

硫酸盐在水泥基材料中的扩散和渗透特征

高培伟¹, 吴胜兴¹, 林萍华¹, 吴中如², 卢小琳³, 杨传喜⁴

(1.河海大学土木工程学院,江苏 南京 210098 ; 2.河海大学水利水电工程学院,江苏 南京 210098 ;
3.南京航空航天大学材料学院,江苏 南京 210016 ; 4.中国航空港建设第二工程总队,江苏 徐州 221005)

摘要 采用偏光显微镜和扫描电镜分析了含镁质类膨胀剂的水泥砂浆在硫酸盐溶液中浸泡 1 a 后的微观结构,提出了硫酸盐溶液在水泥基材料中的 3 种迁移方式,通过 SEM-EDS 分析得出了该水泥基材料被侵蚀后所形成的产物主要是石膏和钙矾石的结果,没有发现硫酸镁和碳硫硅钙石膨胀物形成,在水泥基材料中添加适当种类和掺量的镁质类膨胀剂,水化的与未水化的膨胀剂填充到集料与浆体的间隙内,增大了水泥基材料的密实度,改善了界面结构,提高了水泥基材料抗硫酸盐侵蚀能力。

关键词 硫酸盐侵蚀;水泥基材料;微观结构;镁质类膨胀剂;碳硫硅钙石

中图分类号:TQ172 文献标识码:A 文章编号:1000-198X(2007)04-0434-04

水泥基材料的抗硫酸盐侵蚀性能与水泥熟料的矿物组成及其相对含量、配合比、微观结构以及建筑物所处的周边环境等因素有关,尤其是水泥基材料中的水泥水化时会产生抗腐蚀差的组分,如氢氧化钙和水化铝酸钙。水泥基材料中的不密实的孔隙、与外部相同的开口孔隙的大小也会影响混凝土的抗硫酸盐性能,当硫酸根离子随环境水从水泥基材料的孔隙中侵入时, SO_4^{2-} 与水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成二水石膏,在 SO_4^{2-} 大量存在的情况下,石膏将不断形成,直到氢氧化钙耗完,而石膏又可以与水化铝酸钙、水化硫铝酸钙以及未水化的铝酸钙进一步发生化学反应,生成钙矾石,产生结晶压力并吸湿,从而引起膨胀。生成二水石膏和钙矾石后的体积分别增大 1.24 倍和 1.5 倍,随着石膏和钙矾石的不断形成,在内部可产生高达 240 MPa 的膨胀压力,导致混凝土开裂^[1]。

密实度对水泥基材料的抗硫酸盐侵蚀能力也具有很大影响。密实度越高,孔隙率就越小,硫酸根离子溶液就越难渗透到内部孔隙中,有害物质形成的速度和数量就越小^[2];另外,密实度高,孔隙中的水就少,一方面会降低有害离子的侵入,另一方面也能提高水泥基材料的强度,增强抵抗硫酸根离子的侵蚀能力。掺适量品种和数量的膨胀剂,可以增大密实度,降低孔隙率,提高抗硫酸盐侵蚀的能力^[3]。

硫酸盐对水泥基材料的侵蚀,是影响因素最复杂、危害性最大的一种侵蚀,也是影响水泥基材料耐久性的一个重要因素^[4-6]。在我国沿海地区、西北地区、西南地区,许多大坝、隧道及海岸、港口都存在硫酸盐侵蚀问题^[7-8]。硫酸盐对水泥基材料的侵蚀是一个复杂的物理化学过程,可导致混凝土内部结构疏松和裂缝产生。笔者通过现代分析仪器研究了水泥基材料中硫酸盐的扩散和渗透特征。

1 原材料的化学成分与试样的制备

按水泥 100、粉煤灰 100、膨胀剂和高效减水剂掺量为胶凝材料量(水泥与粉煤灰)的 8%和 0.6%、水胶比 0.45、砂 720 的配合比进行试样制备,试样为三维受限成型,试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。

试样成型后放在标准成型室中养护 2 d 后拆模并放到 50℃水中养护 7 d,然后将试样置于质量分数为 5% (SO_4^{2-} 离子质量浓度为 33 813 mg/L)的硫酸钠溶液中浸泡 1 a 后进行微观结构观察分析。试验所用原材料的化学成分见表 1。

