氯离子与其他离子耦合作用以及荷载与氯离子耦合作用下混凝土的耐久性进行研究具有重要意义。

#### 4 抗冻性

混凝土冻融损伤是寒冷地区结构性能劣化的主要原因之一,对结构的安全性和耐久性造成了巨大威胁,其危害逐渐引起学术界和工程界的广泛关注<sup>[100-101]</sup>。有研究指出,混凝土的冻融劣化是一个复杂的物理疲劳损伤过程。渗透进入混凝土内部孔隙中的水溶液在低温时结冰,引起孔隙体积膨胀而形成微裂缝,此后当温度上升时,水溶液沿着孔隙逐渐往混凝土更深处渗透。在反复的膨胀压力和渗水压力下,混凝土内部的微裂缝及孔隙逐渐增加与扩大,进而造成混凝土质量损失和强度劣化<sup>[102-103]</sup>。

通常而言,混凝土抗冻性可通过质量损失、抗压强度损失和相对动弹性模量来评估<sup>[104]</sup>。现有研究指出,地聚物混凝土具有优良的抗冻性,但地聚物原材料的多样性致使各体系地聚物混凝土的抗冻性存在较大差异<sup>[105-106]</sup>。ZHANG等<sup>[107]</sup>指出在适当的矿渣含量和碱激发剂模量下,地聚物混凝土的抗冻性可提高2倍以上。SUN等<sup>[108]</sup>发现矿渣-粉煤灰基地聚物混凝土有着比硅酸盐水泥混凝土更好的抗冻性,在300次冻融循环下,硅酸盐水泥混凝土的抗压强度降低了20%,而地聚物混凝土的抗压强度仅降低了5%。付亚伟等<sup>[109]</sup>指出矿渣基地聚物混凝土的抗冻等级可达F300以上,在300次冻融循环后,其质量损失非常小,表面冻融损伤层也非常薄,相对动弹性模量可达90%。

其主要原因是地聚物胶凝材料的水化产物主要为低Ca/Si比的C-S-H凝胶和类沸石相矿物,不存在Ca(OH)<sub>2</sub>结晶相和过渡带,因而混凝土具有结构致密、均匀等特性,水分较难渗透进入混凝土内部孔隙,因而混凝土不易达到冻结饱和状态,从而使地聚物混凝土具备优异的抗冻耐久性。然而,KUMAR等<sup>[41]</sup>认为矿渣-粉煤灰基地聚物混凝土的抗冻性要比硅酸盐水泥混凝土的差,在90次冻融循环之后,地聚物混凝土的抗压强度和质量分别损失了45.0%和7.2%,而硅酸盐水泥混凝土仅分别损失了13.0%和2.1%。

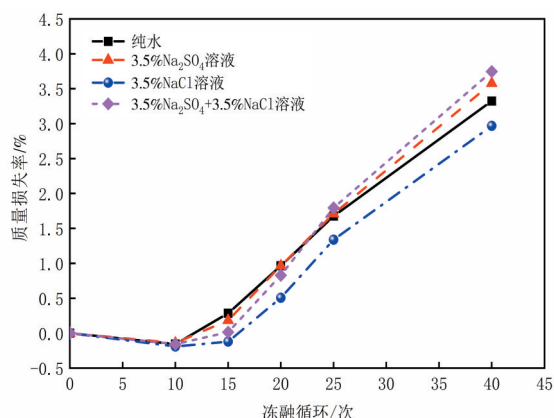
ZHAO等<sup>[110]</sup>研究了矿渣掺量对粉煤灰基地聚物混凝土抗冻性能的影响。研究发现,增加矿渣掺量可有效增强混凝土的抗冻性能;GPC-30(矿渣掺量为30%)在50次冻融循环中被损坏,而GPC-50(矿渣掺量为50%)与硅酸盐水泥混凝土的抗冻性能相当,可承受225次冻融循环。其主要原因是随着矿渣掺量的增加,地聚物胶凝材料的主要水化产物由N-A-S-H凝胶逐渐向C-(A)-S-H凝胶转变,致使浆体具有更为致密的微观结构,从而增强了地聚物混凝土的抗冻性能。ÖZDAL等<sup>[111]</sup>以铬铁渣(FS)和粒化高炉矿渣(GBFS)为原料制备地聚物混凝土,并分析了FS/GBFS比对混凝土冻融性能的影响。研究发现,在冻融次数相同的情况下,随着GBFS在混合物中比例的增加,地聚物混凝土的抗冻性逐渐增强;对于含有100%FS和75%FS的地聚物混凝土而言,其分别在150和200次冻融循环结束时发生破坏。此外,地聚物混凝土的抗冻性能还与其钙含量和激活剂类型存在较大关联。TEMUJIN等<sup>[112]</sup>研究发现,用NaOH和Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>复合激发的粉煤灰基地聚物混凝土只维持了5个冻融周期(一个周期包括浸泡6h、冰冻6h和解冻6h),而只用NaOH激发的混凝土在超过40个冻融周期后仍能保持良好的抗压强度;钙含量与混凝土的抗冻性能成反比,即高钙粉煤灰基地聚物混凝土具有比低钙粉煤灰基地聚物混凝土更低的抗冻性能,这主要是因为含钙物质的膨胀会削弱混凝土内部的微观结构,进而提高混凝土的渗透性。

在冻融循环过程中,混凝土往往还面临着冻融循环与盐溶液的耦合作用。已有研究指出,与暴露于水的冻融循环相比,冻融循环与盐溶液的耦合作用将对地聚物混凝土的力学性能产生更大

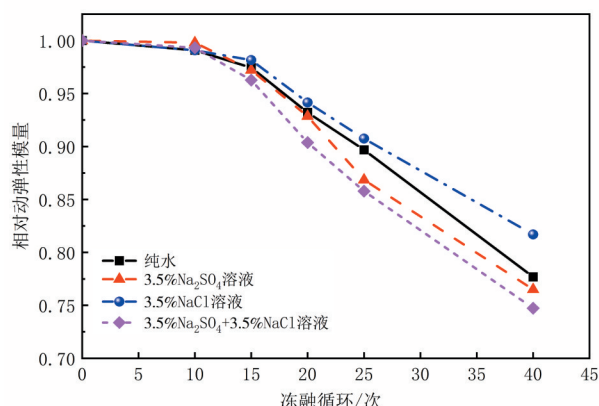


的伤害。刘玉霞等<sup>[100]</sup>对比了偏高岭土-粉煤灰基地聚物混凝土分别在盐溶液(3.5%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、3.5%NaCl、3.5%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+3.5%NaCl溶液)和纯水中经过若干次冻融循环(一个循环为3~4 h)后的损伤程度。研究表明,随着冻融循环次数的逐渐增加,地聚物混凝土从表面砂浆剥落开始,逐渐出现表面凹坑、棱角缺损、粗骨料外露等现象;当冻融循环次数低于10次时,混凝土质量损失率和

