

# 多源-多离子耦合作用下水泥胶砂硫酸盐腐蚀机理

赵高文<sup>1,2,3</sup>, 王卓<sup>1</sup>, 胡亦奇<sup>1</sup>, 徐志军<sup>4</sup>, 郭梦真<sup>1</sup>, 李镜培<sup>3</sup>

(1. 长安大学公路学院, 陕西 西安 710064; 2. 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064;

3. 同济大学土木工程学院, 上海 200092; 4. 国家电网有限公司特高压建设分公司, 北京 100052)

**摘要:** 硫酸盐渍土地区现浇结构广泛存在多源-多离子耦合腐蚀, 利用砂浆内掺  $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$  以及  $SO_4^{2-}$  并置于不同的腐蚀环境中, 在腐蚀期间分别测定试样的孔隙分布、质量、尺寸以及不同深度硫酸盐浓度的变化, 同时测定了抗折、抗压强度的演变规律。采用扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)、X射线衍射(XRD)及热重分析(TG-DTG)等方法观测试样微观结构及矿物成分变化。试验结果表明, 内源腐蚀增加了试样的有害孔含量, 加速了腐蚀进程; 内源腐蚀对试样抗折强度的发展具有明显的不利影响, 较无内源腐蚀试样抗折强度降低了 50%~67%; 内源  $Mg^{2+}$  严重影响了硫酸盐环境中试样抗折强度的发展, 试样的抗折强度仅为无腐蚀组的 4.4%; 试样表层的  $Mg^{2+}$  缓解了有害孔含量增加趋势, 对内部结构具有一定的保护作用。

**关键词:** 现浇结构; 硫酸盐腐蚀; 多离子腐蚀; 内源腐蚀; 劣化机理

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

## Sulfate Corrosion Mechanism of Cement Mortar Under Multi-sources and Multi-ion Coupling Effect

ZHAO Gaowen<sup>1,2,3</sup>, WANG Zhuo<sup>1</sup>, HU Yiqi<sup>1</sup>, XU Zhijun<sup>4</sup>, GUO Mengzhen<sup>1</sup>, LI Jingpei<sup>3</sup>

(1. School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 3. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. Ultra High Voltage Construction Branch of State Grid Corporation of China, Beijing 100052, China)

**Abstract:** Multi-source and multi-ion coupling corrosion is widespread in cast-in-situ structures in sulphate saline

soil area. By premixing  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$  into mortar and placing it in different corrosive environments, the pore distribution, mass, size and sulfate concentration at different depths, as well as the evolution law of flexural and compressive strength of specimens were measured during corrosion period. The microstructure and mineral composition of specimens were observed by scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy analysis (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG-DTG). Results show that internal corrosion increased the content of harmful pores and accelerated the corrosion process. Internal corrosion has a significant adverse effect on the development of flexural strength, the strength of the specimens are reduced by 50%~67% compared with that of the specimens without internal corrosion. Internal  $Mg^{2+}$  negatively affects the development of the flexural strength of the specimens in the sulfate environment, the flexural strength of the specimens are only 4.4% of that of the non-corrosive specimens.  $Mg^{2+}$  in the periphery of specimens alleviates the increasing trend of harmful pore content and has a certain protective effect on the internal structure.

**Keywords:** cast-in-situ structure; sulfate attack; multi ion corrosion; internal corrosion; deterioration mechanism

现浇结构整体性好, 方便就地取材且尺寸选择灵活, 被广泛应用于道路、桥梁、隧道及桩基等工程中。然而, 由于现浇结构浇筑时就与周围环境接触, 更易受到外界环境的影响而产生劣化<sup>[1]</sup>。尤其是位于盐湖及盐渍土地区的基础工程设施, 腐蚀性离子通过扩散、渗透及吸附作用侵入结构内部, 导致其承

收稿日期: 2023-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(41772290, 52378322); 陕西省青年科技新星项目(2023KJXX-022); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金(300102213205); 博士后创新人才计划(BX20200287)

第一作者: 赵高文, 副教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为盐渍土及盐湖地区岩土工程结构耐久性。

E-mail: 007gwzhao@chd.edu.cn

通信作者: 李镜培, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为岩土工程可靠性与耐久性。

E-mail: lijip2773@tongji.edu.cn



论文  
拓展  
介绍

载特性劣化以及服役寿命缩短,严重影响工程结构的安全使用<sup>[2]</sup>。

盐湖及盐渍土地区混凝土结构腐蚀往往伴随着多种腐蚀性离子的耦合作用,不同腐蚀性离子的耦合作用不仅仅是简单的叠加<sup>[3]</sup>。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>共存时,氯盐将抑制腐蚀产物的生成并缓解硫酸盐腐蚀<sup>[4]</sup>。大多学者研究认为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>的耦合作用会造成最严重的腐蚀破坏<sup>[5-6]</sup>。同时,也有学者研究发现在一定条件下 Mg<sup>2+</sup>可以减缓硫酸盐的腐蚀程度并保护结构内部<sup>[7-8]</sup>。

混凝土结构的内源腐蚀问题在实际工程中也极为常见<sup>[9-10]</sup>,内源腐蚀主要由骨料或在施工过程中带入的腐蚀性离子引起。尤其是对于盐湖及盐渍土地区的现浇结构而言,该地区分布着大量含有害离子的土壤及地下水,且含盐量极高,部分盐渍土地区的含盐量可以达到 30% 甚至更高<sup>[11]</sup>。一些偏远地区的淡水资源及骨料十分匮乏,不得已采用含腐蚀性离子 的水或骨料浇筑混凝土。导致其腐蚀从搅拌之后,既与正常水化过程同时进行,结构在内-外耦合腐蚀作用下服役寿命严重缩短<sup>[12]</sup>。该地区的现浇结构在施工过程中也极易引入环境中的腐蚀性离子。例如在灌注桩等地下结构的浇筑过程中,如没有采取防护措施,由浇筑过程扰动引起的孔壁高盐土体掉落将导致环境中腐蚀性离子进入结构内部,进而引发内源腐蚀<sup>[13]</sup>。此外,海洋工程中淡水以及河砂资源的短缺问题也促进了海水海砂混凝土的发展,海水及海砂内含的较高浓度腐蚀性离子也将导致海洋工程结构发生较为严重的内源腐蚀<sup>[14-15]</sup>。

国内外学者已就硫酸盐及多离子耦合腐蚀进行

了深入的研究,然而现有研究多针对预制构件以及外源腐蚀展开,对于盐湖及盐渍土地区广泛存在的现浇结构多源-多离子耦合腐蚀研究则较少。本文采用内掺腐蚀性离子模拟内源腐蚀,将试样置于不同的腐蚀环境模拟外源腐蚀。此外,腐蚀性离子对混凝土结构的腐蚀作用集中在其对水泥石部分的影响。因此,为了减少粗骨料离散性问题的干扰,本文采用砂浆试样对现浇结构的腐蚀劣化机理展开研究。分别测定试样的孔隙分布、质量尺寸、抗折及抗压强度,以及不同深度的硫酸盐浓度,同时结合 SEM-EDS、XRD 及 TG/DTG 等方法,对试样的微观结构及矿物成分进行对比分析,以期明确多源-多离子耦合腐蚀作用下现浇结构的硫酸盐腐蚀机理。本文研究将为盐湖、盐渍土及海洋地区现浇结构的设计、施工及维护,以及后续现浇结构抗多源腐蚀劣化技术的研究提供一定的理论基础。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

本试验采用唐山冀东水泥股份有限公司生产的 P. O. 42. 5 普通硅酸盐水泥,细骨料采用厦门艾思欧标准砂有限公司生产的标准砂,其粒径范围在 0. 08~2 mm,用蒸馏水来拌和水泥砂浆,水泥的化学成分见表 1。本文重点研究不同腐蚀条件下砂浆试样的劣化区别,因此选择水灰比为 0. 5 的水泥砂浆试样进行研究<sup>[16-17]</sup>,水泥砂浆的配合比见表 2。本文所用内掺以及配制溶液的盐为国药集团生产的分析纯硫酸钠、氯化钠及硝酸镁。

