

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2014.05.012

硅铝质掺合料对含石灰石组分水泥基材料硫酸盐侵蚀的影响

张风臣,赵 云,朱富万

(河海大学力学与材料学院,江苏 南京 210098)

摘要:通过腐蚀试验后试件的外观形貌和强度变化、腐蚀物相分析,研究较低环境温度下硅铝质掺合料对含石灰石组分水泥基材料硫酸盐侵蚀的影响。结果表明:随着硅铝质掺合料掺量的增加,含石灰石粉硅酸盐水泥试件外观完整性明显提高,强度损失率逐渐降低;当硅铝质组分掺量为 15%、30% 时,矿粉对含石灰石组分水泥基材料抗硫酸盐侵蚀的改善作用明显优于相同掺量的粉煤灰;硅铝质组分能够延缓较低环境温度下含石灰石粉硅酸盐水泥的硫酸盐侵蚀,抑制腐蚀物相碳硫硅钙石的生成。

关键词:石灰石;水泥基材料;硫酸盐侵蚀;硅铝质掺合料

中图分类号:TU528.01 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-1980(2014)05-0439-05

Effect of sialic mineral admixture on sulfate attack of cement-based material with limestone

ZHANG Fengchen, ZHAO Yun, ZHU Fuwan

(College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The effect of a sialic mineral admixture on the sulfate attack of cement-based material with limestone at low temperature was studied based on analysis of the visual appearance and strength changes of specimens, and erosion phases through erosion experiments. The results show that, with an increase of the content of the sialic mineral admixture, the integrity of the Portland cement specimens with limestone powder improved, and the strength loss ratios of the specimens decreased. When 15% and 30% of sialic mineral admixtures were added, the mineral powder had a greater effect in increasing the resistance to sulfate attack of the cement-based material with limestone than fly ash with the same content. Furthermore, the sialic mineral admixture could defer the sulfate attack of Portland cement with limestone powder at low temperature, and restrain the formation of thaumasite.

Key words: limestone; cement-based material; sulfate attack; sialic mineral admixture

多年来,石灰石作为资源广泛的矿物外加剂、集料,在水泥、混凝土中得到广泛应用,用石灰石微粉配制高性能混凝土具有较好的效果。掺入适量磨细石灰石粉替代水泥,除起微集料作用外,还能促进 C_3S 水化,加速 $Ca(OH)_2$ 成核,形成水化新相,明显提高水泥的早期强度。但近年来研究发现,石灰石硅酸盐水泥或含石灰石组分的混凝土对硫酸盐侵蚀较为敏感^[1-5]。

通常认为,入侵到水泥石内部的 SO_4^{2-} 与水泥水化物相反应最终生成腐蚀物相钙矾石 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) 和石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$),造成材料膨胀、开裂、剥落,性能劣化^[6-7],但腐蚀物相石膏的形成是否会导致膨胀依然存在争议^[8-10]。国内几家研究机构近年来的研究以及国外学者近 10 多年来的研究表明,在较低的温度下,含石灰石组分水泥基材料硫酸盐腐蚀物相除钙矾石和石膏外,还可能出现碳硫硅钙石 ($CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O$),并由此导致与钙矾石型、石膏型硫酸盐侵蚀不同的一种新型硫酸盐侵蚀破坏发生,即碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀。抗硫酸盐水泥也不能有效抵御这种侵蚀破坏。目前我国报道的关于此类型硫酸盐侵蚀破坏的工程实例有甘肃兰州八盘峡水电站廊道混凝土的破坏^[11]、新疆喀什地区永安

坝水库混凝土板的腐蚀破坏^[12],以及成昆铁路云南省禄丰县境内的法拉隧道和碧鸡关隧道衬砌表层混凝土大面积粉化等^[13]。硫酸盐侵蚀环境中,含石灰石组分水泥基材料腐蚀物相碳硫硅钙石的生成机制以及材料组成、环境因素对碳硫硅钙石生成的影响依然存在诸多争议。本文从试件的宏观物理力学性能、腐蚀物相种类及相对含量出发,研究2种常用的硅铝质掺合料——粉煤灰、矿粉对含石灰石组分水泥基材料硫酸盐侵蚀的影响。

