

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.013



海洋环境下混凝土的硫酸盐腐蚀机理

曹杰荣, 金祖权, 王鹏刚

(青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033)

摘要:海水中存在的硫酸根离子传输至混凝土内部将导致其腐蚀破坏。针对矿粉掺量0~65%的C40引气混凝土进行海洋潮汐区、大气区和水下区腐蚀1~2 a, 测试其水溶和酸溶硫酸根离子浓度分布; 分析水泥净浆中的腐蚀产物类型及含量。试验结果表明: 海洋不同腐蚀区带混凝土中硫酸根离子传输量及传输深度排序为: 潮汐区>水下区>大气区。混凝土中反应硫酸根离子与总硫酸根离子的关系服从线性函数分布, 反应量占总硫酸根离子量的90%以上, 反应的硫酸根离子量随腐蚀龄期增加而增加。海洋潮汐区和水下区生成的腐蚀产物量高于大气区, 主要是钙矾石和石膏; 海洋大气区暴露混凝土的腐蚀产物为钙矾石。对于P. I. 52.5水泥制备的C40混凝土而言, 掺加65%的矿粉有助于提升混凝土抗海洋硫酸根离子侵蚀能力。

关键词:混凝土; 矿粉; 海洋; 硫酸根离子; 腐蚀产物

中图分类号: TU528.58 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2019)01-0104-06

Sulfate corrosion of concrete exposed to marine environment

Cao Jierong, Jin Zuquan, Wang Penggang

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, P. R. China)

Abstract: Sulfate ions in seawater penetration into concrete would lead to damage of concrete in marine environment. In this paper, the air entraining concrete with 0–65% of GGBS content was exposed to marine tidal zone, atmosphere zone and submerged zone for 1~2 a. The water-soluble and acid-soluble sulfate ions profile were tested, and the corrosion products of cement paste in marine environment was analyzed. The experimental results shown that the order of the migration sulfate ion content and transmission depth of concrete exposed to different corrosion zones was in order of: tidal zone>submerged zone>atmosphere zone. The relationship between reactive sulfate ion and total sulfate ion in concrete could be expressed as a linear function. The reacted sulfate ion content accounted for more than 90% of total sulfate ions, and the amount reaction sulfate ion increased with the corrosion time. The amount of corrosion products including ettringite and gypsum were generated in pastes exposed to tidal zone and submerged zone. The corrosion product of concrete exposed to the atmosphere zone was only ettringite. For C40 concrete prepared with P. I. 52.5 cement, cement replacement by 65% GGBS helps to improve the capacity of concrete to sulfate ion attack in marine environment.

收稿日期: 2018-06-16

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310000)

作者简介: 曹杰荣(1991-), 男, 主要从事海洋环境下混凝土耐久性研究, E-mail: 515007307@qq.com.

金祖权(通信作者), 男, 教授, E-mail: jinzuquan@126.com.

Received: 2018-06-16

Foundation item: National Key Research and Development Plan(No. 2017YFB0310000)

Author brief: Cao Jierong (1991-), main research interest: marine environment concrete durability, E-mail: 515007307@qq.com.

Jin Zuquan(corresponding author), professor, E-mail: jinzuquan@126.com.

Keywords: concrete; GGBS; marine; sulfate ion; corrosion product

混凝土硫酸盐腐蚀是一个复杂的物理、化学过程,侵入的硫酸根离子会与混凝土中水泥水化产物反应生成钙矾石或石膏^[1-3]。膨胀性的钙矾石和石膏会导致混凝土膨胀和开裂。干湿循环作用下的硫酸钠结晶以及硫酸钠与十水硫酸钠之间的转换所产生的物理盐侵蚀也会损伤混凝土并导致表层剥落^[4-7]。海水中除了高浓度的氯离子,还有 2 000 mg/L 左右的硫酸根离子。氯离子延缓了混凝土硫酸盐损伤,硫酸根离子降低了混凝土的氯离子结合能力^[5-6]。但海洋不同腐蚀区域的离子浓度、海水作用时间等存在显著差异,长期腐蚀过程中,海水中硫酸根离子在混凝土中的传输与反应有待进一步研究。