表 1 水泥的化学成分

Tab. 1 Chemical components of cement

化学成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO
质量分数/%	4. 14	20. 45	2. 73	0. 027	0. 339	2. 85	0. 702	0. 44	1. 63	60. 71

表 2 水泥砂浆的配合比

Tab. 2 Mix ratio of cement mortar

水灰比	水/(kg·m <sup>-3</sup> )	水泥/(kg·m <sup>-3</sup> )	砂/(kg·m <sup>-3</sup> )
0. 5	1	2	3

1.2 试样制备与腐蚀工况

试验针对现浇结构的腐蚀过程设计了专门的浇筑试模,如图 1 所示,使用 10 mm 厚的有机玻璃组装模具并在有机玻璃上钻取直径 2 mm 的孔,以便腐蚀溶液进入模具并与新拌和的砂浆接触。为防止新拌和的砂浆泄漏,在模具内壁贴上滤纸和一张薄玻璃纸。在振动台上充分振动后移除玻璃纸。为模拟现

浇结构的腐蚀过程,标准养护 2 h 后将试样连带模具一起浸入腐蚀溶液中,24 h 后拆模并将试样再次浸入腐蚀溶液中,浸泡期间的温度为 20±2 ℃。试验制备了 2 种砂浆试样,分别为 50 mm × 50 mm × 50 mm 的立方体试样和 40 mm × 40 mm × 160 mm 的棱柱体试样。其中,立方体试样用于测定试样的质量尺寸、抗压强度以及不同深度的硫酸盐浓度,同时用于进行 SEM-EDS、XRD 及 TG/DTG 测试;棱柱体试样用于测定试样的抗折强度。此外,采用 MIP(压汞法)测定试样的孔隙分布,用于 MIP 测试的样品为从试样表面获得的样品,样品尺寸为 20

mm × 20 mm × 20 mm。



图1 设计的试模(40 mm×40 mm×160 mm)

Fig.1 Designed mold (40 mm×40 mm×160 mm)

考虑到盐湖、盐渍土及海洋地区的高含盐量以及现浇结构在浇筑施工过程中可能引入环境中的腐蚀性离子,内源腐蚀通过在拌和所用的蒸馏水中内掺3%(质量分数)含腐蚀性离子的盐来实现<sup>[18-19]</sup>,采用浸泡法来模拟外源腐蚀。本文共设置两种浸泡环境,分别为7%(质量分数)的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液和蒸馏水。为保证试样完全浸泡于溶液中,浸泡池液面应高出试样30 mm。并定期检查和调整浸泡池的溶液浓度。不同试样以及对应的腐蚀工况见表3。相较于腐蚀性离子,钠离子对砂浆的腐蚀进程影响较小,且钠盐对混凝土结构的破坏主要表现为析出结晶腐蚀破坏,本文主要以氯盐、镁盐及硫酸盐的化学腐蚀机理为研究重点,因此忽略钠离子对水泥胶砂腐蚀过程的影响作用。

表3 试样的腐蚀工况

Tab. 3 Working conditions of different specimens

浸泡在蒸馏水中的试样	浸泡在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中的试样	内掺的腐蚀性离子
Z-N	L-N	无
Z-S	L-S	3% $\text{SO}_4^{2-}$
Z-SC	L-SC	3% $\text{SO}_4^{2-}$ 及 3% $\text{Cl}^-$
Z-SM	L-SM	3% $\text{SO}_4^{2-}$ 及 3% $\text{Mg}^{2+}$
Z-SMC	L-SMC	3% $\text{SO}_4^{2-}$ 、3% $\text{Mg}^{2+}$ 及 3% $\text{Cl}^-$

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 硫酸盐浓度测定

取出不同腐蚀时间的试样,放入烘箱中60℃烘干处理72 h。使用冲击钻和相应的取粉工具通过控制钻孔深度来取得距试样表面2.5 mm、7.5 mm、12.5 mm、17.5 mm和22.5 mm处的粉末。将钻头依次推进5 mm,在不同深度处各收集1组粉末。称取所得粉末0.5 g溶解于50 mL蒸馏水中静置48 h,以确保粉末中的所有可溶性盐均已溶解,过滤不同粉末的溶解溶液并采用滴定法测定硫酸盐浓度。

#### 1.3.2 微观结构及矿物分析

取出不同腐蚀时间的试样,放入异丙醇中终止反应,随后将试样放入烘箱中60℃(低温烘干防止腐蚀产物分解)烘干处理48 h。取距表面5 mm处的碎块进行SEM-EDS测试,使用的仪器为Hitachi S-4800冷场发射扫描电镜。将距表面5 mm处的碎块磨成粉末进行XRD测试和热重分析,使用的仪器分别为RINT2 000 X射线衍射仪和NETZSCH-STA449C热分析仪。此外,采用压汞法测定了试样的孔隙分布,使用的仪器为YG-97A型高性能压汞仪。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 孔隙特性

为研究腐蚀早期试样的孔隙变化规律,测定腐蚀28d后试样的孔隙特性且结果如图2所示。为分析不同孔径分布对试样的影响,将孔隙分为三组: $<0.1\text{ }\mu\text{m}$ (凝胶孔,无害孔)、 $0.1\sim1\text{ }\mu\text{m}$ (中孔隙,有害孔)以及 $>1\text{ }\mu\text{m}$ (大孔隙,有害孔)<sup>[20]</sup>。比较不同试样的孔径分布,可以发现内掺腐蚀性离子的试样相较于L-N有害孔含量均显著增加,凝胶孔含量均显著降低。表明内源 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 以及 $\text{SO}_4^{2-}$ 对试样早期孔隙结构的发育均有不利影响。值得注意的是,L-SC的大孔隙含量较高,中孔隙含量较低;L-SMC的大孔隙含量较低,中孔隙含量较高;L-SM的大孔隙及中孔隙含量均较低。可见内源 $\text{Cl}^-$ 是导致试样大孔隙含量增加的主要原因,单一 $\text{Mg}^{2+}$ 对有害孔含量的增加影响较小。此外, $\text{Mg}^{2+}$ 腐蚀产物具有一定的孔隙填充作用,可以将大孔隙分割为有害性较低的中孔隙,致使试样大孔隙含量降低,中孔隙含量升高。片状结构的镁盐产物可以将连通的孔隙分割、阻断,降低孔隙结构的连通性,从而降低腐蚀性离子的扩散及侵入速度,有助于提高结构的整体性以及腐蚀环境下的耐久性<sup>[8,21]</sup>。孔隙结构的发育始于硬化过程,并一直持续到结构破坏。有害孔含量的增加提供了更多的离子扩散通道,导致更多的腐蚀性离子侵入水泥浆体进而加速腐蚀进程。此外,随着腐蚀时间的增长,孔隙内腐蚀产物的持续积累还会致使孔隙膨胀破坏,进而导致内部微裂纹的产生,孔隙的贯通还会导致试样内部形成宏观裂缝,对其物理和力学特性均有较大影响,内部腐蚀产物诱导水泥砂浆损伤机理如图3所示。