1 试 验

1.1 原材料

试验原材料为:P·Ⅱ42.5 硅酸盐水泥;平均粒径 75 μm 的石灰石粉;Ⅱ级低钙粉煤灰,比表面积为 450 m²/kg,需水量比为 102%;S95 矿粉,碱度系数为 0.81,质量系数为 1.89。原材料化学成分见表 1。

侵蚀溶液用化学纯无水 MgSO₄ 按 SO₄²⁻ 质量浓度为 33 800 mg/L 进行配制。

表 1 原材料化学成分

Table 1 Chemical composition of raw materials									%
原材料	w(SiO ₂)	w(CaO)	w(Al ₂ O ₃)	w(Fe ₂ O ₃)	w(MgO)	w(K ₂ O)	w(Na ₂ O)	w(SO ₃)	烧失量
水 泥	21.93	63.50	4.67	3.44	1.93	0.68	0.07	1.88	1.23
粉煤灰	50.8	3.49	28.51	7.06	1.10	2.40	0.56	0.68	2.65
矿 粉	33.86	34.37	20.06	0.80	9.56	0.49	0.31	0.04	0.40
石灰石粉	1.82	54.32	0.31	0.27	0.70	0.14	0.06	0.16	42.22

1.2 试验方法

《石灰石硅酸盐水泥》^[14]规定,石灰石硅酸盐水泥中石灰石最大掺量为 25%,欧洲标准 ENV197^[15]中规定石灰石的最大掺量为 35%。试验中,石灰石粉既作为水泥组分,也为硫酸盐腐蚀物相碳硫硅钙石的生成提供必须的 CO₃²⁻。因此,作为混合材料的石灰石粉掺量选用 35%。以质量分数为 65% 的水泥和 35% 的石灰石粉作为基准试样;水泥和石灰石粉比例保持不变,作为基准组分,矿粉和粉煤灰均分别按照总胶凝材料的 15%、30%、45% 和 60% 参加。

为加速腐蚀速度,缩短试验周期,采用大水胶比(0.45)、小尺寸试件(40 mm×40 mm×40 mm)。试件成型,标准养护 28 d 后浸泡在 SO₄²⁻ 质量浓度为 33 800 mg/L 的 MgSO₄ 溶液中,观察试件外观变化。现有的工程实例表明,较低的温度(通常低于 15 ℃)有助于碳硫硅钙石的生成。因此,试验中保持环境温度为(5±2)℃。

试件浸泡 15 周后从溶液中移出,立即从试件表面到内部取 0~1 mm 深度层的水泥石,真空干燥后在玛瑙研钵中研磨至粒度 10 μm 以下。

力学性能试验采用 40 mm×40 mm×40 mm 试样进行,腐蚀物相采用 Nicolet 60 SXB 型傅立叶红外光谱仪、D/MAX-ⅢA 型 CuKα 靶 X 射线衍射仪和 STA409 PC Luxx 同步热分析仪进行 FTIR、XRD 和 TG 分析。

2 试验结果与讨论

2.1 物理力学性能

腐蚀试验后基准试样表面大部分剥落,棱角剥落严重,表面标记字迹模糊,无法辨别。

参加 15% 的粉煤灰试件表层大部分脱落,特别是棱角脱落严重,表面标记字迹无法识别;参加 30% 的粉煤灰试件表面有轻微脱落,个别棱角不完整,表面标记字迹模糊;参加 45%、60% 的粉煤灰试件表面和棱角均保持完整,表面标记字迹清晰。从外观形貌上可以得到结论:随着粉煤灰掺量的提高,试件完整性越来越好。

参加 15% 的矿粉试件表层和棱角部分剥落,表面标记字迹稍微模糊但可以识别;参加 30% 的矿粉试件表面有少量沉淀物,棱角完整,表面标记字迹可辨;参加 45%、60% 的矿粉试件表面和棱角均保持完整,表面标记字迹清晰。

