

文章编号: 0253-374X(2015)05-0748-06

DOI: 10.11908/j.issn.0253-374x.2015.05.015

不同侵蚀条件下水泥基材料碳硫硅钙石生成速度比较

王冲,于超,罗遥凌,刘俊超

(重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400045)

摘要: 通过观察水泥净浆试件在电脉冲和常规浸泡条件下不同龄期的外观变化,并结合扫描电镜(SEM/EDS)、X射线衍射、红外光谱(FTIR)分析侵蚀产物的组成,对试件遭受硫酸盐侵蚀后碳硫硅钙石的生成速度进行了比较。结果表明:电脉冲明显加速了水泥基材料中碳硫硅钙石的生成速度。在电脉冲作用90~120天时试件内部有一个生成碳硫硅钙石的准备期,作用120天后侵蚀产物中出现大量的碳硫硅钙石;常规浸泡1年后,试件内部只检测到生成碳硫硅钙石所需的中间体,并无大量碳硫硅钙石生成。

关键词: 水泥基材料; 电脉冲; 硫酸盐侵蚀; 碳硫硅钙石; 常规浸泡

中图分类号: TU528

文献标志码: A

Comparison of Thaumasite Sulfate Attack Formation Speed Under Different Erosion Conditions

WANG Chong, YU Chao, LUO Yaoling, LIU Junchao

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

Abstract: A comparative study was made of the thaumasite formation speed of the specimen under the condition of electric pulse and the condition of common immersion. The erosion products generated by the two acceleration methods were analyzed by scanning electron microscope (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and appearance changes of the specimen were observed after different testing time. The results show that the electric pulse obviously accelerates the thaumasite formation of cementitious materials. There is a preparation period of the thaumasite sulfate attack (TSA) reaction in the specimen, when electric pulse act on it from the 90th day to the 120th day; abundant thaumasite is found in the erosion products after the 120 thd. However, in the group of common immersion, there are some raw materials needed by the thaumasite formation in the specimen after the 1st year, and

only a very small amount of thaumasite is found.

Key words: cement-based material; electric pulse; thaumasite sulfate attack(TSA); thaumasite; common immersion

碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀是一种新的硫酸盐腐蚀类型,它使水泥石中C—S—H凝胶分解,使水泥基材料失去强度^[1-3]。在自然环境下这种侵蚀非常缓慢,Leemann和Loser^[4]等人对埋在地下遭受硫酸盐侵蚀45年的混凝土检测,只发现了少量的碳硫硅钙石。现在学者普遍采用的方法是在低温环境下将试件浸泡在高浓度的MgSO₄溶液中加速其腐蚀^[5-6],但是在1年后试件表面仍没有“泥状”的碳硫硅钙石的生成。

近年来,部分学者将电脉冲或电场应用到材料的制备和研究中,如唐勇^[7-8]、杨丽红^[9]等人用电脉冲研究金属材料,研究证实电脉冲可以使材料内部晶粒易于成核并使晶粒细化;Saito^[10]等人采用电化学方式加速水泥砂浆的渗透破坏;Yang^[11-12]和Zhang^[13]及胡少伟^[14]等研究了氯离子在电场作用下的迁移与扩散;Cardenas^[15-17]等人利用电场将带电纳米粒子迁移进入试件内部恢复了被硫酸盐侵蚀破坏的试件的抗压强度和提高了试件的抗渗性;Lorente^[18]等人研究了电场下SO₄²⁻的迁移;作者的研究已表明电脉冲可用于水泥基材料的硫酸盐加速侵蚀^[19]。本试验的目的是利用电脉冲技术加速水泥基材料中碳硫硅钙石的生成,并将其与常规浸泡侵蚀进行对比。电脉冲技术为水泥混凝土快速检验和评价抗碳硫硅钙石型的硫酸盐侵蚀提供了一种方法。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

水泥采用重庆天助P·O42.5的普通硅酸盐水

收稿日期: 2014-06-30

基金项目: 重庆市自然科学基金(cstcjcjyja30004)

第一作者: 王冲(1972—),男,副教授,工学博士,主要研究方向为建筑功能材料。E-mail: wangchnx@126.com

泥;石灰石粉中 CaCO_3 的质量分数 $\geq 98\%$. 水泥和石灰石的化学成分见表 1.