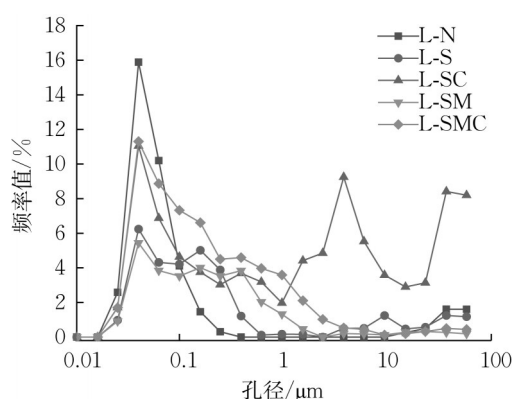


图2 试样的孔隙分布

Fig.2 Pore distribution of specimens

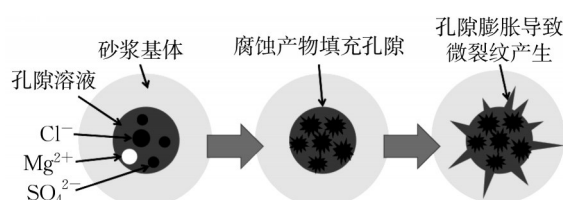


图3 腐蚀产物诱导损伤机理

Fig.3 Mechanism of damage induced by corrosion products

## 2.2 试样外观劣化

不同腐蚀时间试样的表现如图4所示,由图可见,不同腐蚀条件下试样的劣化程度存在显著差异。在早期(28d),浸泡于 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的试样发生了更严重的腐蚀,试样的表面更粗糙。值得注意的是,仅内掺了 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的试样(Z-SC和L-SC)表面出现了明显的开裂,而同时内掺了 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的试样(Z-SMC和L-SMC)表面没有裂缝。可见在腐蚀早期,表层存在的 $\text{Mg}^{2+}$ 缓解了由 $\text{Cl}^-$ 引起的大孔隙含量增加趋势,抑制了试样表面已有裂缝的发育及新裂缝的产生,一定程度上缓解了由氯盐引起的腐蚀作用。

较早期腐蚀而言,试样在180d后出现了明显的劣化现象。在内—外源耦合腐蚀作用下,L-S、L-SC、L-SM和L-SMC的表面已出现明显的裂缝。值得注意的是,内掺 $\text{Mg}^{2+}$ 以及 $\text{Cl}^-$ 的试样(L-SC和L-SM)发生了更严重的腐蚀,试样表面可以观察到明显的开裂和片状剥落现象。这是由于早期内源腐蚀增大了试样有害孔隙的含量,增加了外部 $\text{SO}_4^{2-}$ 的扩散侵入通道,进而加速了腐蚀劣化进程。270d后,所有试样表面均已出现大量裂缝,其中L-SMC在多种内源腐蚀性离子的腐蚀作用下破坏最严重,大量裂缝在试样表面连成网状。360d后,除L-SM外其余

试样均已完全破坏。需要指出的是,L-SM外围虽然已经严重破坏并发生剥落,但内部结构仍较为完整。可见,试样外围存在的 $\text{Mg}^{2+}$ 通过抑制外源腐蚀性离子的进一步扩散及侵入,对试样的内部起到一定的保护作用,尤其是在长期腐蚀作用下<sup>[8]</sup>。

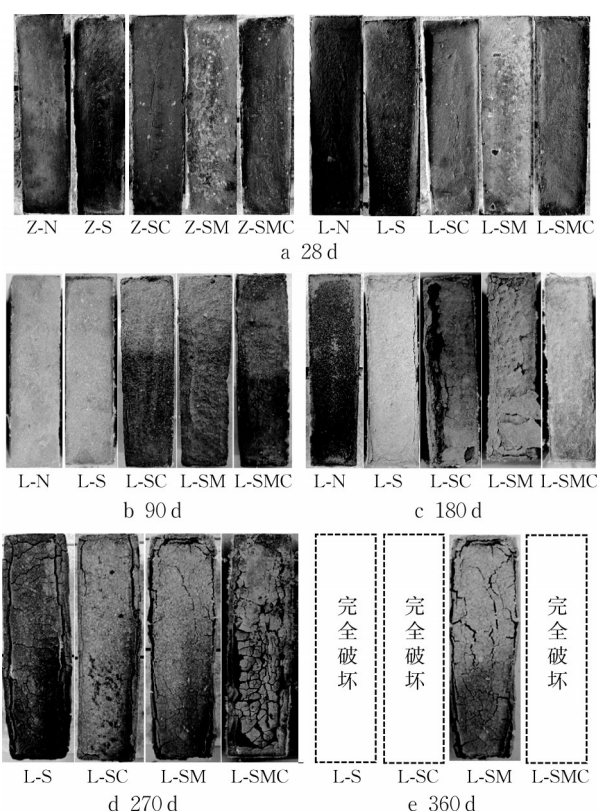


图4 不同腐蚀时间试样的表现

Fig.4 Appearance of specimens with different corrosion times

## 2.3 质量、尺寸变化

不同腐蚀时间试样的尺寸及质量如图5所示。图中虚线为浸泡在蒸馏水中的试样,实线为浸泡在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的试样。为使所测质量和尺寸的变化规律更具可比性,图中纵坐标为质量或尺寸的增长率(即变化量与初始值的比值)。

由图5a可知,由于水泥的水化作用及硫酸盐的侵入,试样的质量均有所增加。此外,对于内掺相同腐蚀性离子的试样,由于外部 $\text{SO}_4^{2-}$ 的扩散侵入,浸泡在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中试样的质量增长率均高于浸泡在蒸馏水中试样的质量增长率。值得注意的是,内掺 $\text{Mg}^{2+}$ 且浸泡于蒸馏水中试样(Z-SM与Z-SMC)的质量增长率最低。这是由于在 $\text{MgSO}_4$ 的腐蚀作用下,C-S-H凝胶会与 $\text{MgSO}_4$ 反应生成M-S-H和石膏。这种转变抑制了水泥水化,使试样的质量增长率降低。

由图5b,除无腐蚀组外(Z-N),其余试样在前7d的尺寸增长率较低,14~28d内的尺寸增长率增高。这是由于早期生成的腐蚀产物首先填充了试样的初始孔隙,试样的体积增长不明显;随着腐蚀反应的进行,腐蚀产物的持续积累导致孔隙内没有足够的空

间容纳新生成的腐蚀产物,引起内部膨胀并使试样尺寸增大。此外,L-S的尺寸增长率最高,主要因为试样在腐蚀作用下生成了更多的腐蚀产物(如钙矾石),铝酸钙生成钙矾石的过程会使固相体积增大约200%<sup>[22]</sup>。