用强度损失率表征腐蚀前后试件的力学性能变化,即腐蚀前后强度差与腐蚀前强度的比值,用百分数表示。由图 1 可知,对于含石灰石组分的水泥基材料,随着硅铝质组分掺量的增多,强度损失率逐渐降低。未掺加硅铝质组分时,强度损失率为 31%;硅铝质组分掺量在 45% 时,腐蚀前后强度几乎没有变化;硅铝质组分掺量在 60% 时,腐蚀后强度高于腐蚀前强度,即强度出现了增长。当掺量在 15%、30% 时,矿粉对含石灰石组分水泥基材料抗硫酸镁侵蚀的改善作用明显优于粉煤灰;当掺量在 45%、60% 时,矿粉和粉煤灰的改善效果接近。

2.2 腐蚀物相分析

钙矾石和碳硫硅钙石晶体结构相似,在 XRD 图谱、拉曼光谱 (Laman) 中均出现明显的特征峰叠加现象。但是,在水泥基材料水化产物、硫酸盐腐蚀物相以及水泥石碳化产物中,只有碳硫硅钙石晶体结构中存在[SiO₆]八面体基团。在红外光谱 (IR) 分析中,[SiO₆]八面体基团 Si-O键弯曲振动吸收谱带在 499 cm⁻¹处,CO₃²⁻基团 C-O 键弯曲振动和伸缩振动分别在 875 cm⁻¹和 1 385 cm⁻¹处;强而尖锐的吸收谱带 1 200 cm⁻¹对应着 SO₄²⁻基团 S-O 键非对称伸缩振动,可以较明确地辨别出碳硫硅钙石晶体,并可以进一步利用 IR 光谱分析物相相对含量。物相的浓度与其吸光度成正比,而吸光度与透过率的关系为

$$A=\lg \frac{1}{T}$$

(1)

式中:A——吸光度;T——透过率。

对于多元组分的混合物,在同一试样中各个组分的吸光度关系为

$$\frac{A_i}{A_j}=K_{ij}\frac{C_i}{C_j}$$

(2)

式中:A_i、A_j——混合物中组分*i*和组分*j*的吸光度;C_i、C_j——组分*i*和组分*j*的质量浓度;K_{ij}——组分*i*和组分*j*的吸收率比值。

根据物相浓度、吸光度、透过率三者的关系,可以半定量分析物相的相对含量。试验中,石灰石粉与水泥的比例不变,相对于粉煤灰、硅灰和矿粉等矿物外加剂而言,石灰石粉属于惰性填充材料,在水泥基材料水化产物和腐蚀物相中,其相对含量变化较小,同时其阴离子团 CO₃²⁻具有很强的共价键,力常数高,振动谱带强,因此,用 CO₃²⁻面外弯曲振动吸收谱带(875 cm⁻¹)的透过率为基准,分析其他振动吸收谱带。计算出硅铝质掺量不同的试件腐蚀试验后表层 1 mm 内物相的 FTIR 图谱中部分基团吸收谱带的吸光度,再用 CO₃²⁻面外弯曲振动吸收谱带作比较,结果见表 2。

表 2 部分吸收谱带吸光度及与 CO₃²⁻(875 cm⁻¹) 吸光度的比较

Table 2 Comparison of absorbancies of some important absorption bands and CO ₃ ²⁻ (875 cm ⁻¹)			吸光度			吸光度比值/%	
w(石灰石粉) /%	硅铝质 组分	掺量/%	SO ₄ ²⁻ (1 120 cm ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ (875 cm ⁻¹)	[SiO ₆] (498 cm ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻	[SiO ₆] CO ₃ ²⁻
35.00		0	0.64	0.16	0.15	409	96
29.75	粉煤灰	15	1.38	0.37	0.42	396	121
29.75	矿粉	15	0.77	0.22	0.21	350	94
24.50	粉煤灰	30	1.11	0.29	—	379	—
24.50	矿粉	30	0.89	0.41	—	218	—
19.25	粉煤灰	45	0.95	0.31	—	181	—
19.25	矿粉	45	0.43	0.27	—	157	—
14.00	粉煤灰	60	0.75	0.31	—	241	—
14.00	矿粉	60	0.64	0.30	—	215	—