表 1 水泥和石灰石粉的化学成分

Tab. 1 Chemical components of cement and limestone

化学成分	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	质量分数/%
水泥	22.78	5.15	8.26	53.21	1.80	2.43	0.57	0.13	4.10
石灰石	11.02	1.72	2.30	45.72	0.98				37.61

1.2 电脉冲

电脉冲(electric pulse, EP)是由电容器或者间歇性电源产生的非稳定电流场,电脉冲的周期性是每隔一定时间,按同一规律做重复变化. 电脉冲有各式各样的波形,常见波形有矩形、三角形、锯齿形以及正弦等,试验采用如图 1 所示脉冲波形图,电压 30 V,脉冲周期 10 s. 电脉冲通过电场电势差加速硫酸根离子在水泥基材料中的迁移的原理图如图 2 所示.

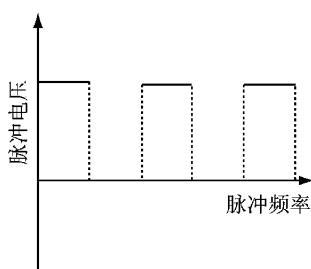


图 1 电场脉冲波形图

Fig. 1 Oscillogram of EP

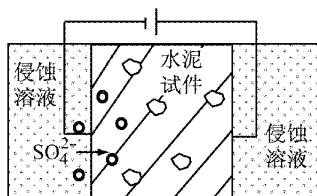


图 2 电场脉冲用于混凝土的原理图

Fig. 2 Schematic diagram of EP in concrete

1.3 试验方法

试验采用质量分数为 30% 的内掺石灰石粉,水胶比 0.4 的水泥净浆试件,试件尺寸为 40 mm \times 40 mm \times 40 mm. 试验温度为(5 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$, 侵蚀介质为 SO_4^{2-} 浓度 0.38 mol \cdot L $^{-1}$ 的 MgSO_4 溶液和 Na_2SO_4

溶液,常规浸泡组用相同浓度的 MgSO_4 溶液. 电脉冲组阴极为 Na_2SO_4 溶液,阳极为 MgSO_4 溶液. 试验过程中每隔 7 d 更换一次溶液,到一定龄期观测试件外部变化并进行微观分析.

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: $\text{CuK}\alpha$ 针,管压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描步长 0.02 $^{\circ}$, 扫描速度 8 $^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围(2θ) 5~70 $^{\circ}$. 采用 Nicolet 5DXC 傅立叶转变红外光谱分析仪(FTIR)分析腐蚀产物类型. 采用捷克 TESCAN 公司 Tescan VEGA II LMU 型扫描电子显微镜观测腐蚀产物形貌特征.

2 结果与分析

2.1 外观变化

在全龄期试验下,每 30 d 对试件外观进行观察并记录其腐蚀特征,根据其腐蚀特征和破坏等级^[20](表 2)绘制电脉冲组和常规浸泡组的外观破坏等级变化图,如图 3 所示.

从图 3 可以看出:试件在电脉冲作用 60~120 d 时,有一个腐蚀加速期,在 120 d 后开始生成灰白色的泥状物质,120~180 d 开始大量生成,而常规浸泡组试件在浸泡 1 年后仍无灰白色泥状物质生成,只出现大面积的膨胀和外表面的剥落. 所以,相对于常规浸泡,电脉冲作用下水泥净浆试件的腐蚀程度明显加快,而常规浸泡 1 年后仍不能达到电脉冲侵蚀 4 m 时的破坏程度.