相对动弹性模量变化不明显;当冻融循环次数超过10次时,地聚物混凝土的质量损失率显著增加,而相对动弹性模量的降低速率加快;在经历40次冻融循环后,硫酸盐、氯盐、复合盐、纯水侵蚀后的混凝土动弹性模量分别减小了23.5%、18.3%、25.3%、22.3%;对于上述4种溶液,按其冻融破坏程度从大到小排列,依次为:复合盐溶液、硫酸盐溶液、纯水、氯盐溶液,如图11所示。



(a) 质量损失



(b) 相对动弹性模量

图11 盐溶液冻融循环作用下地聚物混凝土质量损失和相对动弹性模量的变化规律<sup>[100]</sup>

Fig. 11 Changes of mass and relative dynamic elastic modulus of geopolymer concrete under freeze-thaw cycles of salt solution<sup>[100]</sup>

为增强地聚物混凝土的抗冻能力,相关学者考虑通过掺入纤维(如聚丙烯)、添加化学添加剂(如引气剂)以及替换骨料等方法来提高混凝土的抗冻性。YUAN等<sup>[113]</sup>评估了纤维的掺入对矿渣-粉煤灰基地聚物混凝土在轴向荷载(轴心应力为20 MPa)作用下抗冻性能的影响。研究发现,纤维的掺入虽不能阻止微裂缝的形成,但可抑制裂缝的扩展;相比于聚丙烯纤维和钢纤维,0.3%聚乙烯醇纤维对增强地聚物混凝土的力学及抗冻性能效果最好;此外,混凝土因轴向应力被压实,从而表现出比不加压时更为优异的抗冻性;ZHANG等<sup>[114]</sup>以碎橡胶为细骨料制备矿渣-粉煤灰基地聚物混凝土,并研究了碎橡胶取代率对混凝土力学及抗冻性能的影响。研究表明,掺量为10%的碎橡胶能略微增强地聚物混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度,且因碎橡胶具备良好的能量耗散能力,掺入碎橡胶可减轻混凝土因冻融循环造成的破坏。UĞURLU等<sup>[56]</sup>研究了再生骨料取代率对矿渣基地聚物混凝土力学及抗冻性能的影响。研究发现,随着再生骨料取代率的增加,混凝土的抗压强度及抗冻性呈现出逐渐下降的趋势,而随着胶凝材料用量的增加,地聚物混凝土的抗冻性有所增强,

如图12所示。此外,PILEHVAR等<sup>[115]</sup>指出,掺入微胶囊相变材料可抑制浆体基质-骨料界面的微裂缝,从而达到增强地聚物混凝土抗冻性的目的。

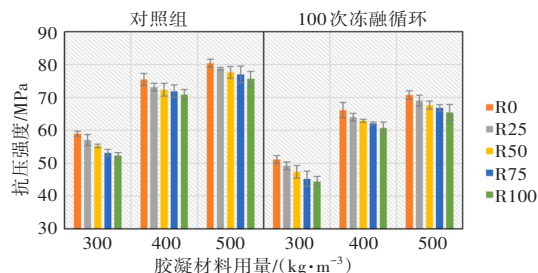


图12 再生骨料取代率和胶凝材料用量对冻融循环作用后混凝土抗压强度的影响<sup>[56]</sup>

Fig. 12 Effects of recycled concrete aggregate and binder content on compressive strength of geopolymer concrete after freeze-thaw cycles<sup>[56]</sup>

综上所述,地聚物混凝土的抗冻性取决于多种影响因素,如前驱体种类、冷却速度、养护条件等,但总体上均与浆体-骨料界面的微观结构以及混凝土内部的孔隙率有关<sup>[116]</sup>。密实的界面微观结构以及较小的孔隙率可减小由冻融引起的内部膨胀应力,并延缓混凝土内部微裂缝的形成和发展,进而增强地聚物混凝土的抗冻耐久性。

基于上述地聚物耐久性的研究可知,地聚物

混凝土相较于硅酸盐水泥混凝土有着更优异的抗化学(酸和盐)侵蚀、抗氯离子渗透和抗冻性能,但其抗碳化性能比硅酸盐水泥混凝土的稍低。然而,由于原材料的多样性,各体系地聚物混凝土的

耐久性能和劣化机理也稍有差异。在各种侵蚀环境作用下,各体系地聚物混凝土的劣化机理或原因主要可归结为水化产物的溶解、膨胀性产物的形成、裂缝的产生及孔隙率的增大,如图13所示。