未参加硅铝质组分、硅铝质组分掺量为 15% 时,试件表层 1 mm 内出现腐蚀物相碳硫硅钙石,硅铝质组分掺量为 30%、45% 和 60% 时,试件表层中检测不出碳硫硅钙石。硅铝质组分掺量为 15% 时,粉煤灰试件中[SiO₆]八面体基团 Si-O 键弯曲振动吸收谱带在 499 cm⁻¹处的吸光度与 CO₃²⁻在 875 cm⁻¹处面外弯曲振动吸收谱带吸光度的比值高于矿粉试件,表明在试验条件下,掺 15% 粉煤灰的试件,碳硫硅钙石的生成量高于掺 15% 矿粉的试件。相同掺量下,粉煤灰试件中 SO₄²⁻在 1 200 cm⁻¹处非对称伸缩振动谱带的吸光度与 CO₃²⁻在 875 cm⁻¹处面外弯曲振动吸收谱带吸光度的比值高于矿粉试件的比值,说明粉煤灰试件中 SO₄²⁻量高于矿粉试件,即粉煤灰试件受腐蚀程度高于矿粉试件。随着硅铝质组分掺量的增高,试件中 SO₄²⁻量逐渐降低,表明含石灰石组分水泥基材料抗硫酸镁侵蚀性能得到改善。

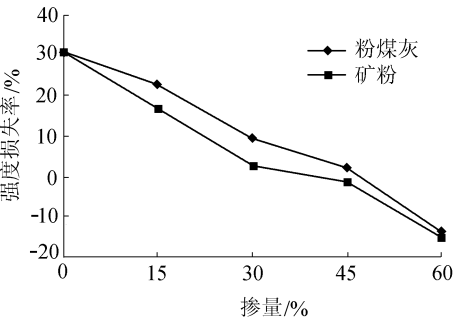


图 1 硅铝质组分掺量与强度损失率的关系

Fig. 1 Relationship between content of silicic mineral admixture and strength loss ratio

通过 XRD 测试结果分析腐蚀试验后试件表层 1 mm 内石膏的相对含量。在所有试件的 XRD 图谱中,石灰石第一强峰的绝对强度最高。石膏的 XRD 图谱 3 个主特征峰对应的 d 值分别为 4.283 Å、3.065 Å、2.873 Å,其中 3.065 Å 与石灰石主特征峰 3.035 Å 距离接近,为此,选用石膏的第二强峰与石灰石第一强峰的强度比来讨论其相对含量。图 2(a) 给出了硅铝质组分掺量与石膏 XRD 特征峰相对强度的关系。相同掺量时,矿粉试件中石膏含量低于粉煤灰试件;当矿粉掺量为 30% 时,试件表层 1 mm 内的石膏含量显著小于掺 30% 粉煤灰的试件。注意到,随着硅铝质组分掺量的增高,试件中石灰石粉含量逐渐减低,腐蚀物相石膏的生成量随着硅铝质组分掺量的增高而降低,表明硅铝质组分能够改善含石灰石组分水泥基材料抗硫酸镁侵蚀性能,矿粉掺量在 30% 以上、粉煤灰掺量在 45% 以上时,改善效果明显,且掺加矿粉的效果优于掺加粉煤灰。

FTIR 测试结果表明,硅铝质组分掺量为 15% 时,腐蚀试验后,试件表层 1 mm 中出现碳硫硅钙石。而 XRD 图谱中,钙矾石和碳硫硅钙石特征峰叠加显著,因此,用钙矾石和碳硫硅钙石第一强峰与石灰石第一强峰的强度比讨论试件表层中钙矾石的相对含量。图 2(b) 是钙矾石+碳硫硅钙石 XRD 特征峰相对强度。当硅铝质掺量为 15%,图中数据为钙矾石和碳硫硅钙石第一强峰的叠加结果;硅铝质掺量为 30%、45%、60% 时,图中数据是钙矾石第一强峰相对强度。硅铝质组分掺量为 15% 时,FTIR 测试结果表明,粉煤灰试件中碳硫硅钙石的量高于矿粉试件;XRD 图谱中,钙矾石和碳硫硅钙石特征峰叠加后的相对强度,粉煤灰试件和矿粉试件接近,后者略高于前者。硅铝质组分掺量为 30%、45%、60% 时,粉煤灰试件中钙矾石相对强度略高于矿粉试件。

