

电场作用下水泥基材料的 $MgSO_4$ 侵蚀*

罗遥凌¹, 殷吉强², 王冲^{1†}, 方正¹

(1.重庆大学材料科学与工程学院,重庆400045; 2.重庆市武隆区建设工程质量监督站,重庆408500)

摘要:已有研究表明电场能够加速水泥基材料硫酸盐侵蚀并可用于快速评价水泥基材料的抗硫酸盐侵蚀性能,但以上研究均是针对电场作用下 Na_2SO_4 溶液的侵蚀,鲜有研究电场作用下 $MgSO_4$ 溶液侵蚀行为.本文利用抗蚀系数反映电场对水泥基材料 $MgSO_4$ 侵蚀程度影响,利用 XRD 和 SEM/EDS 分析电场作用下水泥基材料的 $MgSO_4$ 侵蚀机理.研究表明:电场加速了水泥基材料 $MgSO_4$ 侵蚀破坏;在电场作用下 SO_4^{2-} 离子从阴极进入试件内部,首先与 $Ca(OH)_2$ 反应生成石膏,生成的石膏继续与 C_3A 的水化产物反应生成钙矾石,当 C_3A 的水化产物反应完毕,从外界进入的 SO_4^{2-} 离子继续与 $Ca(OH)_2$ 反应生成石膏,其侵蚀产物以石膏为主,其次是钙矾石.

关键词: 电场影响;水泥基材料;加速; $MgSO_4$ 侵蚀

中图分类号: TU528

文献标志码: A

MgSO₄ Attack of Cement Based Materials under Electrical Field

LUO Yaoling¹, YIN Jiqiang², WANG Chong¹, FANG Zheng¹

(1.College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2.Construction Engineering Quality Supervisory Station of Wulong County, Chongqing 408500, China)

Abstract: Existing studies have shown that electrical field accelerates the sulfate attack, and thus it can be used to rapidly evaluate the sulfate resistance of cement based materials. However, Na_2SO_4 was mainly used as the corrosion medium in these studies and there were fewer researches on $MgSO_4$ as attack solution under electrical field. Therefore, in this paper, the mechanism of magnesium sulfate attack under electric field was analyzed by means of corrosion resistance coefficient, X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with Energy Dispersive Spectrometer (EDS). The results showed that sulfate ions migrated into the specimens under the action of electrical field and reacted with portlandite to produce gypsum, which reacted further with the hydration products of C_3A to form ettringite. After the hydration products of C_3A were consumed, the penetrated sulfate ions continued to react with portlandite. As a result, the main attack product was gypsum, followed by ettringite.

Key words: electrical field; cement based materials; acceleration; magnesium sulfate attack

硫酸盐侵蚀是影响水泥基材料耐久性的重要因素之一^[1-2].为快速评价水泥基材料的抗硫酸盐

侵蚀性能,国内外学者采用了多种加速硫酸盐侵蚀的方法,但这些方法各有利弊^[2].近年来已有学者利

* 收稿日期:2016-03-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51572038), National Natural Science Foundation of China (51572038)

作者简介:罗遥凌(1989-),男,四川南部人,重庆大学博士生

† 通讯联系人, E-mail: wangchx@126.com

用电场加速离子在水泥基材料中的迁移,王冲^[3],程丽华^[4]等人利用电渗脉冲研究混凝土结构的抗渗防潮;Yang^[5-6],Zhang^[7]及胡少伟^[8]等研究了氯离子在电场作用下的迁移与扩散.借鉴电场加速氯离子的实验方法,国内外学者逐渐将电场用于硫酸根离子的迁移试验;S.Lorente^[1]研究了自由扩散和电场情况下硫酸盐在混凝土内部的传输,得出电场加速了硫酸盐在混凝土中的迁移;王冲^[9-10],黄谦^[11]等人研究了电场作用下水泥基材料的硫酸盐侵蚀,研究表明:电场加速了硫酸根离子在水泥基材料内的迁移并且在电场阴极端效果最好,同时也加速了硫酸根离子与水泥基材料的化学反应,说明电场用于水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能加速试验方法具有可行性.在实际的工程中,水泥混凝土遭受的MgSO₄侵蚀往往比Na₂SO₄侵蚀严重很多^[12-13],并且目前尚没有具体针对电场和MgSO₄双重侵蚀的

相关研究,因此,本文的目的是研究电场和MgSO₄双重作用下水泥基材料的硫酸盐侵蚀规律及其机理.