矿粉作为混凝土常用的矿物掺合料,对提升混凝土与氯离子的结合能力有很好的作用,目前已大量应用于海工混凝土^[8]。但矿粉掺入对海洋环境下长期服役的混凝土中硫酸根离子的传输及反应有何影响?有待进一步研究。为此,本文针对不同掺量的矿粉混凝土在海洋大气区、潮汐区、水下区进行为

期两年的实海暴露试验,测试混凝土中硫酸根离子的传输与反应,系统分析混凝土腐蚀产物的演变,从而获得海洋环境中硫酸盐长期腐蚀混凝土的影响规律。

1 实验

1.1 试验原材料

山铝水泥公司生产的 P. I. 52.5 水泥,5~20 mm 花岗岩碎石,压碎值 13.7%。大沽河中砂,细度模数为 2.7。青岛家梁工贸有限公司生产的 S9 级矿粉,比表面积 389 m²/kg。JM-PCA(I)型聚羧酸高效减水剂,减水率可达 35%,SJ-3 型高效引气剂。

1.2 混凝土配合比

混凝土单方胶凝材料用量为 470 kg/m³,水灰比控制在 0.35;矿粉取代水泥,其掺量为 15%、30%、50%、65%。掺入适量的引气剂控制新拌混凝土含气量在 3%~5%。混凝土配合比及力学性能,新拌混凝土含气量如表 1 所示。

表 1 混凝土配合比及性能

Table 1 Mix proportion and properties of concrete

编号	混凝土配合比/(kg·m ⁻³)				新拌混凝土 含气量/%	抗压强度/MPa			
	水泥	矿粉	河沙	花岗岩		水	3 d	7 d	28 d
L50	470	0	760	1 090	165	3.5	28.3	36.8	40.18
F51	400	70	760	1 090	165	3.5	26.2	35.90	40.98
F52	329	141	760	1 090	165	3.6	30.5	43.21	48.01
F53	235	235	760	1 090	165	3.6	22.0	35.12	41.02
F54	165	305	760	1 090	165	4.2	28.3	36.25	44.81

1.3 实验方法

成型 100 mm×100 mm×100 mm 的混凝土试件,标准养护 28 d。用环氧树脂密封除两个相对面的其余 4 个面,大气区、潮汐区暴露的混凝土试件用小钢网固定暴露于青岛小麦岛海洋暴露站,水下区则采用室内全浸泡试验(每两个月更换一次海水)腐蚀 1~2 a。采用干磨混凝土粉末机,按照一定深度,从混凝土暴露面由外向内磨粉。然后称取过 0.1 mm 筛的混凝土粉末 2 g,将其浸泡在 50 mL 蒸馏水或稀硝酸(浓硝酸与水的质量比 15:85)中,振荡 2 h,浸泡 24 h 后过滤。在比色管中先加入 2.5 mL 盐酸,再加入 10 mL 混合均匀的 BaCl₂-PVA 混合液,并将其定容到 50 mL,然后加入 25 mL 滤液,手工振荡 2~3 次,静置 5 min 后用 755B 型紫外线可见分光光度计(根据已标定的硫酸根离子曲线)测试溶液

中的水溶和酸溶硫酸根离子含量^[9]。

同时成型与 L50 同水灰比的水泥净浆,置于不同腐蚀区域暴露同龄期,进行取样,真空干燥箱干燥 12 h,然后用研磨器捣碎研磨成净浆粉末,粉末过 0.074 mm 筛。进行 XRD 分析(CU./Mono. Graph;V=40 kV;I=30 mA;CPS=1 K;扫描范围:5°~60°)和热分析(差热扫描量热仪:NETZSCH STA 449C)。