图 4、图 5 为电脉冲作用 180 d 时试件表面生成物及 MgSO_4 溶液常规浸泡 1 年后试件外观图. 从图 4 可以明显观察到电脉冲组试件生成了灰白色的泥

表 2 外观变化等级^[20]Tab. 2 Damage degree of appearance^[20]

破坏级别	腐蚀特征	破坏级别	腐蚀特征
1	试件外观无变化	6	大面积的裂缝以及试件膨胀
2	试件边缘及棱角出现腐蚀迹象	7	大面积的膨胀以及剥落
3	试件边缘、棱角及顶部出现腐蚀迹象	8	试件表层开始出现软化以及灰白色泥状物质生成
4	试件棱角以及沿边缘出现裂缝	9	大范围的灰白色泥状物质生成
5	试件边缘出现严重的裂缝以及膨胀	10	试件完全软化破坏

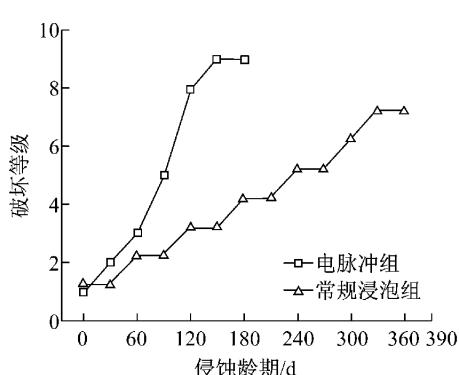


图3 不同龄期时试件外观破坏等级

Fig.3 Damage degree of appearance of sample after different attack time

状物质,可初步判定其为碳硫硅钙石,而 $MgSO_4$ 溶液常规浸泡组中试件并无白色的泥状物质生成,只在外表出现大面积剥落。

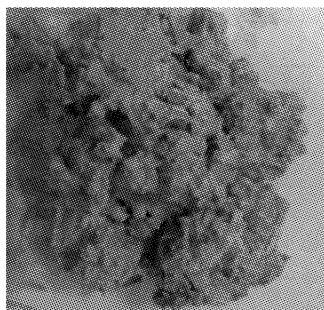


图4 电脉冲侵蚀 180 d 试件表面生成物

Fig.4 Production after electric pulse attack for 180 d

图5 $MgSO_4$ 溶液全浸泡 1 年试件外观图Fig.5 Appearance of sample under total immersion into the $MgSO_4$ solution for 1 year

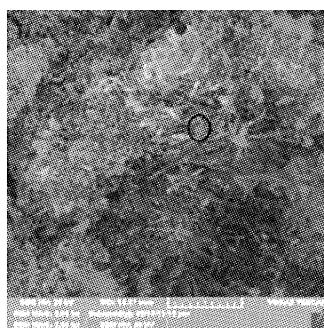
2.2 微观结果

对两组试件在不同侵蚀龄期的侵蚀产物进行取样,在无水乙醇浸泡 48 h,60 °C恒温烘干 48 h,进行微观定性表征分析。

2.2.1 扫描电镜(SEM/EDS)分析

在扫描电镜下,碳硫硅钙石呈针状晶体,与钙矾石有类似结构,因而很难区分。但是碳硫硅钙石

($CaCO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$)中必含有 5 种元素:C,S, Si,O 和 Ca,这些元素可采用 EDS 能谱分析,而且碳硫硅钙石,Aft($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)和石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)的 x (Ca 原子百分比): x (S 原子百分比)分别为 3,2,1,因此可从 SEM/EDS 对生成物是否为碳硫硅钙石进行初步判定。对电脉冲组中所生成的灰白色泥状物质进行扫描电镜及能谱分析,结果见图 6。



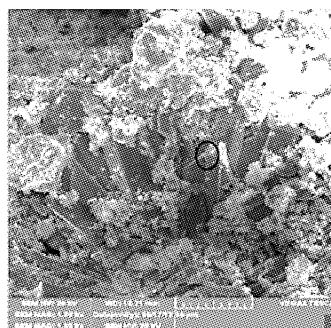
元素	质量百分比/%	原子百分比/%
CK	3.30	5.64
OK	54.66	70.11
MgK	0.69	0.59
SiK	6.91	5.05
SK	7.65	4.90
CaK	26.78	13.71
总量	100.00	100.00