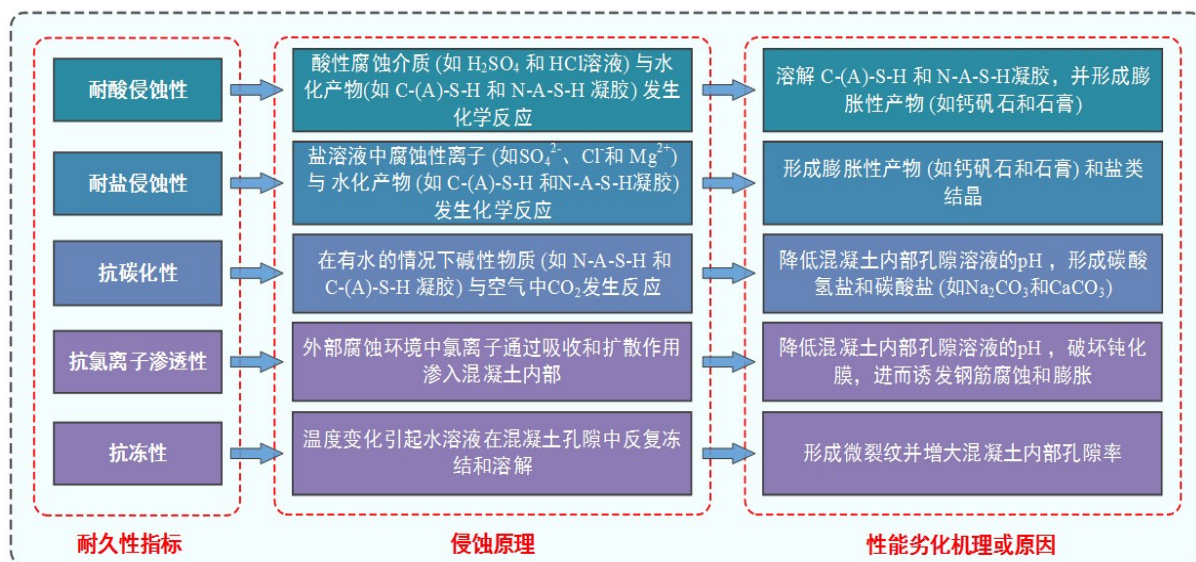


图13 在各种侵蚀环境作用下地聚物混凝土性能劣化机理或原因

Fig. 13 Degradation mechanisms or reasons of geopolymer concrete subjected to environmental attacks

## 5 结论与展望

针对地聚物混凝土的耐久性,本文从耐化学侵蚀性、抗碳化性、抗氯离子渗透性以及抗冻性4个方面系统地梳理了地聚物混凝土在遭受侵蚀后的性能劣化规律及损伤机理,并与硅酸盐水泥混凝土的耐久性进行了对比。通过对地聚物混凝土耐久性研究的归纳与总结,可获得如下结论:

1) 与硅酸盐水泥混凝土相比,地聚物混凝土有着更为优异的耐化学(酸和盐)侵蚀性,但高钙体系地聚物混凝土的耐酸侵蚀性要比低钙体系地聚物混凝土的稍弱,地聚物混凝土这种优异的耐化学侵蚀性主要是缘于其拥有比水泥基凝胶材料更致密的微观结构、更优良的孔隙结构以及更稳定的水化产物。掺入纳米材料和纤维可有效改善混凝土的界面微观结构,延缓裂缝的形成,从而增强地聚物混凝土的耐化学侵蚀性。

2) 地聚物混凝土的抗碳化能力总体上要比硅酸盐水泥混凝土的低,但这种差异高度依赖地聚物前驱体的类型,这主要缘于各体系地聚物的水化产物及微观结构存在差异,致使其抗碳化性能有较大区别。通常而言,高钙体系地聚物混凝土

的抗碳化性能要比低钙体系地聚物混凝土的稍好。采用热养护、添加外加剂(如缓凝剂)或矿物掺合料等方法能在一定程度上增强地聚物混凝土的抗碳化性能。

3) 与硅酸盐水泥混凝土相比,地聚物混凝土有着较低的氯离子扩散系数及更强的抗氯离子渗透性,同时,地聚物混凝土内部钢筋表面稳定的钝化膜可保护钢筋免受氯离子的影响。一般来说,高钙体系地聚物混凝土比低钙体系地聚物混凝土的抗氯离子渗透性更强。在胶凝材料中掺入富钙(如  $Ca(OH)_2$ )及富铝矿物是增强地聚物混凝土抗氯离子渗透性的一个有效方法。

4) 地聚物混凝土通常有着比硅酸盐水泥混凝土更强的抗冻性,而高钙体系地聚物混凝土的抗冻性比低钙体系地聚物混凝土的更强,这主要是因为高钙体系地聚物有着更为密实的界面微观结构以及更小的孔隙率,其可减小由冻融引起的内部膨胀应力,延缓混凝土内部微裂缝的形成和发展。同时,盐冻环境比水冻环境对地聚物混凝土力学性能的影响更大。掺入聚乙烯醇纤维可有效增强地聚物混凝土的抗冻性能,但掺入钢纤维后增强效果不明显。此外,在轴向应力作用下混凝土表现出比无应力作用时更为优异的抗冻性。

5) 在各种侵蚀环境作用下,各体系地聚物混凝土性能的劣化机理主要包括水化产物的溶解、膨胀性产物的形成、孔隙率的增加和裂缝的产生。

综上所述,目前关于地聚物混凝土耐久性的研究成果已较多,但要实现地聚物混凝土完全取代硅酸盐水泥混凝土,并将其大规模应用于实际工程仍面临着许多问题亟待解决。针对已有的地聚物混凝土耐久性研究,笔者认为后续可进一步开展的研究工作如下:

1) 地聚物混凝土的原材料来源广泛,且其耐久性易受外部环境的影响,为获得优质且较为稳定的地聚物混凝土,应加强原材料处理及制备工艺的研制和改良。同时,针对已有的地聚物混凝土耐久性研究成果中存在矛盾的部分展开更深入、系统的研究,以揭示其微-细-宏观性能劣化损伤机理,完善其理论研究体系。

2) 现有研究主要集中于单一环境因素作用下地聚物混凝土的耐久性,而实际工程所处环境复杂多变,混凝土结构很难只受单一环境因素作用。因此,有必要针对多种环境因素与荷载耦合作用下的地聚物混凝土的耐久性开展进一步的研究。

3) 现有研究大多针对的是地聚物混凝土宏观力学性能的耐久性,而对其微-细观性能的劣化机理缺乏深层次研究。因此,亟待开展针对侵蚀环境作用下地聚物混凝土微-细-宏观性能演化规律及劣化机理的研究,以构建地聚物混凝土微观性能与宏观力学性能损伤的定量关系。