2 结果与讨论

2.1 海洋不同腐蚀区域混凝土的硫酸根离子传输与反应

L50 混凝土在海洋大气区、潮汐区、水下区腐蚀 1 a 和 2 a,其总硫酸根离子浓度分布如图 1 所示。

从图 1 可知,混凝土在海洋大气区、潮汐区、水

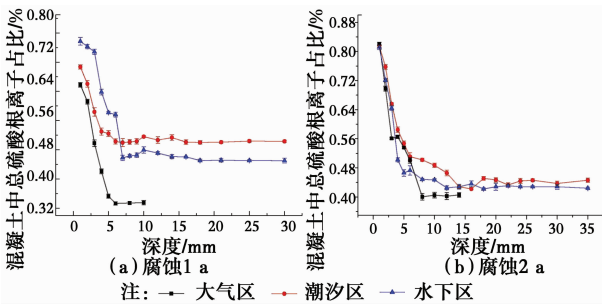


图 1 海洋不同腐蚀区域混凝土中总硫酸根离子浓度分布
Fig. 1 Total sulfate ion profile of concrete exposed to different corrosion zones

平衡。暴露于海洋大气区的混凝土,硫酸根离子在 1 a 内渗透深度在 5 mm 左右,2 a 后超过 7.5 mm。暴露于海洋潮汐区和水下区的混凝土表层硫酸根离子浓度高于大气区腐蚀混凝土。经过 2 a 腐蚀,暴露于 3 个腐蚀区域的混凝土表层硫酸根离子浓度几乎相当,但内层硫酸根离子浓度排序为:潮汐区>水下区>大气区。

依据混凝土腐蚀 1 a 和 2 a 的反应硫酸根离子量与总硫酸根离子,线性回归混凝土在海洋不同腐蚀区域的硫酸根离子反应系数,如图 2 和图 3 所示。

水下区长期腐蚀,硫酸根浓度从外到内逐步降低直至

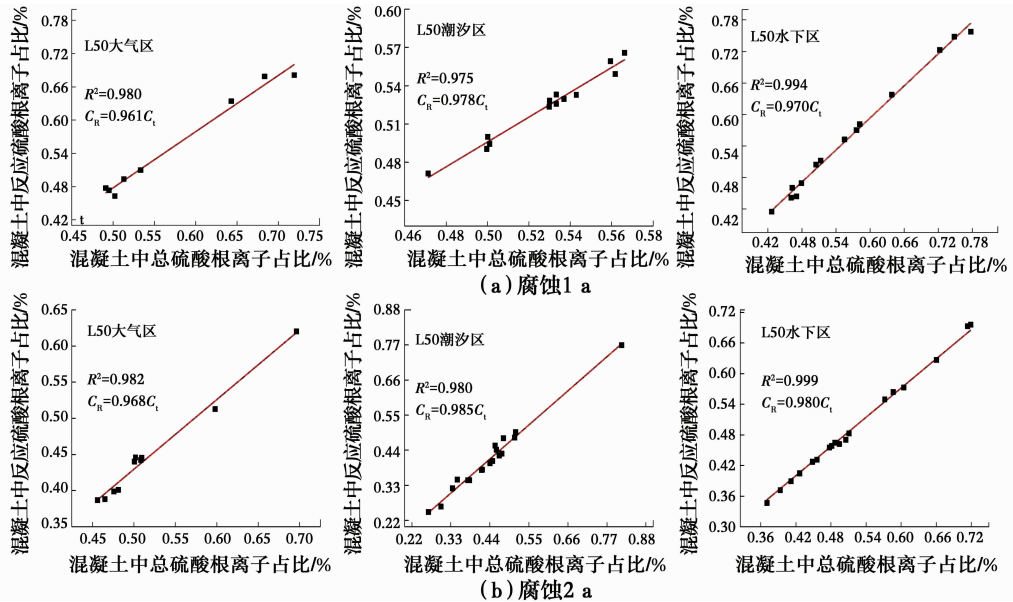


图 2 海洋不同腐蚀区域混凝土中反应硫酸根离子和总硫酸根离子的关系

Fig. 2 Relationship between reacted sulfate ions and total sulfate ions of concrete in different corrosion zones

