

早期养护条件对水泥石碳硫硅钙石型硫酸盐 腐蚀的影响

杨长辉, 张 靖, 叶建雄, 吴 芳, 陈 科

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘 要:研究了早期高湿度空气养护、水中标准养护及密封养护对水泥石碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀的影响。采用 X 射线衍射 (XRD)、傅立叶转换红外光谱 (FTIR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等方法分析了水泥石经 180 d 硫酸盐侵蚀后的腐蚀产物。结果表明, 早期高湿度空气养护, 水泥石碳化生成的 CaCO_3 填充于孔隙中, 使表层结构更加致密, 阻碍了 SO_4^{2-} 等有害离子侵入, 延缓了水泥石碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀过程。比较而言, 早期密封养护, 水泥水化不充分, 水泥石内部缺陷相对较多, SO_4^{2-} 等有害离子容易侵入, 水泥石碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀最为严重。

关键词:早期养护; 水泥; 碳硫硅钙石; 硫酸盐腐蚀

中图分类号: TU528.01 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2010)02-0135-05

Effect of Initial Curing Conditions on Thaumasite Form of Sulfate Attack of Cementitious Materials

YANG Chang-hui, ZHANG Jing, YE Jian-xiong, WU Fang, CHEN Ke

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The effects of initial high humid air-curing, standard water-curing and sealed-curing on thaumasite form of sulfate attack (TSA) of cement-based materials were studied. The Erosion products after 180 days attack in sulfate solution were analyzed by the way of X-ray diffraction(XRD) and fourier transform infrared spectroscopy(FTIR). And it was found that the TSA of the cement stone was delayed in high humid air resulting from that CaCO_3 generated from carbonation was filled in the pores of the specimens, forming a compacted surface and restricting SO_4^{2-} intrusion. In comparison, the extent of TSA of the specimens cured in sealed condition was most severe resulting from that large amount of inter-defects in specimens for the lower hydration degree, and SO_4^{2-} ions could intrude into specimens more easily.

Key words: initial curing condition; cement; thaumasite; sulfate attack

1998 年, 在英国西部的格洛斯特地区发现有 10 座高速公路桥水泥混凝土基础遭受了严重硫酸盐腐蚀破坏, 对其腐蚀产物进行物相鉴定发现, 有大量碳硫硅钙石 (thaumasite) 存在^[1], 这引起了英国政府的高度重视, 并成立专家组对其进行研究。专家组于 1999 年 1 月提交了调查报告, 将这类新型硫酸盐腐蚀定名为“碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀”

(Thaumasite form of sulfate attack 简称 TSA), 2002 年在英国召开了首届关于 TSA 的国际会议。

水泥基材料碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀容易在低温 (通常 $<15^\circ\text{C}$)、高湿、硫酸盐、碳酸盐、碱性 ($\text{pH} > 10.5$) 等环境下发生^[2-3], 腐蚀主要使水泥石中 C—S—H 凝胶转变为一种灰白色、无胶结能力的泥状物质, 导致水泥石强度降低甚至崩溃, 其危害性比传统

收稿日期: 2009-12-28

基金项目: 重庆市自然科学基金重点资助项目 (CSTC2007BA7019)

作者简介: 杨长辉 (1965-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事建筑材料研究, (E-mail) ychh@cqu.edu.cn.

硫酸盐腐蚀更为严重。目前,许多国家,如英国、美国、加拿大、德国、挪威等都相继报道发生 TSA 破坏的工程实例。中国甘肃省兰州市西部地区的八盘峡水电站^[4]和新疆喀什地区的永安坝水库^[5]亦发现了碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀破坏。由于其极端破坏性以及广泛分布,水泥混凝土碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀问题成为近年来混凝土科学领域的热点研究课题。已有研究表明,早期养护条件不同,混凝土受 TSA 侵蚀程度不同,早期空气养护有利于提高混凝土抵抗 TSA 侵蚀能力,但有关早期养护对混凝土 TSA 侵蚀影响的内在机制存在争议。N. J. Crammond 认为^[2],与密封养护和水中养护相比,早期空气养护的混凝土孔隙液相 pH 值较低,这是导致混凝土抗 TSA 能力提高的主要原因;另一种观