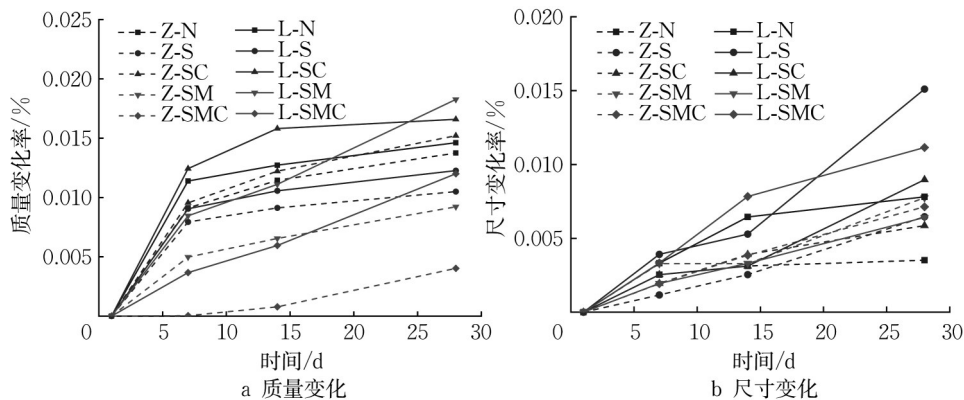


图5 试样的质量及尺寸变化

Fig.5 Mass and size changes of specimens

## 2.4 强度变化

不同腐蚀时间试样的抗折及抗压强度如图6、图7所示。图中柱状图表示试样的抗折及抗压强度值,

折线图表示试样的抗折及抗压强度变化率。L-N、L-S、L-SC以及L-SMC在腐蚀360d后已完全破坏,因此腐蚀360d后试样的强度不再列出。

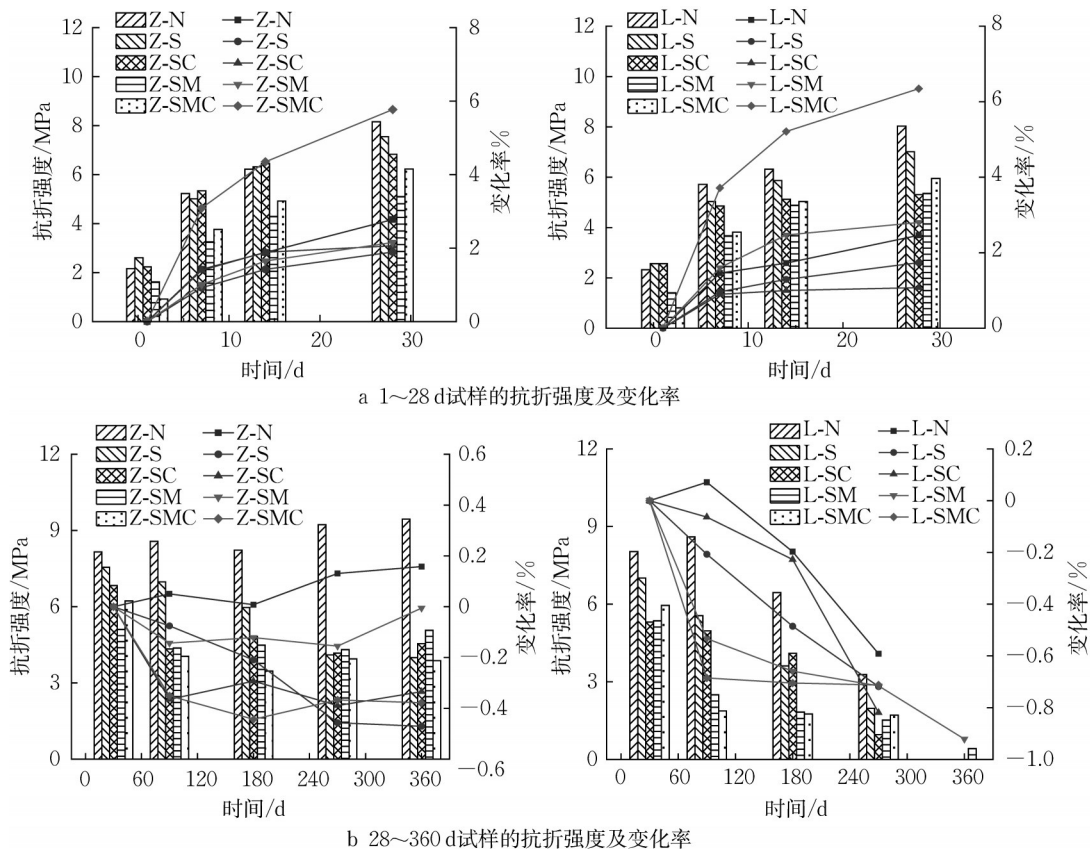


图6 试样的抗折强度变化

Fig.6 Flexural strength changes of specimens

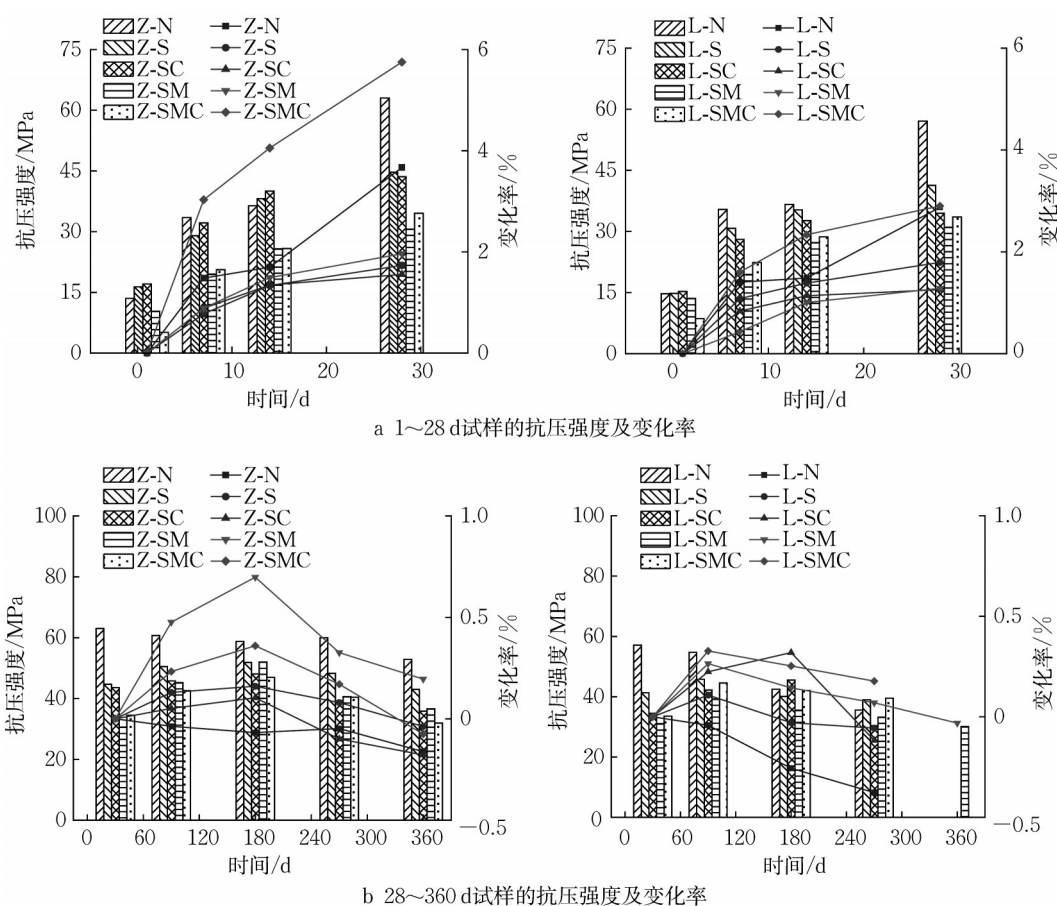


图7 试样的抗压强度变化

Fig.7 Compressive strength changes of specimens

由图6a,外部腐蚀环境相同时,早期内掺 $Mg^{2+}$ 及 $Cl^-$ 试样的抗折强度均低于其余试样,特别是在外源硫酸盐的腐蚀作用下。可见内源 $Mg^{2+}$ 及 $Cl^-$ 对试样早期抗折强度的发展存在不利影响。此外,内部腐蚀工况相同但外部腐蚀环境不同的试样的早期抗折强度差异较小,而内源腐蚀性离子的种类对试样的抗折强度存在显著影响。可见在腐蚀早期,外部侵入的腐蚀性离子数量较少,试样早期的抗折强度主要由内掺的腐蚀性离子种类决定。

为研究内—外源耦合腐蚀的长期影响作用,试样长期的抗折强度如图6b所示。对于浸泡于蒸馏水中的试样,Z-N的抗折强度随着水泥水化持续增长,Z-SC、Z-SM和Z-SMC的抗折强度在90d后基本稳定,Z-S的抗折强度在270d后基本稳定。此外,270d后内掺腐蚀性离子试样的抗折强度接近,且为没有内掺腐蚀性离子试样(Z-N)的43%~46%。由此可见,在无外源腐蚀的环境下,内源腐蚀的长期作用会严重降低试样的抗折强度,内源多离子的耦合作用还会加速试样的劣化进程,使试样的抗折强度在90d后已降低50%。对于浸泡于 $Na_2SO_4$ 溶液中的

