

硫酸盐对碾压混凝土侵蚀开裂的机理微观分析

高培伟, 吴胜兴, 林萍华, 吴中如

(河海大学 土木工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 本文通过偏光显微镜和电子显微镜研究了硫酸盐对碾压混凝土侵蚀的机理。研究表明: 硫酸盐从碾压混凝土裂缝进入是主要侵蚀方式, 石膏的形成是主要的破坏形式, 添加适宜种类和掺量的氧化镁类膨胀剂, 可以增加浆体中的水化产物, 以填充水泥浆体的毛细孔以及集料与浆体的间隙, 提高密实度, 从而提高碾压混凝土抗硫酸盐侵蚀的能力。

关键词: 硫酸盐侵蚀; 碾压混凝土; 裂缝; 膨胀剂; 微观结构分析

中图分类号: TQ172 **文献标识码:** A

1 问题的提出

硫酸盐对混凝土的侵蚀是影响因素最复杂、危害性最大的一种侵蚀, 也是影响混凝土耐久性的一个重要因素^[1,2]。由于海水、地下水以及化工厂排放物中硫酸盐含量较高, 在我国的沿海地区、西北地区、西南地区, 许多电站、大坝、隧道及海岸、港口的混凝土均出现严重的硫酸盐侵蚀, 如八盘峡电站的混凝土多处遭受侵蚀, 出现了膨胀开裂、剥落现象, 盐锅峡电站18个坝段中有14个存在硫酸盐侵蚀, 排水孔和排水沟的强度接近于零, 正在建的李家峡水电站钻孔也发现硫酸盐侵蚀问题^[3,4]。

混凝土的抗硫酸盐侵蚀性与水泥熟料的矿物组成及其相对含量、混凝土的配合比、微观结构以及混凝土所处的周边环境等因素有关, 尤其与混凝土中氢氧化钙和水化铝酸钙有很大的关系, 水泥石中的不密实的孔隙、与外部相连的开口孔隙的大小也影响着混凝土抗硫酸盐性能。当硫酸根离子随环境水从孔隙中侵入时, SO_4^{2-} 与混凝土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成二水石膏, 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反应, 生成钙矾石, 产生结晶压力并吸湿, 引起混凝土的膨胀。生成二水石膏和钙矾石后的体积分别增大 1.24和1.5倍, 在混凝土内部产生巨大的膨胀压力, 足以造成混凝土的开裂^[5]。

降低 C_3A 和 C_3S 的含量也就相应地减少了形成石膏、钙矾石和碳硫硅钙石的可能性^[6], 从而提高混凝土的抗硫酸盐侵蚀的能力。掺加粉煤灰, 相对降低了 C_3A 和 C_3S 的含量, 也就降低了水化铝酸钙和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等的含量, 减少了石膏、钙矾石等形成数量, 提高混凝土抗硫酸盐侵蚀能力; 粉煤灰还能与水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应, 生成的产物填充水泥石的毛细孔^[7], 提高水泥石的密实度。减缓 SO_4^{2-} 浸入混凝土内部, 提高了抗侵蚀能力, 还使石膏结晶侵蚀受阻。掺适量的高效减水剂, 可以降低水灰比, 使混凝土的密实度增大, 减缓硫酸根离子渗透到混凝土内部速率, 在水泥石中产生的有害物质的速度和数量就会减少, 显著地提高混凝土的抗硫酸盐侵蚀的能力^[8]。

加入适量的膨胀剂, 可以补偿碾压混凝土的收缩, 但也有可能增加了混凝土中的钙矾石、氢氧化钙、镁离子等成分, 对碾压混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能可能带来一些负面影响, 该膨胀剂对碾压混凝土抗硫酸

收稿日期: 2004-03-03

基金项目: 国家电力公司科学技术项目(SPKJ006-13-01-01); 国家自然科学基金资助项目(50278031)