4) 鉴于各体系地聚物混凝土的耐化学侵蚀性、抗碳化性、抗氯离子渗透性以及抗冻性存在较大差异,建议在选用地聚物混凝土时,应考虑特定环境背景来合理选择地聚物体系。

#### [参考文献]

- [1] PROVIS J L. Alkali-activated materials [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 114: 40-48. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- [2] WANG A G, ZHENG Y, ZHANG Z H, et al. The durability of alkali-activated materials in comparison with ordinary Portland cements and concretes: a review [J]. Engineering, 2020, 6(6): 695-706. DOI: 10.1016/j.eng.2019.08.019.
- [3] LUUKKONEN T, ABDOLLAHNEJAD Z, YLINIEMI J, et al. One-part alkali-activated materials: a review [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 103: 21-34. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001.
- [4] LU C F, ZHANG Z H, SHI C J, et al. Rheology of alkali-activated materials: a review [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 121: 104061. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104061.
- [5] ZHANG B, ZHU H, FENG P, et al. A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-activated/geopolymer systems: effects of chemical additives [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 49: 104056. DOI: 10.1016/j.job.2022.104056.
- [6] SINGH N B, MIDDENDORF B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: an overview [J]. Construction and Building Materials, 2020, 237: 117455. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117455.
- [7] TIAN L Y, HE D P, ZHAO J N, et al. Durability of geopolymers and geopolymer concretes: a review [J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2021, 60(1): 1-14. DOI: 10.1515/rams-2021-0002.
- [8] ZHANG B, ZHU H. Compressive stress-strain behavior of slag-based alkali-activated seawater coral aggregate concrete after exposure to seawater environments [J]. Construction and Building Materials, 2023, 367: 130294. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130294.
- [9] 张白. 碱激发海水珊瑚骨料混凝土及BFRP筋增强构件耐久性研究[D]. 南京: 东南大学, 2022.  
ZHANG Bai. Durability study of alkali-activated seawater coral aggregate concrete and its structures reinforced with BFRP bars [D]. Nanjing: Southeast University, 2022.
- [10] 徐东强, 郭丽艳, 林永会, 等. 碱渣、矿渣制备碱激发胶凝材料的力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(增刊1): 64-68.  
XU Dongqiang, GUO Liyan, LIN Yonghui, et al. Mechanical property of alkali-activated cementitious material based soda residue and slag [J]. New Chemical Materials, 2018, 46(sup 1): 64-68.
- [11] SHEHATA N, SAYED E, ABDELKAREEM M. Recent progress in environmentally friendly geopolymers: a review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 762: 143166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143166.
- [12] 郑文忠, 邹梦娜, 王英. 碱激发胶凝材料研究进展 [J]. 建筑结构学报, 2019, 40(1): 28-39. DOI: 10.14006/j.jzjgxb.2019.01.003.  
ZHENG Wenzhong, ZOU Mengna, WANG Ying. Literature review of alkali-activated cementitious materials [J]. Journal of Building Structures, 2019, 40(1): 28-39. DOI: 10.14006/j.jzjgxb.2019.01.003.
- [13] 许凌云, 张祖华, 史才军, 等. 地质聚合物混凝土力学性能和结构性能的研究进展 [J/OL]. 材料导报, 2022(7): 1-29 [2023-10-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.tb.20211207.1027.006.html>.  
XU Lingyun, ZHANG Zuhua, SHI Caijun, et al. Research progress on mechanical properties and structural performances of geopolymer concrete [J/OL]. Materials Reports, 2022(7): 1-29 [2023-10-08]. <http://>



- kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.tb.20211207.1027.006.html.
- [14] ZHANG B, ZHU H, CHENG Y Z, et al. Shrinkage mechanisms and shrinkage-mitigating strategies of alkali-activated slag composites: a critical review [J]. Construction and Building Materials, 2022, 318: 125993. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125993.
- [15] CHEN K Y, WU D Z, XIA L L, et al. Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments: a review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement [J]. Construction and Building Materials, 2021, 279: 122496. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122496.
- [16] YANG G, ZHAO J, WANG Y. Durability properties of sustainable alkali-activated cementitious materials as marine engineering material: a review [J]. Materials Today Sustainability, 2022, 17: 100099. DOI: 10.1016/j.mtsust.2021.100099.
- [17] ALBITAR M, MOHAMED ALI M S, VISINTIN P, et al. Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes [J]. Construction and Building Materials, 2017, 136: 374–385. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.056.
- [18] VALENCIA-SAAVEDRA W, DE GUTIÉRREZ R M, PUERTAS F. Performance of FA-based geopolymer concretes exposed to acetic and sulfuric acids [J]. Construction and Building Materials, 2020, 257: 119503. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119503.
- [19] AMRAN M, DEBBARMA S, OZBAKKALOGLU T. Fly ash-based eco-friendly geopolymer concrete: a critical review of the long-term durability properties [J]. Construction and Building Materials, 2021, 270: 121857. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121857.
- [20] GU L, VISINTIN P, BENNETT T. Evaluation of accelerated degradation test methods for cementitious composites subject to sulfuric acid attack; Application to conventional and alkali-activated concretes [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 87: 187–204. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.12.015.
- [21] XIE Y D, LIN X J, JI T, et al. Comparison of corrosion resistance mechanism between ordinary Portland concrete and alkali-activated concrete subjected to biogenic sulfuric acid attack [J]. Construction and Building Materials, 2019, 228: 117071. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117071.
- [22] GU L, BENNETT T, VISINTIN P. Sulphuric acid exposure of conventional concrete and alkali-activated concrete: assessment of test methodologies [J]. Construction and Building Materials, 2019, 197: 681–692. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.166.
- [23] SARıDEMİR M, ÇELIKTEN S. Effect of high temperature, acid and sulfate on properties of alkali-activated lightweight aggregate concretes [J]. Construction and Building Materials, 2022, 317: 125886. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125886.
- [24] MEHTA A, SIDDIQUE R. Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2017, 146: 136–143. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.077.
- [25] AIKEN T A, KWASNY J, SHA W, et al. Effect of slag content and activator dosage on the resistance of fly ash geopolymer binders to sulfuric acid attack [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 111: 23–40. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.06.011.
- [26] KOENIG A, HERRMANN A, OVERMANN S, et al. Resistance of alkali-activated binders to organic acid attack: assessment of evaluation criteria and damage mechanisms [J]. Construction and Building Materials, 2017, 151: 405–413. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.117.
- [27] ELYAMANY H E, ELMOATY A E M A, DIAB A R A. Sulphuric acid resistance of slag geopolymer concrete modified with fly ash and silica fume [J]. Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering, 2021, 45 (4): 2297–2315. DOI: 10.1007/s40996-020-00515-5.
- [28] PRADHAN S S, MISHRA U, BISWAL S K, et al. Effects of crumb rubber inclusion on strength, permeability, and acid attack resistance of alkali-activated concrete incorporating different industrial wastes [J]. Structural Concrete, 2022, 23 (6): 3616–3630. DOI: 10.1002/suco.202100640.
- [29] MA Q A, YANG W, DUAN Z H, et al. Influence of alkali-activators on acid rain resistance of geopolymer-recycled pervious concrete with optimal pore size [J]. Materials, 2022, 15 (23): 8368. DOI: 10.3390/ma15238368.
- [30] TEYMOURI M, BEHFARNIA K, SHABANI A. Mix design effects on the durability of alkali-activated slag concrete in a hydrochloric acid environment [J]. Sustainability, 2021, 13 (14): 8096. DOI: 10.3390/su13148096.
- [31] TEYMOURI M, BEHFARNIA K, SHABANI A, et al. The effect of mixture proportion on the performance of alkali-activated slag concrete subjected to sulfuric acid attack [J]. Materials, 2022, 15 (19): 6754. DOI: 10.3390/ma15196754.
- [32] SALONI, PARVEEN, PHAM T M, et al. Effect of pre-treatment methods of crumb rubber on strength, permeability and acid attack resistance of rubberised geopolymer concrete [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 41: 102448. DOI: 10.1016/j.job.2021.102448.
- [33] LUHAR S, CHAUDHARY S, LUHAR I. Development of rubberized geopolymer concrete: strength and durability studies [J]. Construction and Building