收稿日期:2005-05-14
基金项目:国家自然科学基金资助项目(60672166);江苏省博士后基金资助项目(403119)
作者简介:高培伟(1963—),男,山东蓬莱人,副教授,博士,主要从事无机材料等方面的研究。

表 1 原材料的化学成分							%
Table 1 Chemical composition of raw materials							
原材料	$u(\text{SiO}_2)$	$u(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$u(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$u(\text{CaO})$	$u(\text{MgO})$	$u(\text{SO}_3)$	L
中热水泥	20.90	4.57	5.35	60.91	3.81	2.59	1.48 *
I 级粉煤灰	46.53	27.69	16.52	2.56	1.45	0.80	3.82
镁质类膨胀剂	14.29	2.54	1.05	39.46	38.31	0.05	3.02

注 : L 表示烧失量 ;带 * 的数字包括烧失量和碱含量 ; $u(\text{SiO}_2)$ 表示 SiO_2 的质量分数 ,其余类同 .

2 细观结构观察

2.1 光学显微镜观察

从图 1(a)可清晰地看到硫酸盐沿着一条裂缝侵入水泥基材料内部的痕迹 ,从水泥基材料的孔隙中可以看到侵蚀后形成的石膏和钙矾石的集聚区 .从图 1(b)可以看出 ,试件的边缘经过硫酸盐侵蚀后 ,表面已经模糊不清 ,而且出现较大、较宽花纹条状硫酸盐溶液侵蚀带 .

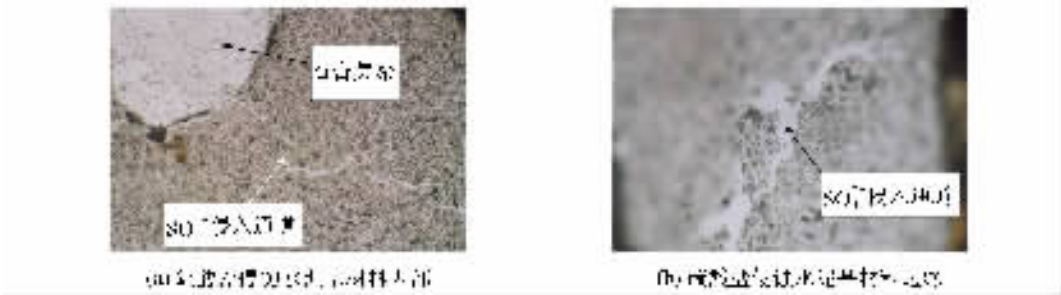


图 1 受到硫酸盐侵蚀的水泥基材料形貌光学显微镜观察

Fig.1 Optical micrograph of cementitious material after corrosion by sulfate

2.2 扫描电镜观察

水泥净浆受 SO_4^{2-} 侵蚀 1 a 后的 SEM 微观形貌如图 2 所示 .
从图 2 可以看出 ,水泥基材料试样受侵蚀后 ,形成了一条反应物生成带 .能谱分析(图 3)发现 ,该生成带主要的水化产物可能是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和钙矾石等 ,没有镁的产物形成和存在 .另外 ,在钙矾石的周围有水化与未水化的膨胀剂存在 ,并均匀地分布在钙矾石的周围 ,没有出现大量成堆聚集的现象 .

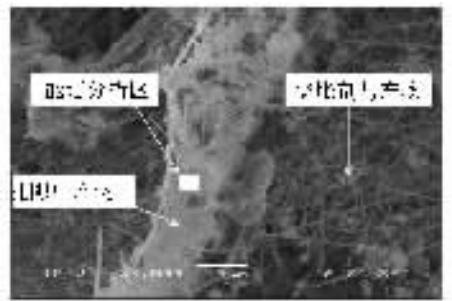


图 2 受侵蚀的水泥基材料 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of paste after corrosion by sulfate