试样,在内—外源耦合腐蚀的长期作用下,试样的抗折强度均随时间降低。值得注意的是,内掺 $Mg^{2+}$ 试样(L-SM与L-SMC)的抗折强度在90d后急剧降低(仅为L-N抗折强度的30%与20%)且之后基本保持不变。可见,内源 $Mg^{2+}$ 及外源 $SO_4^{2-}$ 的耦合腐蚀作用加速了试样抗折强度的损失。与浸泡于蒸馏水中的试样相似,270d后内掺腐蚀性离子试样的抗折强度仅为没有内掺腐蚀性离子试样(L-N)的33%~50%。此外,对于内部腐蚀工况相同的试样,外源硫酸盐的长期腐蚀作用使试样的抗折强度均有所降低,L-N、L-S、L-SC、L-SM以及L-SMC的抗折强度分别为Z-N、Z-S、Z-SC、Z-SM以及Z-SMC的36%、48%、23%、35%以及43%。

如前文所述,不同种类的内源腐蚀性离子对试样早期的内部孔隙结构均具有较大影响,且影响会一直持续到结构破坏,试样的抗折强度又往往对孔隙结构的发育体现出高度的敏感性。在腐蚀早期,由于外源 $SO_4^{2-}$ 的侵入量较少,试样的抗折强度主要由内源腐蚀性离子的种类决定,不同种类的腐蚀性离子对孔隙结构的影响不同,而导致试样早期的抗折强度差异明



显。随着腐蚀的进行,试样长期的抗折强度则主要由腐蚀工况决定。在外部腐蚀环境相同时,长期的内源腐蚀会导致试样的抗折强度严重降低(即使是浸泡于蒸馏水中)。而对于内部腐蚀工况相同的试样,外源硫酸盐的长期腐蚀作用也会导致试样的抗折强度降低。需要指出的是,在最不利的腐蚀工况下(即内源 $\text{Mg}^{2+}$ 与外源 $\text{SO}_4^{2-}$ 的长期耦合腐蚀作用),L-SM的抗折强度仅为无腐蚀组(Z-N)的4.4%。由此可见,盐渍土地区的现浇结构必须杜绝腐蚀性离子进入结构内部引起内-外源耦合腐蚀问题。

由图7a,与抗折强度结果类似,早期内掺 $\text{Mg}^{2+}$ 及Cl试样的抗压强度均低于其余试样,特别是仅内掺了 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的试样(Z-SM与L-SM),其28d抗压强度仅为没有内掺腐蚀性离子试样(Z-N与L-N)的48%与54%。这是因为硬化水泥浆中 $\text{MgSO}_4$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会使孔隙溶液碱性降低,导致C-S-H更易受到硫酸盐腐蚀,并促使 $\text{Ca}^{2+}$ 释放形成强度很低的M-S-H<sup>[23]</sup>。C-S-H决定了胶结基质的强度,其溶解将导致强度的损失和微裂纹的形成。内源 $\text{Mg}^{2+}$ 削弱了凝胶材料与骨料的粘结作用,在试样成型初期严重抑制了抗压强度的发展。此外,与抗折强度结果类似,腐蚀早期试样的抗压强度主要由内掺的腐蚀性离子种类决定。

由图7b,对于长期浸泡于蒸馏水中的试样,内掺腐蚀性离子试样的抗压强度变化趋势一致,前180d处于增长期,随后下降。360d后Z-S的抗压强度为Z-N的80%,Z-SC、Z-SM及Z-SMC的抗压强度为Z-N的67%、70%以及60%。表明内源腐蚀特别是多种腐蚀性离子的耦合作用降低了试样的抗压强度。对于浸泡于 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的试样,180d后各组试样的抗压强度已差别不大。可见,在外源腐蚀的长期作用下,内源腐蚀对试样长期的抗压强度影响较小,抗压强度的发展主要由外源腐蚀控制。此外,对于内部腐蚀工况相同的

试样,外源硫酸盐的长期腐蚀作用使试样的抗压强度均有所降低,L-N、L-S、L-SC、L-SM以及L-SMC的抗压强度分别为Z-N、Z-S、Z-SC、Z-SM以及Z-SMC的59%、80%、77%、82%以及97%。

对比试样长期抗折强度及抗压强度的结果,可以发现内源腐蚀对试样抗折强度的发展影响更显著。无论试样处于哪种外部腐蚀环境,内源腐蚀导致的抗折强度损失均远大于抗压强度的损失,特别是在内-外源耦合腐蚀作用下。

## 2.5 硫酸盐浓度变化

不同腐蚀时间试样不同深度的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度如图8所示。折线图表示浸泡于 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中试样不同深度的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度,柱状图表示浸泡于蒸馏水中试样不同深度的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度。图中点的横坐标代表的是取样区间中点,即0~5 mm范围处的硫酸盐浓度的横坐标取2.5 mm。

由图8,在腐蚀早期(7d及28d),浅层区域(0~10 mm)内掺 $\text{Mg}^{2+}$ 试样(Z-SM、Z-SMC、L-SM及L-SMC)的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度与仅内掺了 $\text{SO}_4^{2-}$ 或Cl试样的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度接近,在较深处(10~25 mm)内掺 $\text{Mg}^{2+}$ 试样的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度低于仅内掺了 $\text{SO}_4^{2-}$ 或Cl试样的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度。如前所述, $\text{Mg}^{2+}$ 缓解了由Cl引起的大孔隙含量增加趋势,抑制了试样表面开裂,减少了外部 $\text{SO}_4^{2-}$ 的扩散及侵入量。此外, $\text{MgSO}_4$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和石膏会形成一层保护膜<sup>[24]</sup>,在前期提供一定的保护作用,降低试样的孔隙率<sup>[25]</sup>。较早期腐蚀而言,180d后试样在多源-多离子的长期作用下不同深度处的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度均显著增加。需要指出的是,7d时水泥水化尚未结束,试样内部离子运移速度相对较快<sup>[26]</sup>。本文采用的烘干处理方法可能导致试样内部离子随液体蒸发向外集中并在溶液蒸干过程中集中析出在距离蒸发面较近的区域,因此体现出外围浓度略高的趋势,导致7d时浸泡于蒸馏水中试样的表层硫酸盐浓度高于内部<sup>[27]</sup>。