- Materials, 2019, 204: 740–753. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.185.
- [34] PATHER B, EKOLU S O, QUAINOO H. Effects of aggregate types on acid corrosion attack upon fly-ash geopolymer and Portland cement concretes: comparative study [J]. Construction and Building Materials, 2021, 313: 125468. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125468.
- [35] IBRAHIM M, SALAMI B A, AMER ALGAIFI H, et al. Assessment of acid resistance of natural pozzolan-based alkali-activated concrete: experimental and optimization modelling [J]. Construction and Building Materials, 2021, 304: 124657. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124657.
- [36] 刘新宇, 刘惠, 王新杰, 等. 氧化石墨烯改性地聚物再生混凝土抗硫酸溶蚀性能研究[J/OL]. 材料导报, 2023 (21): 1–14 [2023-10-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20230216.1613.010.html>.  
LIU Xinyu, LIU Hui, WANG Xinjie, et al. Sulfuric acid corrosion resistance of graphene oxide modified geopolymer recycled concrete [J/OL]. Materials Reports, 2023(21): 1–14 [2023-10-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20230216.1613.010.html>.
- [37] CHARKHTAB-MOGHADDAM S, MADANDOUST R, JAMSHIDI M, et al. Mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with crumb rubber and steel fiber under ambient and sulfuric acid conditions [J]. Construction and Building Materials, 2021, 281: 122571. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122571.
- [38] ARIFFIN M A M, BHUTTA M A R, HUSSIN M W, et al. Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2013, 43: 80–86. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.018.
- [39] NGUYEN K T, LEE Y H, LEE J, et al. Acid resistance and curing properties for green fly ash-geopolymer concrete [J]. Journal of Asian Architecture and Building Engineering, 2013, 12 (2): 317–322. DOI: 10.3130/jaabe.12.317.
- [40] XIE Y D, LIN X J, PAN W J, et al. Study on corrosion mechanism of alkali-activated concrete with biogenic sulfuric acid [J]. Construction and Building Materials, 2018, 188: 9–16. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.105.
- [41] KUMAR R, VERMA M, DEV N. Investigation on the effect of seawater condition, sulphate attack, acid attack, freeze-thaw condition, and wetting-drying on the geopolymer concrete [J]. Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering, 2022, 46 (4): 2823–2853. DOI: 10.1007/s40996-021-00767-9.
- [42] ALBEGMPRLI HASAN M, AL-QAZZAZ ZAHRAA K A, REJEB SAEED K. Strength performance of alkali activated structural lightweight geopolymer concrete exposed to acid [J]. Ceramics International, 2022, 48 (5): 6867–6873.
- [43] GANESAN N, ABRAHAM R, DEEPA RAJ S. Durability characteristics of steel fibre reinforced geopolymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2015, 93: 471–476. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.014.
- [44] 高凯凯, 崔祎菲, 张鹏, 等. 氯盐侵蚀下碱激发混凝土内钢筋锈蚀研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2020, 39 (10): 3070–3077. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.20200602.001.  
GAO Kaikai, CUI Yifei, ZHANG Peng, et al. Research progress on reinforcement corrosion in alkali activated concrete under chloride attack [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39 (10): 3070–3077. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.20200602.001.
- [45] 唐灵, 黄琪, 王清远, 等. 同一硫酸盐环境下地聚物混凝土与普通混凝土的耐蚀性能及机理分析 [J]. 材料导报, 2015, 29 (6): 129–134. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2015.06.028.  
TANG Ling, HUANG Qi, WANG Qingyuan, et al. Research on corrosion resistance and relevant mechanism of geopolymer concrete and ordinary concrete in the same sulfate solution [J]. Materials Review, 2015, 29 (6): 129–134. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2015.06.028.
- [46] ÖZCAN A, KARAKOÇ M B. Evaluation of sulfate and salt resistance of ferrochrome slag and blast furnace slag-based geopolymer concretes [J]. Structural Concrete, 2019, 20 (5): 1607–1621. DOI: 10.1002/suco.201900061.
- [47] VALENCIA SAAVEDRA W G, ANGULO D E, MEJÍA DE GUTIÉRREZ R. Fly ash slag geopolymer concrete: resistance to sodium and magnesium sulfate attack [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 28 (12): 04016148. DOI: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001618.
- [48] AYDIN S, BARADAN B. Sulfate resistance of alkali-activated slag and Portland cement based reactive powder concrete [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 43: 103205. DOI: 10.1016/j.job.2021.103205.
- [49] DIMA K, SOLIMAN AHMED M, EL MAHDI S A. External sulfate attack of ambient-cured one-part alkali-activated self-consolidating concrete [J]. Sustainability, 2023, 15 (5): 4127. DOI: 10.3390/su15054127.
- [50] CHINDAPRASIRT P, SRIOPAS B, PHOSRI P, et al. Hybrid high calcium fly ash alkali-activated repair material for concrete exposed to sulfate environment [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 45: 103590. DOI: 10.1016/j.job.2021.103590.
- [51] XIE J H, ZHAO J B, WANG J J, et al. Sulfate resistance of recycled aggregate concrete with GGBS and fly ash-based geopolymer [J]. Materials, 2019, 12