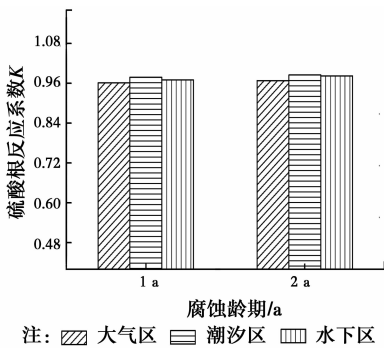


图 3 海洋不同腐蚀区域混凝土中硫酸根反应系数随龄期演变

Fig. 3 Evolution of the sulfate ion reacted coefficient of concrete with corrosion time

2.2 矿粉对混凝土硫酸盐腐蚀的影响

不同矿粉掺量混凝土在水下区腐蚀 1 a 和 2 a, 测试其总硫酸根离子浓度,结果如图 4 所示。

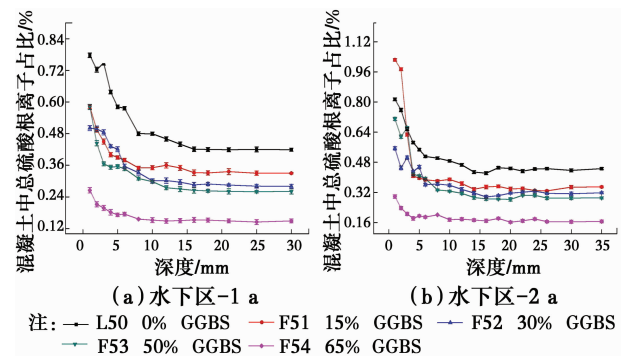


图 4 矿粉掺量对混凝土中硫酸根传输的影响
Fig. 4 Effect of GGBS on Sulfate ions Transportation into Concrete

混凝土在海洋水下区长期浸泡腐蚀,总硫酸根浓度趋势从外到内逐步降低直至平衡,其中 0~5 mm 区

混凝土在海洋环境下腐蚀,其反应的硫酸根离子量占总硫酸根的 90% 以上;暴露于潮汐区的混凝土硫酸根反应系数高于水下区和大气区腐蚀混凝土,但随着腐蚀龄期的增加,反应硫酸根离子相应增加。

域降幅较大。随着矿粉掺量增加,传输到混凝土内部的硫酸根离子浓度越小。经过 1~2 a 海水腐蚀,随腐蚀龄期增加,混凝土内硫酸根离子浓度相应增加,矿粉掺量 65% 的 F54 混凝土,混凝土内硫酸根离子浓度最小。海水腐蚀 2 a,其平衡浓度为 0.18%,相对于单掺水泥的 L50 混凝土降低了 56.1%。

线性拟合矿粉混凝土在海洋水下区腐蚀 1 a 和 2 a 的总硫酸根离子含量和反应硫酸根离子,如图 5 所示。依据回归结果,得到矿粉掺量对混凝土硫酸根离子反应系数的影响,如图 6 所示。