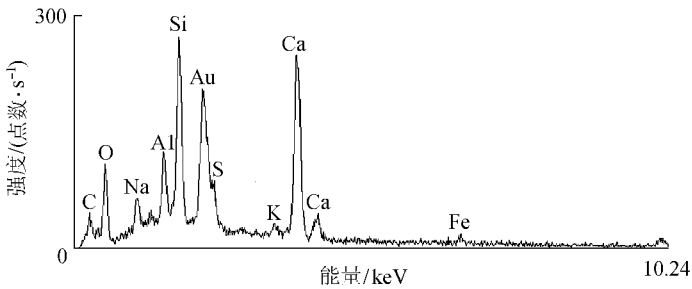


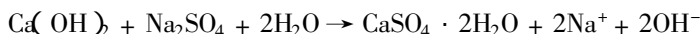
图 3 硫酸盐侵蚀物的主要元素 SEM-EDS 分析

Fig.3 SEM-EDS analysis of main elements produced by sulfate corrosion

3 结果分析

3.1 SO_4^{2-} 侵蚀液在水泥基材料中的扩散

水泥基材料的主要反应产物为水化硅酸钙和水化硅酸钙凝胶、氢氧化钙和水化铝酸钙等 .当水泥基材料接触到侵蚀液后 ,硫酸钠首先在水泥基材料的表面与其中的铝酸钙和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生化学反应 ,形成钙矾石和石膏 :



钙矾石的形成使水泥石的体积比原有体积增加 1.5 倍以上,二水石膏形成使体积增大 1.24 倍,二者的形成使水泥基材料表面层产生膨胀压力,表面疏松并出现裂纹,然后,侵蚀液沿着出现的裂纹逐步向内部扩散,扩散深度可按照菲克定律来计算:

$$\frac{d\rho}{dt} = -DS \left. \frac{\partial \rho(\text{SO}_4^{2-})}{\partial x'} \right|_{x+x'}$$

式中: x ——扩散深度; x' ——自表面起的深度的坐标值; ρ ——某一时间和地点的质量浓度; $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ —— SO_4^{2-} 的质量浓度。

扩散深度与扩散速度及介质质量浓度有关,但 SO_4^{2-} 在水泥基材料中的扩散速度较慢,通过扩散而逐步侵蚀到水泥基材料中需要 $40 \sim 50 \text{ d}^{[9-10]}$,这种由外逐步向内通过扩散的侵蚀破坏程度较小,不是主要的破坏方式。

3.2 SO_4^{2-} 侵蚀液在水泥基材料中的渗透

硫酸钠侵蚀液通过水泥基材料的连通孔隙(或裂缝)侵入到内部,在孔隙的内部停留并与孔隙周围的水化产物发生化学反应,形成具有膨胀性的石膏和钙矾石,产生内部膨胀,膨胀的结果使孔隙或裂缝扩大,侵蚀液再不断进入、膨胀物积聚,当膨胀应力达到一定程度后,周围的水泥基材料结构就会疏松并产生裂纹,侵蚀液由其他裂纹和疏松区又快速进入其他孔隙和裂缝,从内部造成膨胀开裂破坏,强度急剧下降,这种破坏会很快发生,也比较严重,一旦发生,很难修复与控制。

3.3 SO_4^{2-} 侵蚀液在水泥基材料中的积聚

硫酸盐侵蚀破坏的第 3 种方式是从水泥基材料中的开口孔隙开始,侵蚀液在孔隙中与周边的水泥水化产物发生化学反应,生成的产物形成一定的膨胀压力,膨胀压力达到一定程度后,产生裂纹,使侵蚀液进入其他孔隙,进入该孔隙的侵蚀液再与周边的水化产物发生化学反应,生成的产物形成一定的膨胀压力,产生裂纹,使侵蚀液再进入其他孔隙,如此循环往复,导致内部孔隙与孔隙相连,使裂纹逐步扩大、结构发生破坏,这种破坏属于次要的破坏。

3.4 膨胀剂的作用

掺加 MgO 类膨胀剂后, MgO 水化生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,体积比原来增大 212.6%,由于经过高温煅烧, MgO 水化速率比较慢,由于掺了适量的膨胀剂(掺量占胶凝材料的 8%),而膨胀剂中所含 MgO 的量仅占胶凝材料的 3%,低于国标规定的最高极限 6%,没有产生大量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膨胀。

MgO 类膨胀剂水化后,形成的水化产物与未水化的膨胀剂一起填充到水泥石的产物及集料与水泥浆体的间隙中,通过填充与微膨胀作用,堵塞了水泥基材料的孔隙,较好地阻止了硫酸钠侵蚀液向材料内部扩散、渗透的通道,使硫酸盐侵蚀的程度略有下降。