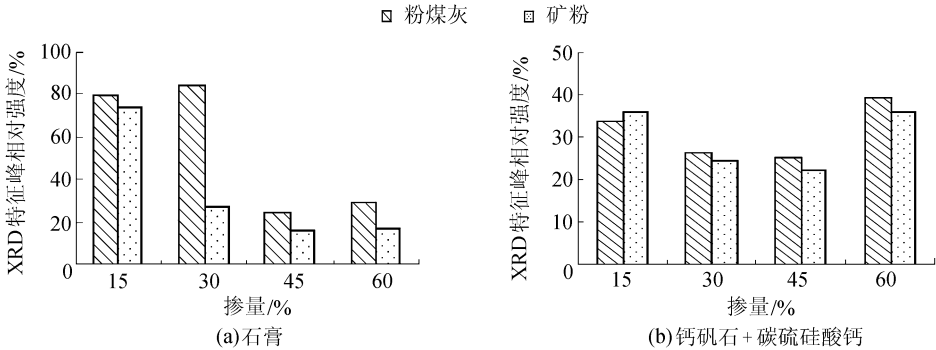


图2 石膏、钙矾石+碳硫硅酸钙 XRD 特征峰相对强度

Fig. 2 Relative intensities of gypsum, and ettringite and thaumasite characteristic peaks in XRD pattern

2.3 讨论

钙矾石晶体的柱状沟槽中阴离子团总电荷数低于碳硫硅钙石,且阴离子团的有序度也低于碳硫硅钙石。因此,碳硫硅钙石晶体结构的对称度高于钙矾石晶体。晶体结构对称度上的差异造成二者之间的固溶度不同,不能形成无限固溶体。碳硫硅钙石固溶体的晶胞参数 a 在 11.05 ~ 11.11 Å 之间,钙矾石固溶体晶胞参数 a 在 11.17 ~ 11.23 Å 之间, a 值在 11.11 ~ 11.17 Å 之间的不连续也说明二者之间尽管结构上相似,但不能形成无限固溶体^[16]。钙矾石晶体中 1/2 的 Al 能够被 Si 置换,而碳硫硅钙石中的 Si 几乎不能被 Al 置换,大量 Al 存在的情况下就不可能生成稳定的碳硫硅钙石^[17]。试验中使用的Ⅱ级低钙粉煤灰中 $w(\text{SiO}_2) = 50.8\%$, $w(\text{CaO}) = 3.49\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 28.51\%$;矿粉为活性较高的 S95 级, $w(\text{SiO}_2) = 33.86\%$, $w(\text{CaO}) = 34.37\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20.06\%$,矿粉和粉煤灰中均含有较高质量分数的 Al_2O_3 ,因此,有效抑制了碳硫硅钙石的生成。

图 3 是腐蚀试验前试件表层 1 mm TG 测试结果中 400 ~ 550 °C 区间的失重率,该温度区间对应的主要是水泥水化物相羟钙石的脱水分解。腐蚀试验前,400 ~ 550 °C 区间,基准试件失重率为 4.1%,掺加 15% 粉煤灰的试件失重率为 3.4%,掺加 15% 矿粉的试件失重率为 3.3%,并且随着硅铝质掺合料掺量的增高,400 ~ 550 °C 区间的失重率逐渐降低。失重率变化趋势表明,掺加硅铝质掺合料后,羟钙石相对含量降低,水泥石碱度降低,

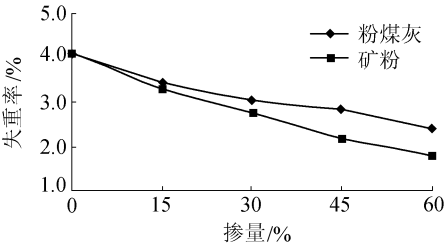


图3 TG 曲线上 400 °C ~ 550 °C 区间的失重率
Fig. 3 Weight loss ratio from 400 °C to 550 °C in TG curve

C-S-H 凝胶稳定存在所需的碱度低于基准试件。因此,在外界硫酸盐、镁盐复合作用下,硅铝质掺合料延缓了水泥石碱度降低造成的 C-S-H 凝胶的分解。相同硅铝质掺量的条件下,400 ~ 550 °C 区间粉煤灰试件的失重率高于矿粉试件,表明矿粉参与水化反应消耗的 CH 量高于粉煤灰,水泥石碱度进一步降低。因此,在延缓含石灰石组分硅酸盐水泥硫酸盐侵蚀方面,矿粉效果优于粉煤灰。