点认为^[6],空气养护混凝土具有较好抗 TSA 侵蚀的主要原因是在混凝土表面形成的碳酸钙堵塞了孔隙,提高了混凝土的抗渗透性。

该研究旨在通过系列试验,揭示早期养护对混凝土 TSA 侵蚀影响的内存规律。

1 试验材料和试验方法

1.1 试验材料

水泥:重庆拉法基水泥熟料+5%二水石膏混磨而得,比表面积 417 m²/kg,密度 3.15 g/cm³。碳酸钙粉:四川省宝兴县微纳粉体有限公司生产,纯度≥99.0%,白度≥95°,比表面积 461 m²/kg。水泥和碳酸钙粉的化学成分见表 1。

表 1 水泥和碳酸钙粉的化学成分/%

材料	化学成分								矿物组成			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	IL	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
水泥	21.85	4.77	62.70	3.29	0.87	2.87	1.17	2.05	44.27	29.25	7.07	10.01
碳酸钙粉	0.19	—	54.37	0.39	—	—	—	42.05	—	—	—	—

注:表中 R₂O 指水泥的碱含量,以当量 Na₂O 百分比计。

1.2 试验方法

按表 2 所列材料质量比例拌制浆体,成型 40 mm×40 mm×40 mm 棱柱体试件,24 h 后拆模,然后分 3 种条件养护:1)高湿度空气中养护至 28 d,T=20±2℃,RH≥95%(标记 S2A);2)水中标准养护至 28 d(标记 S2W);3)密封养护至 28 d(用聚乙烯薄膜双层包裹),T=20±2℃(标记 S2S)。至养护龄期后,分别浸泡于质量分数为 5%的 MgSO₄ 溶液中,密封置于 5±2℃低温箱内。每 2 个月更换一次溶液,保持溶液与试件体积比约为 2:1。至一定龄期,观测试样外观,测试试件强度,分析腐蚀产物。

表 2 水泥浆体材料组成/g

编号	水泥	矿物掺合料			石灰石粉	水
		FA	SL	SF		
S2	100	—	—	—	30	52

采用日本 Rigaku 公司 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪测试腐蚀样品晶相组成。仪器参数:CuKα 靶,管压 40 kV,电流 100 mA,扫描步长 0.02°,扫描速度 4°/min;扫描范围(2θ)5~60°。采用 Nicolet 5DXC 傅立叶转变红外光谱分析仪(Fourier transform infrared, FTIR),分析腐蚀产物类型。采用捷克 TESCAN 公司 Tescan VEGA II LMU 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观测腐蚀产物形貌特征。仪器参数:分辨率,高真空(SE)模式下为 3.0 nm/30 kV,低真空(BSE,

LVSTD) 模式下为 3.5 nm/30 kV;放大倍数为 4~100 000 倍;加速电压为 0.2 kV~30 kV;电子束电流为 1 pA~2 uA。

2 结果与分析

2.1 表层腐蚀程度

图 1 为不同养护条件下试件经 5℃ 5% MgSO₄ 溶液侵蚀 180 d 后的外观照片。由图可见,早期高湿度空气养护试件(S2A)经 5℃ 5% MgSO₄ 溶液侵蚀 180 d 后没表现受腐蚀迹象,外观保持完整。早期水中标准养护试件(S2W)表层脱落,边角明显胀裂,并伴有灰白色泥状物生成,腐蚀现象明显。早期密封养护试件(S2S)棱角受腐蚀脱落,表层严重剥落,并伴有明显灰白色泥状物生成,试件失去完整性,腐蚀程度较 S2W 试件严重。从试件外观腐蚀破坏情况可知,不同早期养护条件下,试件抗碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀性能从优到劣顺序为:S2A>S2W>S2S。