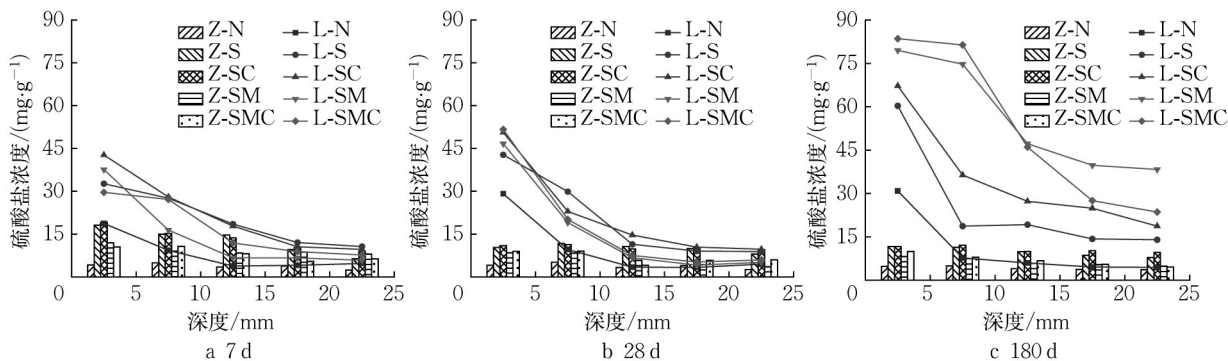


图8 试样不同深度硫酸盐浓度的变化

Fig.8 Sulfate concentration changes at different depths of specimens

## 2.6 微观结构及矿物成分变化

取腐蚀 28d 及 180d 后试样的碎块分别进行 SEM 微观结构观测及 EDS 能谱分析, 所得结果见图 9、图 10。

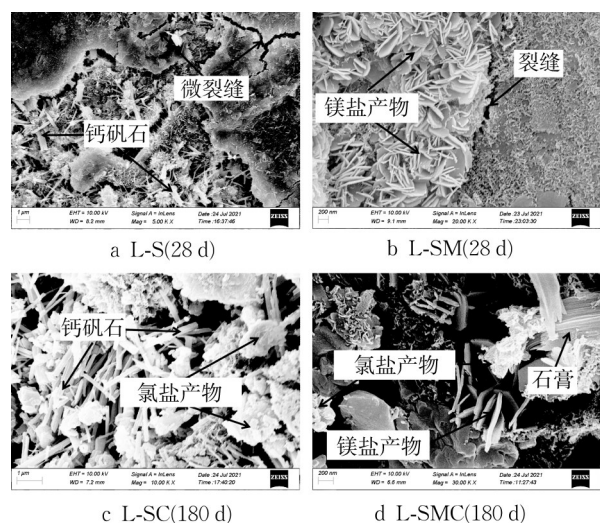


图9 试样的腐蚀产物

Fig.9 Corrosion products of specimens

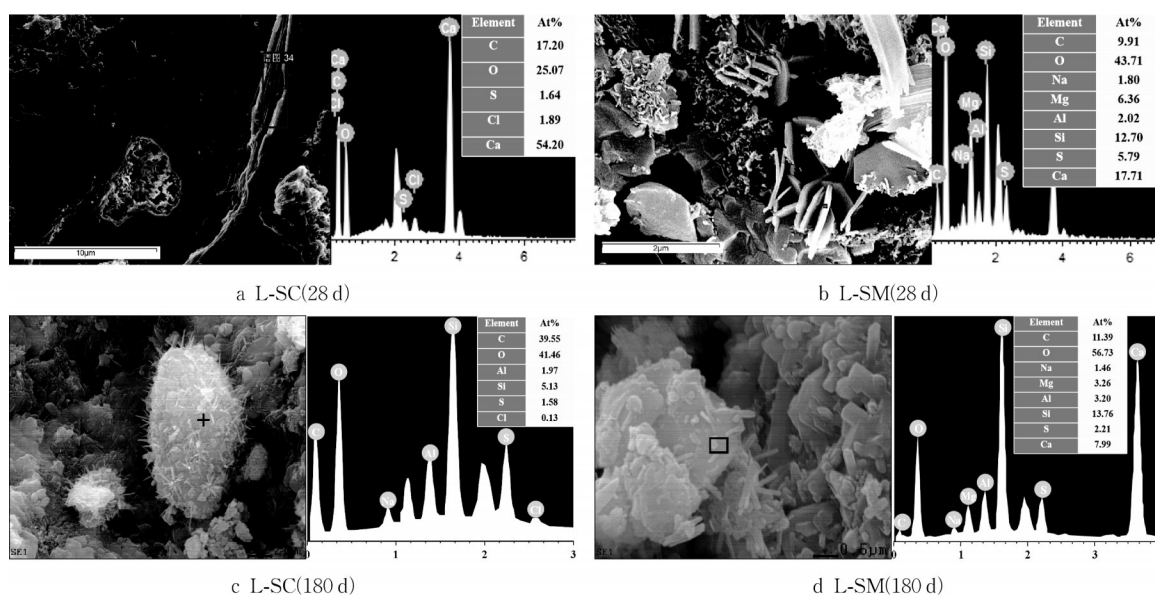


图10 腐蚀产物的EDS分析结果

Fig.10 EDS analysis results of corrosion products

由图 11, 浸泡于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的试样在内-外源多离子的腐蚀作用下, 腐蚀产物主要为钙矾石和石膏。由于在低浓度硫酸盐下石膏不沉淀或很少沉淀, 浸泡于蒸馏水中的试样的腐蚀产物主要为钙矾石。此外, 在内源  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  以及外源硫酸盐的共同腐蚀作用下, 试样 (L-SM 与 L-SMC) 在  $2\theta=12^\circ$  处石膏的衍射峰明显高于其余组。这是由于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与  $\text{MgSO}_4$  反应生成的碱性更低的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  降低了孔隙溶液的 pH 值, 低 pH 值环境有利于石膏

由图 9、图 10, 在内-外源多离子的腐蚀作用下, 试样的孔隙及裂缝中发现了腐蚀产物。内掺  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  的试样中除钙矾石外还发现了氯盐及镁盐参与生成的腐蚀产物。此外, 由 EDS 分析结果可知, 腐蚀产物中氯元素及镁元素的峰值极高, 表明生成了氯盐及镁盐对应的腐蚀产物。值得注意的是, 图 9a 的孔隙中存在大量的腐蚀产物, 腐蚀产物对孔隙填充作用导致了孔隙的膨胀以及微裂缝的产生; 此外, 由图 9b 可以观察到片状结构的镁盐腐蚀产物填充了部分孔隙并阻断了裂缝的继续延伸, 镁盐腐蚀产物的填充和阻断作用可以减少腐蚀性离子的扩散通道, 在一定程度上可以缓解试样的开裂和腐蚀进程。

不同腐蚀时间试样的 XRD、TG/DTG 分析结果见图 11、图 12。其中, E、Gyp、CH、MH、AH 和 FS 分别代表钙矾石、石膏、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和 Friedel 盐。

的形成, 孔隙溶液 pH 值的持续下降还会导致 C-S-H 分解并生成石膏<sup>[28]</sup>。值得注意的, 图 11a 中 L-S 与 L-SC 在  $2\theta=27^\circ$  处钙矾石的衍射峰很高, 而 L-M 与 L-SMC 在  $2\theta=27^\circ$  处钙矾石的衍射峰很低。并且 L-M 与 L-SMC 在  $2\theta=12^\circ$  处石膏的衍射峰远高于其余组, 在  $2\theta=23^\circ$  处  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的衍射峰以及  $2\theta=33^\circ$  处  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的衍射峰略高于其余组<sup>[29]</sup>。这是由于随着孔隙溶液 pH 值的降低,  $\text{MgSO}_4$  还会促使生成的钙矾石分解并生成石膏, 如式 (1)<sup>[30]</sup>。大量石膏的