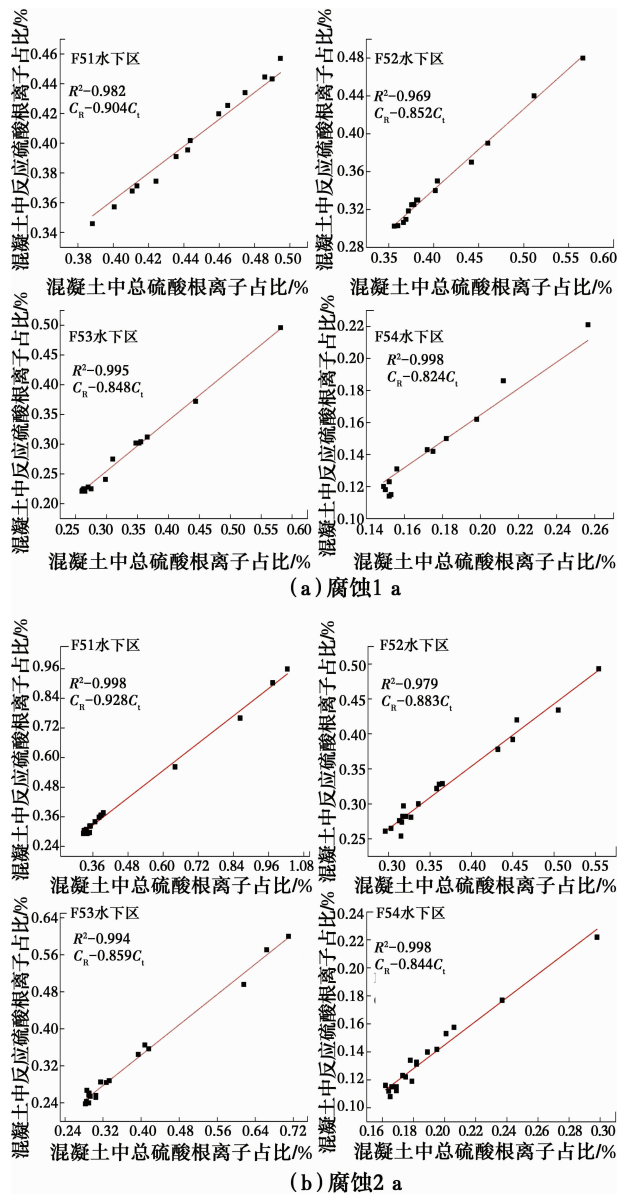


图 5 不同矿粉掺量混凝土中反应硫酸根离子与总硫酸根离子的关系比

Fig. 5 Relationship between reacted sulfate ion and total sulfate ion of concrete with GGBS

不同矿粉掺量混凝土在海洋水下区腐蚀 1 a 和 2 a,对应硫酸根反应系数分别为: $K_{L50} = 0.970$ 、

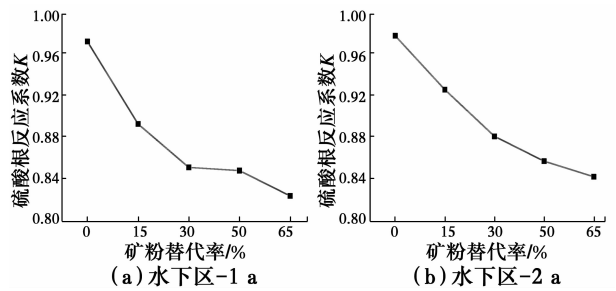


图 6 矿粉掺量对混凝土中硫酸根离子反应系数的影响
Fig. 6 Effect of GGBS on the sulfate ions reaction coefficient of concrete

$K_{F51} = 0.892$ 、 $K_{F52} = 0.851$ 、 $K_{F53} = 0.848$ 、 $K_{F54} = 0.824$;以及 $K_{L50} = 0.980$ 、 $K_{F51} = 0.928$ 、 $K_{F52} = 0.883$ 、 $K_{F53} = 0.859$ 、 $K_{F54} = 0.844$ 。显然,混凝土硫酸根反应系数随腐蚀龄期增加而增加,随矿粉掺量增加而降低。这表明矿粉掺加有助于延缓混凝土的硫酸盐腐蚀损伤。究其原因,大掺量矿粉取代水泥,使得混凝土中易受侵蚀的 C_3A 和 CH 的含量减小,减少了混凝土硫酸根离子反应源^[10-11]。与此同时,矿粉具有火山灰效应,通过后期水化可以有效改善混凝土孔结构,提高混凝土的密实性,从而降低硫酸根离子在混凝土的传输速度^[12-13]。