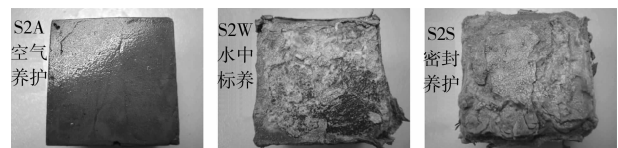


图 1 不同早期养护条件试件浸泡于 5℃ 5% MgSO₄ 溶液中 180 d 的外观变化

2.2 腐蚀对水泥石强度的影响

图 2 为试件浸泡于 5℃ 5% MgSO₄ 溶液中不同

龄期抗压强度的变化。腐蚀开始前,水中标养试件抗压强度发展最快,其次是高湿度空气养护试件,密封养护试件抗压强度最低,这主要是试件水泥水化过程中外界水的供给量不同所致。腐蚀开始 60 d,3种试件的抗压强度比腐蚀前都有不同程度的增长,这是持续生成的水化产物填充于水泥石孔隙中使结构更为致密的结果。随后,试件抗压强度便持续下降,与腐蚀前相比,腐蚀 180 d后,S2A、S2W、S2S试件抗压强度变化率分别为:4.83%、-30.13%和-46.41%,由此可见,对试件进行早期空气养护,抗压强度不但没有降低,反而有4.83%的增长率,这是其抗TSA性能优越性的一个体现。S2A试件压碎后,明显可见其表面有一层约0.5 mm厚的覆盖层,直观判断其质硬而脆,结构致密。该覆盖层可能对试件的硫酸盐腐蚀起到较好的保护作用。试件强度变化反映的被腐蚀程度与外观变化规律一致。

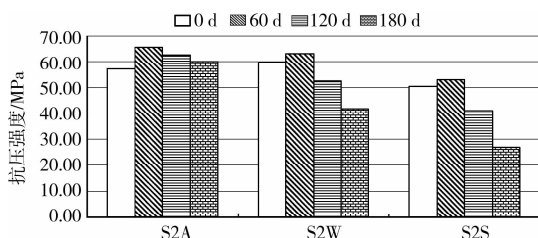


图2 浸泡于5°C 5% MgSO₄溶液中180 d后试件抗压强度变化

2.3 腐蚀产物与机理分析

2.3.1 XRD分析

图3为试件浸泡于5°C 5% MgSO₄溶液中180 d后腐蚀产物的XRD分析图谱,其中S2A为表面层物质的XRD分析图谱。结果显示:S2A表面层中含有大量方解石($d=3.030\ 2, 2.285\ 1, 1.910\ 4\ \text{\AA}$),其主要来源除用作填料的碳酸钙粉外,还有试件早期在空气中养护,水泥石碳化所生成的CaCO₃。碳化生成的CaCO₃填充于水泥石孔隙中,使表层结构致密化,阻碍了SO₄²⁻等有害离子侵入,有效减小试件发生腐蚀破坏的可能性,这是S2A试件外观保持完整的主要原因。图中氢氧化钙(CH)的特征峰($d=4.929\ 0, 2.630\ 3, 1.930\ 1\ \text{\AA}$)较为明显,石膏特征峰非常弱,这也说明SO₄²⁻侵入数量有限。研究认为^[7-9]氢氧化钙(CH)是生成碳硫硅钙石的反应物之一,但CH的存在并不一定发生TSA破坏,在腐蚀环境下,水泥石结构特性扮演的角色更为重要。S2W和S2S腐蚀产物中除了来自于填料的碳酸钙($d=3.035\ 5, 2.286\ 1, 1.874\ 8\ \text{\AA}$)外,有大量石膏晶体($d=7.635\ 0, 4.295\ 2, 3.068\ 3\ \text{\AA}$)生成,这是高浓

度硫酸盐腐蚀条件下的主要产物。另外还有明显数量的钙矾石和/或碳硫硅钙石以及氢氧化镁(MH; $d=2.368\ 4, 4.787\ 6, 1.798\ 5\ \text{\AA}$)存在,没有发现氢氧化钙(CH)。结合试件外观腐蚀特征可初步判断,S2W和S2S试件发生了TSA破坏。