作者简介: 高培伟(1963-), 男, 山东蓬莱人, 博士, 副教授, 主要从事水泥混凝土耐久性及相关领域的研究。

盐侵蚀的影响到底有多大,目前国内外对这方面的研究报道不多,从微观和亚微观上探讨掺膨胀剂后碾压混凝土的抗硫酸盐侵蚀特性的研究尚未见报道,研究掺膨胀剂后碾压混凝土的抗硫酸盐侵蚀情况对于未来大坝安全使用、寿命评估以及合理使用膨胀剂来补偿大坝混凝土收缩均具有一定理论和现实意义。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料 试验采用广西产的525#中热硅酸盐水泥,贵州省的Ⅰ级粉煤灰,膨胀剂为自制的氧化镁类膨胀剂(代号为Ex),三种材料的化学成分见表1,表2为粉煤灰的品质指标,减水剂为浙江产的复合型高效减水剂。

表1 原材料的化学成分(%)

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	烧失量	合计
中热水泥	20.90	4.57	5.35	60.91	3.81	2.59	1.48 [*]	99.61
Ⅰ级粉煤灰	46.53	27.69	16.52	2.56	1.45	0.80	3.82	98.57
膨胀剂(Ex)	14.29	2.54	1.05	39.46	38.31	0.05	3.02	98.72

注:^{*}包括烧失量和碱含量两部分

表2 粉煤灰的主要品质指标

烧失量(%)	含水率(%)	细度(%)	(方孔筛筛余)	SO ₃ (%)	密度/(g/cm ³)	需水量比(%)
		45 μm	80 μm			
3.82	0.40	0.5	2.5	0.80	2.36	93.2

2.2 试验方法 配合比按水泥100、粉煤灰100、膨胀剂和减水剂为胶凝材料量(水泥与粉煤灰)的8%和0.6%、水胶比为0.45、砂为720的比例进行,为三维受限成型。

成型后,放在标准成型室中养护1d后拆模,再放到水中养护7d;然后将试样置于5% (质量分数,SO₄²⁻离子浓度为33813mg/L)硫酸钠溶液浸泡1年后进行微观结构观察分析。

3 试验结果与讨论

3.1 偏光显微镜观察SO₄²⁻对碾压混凝土的侵蚀 图1是通过偏光显微镜观察受硫酸盐侵蚀1年后的碾压混凝土特征。

从图1(a)中可明显看到一条硫酸盐沿着裂缝侵入的痕迹,在混凝土边缘孔隙中可以看到石膏的形成;在图1(b)中可见经过硫酸盐侵蚀后,表面已经模糊不清,而且也看到较大、较宽花纹条状石膏带,但没有看到膨胀造成的较大裂纹,也没有发现其他较多的膨胀性物质如图1(a)中那样聚积形成,说明掺加适量膨胀剂后的受限碾压混凝土不仅不会降低抗硫酸盐侵蚀能力,反而有利于抗硫酸盐侵蚀。