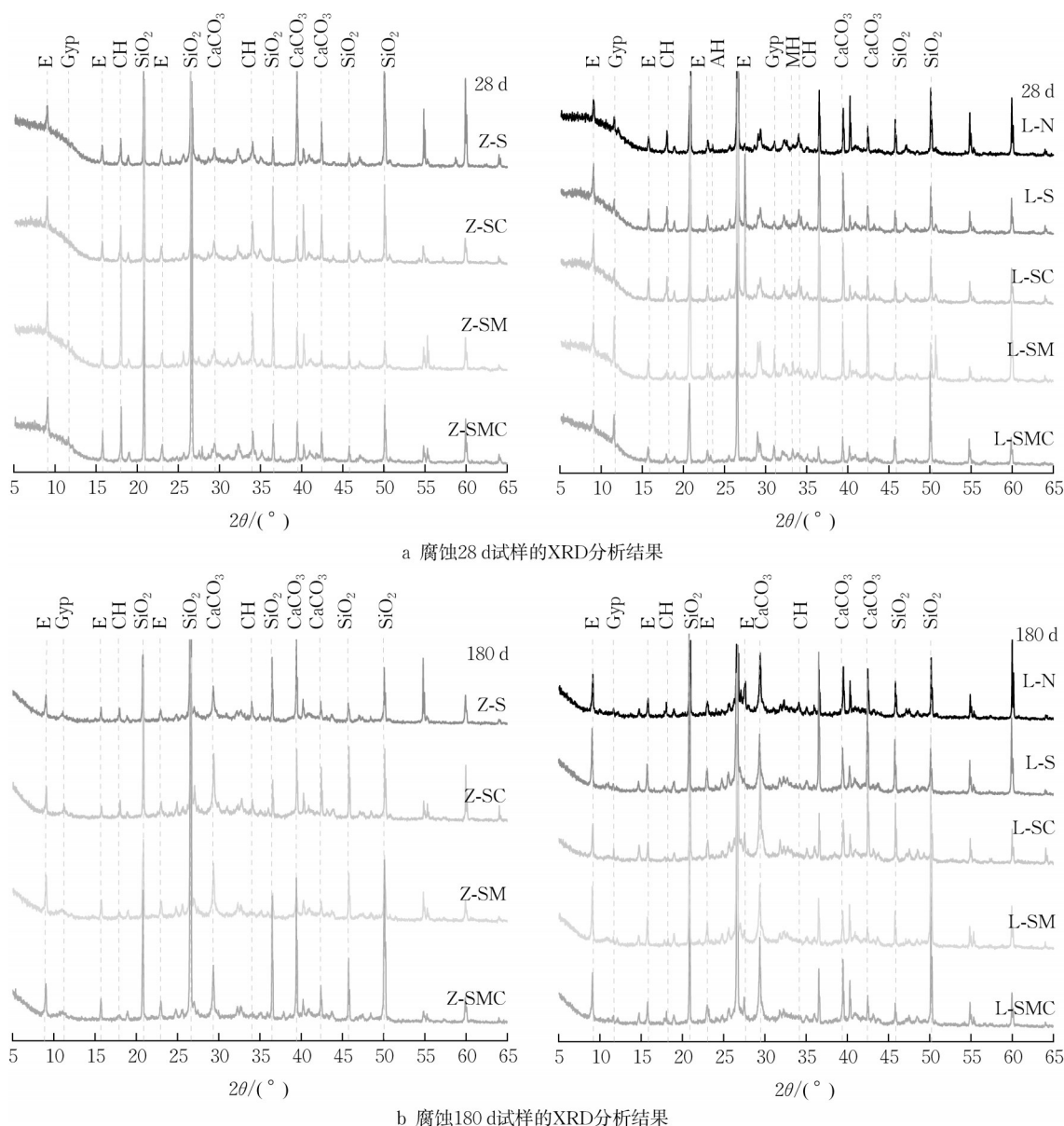
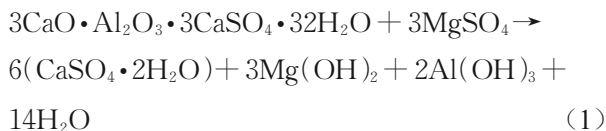


图11 不同腐蚀时间试样的XRD分析结果

Fig.11 XRD analysis results of specimens with different corrosion times

生成会引起胶凝物质分解,还会引起体积膨胀,进而对结构造成更严重的危害。由图11b,较早期腐蚀而言,试样在 $2\theta=9^\circ$ 处钙矾石的衍射峰升高,在 $2\theta=12^\circ$ 处石膏的衍射峰降低,表明在长期腐蚀作用下石膏继续与水化产物反应生成了钙矾石。



由图12,在腐蚀早期,浸泡于蒸馏水中的试样在内源腐蚀作用下的腐蚀产物主要为钙矾石。在内-外源多离子的腐蚀作用下,浸泡于 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的试样的腐蚀产物主要为钙矾石和石膏。此外,内掺

氯盐及镁盐的试样中还分别发现了相应的腐蚀产物及其对应的峰,温度范围分别在 $280\sim 380^\circ\text{C}$ 以及 $350^\circ\text{C}$ 左右。值得注意的是,内掺 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 且浸泡于 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的试样(L-SM与L-SMC)在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 处石膏的峰尤为明显,表明在内源 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 以及外源硫酸盐的共同腐蚀作用下,试样生成了更多的石膏。

### 3 结论

本文采用模拟腐蚀的方法,模拟了现浇结构在硫酸盐渍土地区多源-多离子耦合腐蚀过程。通过

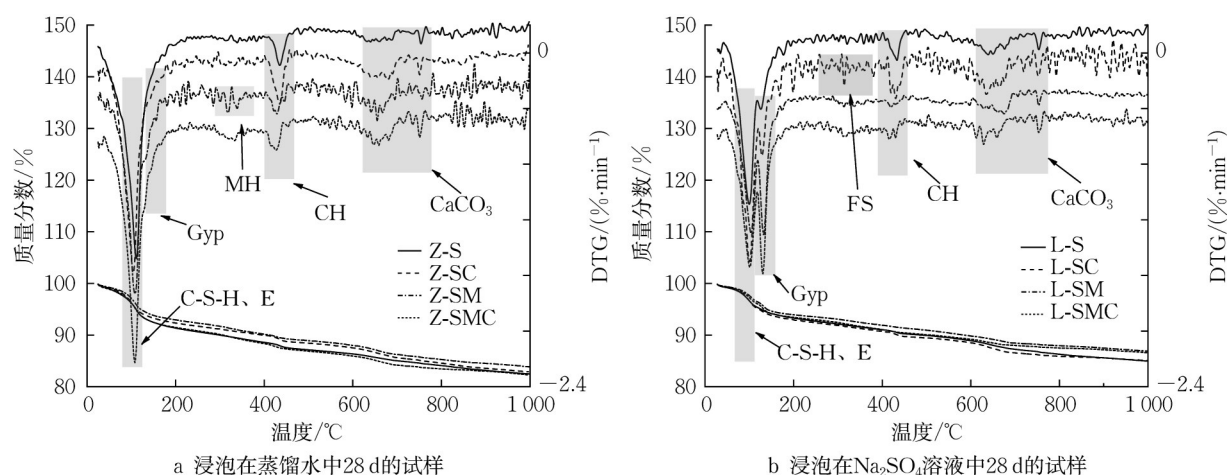


图12 28d后试样的TG/DTG分析结果

Fig.12 TG/DTG analysis results of specimens after 28 days

测定试样在不同腐蚀时间的孔隙分布、物理力学性质以及不同深度处的硫酸盐浓度,并采用SEM-EDS、XRD及TG/DTG等测试技术观测试样的微观结构及矿物成分变化。本文主要得出以下结论:

(1)盐渍土地区的现浇结构必须避免由材料及施工过程引起的内源腐蚀问题,内源 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 以及 $\text{SO}_4^{2-}$ 均使试样的有害孔含量显著增大,增加了外源 $\text{SO}_4^{2-}$ 的扩散侵入通道,进而加速试样的腐蚀劣化进程。

(2)内源腐蚀在早期导致的内部结构劣化严重影响了试样抗折强度的发展,无论外部腐蚀环境如何,遭受内源腐蚀试样的抗折强度均远低于没有内掺腐蚀性离子的试样;无外部腐蚀环境时,360d后试样的抗折强度降低了54%~57%;在外源硫酸盐的腐蚀作用下,360d后试样的抗折强度降低了50%~67%。

(3)内源 $\text{Mg}^{2+}$ 引起的腐蚀问题较为严重, $\text{Mg}^{2+}$ 不仅将导致石膏大量生成,还可能水泥水化产物中的C-S-H转变为强度很低的M-S-H,进而降低试样的抗折强度,特别是在内源 $\text{Mg}^{2+}$ 与外源 $\text{SO}_4^{2-}$ 的长期耦合腐蚀作用下,L-SM的抗折强度仅为无腐蚀组(Z-N)的4.4%。