图6 电脉冲 180 d 侵蚀样品 SEM/EDS 分析图

Fig.6 SEM/EDS profiles of samples under the condition of electric pulse for 180 days

从图 6 可以明显观察到针状晶体,并且含有碳硫硅钙石必有的 C,S, Si,O 和 Ca 五种元素,其 x (Ca 原子百分比): x (S 原子百分比)大于 3,可初步判定此针状晶体为碳硫硅钙石。

图 7 为 $MgSO_4$ 溶液常规浸泡 1 年时侵蚀产物的扫描电镜及能谱分析图。从图 6 可以明显观察到棱柱状晶体,并结合能谱分析,其 x (Ca 原子百分比): x (S 原子百分比)接近 1,可判定在 $MgSO_4$ 溶液常规浸泡 1 年时生成的主要物质为石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)。



元素	质量百分比/%	原子百分比/%
CK	7.33	11.70
OK	57.32	68.65
MgK	3.46	2.73
SK	14.03	8.38
CaK	17.86	8.57
总量	100.00	100.00

图7 $MgSO_4$ 溶液全浸泡 1 年侵蚀样品 SEM/EDS 分析图Fig.7 SEM/EDS profiles of samples under the condition of total immersion into the $MgSO_4$ solution for 1 year

从 SEM/EDS 分析可以初步判定:电脉冲能够明显加速碳硫硅钙石的生成,而 $MgSO_4$ 溶液常规浸

泡在1年时仍主要生成石膏。石膏为生产碳硫硅钙石的中间产物,石膏的生成和含量对于水泥基材料碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀起着至关重要的作用,石膏的含量直接影响到碳硫硅钙石的生成,对于 $MgSO_4$ 溶液常规浸泡一般在2~3年后才会明显生成碳硫硅钙石,而石膏的生成是一个中间作用,对于在电脉冲组中能快速生成碳硫硅钙石,是将此过程在短时间内加速完成的效果,此过程仍需通过后续的X射线衍射(XRD)和红外光谱(FTIR)分析方法进行验证。

2.2.2 XRD分析

图8为常规浸泡1年和电脉冲作用180 d时侵蚀产物的XRD对比图。从图中可以看出,与电脉冲组相比,常规浸泡组1年时并无明显的碳硫硅钙石峰值,只存在一定量的钙矾石($d=0.972, 0.561, 0.387 \text{ nm}$)。同时,常规浸泡组的石膏($d=0.763, 0.428, 0.306 \text{ nm}$)含量远远大于电脉冲组,其石灰石粉和氢氧化钙($d=0.491, 0.263, 0.193 \text{ nm}$)含量也大于电脉冲组。

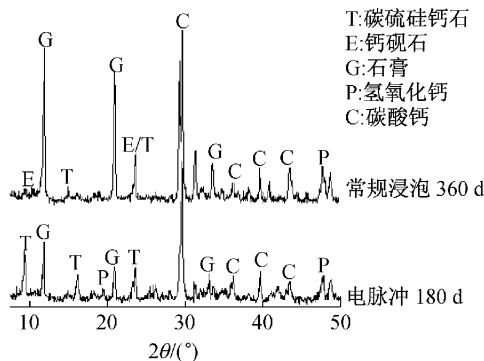


图8 电脉冲组与常规浸泡组在不同试验龄期下XRD分析图

Fig.8 XRD profiles of samples under the condition of electric pulse or common immersion during the test time

图9为电脉冲作用下不同龄期的XRD图,从图中可以看到在电脉冲作用90 d时侵蚀产物主要以钙矾石和氢氧化钙为主,几乎没有石膏生成;当电脉冲作用120 d后,石膏大量生成,同时碳硫硅钙石($d=0.956, 0.551, 0.378 \text{ nm}$)也伴随着开始生成,而氢氧化钙开始明显减小;侵蚀龄期从120~180 d时,碳硫硅钙石和石膏的峰值逐渐增强。石膏作为生成碳硫硅钙石的主要中间产物,它的生成对于碳硫硅钙石的生成起到了非常重要的作用,石膏的大量生成势必加速碳硫硅钙石的生成。