3 结 论

- a. 随着硅铝质掺合料掺量的增高,含石灰石组分硅酸盐水泥试件外观完整性明显提高。
- b. 含石灰石组分硅酸盐水泥试件强度损失率随着硅铝质掺合料掺量的增高而逐渐降低;当掺量为 15%、30% 时,矿粉对含石灰石组分水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能的改善效果明显优于粉煤灰;当掺量为 45%、60% 时,矿粉和粉煤灰的改善效果接近。
- c. 硅铝质掺合料能够延缓含石灰石组分硅酸盐水泥的硫酸盐侵蚀、抑制碳硫硅钙石的生成,且矿粉的效果优于粉煤灰。未掺加硅铝质组分和硅铝质组分掺量为 15% 时,腐蚀物相中均出现碳硫硅钙石,其中矿粉试件中碳硫硅钙石生成量低于粉煤灰试件;硅铝质组分掺量相同时,矿粉试件中石膏、钙矾石生成量均低于粉煤灰试件。

参考文献:

- [1] KOHL S, HEINZ D, URBONAS L. Effect of ettringite on thaumasite formation[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(4): 697-706.
- [2] BROWN P, HOOTON R D, CLARK B. Microstructural changes in concretes with sulfate exposure[J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26(8): 993-999.
- [3] PIPILIKAKI P, PAPAGEORGIOU D, DIMITROULA M, et al. Microstructure changes in mortars attacked by sulphates at 5°C [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(6): 2259-2264.
- [4] TSIVILIS S, SOTIRIADIS K, SKAROPOULOU A. Thaumasite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3): 1711-1714.
- [5] SKAROPOULOU A, KAKALI G, TSIVILIS S. Thaumasite from of sulfate attack in limestone cement concrete; the effect of cement composition, sand type and exposure temperature[J]. Construction and Building Materials, 2012, 36: 527-533.
- [6] INAN G, GOKTEPE A B, RAMYAR K, et al. Estimation of sulfate expansion level of PC mortar using statistical and neural approaches[J]. Construction and Building Materials 2006, 20(7): 441-449.
- [7] RAJASEKARAN G. Sulphate attack and ettringite formation in the lime and cement stabilized marine clays [J]. Ocean Engineering, 2005, 32(8/9): 1133-1159.
- [8] MENASHI D, COHEN B. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(1): 117-123.
- [9] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(3): 325-332.
- [10] HANSEN W C. Attack on Portland cement concrete by alkali soil and water-A critical review[J]. Highway Research Record, 1966(113): 1-32.
- [11] 马保国,高小建,何忠茂,等. 混凝土在 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 共同存在下的腐蚀破坏[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1219-1224. (MA Baoguo, GAO Xiaojian, HE Zhongmao, et al. Corrosion damage of concrete in presence of SO_4^{2-} and CO_3^{2-} [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society. 2004, 32 (10): 1219-1224. (in Chinese))
- [12] 胡明玉,唐明述,龙伏梅. 新疆永安坝混凝土的碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀[J]. 混凝土, 2004(11): 5-7. (HU Mingyu, TANG Mingshu, LONG Fumei. Thaumasite form of sulfate attack in the concrete of Yong'an dam[J]. Concrete, 2004 (11): 5-7. (in Chinese))
- [13] 黄波,邓德华,元强,等. 西南地区铁路隧道衬砌病害分析[J]. 铁道建筑, 2010(5): 48-52. (HUANG Bo, DENG Dehua, YUAN Qiang, et al. Deterioration of railway tunnel lining in south-west area[J]. Railway Engineering, 2010 (5): 48-52. (in Chinese))
- [14] JC/T 600—2010 石灰石硅酸盐水泥[S].
- [15] BS EN 197—1:2000 Cement; composition, specifications and conformity criteria for common cements[S].
- [16] BARNETT S J, ADAM C D, JACKSON A R W. Solid solutions between ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, and thaumasite, $\text{Ca}_3\text{SiSO}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Material Science, 2000, 35: 4109-4114.
- [17] BARNETT S J, MACPHEE D E, CRAMMOND N J. Extent of immiscibility in the ettringite-thaumasite system[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(8): 851-855.