1 原材料和试验方法

1.1 原材料

水泥由水泥熟料掺5%的二水石膏磨细而成,水泥熟料由重庆天助水泥有限公司提供,二水石膏由重庆璧山县石膏建材有限责任公司提供,其学成分见表1;粗集料采用石灰石碎石,单粒级5~10 mm,10~20 mm,按4:6比例混合使用;细集料采用石灰石机制砂,细度模数为2.9;侵蚀介质是纯度为98%的工业MgSO₄·7H₂O,MgSO₄溶液质量分数为5%.

表1 水泥熟料与二水石膏的化学组成(质量分数)

Tab.1 Chemical components of cement clinker and dihydrate gypsum

Material	Chemical compositions %								
	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Cement clinker	0.23	19.99	2.98	4.80	61.22	3.27	0.88	0.18	3.52
Gypsum	40.61	4.47	0.36	0.99	34.05	1.84	0.23	0.08	16.87

1.2 试验方法与装置

1.2.1 试样准备与方法

试件采用水泥净浆和混凝土相结合,其水灰比均为0.35,水泥净浆试件尺寸为40 mm×40 mm×40 mm,混凝土试件尺寸为100 mm×100 mm×100 mm,混凝土配合比见表2.试件成型完毕用塑料薄膜覆盖,24 h后拆模置于标准养护室养护至30 d;养护完毕向电场试验组试件阴阳极加入5%的MgSO₄溶液,全浸泡组试件置于相同浓度的MgSO₄溶液中.达到相应龄期后,测试混凝土试件的力学性能,用抗蚀系数表示混凝土在该侵蚀条件下抗硫酸盐侵蚀性能;取相应龄期的水泥净浆试样的相应位置用无水乙醇浸泡48 h终止水化,再置于50 °C真空干燥箱中烘干至恒重,用于SEM/EDS和XRD分析.

表2 混凝土试验用配合比

Tab.2 The mix of concrete

W/B	材料用量/(kg·m ⁻³)			
	Cement	Water	Sand	Aggregate
0.35	475	166	660	1125

$$K = \frac{f_2}{f_1} \quad (1)$$

式中:K为抗蚀系数; f_2 为试件相应侵蚀龄期的抗压强度,MPa; f_1 为试件相应龄期清水浸泡的抗压强度,MPa.

1.2.2 电场装置

试验用电场电压为30 V,电场周期为20 s,电场试验装置原理如图1所示,图2为电场波形示意图,图3为电场试验装置试验图.