2.3 海洋不同腐蚀区域混凝土硫酸盐腐蚀产物分析

L50 水泥净浆标准养护 28 d 和在海洋水下区、潮汐区、大气区环境腐蚀 30 d、1 a 和 2 a,采用 XRD 测试其腐蚀产物如图 7 所示。

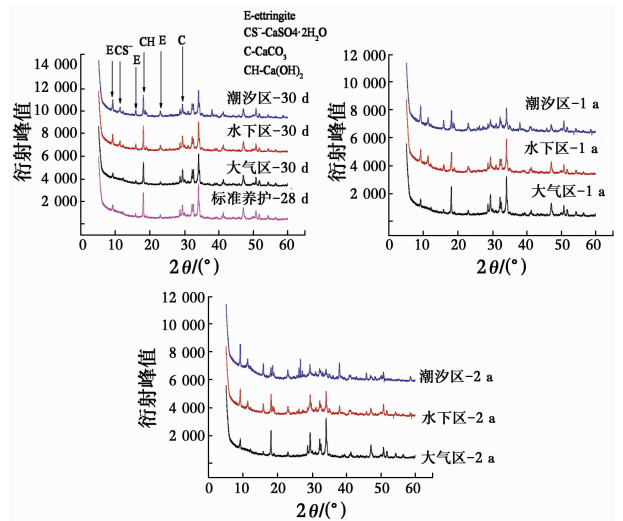


图 7 海洋不同腐蚀环境的水泥净浆的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD of paste exposed to different corrosion zones

钙矾石(AFt)典型衍射峰 2θ 对应角度为 9.1° 、 16° 和 23° ,其中 9.1° 为其最强峰;石膏和氢氧化钙的最强峰对应的 2θ 角度为 11.8° 和 18° 。海洋大气区、

水下区和潮汐区腐蚀不同龄期的水泥净浆中均出现了钙矾石特征衍射峰,且随腐蚀龄期增加,钙矾石的峰强逐渐增加。在海洋水下区和潮汐区腐蚀的水泥净浆中还出现了石膏特征衍射峰,这表明上述两个腐蚀区域混凝土的腐蚀产物为石膏和钙矾石。此外,随腐蚀龄期增加,水泥净浆中的氢氧化钙峰强降低,潮汐区和水下区腐蚀净浆中的氢氧化钙量小于大气区。这也说明随腐蚀龄期增加,混凝土中硫酸根离子腐蚀产物量增加,水化产物氢氧化钙量降低。

对腐蚀净浆试样进行 DSC-TG 测试,结果如图 8 所示。TG 曲线中 50~300 °C 主要为吸附水、C—S—H 凝胶和钙矾石脱水(失重量用 A 表示);400~470 °C 区间主要为 Ca(OH)₂ 分解;650~800 °C 区间则主要由 CaCO₃ 分解所致。

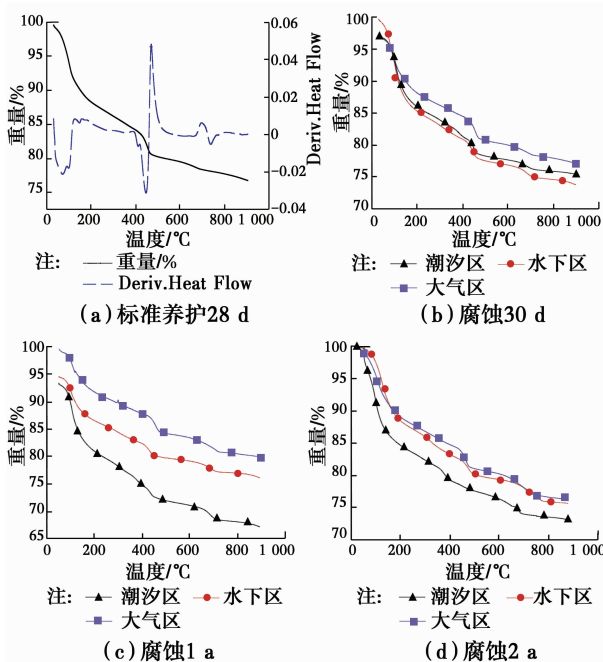
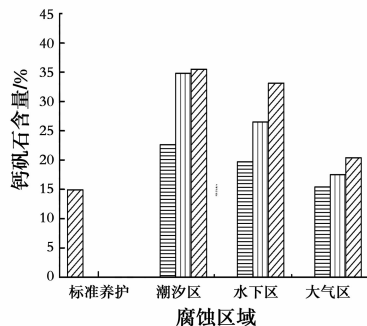