从图8和图9的分析中可以看出,常规浸泡1

年时试件内主要进行的仍是反应原材料的堆积过程,内部积累了大量碳硫硅钙石生成所需的石膏和氢氧化钙等,而电脉冲组中则是在加速积累反应原材料的同时也在加速反应的发生,是一个双重的加速作用。

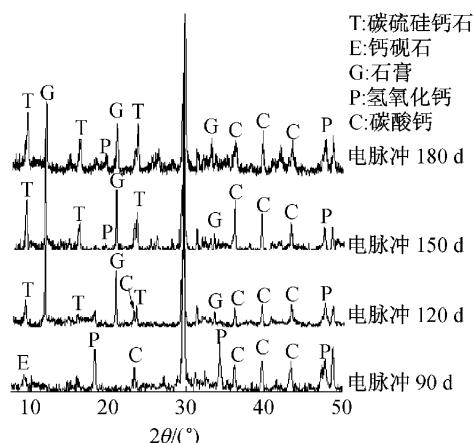


图9 不同龄期下电脉冲组XRD分析图

Fig.9 XRD profiles of samples under the conditions of electric pulse after different time

2.2.3 FTIR分析

碳硫硅钙石结构中的硅以六配位结构存在,而其他含硅物质的结构中硅以四配位形式存在,这是碳硫硅钙石与其他含硅物质本质区别。图10为常规浸泡1年与电脉冲180 d的FTIR对比分析图,从图中可以看到在常规浸泡1年时有较弱的碳硫硅钙石峰值,而电脉冲组碳硫硅钙石的三个峰值则是非常明显。

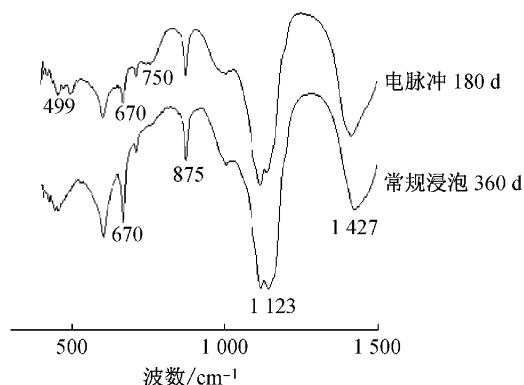


图10 试验龄期下电脉冲组与常规浸泡组FTIR分析图

Fig.10 FTIR spectra of samples under the conditions of electric pulse and common immersion at testing time

图11为电脉冲作用下不同龄期的FTIR分析图,从图中可以看出在电脉冲作用90 d时,碳硫硅钙石的峰值并不明显,只在 499 cm^{-1} 处出现,在120 d

主要出现 499 cm^{-1} 与 670 cm^{-1} 峰值,到150 d和180 d时能够明显观察到碳硫硅钙石的3个特征峰值 $499, 670, 750\text{ cm}^{-1}$.

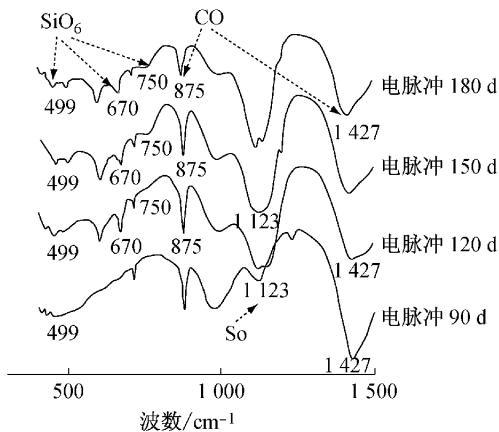


图11 不同龄期下电脉冲组FTIR分析图

Fig.11 FTIR spectra of samples under the conditions of electric pulse after different time