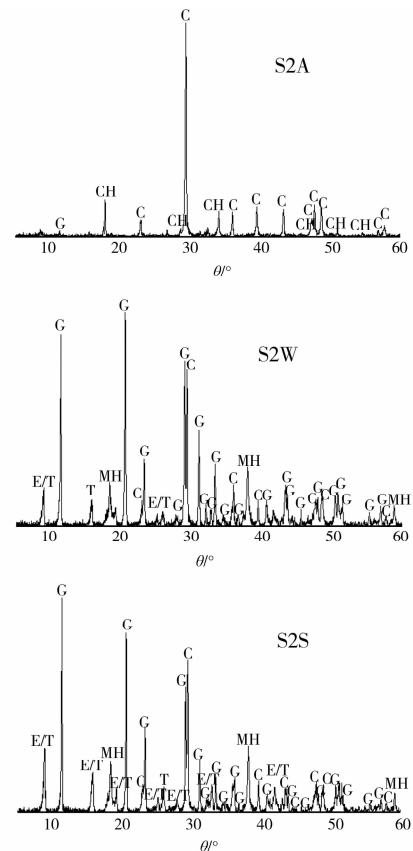


图3 水泥石浸泡于5°C 5% MgSO₄溶液中180 d后腐蚀产物的XRD图谱

2.3.2 FTIR分析

研究表明^[10],水泥石发生TSA破坏的主要产物是碳硫硅钙石,在工程实例中可以依据是否有碳硫硅钙石生成判断发生TSA与否。结构上,碳硫硅钙石与其他含硅物质存在本质区别,碳硫硅钙石结构式中的硅以六配位结构存在,这是非常特殊的形式。通常情况下,含硅物质中的硅多以四配位形式与其他原子或基团结合^[11-12]。图4所示,S2W和S2S图谱中1123 cm⁻¹附近有一强特征峰,基于以往的研究成果^[13-16]可判断,腐蚀产物中有一定量含硫物质存在。两者在670 cm⁻¹处的特征峰较明显,这是硅六配位结构所特有的特征峰^[17],说明S2W和S2S中含有一定数量的碳硫硅钙石,结合XRD分析结果可认定,S2W和S2S已经发生TSA破坏。S2A中没有出现六配位硅的结构特征峰,说明腐蚀试样中没有碳硫硅钙石存在。另外,3条谱线中1414 cm⁻¹

和 875 cm^{-1} 处都存在强特征峰,表明有 CO_3^{2-} 基团存在。 850 cm^{-1} 处没出现明显特征峰,说明没有或仅有少量钙矾石存在。该结果与 XRD 分析所得基本一致。

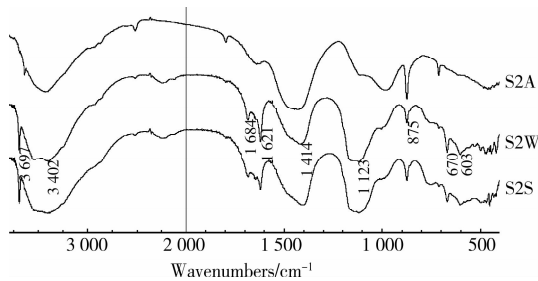


图 4 水泥石浸泡于 5°C 的 5% MgSO_4 溶液中 180 d 后腐蚀产物的 FTIR 图谱

2.3.3 SEM 分析

图 5 是受腐蚀试件的 SEM 照片和对应的 XEDS 能谱。从 SEM 照片中可以看出, S2S 和 S2W 中都紧密地排列着大量针棒状晶体, 这些晶体棱角清晰可见, 表面光滑, 与钙矾石/碳硫硅钙石的晶体形貌非常相似。对这些针棒状晶体进行 XEDS 能谱分析, 结果表明, 针棒状晶体的主要组成元素为: O、Ca、S、Si、Mg、Ca、Si、S 的同时存在, 证明这些针棒状物质大部分为碳硫硅钙石, 缺乏 Al 元素, 说明没有钙矾石存在。另外, 还存在六方柱状晶体, 结合能谱元素分析结果可知, 这些六方柱状晶体为氢氧化镁。由此可进一步证实, 早期水中标养试件 S2W 和早期密封养护试件 S2S 经过 180 d 低温硫酸盐腐蚀后已经发生 TSA 破坏, S2S 破坏程度略重于 S2W。