图 8 海洋不同腐蚀区域净浆的 DTA-TG 曲线
Fig. 8 DTA-TG Curve of pastes exposed to different corrosion zones

钙矾石失去结晶水温在 86.11~122.65 °C 之间^[14]。以 93.7 °C 钙矾石失去 14 个结晶水时的热重数据为指标,半定量分析水泥浆体中钙矾石的含量,如式(1)^[15]。计算得到的标准养护 28 d 以及腐蚀不同龄期净浆的钙矾石含量,如图 9 所示。

$$W_{AFt} = W_{LAFt} \frac{M_{AFt}}{M_{LAFt}} \quad (1)$$

式中:W_{LAFt}为试样受热分解过程中的重量损失,%;M_{AFt}为钙矾石的相对分子质量,1 254;M_H为水的相对分子质量,18;n 为钙矾石在 93.7 °C 下的脱水数量,14。



注: 标准养护 28 d 腐蚀 3 d 腐蚀 1 a 腐蚀 2 a
图 9 海洋不同腐蚀区域钙矾石含量

Fig. 9 The ettringite content of pastes exposed to different corrosion zones

L50 混凝土水泥净浆标准养护 28 d 后钙矾石含量是 14.9%,随腐蚀龄期增加,腐蚀产物钙矾石含量相应增加。经过 1 a 潮汐区腐蚀,钙矾石含量达到 34.8%,潮汐区腐蚀 1 a 净浆中钙矾石量高于水下区和大气区的钙矾石含量。经过 2 a 潮汐区腐蚀,钙矾石含量达到 35.5%,是标准养护 28 d 生成钙矾石量的 2.38 倍。同时,潮汐区腐蚀 2 a 净浆中钙矾石量也高于水下区的 33.1%,高于大气区的 20.4%。这与海洋不同腐蚀区域净浆的 XRD 分析结果一致。

3 结论

1)混凝土在海洋不同区带腐蚀,其硫酸根离子浓度随深度增加而逐渐减小;随腐蚀时间增加,传输进混凝土内部的硫酸根离子浓度相应增加,3 个腐蚀区带暴露混凝土的表层硫酸根离子浓度几乎相当,内层硫酸根离子浓度排序为:潮汐区>水下区>大气区。

2)传输进混凝土内部的硫酸根离子 90% 以上被反应,海洋潮汐区和水下区腐蚀混凝土的硫酸盐腐蚀产物为钙矾石和石膏,大气区腐蚀混凝土硫酸盐腐蚀产物为钙矾石。经过 2 a 腐蚀,净浆在潮汐区生成腐蚀产物钙矾石为 35.5%,是标准养护 28 d 净浆中钙矾石量的 2.38 倍,高于水下区和大气区。

3)混凝土中掺加矿粉可有效降低硫酸根离子在混凝土中的传输速度,并降低混凝土的硫酸根离子反应量。对于 P. I. 52.5 水泥制备的 C40 引气混凝土,当矿粉掺量达到 65% 时,其抗海洋硫酸根离子腐蚀效果最优。

参考文献:

[1] CWIRZEN A, SZTERMEN P, HABERMEHL-CWIRZEN K. Effect of Baltic seawater and binder type