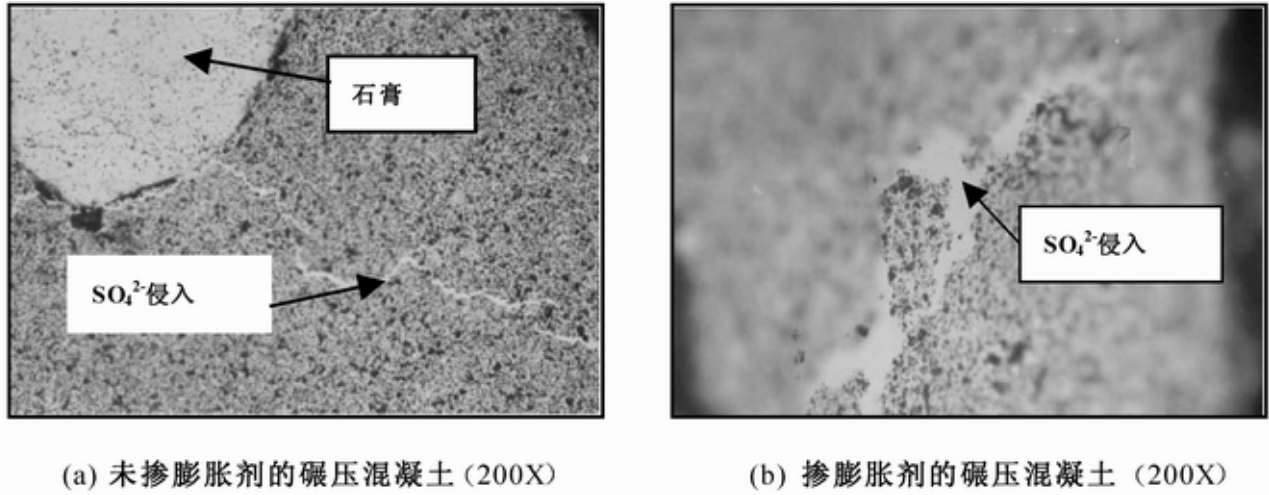


图 1 碾压混凝土经受硫酸盐侵蚀后的偏光显微镜观察

许多资料均报道 SO_4^{2-} 进入混凝土的过程中属于扩散过程，扩散深度可以按照菲克定律来计算^[9]。 SO_4^{2-} 的扩散速度 dN/dt 与扩散面积 S 和介质在混凝土中的扩散系数 D 成正比，与介质的浓度梯度成正比，即

$$\frac{dN}{dt} = -DS \left. \frac{\partial c}{\partial x'} \right|_{x+x'} \quad (1)$$

式中： x 为扩散深度； x' 为自表面起混凝土深度的坐标值。

扩散深度与扩散速度及介质浓度均有关，但 SO_4^{2-} 在碾压混凝土中的扩散速度比较慢，大约需要40~50年才能造成碾压混凝土破坏。 SO_4^{2-} 通过碾压混凝土中的裂纹、裂缝或集料与浆体的界面的薄弱区进入内部，是硫酸盐侵蚀主要破坏方式。

3.2 扫描电镜观察 图2是 SO_4^{2-} 侵蚀碾压混凝土1年后的SEM微观形貌。

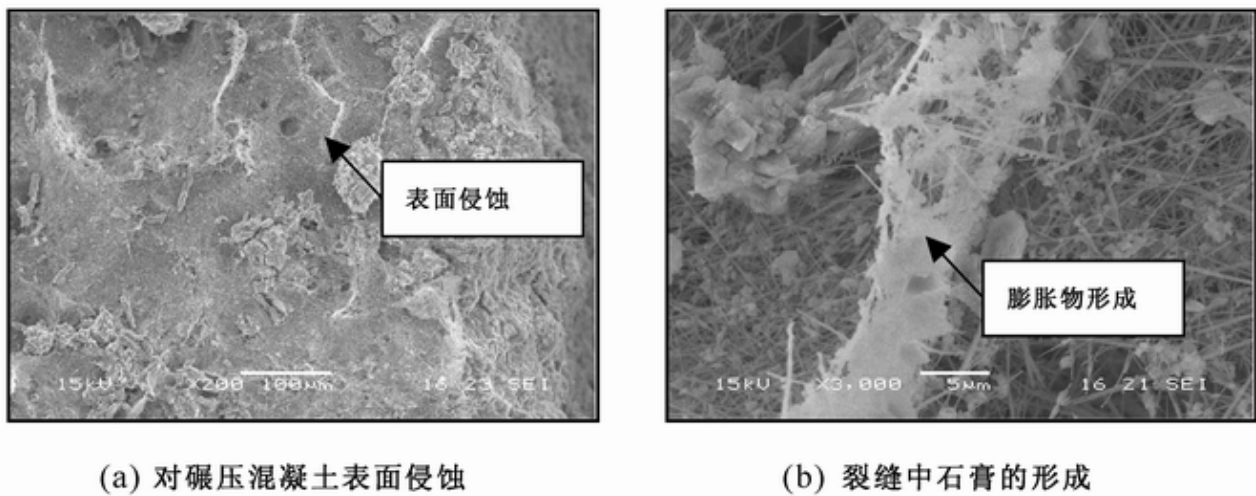
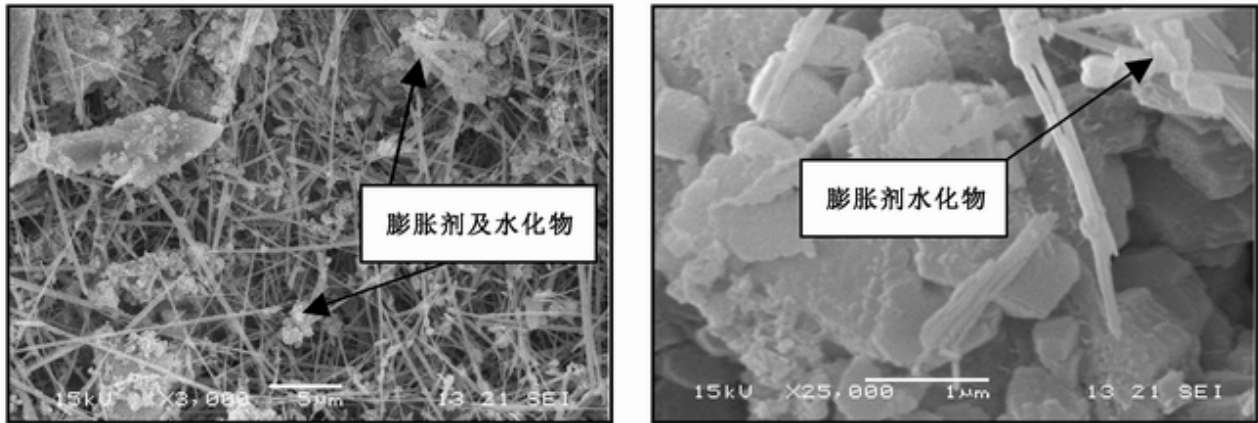