结合对SEM/EDS及XRD分析,常规浸泡1年后仍然主要以生成石膏为主,只生成少量钙矾石和碳硫硅钙石的混合物,碳硫硅钙石的大量生成还未开始,仍属于一个反应物原材料的积累过程;而电脉冲组中90~120 d时快速生成石膏和碳硫硅钙石,表明此过程中电脉冲同时加速了反应物原材料的积累和碳硫硅钙石的生成。石膏的含量对于水泥基材料中碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀起着至关重要的作用,石膏的含量直接影响了碳硫硅钙石的生成。在电脉冲的作用下试件内生成大量的石膏,从而在一定程度上加速了碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀反应的发生。

3 结论

(1) MgSO_4 溶液常规浸泡1年时仍然以积累生成碳硫硅钙石所需的反应中间体为主,只生成了少量的碳硫硅钙石。

(2) 相比于常规浸泡,电脉冲技术明显加快了水泥基材料中碳硫硅钙石的生成。

(3) 电脉冲作用90~120 d之间是一个反应加速期,不仅积累了生成碳硫硅钙石所需的大量原材料,而且开始有碳硫硅钙石生成,并在120 d后大量生成碳硫硅钙石。

参考文献:

- [1] Brueckner R, Williamson S J, Clark L A. Rate of the thaumasite form of sulfate attack under laboratory conditions [J]. Cement & Concrete Composites, 2012, 34(3): 365.
- [2] 邓德华,肖佳,元强,等.水泥基材料的碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀(TSA)[J].建筑材料学报,2005,8(5):532.
DENG Dehua, XIAO Jia, YUAN Qiang, et al. Thaumasite form of sulfate attack of cementitious materials[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(5):532.
- [3] 胡明玉,唐明述.碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀研究综述[J].混凝土,2004(6):17.
HU Mingyu, TANG Mingshu. A summary of the research on thaumasite form of sulfate attack[J]. Contrete, 2004(6):17.
- [4] Leemann A, Loser R. Analysis of concrete in a vertical ventilation shaft exposed to sulfate-containing groundwater for 45 years[J]. Cement & Concrete Composites, 2011, 33(1): 74.
- [5] Liu Z, Deng D, De Schutter G, et al. The effect of MgSO_4 on thaumasite formation [J]. Cement & Concrete Composites, 2013, 35(1): 102.
- [6] Vuk T, Gabrovsek R, Kaucic V. The influence of mineral admixtures on sulfate resistance of limestone cement pastes aged in cold MgSO_4 solution [J]. Cementand Concrete Research, 2002, 32(6): 943.
- [7] 唐勇,王建中.电脉冲作用下T8钢凝固组织的改变[J].北京科技大学学报,2000,22(4):307.
TANG Yong, WANG Jianzhong. Improvement of T8 steel solidification structure by electropulse treatment[J]. Journal of University Science and Technology Beijing, 2000, 22(4):307.
- [8] 唐勇,王建中.电脉冲对高碳钢凝固组织的影响[J].钢铁研究学报,1999,11(4):44.
TANG Yong, WANG Jianzhong. Effect of pulse electric discharging on solidification structure of high carbon steel[J]. Journal of Iron and Steel Research. 1999, 11(4):44.
- [9] 杨丽红,黄金亮,殷镖.电脉冲在现代材料制备与研究中的应用[J].热加工工艺,2003(2):51.
YANG Lihong, HUANG Jinliang, YIN Biao. Applications of current electropulsing in materials preparation and investigation[J]. Hotworking Technology, 2003(2):51.
- [10] Saito H, Deguchi A. Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(11): 1815.
- [11] Yang C C, Liang C H. The influence of medium-high temperature on the transport properties of concrete by using accelerated chloride migration test[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(23): 670.
- [12] Yang C C, Weng S H. Effect of 95°C temperature on the chloride-migration of concrete using electrical field [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 125(3): 876.
- [13] Zhang Y, Sun W, Liu Z, et al. One and two dimensional chloride ion diffusion of fly ash concrete under flexural stress [J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2011, 12(9): 692.
- [14] 胡少伟,朱雅仙,游日,等.外加电场作用下氯离子在钢筋混凝土结构中的扩散模拟[J].水运工程,2010(8):7.
HU Shaowei, ZHU Yaxian, YOU Ri, et al. Diffusion simulation analysis of chloride ion penetration in reinforced concrete structure[J]. Port & Waterway Engineering, 2010 (8): 7.