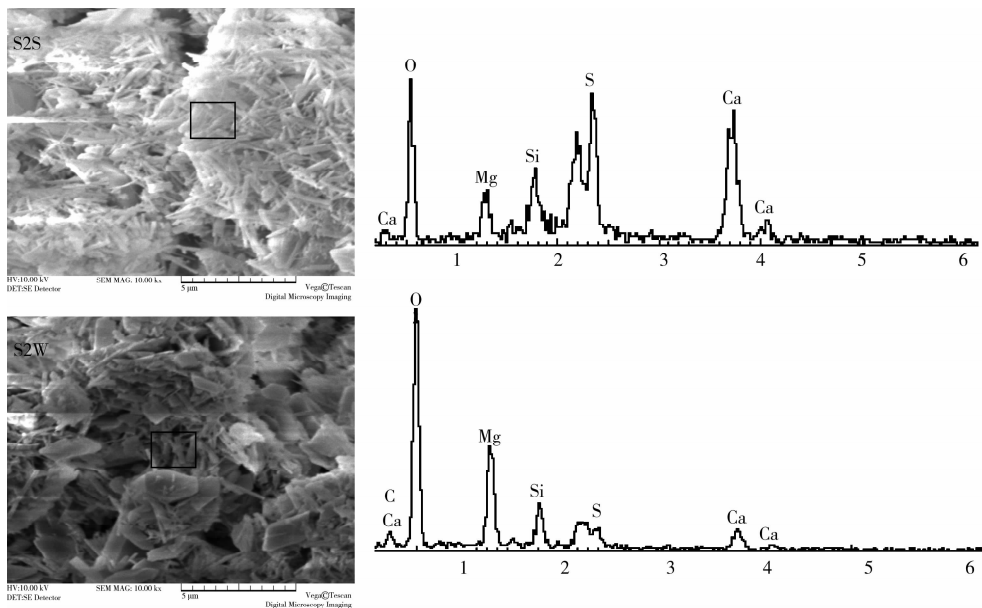


图 5 浸于 5°C 5% MgSO_4 溶液中 180 d 后试件腐蚀表面的 SEM 照片

由以上分析论述可知, 对水泥石进行早期高湿度空气养护能有效延缓 TSA 发生, 效果明显优于试验条件下另外 2 种养护方式, 早期密封养护试件抗 TSA 性能最差, 这与 N. J. Crammond^[2] 的报道结果一致。但 N. J. Crammond 认为, 不同早期养护条件下, 水泥石抗 TSA 性能的差异主要是水泥石孔溶液 pH 值不同所致。该试验根据文献^[18]介绍的方法测试了 3 种养护条件下水泥石孔溶液的 pH 值, 分别为: $\text{pH}(\text{S2A})=12.83$ 、 $\text{pH}(\text{S2W})=12.76$ 、 $\text{pH}(\text{S2S})=12.80$, 可以看出, 不同早期养护条件, 水泥石孔溶液 pH 值并没有明显差别。Osborne^[6] 的研究结果表明, 水泥混凝土浸入硫酸盐溶液前置于空气中养护可以增强其抗硫酸盐侵蚀性能, 他认为主要原因

是混凝土暴露于空气中, 表层结构中形成的碳酸钙起到“阻塞孔隙”效应, 限制了 SO_4^{2-} 离子持续侵入。另有研究表明^[19-20], 碳化可以降低水泥石孔隙率, 细化孔径, 从而提高水泥石抗渗性。结合试验结果, 笔者认为, 早期高湿度空气中养护有利于提高水泥石抗 TSA 性能的主要原因在于 2 个方面。一方面, 水泥石表层水化产物发生碳化反应, 生成的 CaCO_3 填充于水泥石孔隙中, 使表层结构更为致密, 阻碍了 SO_4^{2-} 等有害离子侵入, 有效预防或延缓了水泥石 TSA 发生; 另一方面, 早期空气中养护, 水泥石表层可能发生水分蒸发, 使水泥石表层有效水胶比有所下降, 导致表层结构致密化。与保湿养护相比, 早期密封养护, 由于无外来水分供给, 水泥水化程度相对