4 结 论

硫酸盐对水泥基材料侵蚀破坏的主要表现形式为:(a)扩散。硫酸盐在水泥基材料表面浸渍,对棱角开始侵蚀并逐步深入,使其表面剥蚀、模糊,使水泥基材料松散、脆弱,该过程比较慢,侵蚀破坏程度最小。(b)渗透。 SO_4^{2-} 沿着裂纹侵入混凝土内部并与裂纹周围的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生化学反应,生成膨胀性产物,产生内应力,使裂纹进一步扩大,最终产生膨胀破坏,这种破坏是最严重的破坏。(c)积聚。 SO_4^{2-} 在混凝土孔隙中积聚,与周围的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生化学反应,生成膨胀性大、强度低的水化产物($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),产生压应力,使 SO_4^{2-} 向其他的孔隙渗透并产生膨胀压力,导致孔隙贯通、结构开裂破坏,这种破坏属于次要的侵蚀破坏。

在水泥基材料中掺加 MgO 类膨胀剂,水化产物与未水化的膨胀剂一起填充到水泥石中,通过未水化 MgO 的填充与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的微膨胀作用,降低了 SO_4^{2-} 沿着孔隙或裂纹快速进入混凝土内部的速率,阻碍了硫酸盐对水泥基材料的侵蚀。

参考文献:

- [1] BING T. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion[J]. Cement and Concrete Research ,2000 ,30 :117-123.
- [2] GOLLOP R S ,TAYLOR H F W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack[J]. Cement and Concrete Research ,1996 ,26 :1029-1044.
- [3] 高培伟. 膨胀剂对混凝土变形性能的影响[J]. 南京航空航天大学学报 ,2006 ,38(2) :251-255.
- [4] 王圣培. 我国碾压混凝土筑坝的建筑成就和经验[J]. 水力发电 ,1994 ,21(5) :12-14.
- [5] ODLER G. Mechanism of sulfate expansion in hydrated Portland cement[J]. Journal of the American Ceramic Society ,1988 ,71(11) :1015-1020.
- [6] GAO Pei-wei ,WU Sheng-xing ,WU Zhong-ru. Sulfate and frost resistance of mass hydraulic concrete[J]. Key Engineering Materials ,2006 ,302/303 :191-196.
- [7] 高培伟, 吴胜兴, 林萍华, 等. 硫酸盐对碾压混凝土侵蚀开裂的机理微观分析[J]. 水利学报 ,2005 ,36(3) :360-364.
- [8] BENSTED J. Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements ,mortars and concretes[J]. ZKG international ,2000 ,53 :704-709.
- [9] 龚洛书. 混凝土的耐久性及其防护修补[M]. 北京 :中国建筑工业出版社 ,1990 :44-57.
- [10] GAO Pei-wei. Effects of fly ash on the properties of environmentally friendly dam concrete[J]. Fuel ,2007 ,86(7/8) :1208-1211.

Mechanism of sulfate diffusion and penetration in cementitious materials

GAO Pei-wei¹ , WU Sheng-xing¹ , LIN Ping-hua¹ , WU Zhong-ru² , LU Xiao-lin³ , YANG Chuan-xi⁴

(1. College of Civil Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;

2. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;

3. College of Material Science and Engineering , Nanjing University of Aeronautics and Astronautics ,
Nanjing 210016 , China ;

4. The Second Civil Engineering General Team of Chinese Airport Construction , Xuzhou 221005 , China)

Abstract :The microstructure of cementitious materials with MgO expansive agent , which was immersed in sulfate solution for one-year , was analyzed by use of polarizing microscope and SEM , and three transfer ways of sulfate solution in cementitious materials were proposed. SEM-EDS analysis shows that gypsum and Aft are the main products formed after the corrosion of cementitious materials , but magnesium sulfate and thaumasite were not found. If MgO expansive agent of proper types and dosages is added to cementitious materials , hydrated and un-hydrated expansive agent will fill the interface of aggregate and cement , which will improve the compactness and interfacial structure. Therefore , it can improve the capacity of cementitious materials for resisting the corrosion by sulfate.

Key words :sulfate corrosion ; cementitious material ; microstructure ; MgO expansive agent ; thaumasite