图 2 碾压混凝土经受硫酸盐侵蚀 1 年后的 SEM 形貌

从图2(a)试样可以看到,碾压混凝土试样受侵蚀后,表面呈白色的特征,在通常情况下,硫酸盐侵蚀破坏也是先从棱角开始,然后逐步向内部扩散,使碾压混凝土表面剥蚀和开裂,变成松散、脆弱状态;如果有裂纹, SO_4^{2-} 就沿着裂纹侵入并与裂纹周围的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成具有膨胀能力的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,如图2(b)中的白带,并在内部积聚,使裂纹进一步扩展,最终使碾压混凝土结构产生膨胀开裂。



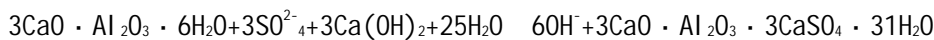
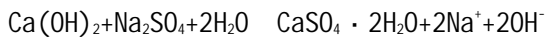
(a) 膨胀剂在碾压混凝土中均匀分散

(b) 膨胀剂在碾压混凝土中水化

图3 掺膨胀剂后碾压混凝土经受硫酸盐侵蚀1年后的SEM形貌

在碾压混凝土中加入氧化镁类膨胀剂,从图3可以看到膨胀剂及其水化产物比较均匀地分散在水泥水化产物中间,通过没有水化的膨胀剂颗粒(图3(a))以及本身水化的产物(图3(b))填充、堵塞在水泥水化产物的孔隙及裂纹处,提高了水泥石的致密性,使 SO_4^{2-} 沿着孔隙或裂纹进入内部的通道受阻,延缓了硫酸盐的侵蚀,降低了膨胀性产物的形成(石膏和钙矾石),略微增强碾压混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力。

3.3 SO_4^{2-} 在碾压混凝土中侵蚀的机理 水泥水化后的主要水化产物为水化硅酸钙和水化硅酸钙凝胶、氢氧化钙、水化铝酸钙等。当碾压混凝土接触到侵蚀液后,硫酸钠首先在表面与碾压混凝土中的铝酸钙和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,形成石膏和钙矾石。



钙矾石的形成使水泥石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,二者的形成使混凝土表面层产生膨胀压力,造成表面疏松、开裂,然后,侵蚀液逐步向混凝土内部扩散,使混凝土遭受硫酸盐侵蚀破坏,这种通过扩散的侵蚀破坏较弱,在碾压混凝土中不是主要的破坏方式。