较低,浸于硫酸盐溶液中, SO_4^{2-} 离子容易侵入,腐蚀几率增大,水泥石 TSA 破坏最为严重。

3 结论

不同早期养护条件下,水泥石抗碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀性能存在明显差异。早期高湿度空气养护,水泥石发生碳化,生成的 CaCO_3 填充于孔隙中,使表层结构更加致密,阻碍了 SO_4^{2-} 等有害离子侵入,延缓了水泥石 TSA 发生。早期密封养护,水泥水化程度相对较弱,水泥石内部缺陷相对较多, SO_4^{2-} 等有害离子容易侵入,增大了水泥石受腐蚀的几率,水泥石 TSA 破坏最为严重。

参考文献:

- [1] HOBBS D W, TAYLOR M G. Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000,30:529-533.
- [2] CRAMMOND N J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25:809-818.
- [3] TSIVILIS S, SOTIRIADIS K, SKAROPOULOU A. Thaumasite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007,27:1711-1714.
- [4] MA BAOGUO, GAO XIAOJIAN, EWAN A BYARS, et al. Thaumasite formation in a tunnel of Bapanxia Dam in Western China[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2006,36:716-722.
- [5] HU MINGYU, LONG FUMEI, TANG MINGSHU. The thaumasite form of sulfate attack in concrete of Yongan Dam [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2006,36:2006-2008.
- [5] Higgins D D. Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2003,25:913-919.
- [6] BELLMANN F, SARK J. Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007,37:1215-1222.
- [7] COLLETT G, CRAMMOND N J, SWAMY R N, et al. The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34:1599-1612.
- [8] BELLMANN F, STARK J. The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008,38:1154-1161.
- [10] SCHMIDT T, LOTHENBACH B, ROMER M, et al. A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008,38:337-349.
- [11] SKIBSTED J, RASMUSSEN S, HERFORT D, et al. ^{29}Si cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy-an efficient tool for quantification of thaumasite in cement-based materials [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2003,25:823-829.
- [12] TORRES S M, KIRK C A, LYNSDALE C J, et al. Thaumasite-ettringite solid solutions in degraded mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34:1297-1305.
- [13] ZHOU Q, HILL J, BYARS E A, et al. The role of pH in thaumasite sulfate attack [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006,36:160-170.
- [14] CILIBERTO E, IOPPOLO S, MANUELLA F. Ettringite and thaumasite: A chemical route for their removal from cementitious artefacts [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2008,9:30-37.
- [15] PIPILIKAKI P, PAPAGEORGIOU D, DIMITROULA M, et al. Microstructure changes in mortars attacked by sulphates at 5°C [J]. *Construction and Building Materials*, 2009,23:2259-2264.
- [16] 马保国, 罗忠涛, 李相国, 等. 特性环境对水泥砂浆硫酸盐侵蚀类型的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2007,35(11):1561-1566.
- MA BAO-GUO, LUO ZHONG-TAO, LI XIANG-GUO, et al. Influence of environmental characteristics on sulfate attack types of cement mortars [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007,35(11):1561-1566.
- [17] PIPILIKAKI P, PAPAGEORGIOU D, TEAS CH, et al. The effect of temperature on thaumasite formation [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008,30:964-969.
- [18] 石拥军. 低碱度碱矿渣水泥固化放射性废物性能研究 [D]. 重庆:重庆大学材料科学与工程学院, 2007.
- [19] 方永浩, 张亦涛, 莫祥银, 等. 碳化对水泥石和砂浆的结构及砂浆渗透性的影响 [J]. *河海大学学报:自然科学版*, 2005,33(1):104-107.
- FANG YONG-HAO, ZHANG YI-TAO, MO XIANG-YIN, et al. Influence of carbonation on the microstructure and permeability of hardened cement paste and mortar [J]. *Journal of Hohai University: Natural Sciences*, 2005,33(1):104-107.
- [20] 肖婷, 方永浩, 章凯, 等. 碳化对粉煤灰水泥石比表面积和孔径的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2005,8(4):452-455.
- XIAO TING, FANG YONG-HAO, ZHANG KAI, et al. Effect of carbonation on the specific surface area and pore structure of fly ash cement paste [J]. *Journal of Building Materials*, 2005,8(4):452-455.

(编辑 胡英奎)