(4)表层的 $\text{Mg}^{2+}$ 腐蚀产物对内部结构具有一定的保护作用,表层存在的 $\text{Mg}^{2+}$ 缓解了由 $\text{SO}_4^{2-}$ 及 $\text{Cl}^-$ 引起的有害孔隙含量增加趋势,抑制了试样表面的开裂,一定程度上减少了外源硫酸盐的扩散及侵入量。

#### 作者贡献声明:

赵高文:指导试验设计,论文写作与修改;

王卓:试验数据分析,论文写作与修改;

胡亦奇:参与试验研究,整理数据;

徐志军:数据分析;

郭梦真:数据分析,图像处理;

李镜培:指导试验规划,论文修改。

#### 参考文献:

- [1] ZHUTOVSKY S, KOVLER K. Influence of water to cement ratio on the efficiency of internal curing of high-performance concrete[J]. Construction and Building Materials, 2017, 144: 311.
- [2] 刘超,姚羿舟,刘化威,等.硫酸盐干湿循环下再生复合微粉混凝土的劣化机理[J].建筑材料学报,2022,25(11):1128.  
LIU Chao, YAO Yizhou, LIU Huawei, et al. Deterioration mechanism of recycled composite powder concrete under dry-wet cycles of sulfate[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(11): 1128.
- [3] 左义兵,廖宜顺,叶光.盐耦合侵蚀下碱矿渣水泥相演变的热力学模拟[J].建筑材料学报,2023,26(1):7.  
ZUO Yibing, LIAO Yishun, YE Guang. Thermodynamic modelling of phase evolution in alkali-activated slag cement upon combined attack of salts[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(1): 7.
- [4] DU J M, TANG Z Y, LI G, et al. Key inhibitory mechanism of external chloride ions on concrete sulfate attack[J]. Construction and Building Materials, 2019, 225: 611.
- [5] 朱效宏,李青,陈平,等.硫酸盐侵蚀条件下C-(A)-S-H组成-结构演化的量化分析[J].硅酸盐学报,2021,49(5):901.  
ZHU Xiaohong, LI Qing, CHEN Ping, et al. Composition and nano-structure of C-(A)-S-H gels in cement pastes after sulphate attack[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49 (5): 901.
- [6] WU M, ZHANG Y S, JI Y S, et al. A comparable study on the deterioration of limestone powder blended cement under sodium sulfate and magnesium sulfate attack at a low temperature[J]. Construction and Building Materials, 2020, 243: 118279.
- [7] NEVILLE A. The confused world of sulfate attack on concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(8): 1275.
- [8] ZHAO G W, LI J P, HAN F, et al. Sulfate-induced degradation

- of cast-in-situ concrete influenced by magnesium[J]. Construction and Building Materials, 2019, 199: 194.
- [9] CAMPOS A, LOPEZ C M, BLANCO A, *et al.* Effects of an internal sulfate attack and an alkali-aggregate reaction in a concrete dam[J]. Construction and Building Materials, 2018, 166: 668.
- [10] COLMAN C, BULTEEL D, THIERY V, *et al.* Internal sulfate attack in mortars containing contaminated fine recycled concrete aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: 121851.
- [11] 张永康, 张田, 张荣飞, 等. 高盐渍土地地区某铁路路基填料选择研究[J]. 铁道工程学报, 2016, 33(9): 10.  
ZHANG Yongkang, ZHANG Tian, ZHANG Rongfei, *et al.* Research on the selection of a railway subgrade filler in high saline soil region[J]. Journal of Railway Engineering Society, 2016, 33(9): 10.
- [12] PRADHAN B, BHATTACHARJEE B. Rebar corrosion in chloride environment[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(5): 2565.
- [13] 黎玉婷, 张肖峰, 叶盛. 高原地区盐渍土硫酸盐强腐蚀性环境防腐设计[J]. 南方能源建设, 2018, 5(3): 102.  
LI Yuting, ZHANG Xiaofeng, YE Sheng. Anti-corrosion design of concrete structure in sulfate strong corrosive environment in saline soil in plateau area [J]. Southern Energy Construction, 2018, 5(3): 102.
- [14] HAN S, ZHONG J, YU Q, *et al.* Sulfate resistance of eco-friendly and sulfate-resistant concrete using seawater sea-sand and high-ferrite portland cement [J]. Construction and Building Materials, 2021, 305: 124753.
- [15] 李田雨, 王维康, 李涛涛, 等. 超高性能海水海砂混凝土的硫酸盐腐蚀破坏机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(5): 1101.  
LI Tianyu, WANG Weikang, LI Yangtao, *et al.* Corrosion failure mechanism of ultra-high-performance concretes prepared with sea water and sea sand in an artificial sea water containing sulfate[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2023, 43(5): 1101.
- [16] 李闯, 范颖芳, 王耀宇, 等. 钢筋-煤系偏高岭土水泥砂浆抗氯盐-硫酸盐侵蚀性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(5): 447.  
LI Chuang, FAN Yingfang, WANG Yaoyu, *et al.* Corrosion resistance to chloride and sulfate salt attack of steel bar-cement mortar containing coal metakaolin [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(5): 447.
- [17] 杨永敢, 康子豪, 詹炳根, 等. 初始损伤混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(12): 1255.  
YANG Yonggan, KANG Zihao, ZHAN Binggen, *et al.* Sulfate resistance of concrete with initial damage[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(12): 1255.
- [18] 刘飞禹, 赵川, 孙宏磊, 等. 含盐量对硫酸钠盐渍土-混凝土界面剪切特性的影响研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2022, 41(8): 1680.
- LIU Feiyu, ZHAO Chuan, SUN Honglei, *et al.* Study on the effect of salt content on the shear characteristics of the interface between sodium sulphate saline soil and concrete [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2022, 41(8): 1680.
- [19] JIANG H, HAN J, REN L, *et al.* Study of early-age performance of cementitious backfills with alkali activated slag under internal sulfate attack[J]. Construction and Building Materials, 2023, 371: 130786.
- [20] KUMAR R, BHATTACHARJEE B. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(1): 155.
- [21] VEDALAKSHMI R, SARASWATHY V, YONG A K. Performance evaluation of blended cement concretes under  $\text{MgSO}_4$  attack[J]. Magazine of Concrete Research, 2011, 63(9): 669.
- [22] KUNTHER W, LOTHENBACH B, SCRIVENER K L. On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 46: 23.
- [23] HUANG Q, ZHU X, XIONG G, *et al.* Will the magnesium sulfate attack of cement mortars always be inhibited by incorporating nanosilica? [J]. Construction and Building Materials, 2021, 305: 124695.
- [24] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(3): 325.
- [25] 关博文. 交变荷载与硫酸盐腐蚀作用下水泥混凝土疲劳损伤机制[D]. 西安: 长安大学, 2012.  
GUAN Bowen. Study on the fatigue damage of cement concrete subjected to sulfate corrosion and alternating stresses [D]. Xi'an, Chang'an University, 2012.
- [26] DONG Q, ZHENG H, ZHANG L, *et al.* Numerical simulation on diffusion-reaction behavior of concrete under sulfate-chloride coupled attack[J]. Construction and Building Materials, 2023, 405: 133237.
- [27] JIN H, LIU J, ZHONG D, *et al.* Experimental study on chloride ion diffusion behavior and microstructure in concrete under alternating ambient humidity conditions [J]. Construction and Building Materials, 2023, 401: 132886.
- [28] LIU Z Q, DENG D H, DE SCHUTTER G, *et al.* The effect of  $\text{MgSO}_4$  on thaumasite formation [J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 35(1): 102.
- [29] HUANG Q, ZHENG W, XIAO X, *et al.* A study on the salt attack performance of magnesium oxychloride cement in different salt environments[J]. Construction and Building Materials, 2022, 320: 126224.
- [30] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Sulfate attack research—whither now? [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(6): 845.