- (8): 1247. DOI: 10.3390/ma12081247.
- [52] KARAKOÇ M B, TÜRKMEN İ, MARAŞ M M, et al. Sulfate resistance of ferrochrome slag based geopolymer concrete [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (1): 1254–1260. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.058.
- [53] 樊晋源, 姜屹, 王利民, 等. 剑麻-PVA 混杂纤维增强地聚物抗硫酸盐侵蚀性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39 (5): 1430–1437, 1443. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.05.010.
- FAN Jinyuan, JIANG Yi, WANG Limin, et al. Sulfate attack resistance of sisal-PVA hybrid fiber reinforced geopolymer [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39 (5): 1430–1437, 1443. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.05.010.
- [54] PARTHIBAN K, SARAVANA RAJA MOHAN K. Influence of recycled concrete aggregates on the engineering and durability properties of alkali activated slag concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 133: 65–72. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.050.
- [55] NUAKLONG P, SATA V, CHINDAPRASIRT P. Influence of recycled aggregate on fly ash geopolymer concrete properties [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 2300–2307. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.10.109.
- [56] UĞURLU A İ, KARAKOÇ M B, ÖZCAN A. Effect of binder content and recycled concrete aggregate on freeze-thaw and sulfate resistance of GGBFS based geopolymer concretes [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 301: 124246. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124246.
- [57] JIN Q Q, ZHANG P, WU J J, et al. Mechanical properties of nano-SiO<sub>2</sub> reinforced geopolymer concrete under the coupling effect of a wet-thermal and chloride salt environment [J]. *Polymers*, 2022, 14 (11): 2298. DOI: 10.3390/polym14112298.
- [58] KANTARCI F. Influence of fiber characteristics on sulfate resistance of ambient-cured geopolymer concrete [J]. *Structural Concrete*, 2022, 23 (2): 775–790. DOI: 10.1002/suco.202100540.
- [59] TANG Z Y, DENG N C. Effect of salt solution on the mechanical behaviours of geopolymer concrete under dry-wet cycles [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, 2022: 1–9. DOI: 10.1155/2022/9120821.
- [60] REDDY D V, EDOUARD J B, SOBHAN K. Durability of fly ash-based geopolymer structural concrete in the marine environment [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2013, 25 (6): 781–787. DOI: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000632.
- [61] BHUTTA M A R, HUSSIN W M, AZREEN M, et al. Sulphate resistance of geopolymer concrete prepared from blended waste fuel ash [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2014, 26 (11): 04014080. DOI: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001030.
- [62] 唐灵, 张红恩, 黄琪, 等. 粉煤灰地质聚合物再生混凝土的抗硫酸盐性能研究[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2015, 47 (增刊1): 164–170. DOI: 10.15961/j.jsuese.2015.s1.028.
- TANG Ling, ZHANG Hongen, HUANG Qi, et al. Research on resistance to sulfates of fly ash based geopolymeric recycled concrete [J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2015, 47 (sup 1): 164–170. DOI: 10.15961/j.jsuese.2015.s1.028.
- [63] 任君, 王允波, 徐伟伟, 等. 碱激发矿粉-粉煤灰混凝土耐久性性能试验研究[J]. *混凝土与水泥制品*, 2022 (9): 95–98. DOI: 10.19761/j.1000-4637.2022.09.095.04.
- REN Jun, WANG Yunbo, XU Weiwei, et al. Experimental study on durability of alkali-activated mineral powder and fly ash concrete [J]. *China Concrete and Cement Products*, 2022 (9): 95–98. DOI: 10.19761/j.1000-4637.2022.09.095.04.
- [64] YE H L, RADLIŃSKA A. Carbonation-induced volume change in alkali-activated slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 144: 635–644. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.238.
- [65] ZHANG X H, LONG K D, LIU W, et al. Carbonation and chloride ions' penetration of alkali-activated materials: a review [J]. *Molecules*, 2020, 25 (21): 5074. DOI: 10.3390/molecules25215074.
- [66] 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. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.04.097.
- [67] 刘岩, 叶涛萍, 曹万林. 地聚物混凝土结构研究与发展[J]. *自然灾害学报*, 2020, 29 (4): 8–19. DOI: 10.13577/j.jnd.2020.0402.
- LIU Yan, YE Taoping, CAO Wanlin. Research and development of geopolymer concrete structure [J]. *Journal of Natural Disasters*, 2020, 29 (4): 8–19. DOI: 10.13577/j.jnd.2020.0402.
- [68] 赵人达, 杨世玉, 贾文涛, 等. 粉煤灰基地聚物混凝土的耐久性研究新进展[J]. *西南交通大学学报*, 2021, 56 (5): 1065–1074. DOI: 10.3969/j.issn.0258-2724.20190993.
- ZHAO Renda, YANG Shiyu, JIA Wentao, et al. Review of recent progress in durability of fly ash based geopolymer concrete [J]. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 2021, 56 (5): 1065–1074. DOI: 10.3969/j.issn.0258-2724.20190993.
- [69] BERNAL S A, NICOLAS R S, PROVIS J L, et al. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes [J]. *Materials and Structures*, 2014, 47 (4): 693–707. DOI: 10.1617/s11527-013-0089-2.
- [70] KHAN M, CASTEL A, NOUSHINI A. Carbonation of a