- [15] Cardenas H, Kupwade-Patil K, Eklund S. Recovery from sulfate attack in concrete via electrokinetic nanoparticle treatment[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 23(7): 1103.
- [16] Cardenas H E S. Modeling electrokinetic nanoparticle penetration for permeability reduction of hardened cement Paste[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2008, 20 (11): 683.
- [17] Cardenas H E, Struble L J. Electrokinetic nanoparticle treatment of hardened cement paste for reduction of permeability[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2006, 18(4): 554.
- [18] Lorente S, Yssorche-Cubaynes M, Auger J E R. Sulfate transfer through concrete: migration and diffusion results[J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(7): 735.
- [19] 王冲, 刘焕芹, 罗遥凌, 等. 电脉冲用于混凝土抗硫酸盐侵蚀加速试验方法[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2013, 41(12): 1865.
WANG Chong, LIU Huanqin, LUO Yaoling, et al. A preliminary research on accelerated test method of sulfate attack resistance of concrete based on electro-osmotic pulse [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2013, 41 (12): 1865.
- [20] 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): 1711.

~~~~~

(上接第 740 页)

- [7] 胡冲, Amathieu, L. 应用铝酸盐水泥的高性能干混砂浆[C]// 首届全国商品砂浆学术会. 上海: 同济大学, 2005; 299-305.  
HU Chong, Amathieu L. Appication of calcium aluminate cement in high property dry-mix mortar [C]// 1<sup>st</sup> National Conference on the Dry-mix Mortar. Shanghai: Tongji University, 2005: 299-305.
- [8] 刘光华, 张进生. 高铝水泥与硅酸盐水泥混合物的耐久性[C]// 第二届中国建筑干混砂浆生产应用技术研讨会. 北京: 中国建筑业协会, 2006: 83-88.  
LIU Guanghua, ZHANG Jinsheng. Durability of calcium aluminate cement and Portland cement blends [C]// 2nd Conference on the Production and Application of Chinese Dry-mix Mortar Used in Building. Beijing: China Construction Industry Association, 2006: 83-88.
- [9] GU Ping, Beaudoin J J, Quinn E G, et al. Early strength development and hydration of ordinary Portland cement calcium aluminate cement pastes [J]. Advanced Cement Based Materials, 1997, 6(2): 53.
- [10] GU Ping, Beaudoin J J. A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement high alumina cement pastes [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32 (14): 3875.
- [11] 刁桂芝, 刘光华, 王志新. 硅酸盐水泥与熔融铝酸钙水泥复合性能研究[J]. 膨胀剂与膨胀混凝土, 2008(1): 16.  
DIAO Guizhi, LIU Guanghua, WANG Zhixin. Investigations on the properties of Portland cement and calcium aluminate cement blends [J]. Expansive Agents & Expansive Concrete, 2008(1): 16.
- [12] Taylor H F W. Cement chemistry [M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [13] 徐玲琳, 王培铭, 张国防. 石膏种类影响硅酸盐-铝酸盐混合水泥强度的机理[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11): 41.  
XU Linglin, WANG Peiming, ZHANG Guofang. Mechanism of varieties of calcium sulfate on the hydration of Portland cement-calcium aluminate cement blends [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(11): 41.
- [14] 杨建森. 混凝土中钙矾石作用的二重性[J]. 建筑材料学报, 2001, 4(4): 362.  
YANG Jiansen. Discussion on the duality of ettringite action in concrete[J]. Journal of Building Materials, 2001, 4(4): 362.