硫酸钠侵蚀液通过碾压混凝土的连通孔隙(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,膨胀的结果使混凝土的孔隙或裂缝扩大;侵蚀液沿着新的裂缝深入、膨胀物积聚,当膨胀应力达到一定程度,就会产生新的裂缝,侵蚀液由裂缝和疏松区又快速地进入其他孔隙和裂缝,在碾压混凝土内部造成膨胀开裂破坏,这种破坏发生的非常快,也是比较严重的,难以修复与控制。

硫酸盐侵蚀破坏还可从碾压混凝土中的开口孔隙开始,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,产生内裂纹,使侵蚀液进入另外的孔隙,进入该孔隙的侵蚀液再与周边的水泥水化产物反应,生成的产物形成膨胀压力,产生裂纹,如此循环往复,造成混凝土内部孔隙与孔隙相连,裂纹逐步扩大,造成结构破坏,这种破坏程度属于次要的破坏。

膨胀剂填充到水泥石以及集料与水泥浆体的孔隙中,堵塞了碾压混凝土中的孔隙,使孔隙率下降,密实度提高,阻止了硫酸钠侵蚀液向内部扩散,降低了侵蚀。从本文研究的结果来看,引起碾压混凝土中侵蚀破坏的主要因素是二水石膏的形成,而非钙矾石膨胀,这可能与试验时间较短、硫酸盐浓度较大有关。

4 结论

硫酸盐对碾压混凝土的侵蚀破坏首先是在表面浸渍,通过对棱角侵蚀,并逐步深入,使表面剥蚀、模糊,结构松散、脆弱,该过程比较慢,破坏程度最低;其次是 SO_4^{2-} 沿着裂纹侵入并与裂纹周围的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成具有膨胀性的化合物,产生内应力,使裂纹扩大,碾压混凝土产生膨胀破坏,破坏最为严重;最后是 SO_4^{2-} 在孔隙中积聚,与周围的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成膨胀性、低强度的水化产物,产生压应力,使 SO_4^{2-} 又向其它的孔隙渗透,再产生膨胀压力,最终使孔隙相连,破坏结构,属于次要的侵蚀破坏。

膨胀剂及其水化产物可均匀地分散在水泥水化产物中间,堵塞或填充碾压混凝土的孔隙和间隙,提高密实度,阻碍 SO_4^{2-} 沿着孔隙或裂纹快速进入内部,降低石膏和钙矾石的形成量,延缓硫酸盐的侵蚀,提高抗硫酸盐侵蚀能力。

致谢 本文得到了南京工业大学唐明述院士、邓敏教授的大力支持,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 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,(5):12-16.
- [2] Odler I, Glasser M. Mechanism of sulfate expansion in hydrated Portland cement[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(11): 1015-1020.
- [3] Thorvaldson T. Chemical aspects of durability of cement products[M]. Proceedings of the 3rd Intern. Symp. Chem. Cem., 1952.
- [4] 水电部水工混凝土耐久性调查组. 全国水工混凝土建筑物耐久性及病害处理调查报告[R]. 北京:中国水利水电科学研究院, 1987.
- [5] 慕儒. 冻融循环与外部弯曲应力、盐溶液同时作用下混凝土的耐久性与寿命预测[D]. 南京:东南大学, 2000.
- [6] Bensted J. Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements, mortars and concretes[J]. ZKG international, 2000, 53: 704-709.
- [7] Torii K, Taniguchi K, Kawamura M. Sulfate resistance of high fly ash content concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25: 759-768.
- [8] Gollop R S, Taylor H F W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26: 1029-1044.

[9] Bing Tian, Mennashi D C. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 117-123.

Microstructure analysis on mechanism of sulfate attack on RCC

GAO Pei-wei, WU Sheng-xing, LIN Ping-hua, WU Zhong-ru
(Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The mechanism of erosion in RCC due to sulfate was investigated by means of polarimicroscope and electronic microscope. The formation of gypsum caused by sulfate solution in the crack of concrete is the major cause of cracking. The sulfate resistance of concrete can be promoted by adding expansive agent, such as MgO type additive, to increase the hydration products of cement paste, which will fill the micro pores in mortar and the crevices between aggregate and mortar.

Key words: sulfate attack; roller compacted concrete (RCC); expansive agent; microstructure analysis