- on frost durability of concrete [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2014, 26(2): 283-287.
- [2] GONZALEZ M A, IRASSAR E F. Ettringite formation in low C_3A Portland cement exposed to sodium sulfate solution [J]. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27(7): 1061-1071.
- [3] 张云清, 余红发, 孙伟, 等. $MgSO_4$ 腐蚀环境作用下混凝土的抗冻性[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(5): 698-702.
ZHANG Y Q, YU H F, SUN W, et al. Frost resistance of concrete under action of magnesium sulfate attract [J]. *Journal of Building Materials*, 2011, 14(5): 698-702. (in Chinese)
- [4] 杨全兵, 杨钱荣. 硫酸钠盐结晶对混凝土破坏的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(7): 877-880.
YANG Q B, YANG Q R. Effects of salt-crystallization of sodium sulfate on deterioration of concrete [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(7): 877-880. (in Chinese)
- [5] JIN Z Q, SUN W, ZHANG Y S. Interaction between sulfate and chloride solution attack of concrete with and without fly ash [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(8): 1223-1232.
- [6] 金祖权, 孙伟, 赵铁军, 等. 在不同溶液中混凝土对氯离子的固化程度 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 7(7): 1068-1072.
JIN Z Q, SUN W, ZHAO T J, et al. Chloride binding in concrete exposed to corrosive solutions [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 7(7): 1068-1072. (in Chinese)
- [7] SOIVE A, ROZIERE E, LOUKILI A. Parametrical study of the cementitious materials degradation under external sulfate attack through numerical modeling [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 112: 267-275.
- [8] LIU Z Q, DENG D H, SCHUTTER G D, et al. Chemical sulfate attack performance of partially exposed cement and cement + fly ash paste research article [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 28(1): 230-237.
- [9] SISOMPHON K, FRANKE L. Evaluation of calcium hydroxide contents in pozzolanic cement pastes by a chemical extraction method [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(1): 190-194.
- [10] 卢峰, 金祖权, 孙朋朋, 等. 混凝土粉末对硫酸根离子的固化能力[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(11): 932-934.
LU F, JIN Z Q, SUN P P, et al. Influence of concrete powders on binding capacity of sulfate ions [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2012, 33(11): 932-934. (in Chinese)
- [11] 金祖权, 陈惠苏, 赵铁军, 等. 混凝土在硫酸盐冻融中的损伤与离子传输 [J]. *建筑材料学报*, 2015, 18(3): 494-498.
JIN Z Q, CHEN H S, ZHAO T J, et al. Damage and ion penetration in concrete subjected to sulfate frost [J]. *Journal of Building Materials*, 2015, 18(3): 494-498. (in Chinese)
- [12] 杨全兵. 混凝土盐冻破坏机理(I)毛细管饱和度 and 结冰压 [J]. *建筑材料学报*, 2007, 10(5): 522-527.
YANG Q B. Mechanisms of deicer-frost scaling of concrete (I)-capillary-cptake degree of saturation and ice-formation pressure [J]. *Journal of Building Materials*, 2007, 10(5): 522-527. (in Chinese)
- [13] 马志鸣, 赵铁军, 李绍纯, 等. 海洋潮汐环境下混凝土硫酸盐侵蚀机理研究 [J]. *海岸工程*, 2014, 33(1): 31-36.
MA Z M, ZHAO T J, LI S C, et al. Study on mechanism of concrete sulfate erosion in ocean tidal environment [J]. *Coastal Engineering*, 2014, 33(1): 31-36. (in Chinese)
- [14] 何小芳, 缪昌文, 洪锦祥, 等. 水泥浆体的热分析动力学 [J]. *东南大学学报(自然科学学版)*, 2011, 41(3): 601-605.
HE X F, MIAO C W, HONG J X, et al. Thermal analysis kinetics of cement paste [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science)*, 2011, 41(3): 601-605. (in Chinese)
- [15] 颜哩哩, 周文, 尤迁, 等. 基于 DSC-TG 的钙矾石半定量分析方法 [J]. *新型建筑材料*, 2015, 42(2): 41-43.
YAN L L, ZHOU W, YOU Q, et al. Semi quantifying ettringite by DSC-TG method [J]. *New Building Material*, 2015, 42(2): 41-43. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)