- low-calcium fly ash geopolymer concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 2017, 69(1): 24–34. DOI: 10.1680/jmacr.15.00486.
- [71] PASUPATHY K, SANJAYAN J, RAJEEV P. Evaluation of alkalinity changes and carbonation of geopolymer concrete exposed to wetting and drying[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 35: 102029. DOI: 10.1016/j.jobbe.2020.102029.
- [72] BADAR M 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. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.03.015.
- [73] LI Z G, LI S. Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018, 163: 668–680. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.127.
- [74] HUANG G D, JI Y S, LI J, et al. Use of slaked lime and Portland cement to improve the resistance of MSWI bottom ash-GBFS geopolymer concrete against carbonation [J]. Construction and Building Materials, 2018, 166: 290–300. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.089.
- [75] 高海浪, 蒋林华, 喻骁, 等. 碱激发矿渣混凝土耐久性研究进展[J]. 混凝土, 2015(8): 49–52. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2015.08.012.
- GAO Hailang, JIANG Linhua, YU Xiao, et al. Research progress on the durability of alkali-activated slag concrete [J]. Concrete, 2015(8): 49–52. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2015.08.012.
- [76] 李健. 地聚物混凝土受弯试件抗碳化耐久性性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2020. DOI: 10.27414/d.cnki.gxnju.2020.000137.
- LI Jian. Research on carbonation resistance of geopolymer concrete flexural members[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020. DOI: 10.27414/d.cnki.gxnju.2020.000137.
- [77] ROBAYO-SALAZAR R A, AGUIRRE-GUERRERO A M, MEJÍA DE GUTIÉRREZ R. Carbonation-induced corrosion of alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan [J]. Construction and Building Materials, 2020, 232: 117189. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117189.
- [78] WONG L S. Durability performance of geopolymer concrete: a review[J]. Polymers, 2022, 14(5): 868. DOI: 10.3390/polym14050868.
- [79] LIU Q F, CAI Y X, PENG H, et al. A numerical study on chloride transport in alkali-activated fly ash/slag concretes [J]. Cement and Concrete Research, 2023, 166: 107094. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107094.
- [80] 杨志辉. 碱激发混凝土抗氯离子侵蚀长期性能的研究[D]. 广州: 广州大学, 2021. DOI: 10.27040/d.cnki.ggzdu.2021.000153.
- YANG Zhihui. Study on long-term of chloride resistance of alkali-activated concrete [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2021. DOI: 10.27040/d.cnki.ggzdu.2021.000153.
- [81] OSIO-NORGAARD J, GEVAUDAN J P, SRUBAR W V. A review of chloride transport in alkali-activated cement paste, mortar, and concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018, 186: 191–206. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.119.
- [82] TRAN H V, CHI D L, GYEONGO K, et al. Chloride induced corrosion of steel reinforcement in alkali activated slag concretes: a critical review [J]. Case Studies in Construction Materials, 2022, 16: e01112. DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e01112.
- [83] MA Q M, NANUKUTTAN S V, MUHAMMED BASHEER P A, et al. Chloride transport and the resulting corrosion of steel bars in alkali activated slag concretes [J]. Materials and Structures, 2016, 49(9): 3663–3677. DOI: 10.1617/s11527-015-0747-7.
- [84] KUPWADE-PATIL K, ALLOUCHE E N. Examination of chloride-induced corrosion in reinforced geopolymer concretes [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2013, 25(10): 1465–1476.
- [85] MANGAT P S, OJEDOKUN O O. Bound chloride ingress in alkali activated concrete [J]. Construction and Building Materials, 2019, 212: 375–387. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.302.
- [86] RAVIKUMAR D, NEITHALATH N. Electrically induced chloride ion transport in alkali activated slag concretes and the influence of microstructure [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 47: 31–42. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.01.007.
- [87] BERNAL S A, MEJÍA DE GUTIÉRREZ R, PEDRAZA A L, et al. Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(1): 1–8. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.08.017.
- [88] FU Q, ZHANG Z R, NIU D. Understanding the acceleration impact of load and flowing water on the chloride ion transport properties of fly ash-based geopolymer concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 141: 105146. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105146.
- [89] NOUSHINI A, CASTEL A, ALDRED J, et al. Chloride diffusion resistance and chloride binding capacity of fly ash-based geopolymer concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 105: 103290. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.04.006.
- [90] CHI M. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete [J]. Construction and Building Materials, 2012, 35: 240–245. DOI:

- 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.005.
- [91] 郑佳正. 碱激发混凝土配比及抗氯离子侵蚀性能研究[D]. 广州: 广州大学, 2019.
- ZHENG Jiazheng. Study on mix proportions and chloride resistance of alkali-activated concrete [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2019.
- [92] 万小梅, 刘国强, 赵铁军, 等. C-(A)-S-H对氯离子的吸附性能研究[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(1): 31-37. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2019.01.005.
- WAN Xiaomei, LIU Guoqiang, ZHAO Tiejun, et al. Investigation on adsorption behavior of chloride by calcium silicate hydrate and calcium aluminum silicate hydrate[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(1): 31-37. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2019.01.005.
- [93] BABAE M, CASTEL A. Chloride diffusivity, chloride threshold, and corrosion initiation in reinforced alkali-activated mortars: role of calcium, alkali, and silicate content [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 111: 56-71. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.06.009.
- [94] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes [J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 1187-1201. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.106.
- [95] ZHU H J, ZHANG Z H, ZHU Y C, et al. Durability of alkali-activated fly ash concrete: chloride penetration in pastes and mortars [J]. Construction and Building Materials, 2014, 65: 51-59. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.110.
- [96] FAN X C, WANG Y, YU Q L, et al. Improving the chloride binding capacity of alkali activated slag by calcium and aluminum enriched minerals[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 70: 106384. DOI: 10.1016/j.job.2023.106384.
- [97] QI Z, ZUO Y B, KURUMISAWA K, et al. Effect of curing temperatures and additional activators on chloride ingress and its induced mineralogical alteration of ground granulated blast furnace slag activated by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 141: 105153. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105153.
- [98] YANG T L, FAN X C, GAO X, et al. Modification on the chloride binding capacity of alkali activated slag by applying calcium and aluminium containing phases[J]. Construction and Building Materials, 2022, 358: 129427. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129427.
- [99] ZHANG Y F, CHEN J J, XIA J. Compressive strength and chloride resistance of slag/metakaolin-based ultra-high-performance geopolymer concrete [J]. Materials, 2022, 16(1): 181. DOI: 10.3390/ma16010181.
- [100] 刘玉霞, 逯静洲, 田飞翔, 等. 地聚物混凝土在盐水与冻融作用下的损伤研究[J]. 工业建筑, 2020, 50(4): 76-81. DOI: 10.13204/j.gjz202004014.
- LIU Yuxia, LU Jingzhou, TIAN Feixiang, et al. Research on the damage of geopolymer concrete under the action of saltwater and freeze-thaw [J]. Industrial Construction, 2020, 50(4): 76-81. DOI: 10.13204/j.gjz202004014.
- [101] ZIADA M, TANYILDIZI H, UYSAL M. Bacterial healing of geopolymer concrete exposed to combined sulfate and freeze-thaw effects [J]. Construction and Building Materials, 2023, 369: 130517. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130517.
- [102] 班馨语. 冻融及硫酸盐侵蚀耦合作用下自燃煤矸石集料地聚物混凝土耐久性研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2022. DOI: 10.27210/d.cnki.glnju.2022.000220.
- BAN Xinyu. Study on durability of spontaneous combustion coal gangue aggregate geopolymer concrete under the coupling action of freeze-thaw and sulfate attack [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2022. DOI: 10.27210/d.cnki.glnju.2022.000220.
- [103] TEKLE B H, LY T V, HERTWIG L, et al. Freeze-thaw resistance and sorptivity of fine-grained alkali-activated cement concrete [J]. Structural Concrete, 2023, 24(3): 4286-4296. DOI: 10.1002/suco.202200902.
- [104] CHEN B, WANG J. Experimental study on the durability of alkali-activated slag concrete after freeze-thaw cycle [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 2021: 1-19. DOI: 10.1155/2021/9915639.
- [105] FU Q, XU W R, ZHAO X, et al. The microstructure and durability of fly ash-based geopolymer concrete: a review [J]. Ceramics International, 2021, 47(21): 29550-29566. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.190.
- [106] WINNEFELD F, GLUTH G J G, BERNAL S A, et al. RILEM TC 247-DTA round robin test: sulfate resistance, alkali-silica reaction and freeze-thaw resistance of alkali-activated concretes [J]. Materials and Structures, 2020, 53(6): 1-17. DOI: 10.1617/s11527-020-01562-0.
- [107] ZHANG B, YAN B Q, LI Y T. Study on mechanical properties, freeze-thaw and chlorides penetration resistance of alkali activated granulated blast furnace slag-coal gangue concrete and its mechanism [J]. Construction and Building Materials, 2023, 366: 130218. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130218.
- [108] SUN P J, WU H C. Chemical and freeze-thaw resistance of fly ash-based inorganic mortars [J]. Fuel, 2013, 111: 740-745. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.04.070.
- [109] 付亚伟, 蔡良才, 曹定国, 等. 碱矿渣高性能混凝土冻融耐久性与损伤模型研究[J]. 工程力学, 2012, 29(3): 103-109.
- FU Yawei, CAI Liangcai, CAO Dingguo, et al. Freeze-thaw durability and damage mechanics model of high performance alkali-slag concrete [J]. Engineering Mechanics, 2012, 29(3): 103-109.

- [110] ZHAO R D, YUAN Y, CHENG Z Q, et al. Freeze-thaw resistance of Class F fly ash-based geopolymer concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 222: 474–483. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.166.
- [111] ÖZDAL M, KARAKOÇ M B, ÖZCAN A. Investigation of the properties of two different slag-based geopolymer concretes exposed to freeze-thaw cycles [J]. *Structural Concrete*, 2021, 22(sup1): 332–340. DOI: 10.1002/suco.201900441.
- [112] TEMUJIN J, MINJIGMAA A, DAVAABAL B, et al. Utilization of radioactive high-calcium Mongolian flyash for the preparation of alkali-activated geopolymers for safe use as construction materials [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 16475–16483. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.157.
- [113] YUAN Y, ZHAO R D, LI R, et al. Frost resistance of fiber-reinforced blended slag and Class F fly ash-based geopolymer concrete under the coupling effect of freeze-thaw cycling and axial compressive loading [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 250: 118831. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118831.
- [114] ZHANG B F, FENG Y, XIE J H, et al. Rubberized geopolymer concrete: dependence of mechanical properties and freeze-thaw resistance on replacement ratio of crumb rubber [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 310: 125248. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125248.
- [115] PILEHVAR S, SZCZOTOK A M, RODRÍGUEZ J F, et al. Effect of freeze-thaw cycles on the mechanical behavior of geopolymer concrete and Portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 200: 94–103. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.057.
- [116] PRADHAN P, DWIBEDY S, PRADHAN M, et al. Durability characteristics of geopolymer concrete: progress and perspectives [J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 59: 105100. DOI: 10.1016/j.jobbe.2022.105100.

## Research progress on the durability of geopolymer concrete

PENG Hui, ZHANG Bai

(School of Civil Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** Geopolymer is a new type of inorganic cementitious material developed in recent years. It not only realizes the resource reuse of industrial solid wastes, but also contributes to the reduced energy consumption and greenhouse gas emissions, and is considered a green cementitious material with the potential to replace ordinary Portland cement (OPC). To address the durability of geopolymer concrete, this paper compared and summarized the durability performance of geopolymer concrete and cement-based concrete from four aspects, namely, the resistance to chemical attack (salt and acid resistance), carbonation, chloride penetration, and frost resistance. It was found that geopolymer concrete exhibited superior chemical resistance, chloride penetration resistance, and frost resistance, but slightly lower carbonation resistance than cement-based concrete. However, due to the diversity of raw materials, the microstructure, mechanical properties, and deterioration mechanisms were different for each type of geopolymer concrete, thereby resulting in large differences in their durability. Under these environmental attacks, the deterioration mechanisms of geopolymer concrete were mainly attributed to the dissolved hydration products, the formed expansion products, the generated cracks, and the increased porosity.

**Key words:** geopolymer concrete; resistance to chemical attack; anti-carbonation; resistance to chloride ion penetration; frost resistance; deterioration mechanism

**Manuscript received:** 2023-10-08; **revised:** 2023-10-17; **accepted:** 2023-10-20

**Foundation item:** Projects (52178186, 51878068) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Corresponding author:** PENG Hui (1976—)(ORCID: 0009-0006-6763-5352), male, professor, research interest: durability of geopolymer concrete. E-mail: huipeng@csust.edu.cn

(责任编辑:石月珍;校对:赵冰;英文编辑:栗淼)