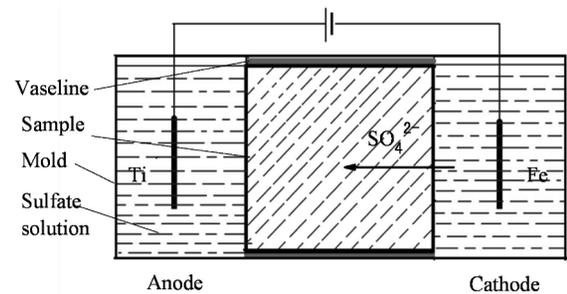


图1 电场试验装置原理图

Fig.1 The schematic diagram of electrical field

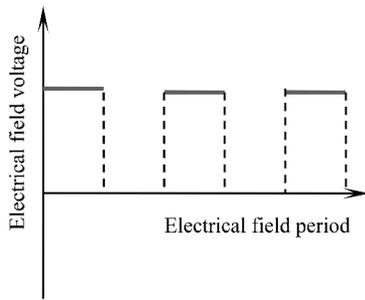


图2 电场电压周期图

Fig.2 Oscillogram of electrical field



图3 电场试验示意图

Fig.3 Schematic diagram of electric field

2 结果与分析

2.1 电场对水泥混凝土 MgSO_4 侵蚀程度的影响

试验测试了混凝土试件在清水浸泡, MgSO_4 溶液全浸泡及电场 MgSO_4 溶液作用下的抗压强度, 其结果以清水浸泡抗压强度为基准计算抗蚀系数表示, 以此表征电场对水泥混凝土 MgSO_4 侵蚀程度影响. 测试龄期分别为 30 d, 60 d, 90 d, 120 d 及 150 d, 测试结果如图 4 所示.

分析图 4 可知, 混凝土在 MgSO_4 溶液中全浸泡时, 其抗蚀系数随着龄期的发展呈先增大后减小的趋势, 原因在于试件全浸泡在 MgSO_4 溶液初期, MgSO_4 溶液在试件内外浓度差的作用下扩散进入试件内部, 在试件内部结晶填充试件内部微裂缝和孔洞, 同时 MgSO_4 与试件内部的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的吸水膨胀和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀填充效果均在 MgSO_4 溶液前期进入试件内部起到了增加试件内部密实性的效果, 从而导致试件前期抗压强度出现增长现象. 随着龄期的发展, MgSO_4 迁移积累, 生成侵蚀产物不断增加, 产生膨胀应力, 使得试件表面出现微裂缝, 同时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成降低了试件内部的

碱度, 使得 C-S-H 凝胶失去稳定性, 混凝土劣化更严重^[14-15]. 电场 MgSO_4 溶液作用下, 抗蚀系数在整个龄期内一直减小, 并且在任何龄期下的抗蚀系数均小于 MgSO_4 溶液全浸泡组, 原因在于 SO_4^{2-} 从阴极进入试件内部并发生硫酸盐侵蚀反应, 侵蚀产物的大量生成并结晶膨胀导致混凝土出现微裂缝, 从而混凝土力学性能下降, 随着龄期的延长, 侵蚀产物逐渐增加, 微裂缝逐渐生长, SO_4^{2-} 进入速度加快, 导致混凝土劣化更严重, 因而在龄期为 150 d 时电场 MgSO_4 溶液组的抗蚀系数降低至 0.44, 而 MgSO_4 溶液全浸泡组只降低到 0.80, 说明电场作用下混凝土遭受的侵蚀更严重, 表明电场加速了混凝土的硫酸盐侵蚀, 此结论与文献^[9-11]相符.

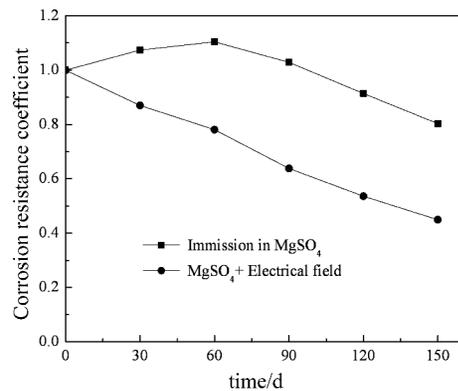


图4 抗蚀系数随龄期的变化

Fig.4 Corrosion resistance coefficient of days

2.2 电场作用下水泥混凝土 MgSO_4 侵蚀机理

2.2.1 XRD 分析

图 5 是水泥净浆试件在电场 MgSO_4 溶液和 MgSO_4 溶液全浸泡作用下不同龄期时的 XRD 图, 电场 MgSO_4 溶液组样品取自阴极端, MgSO_4 溶液全浸泡组样品取自表层. 分析图 5 可知, 龄期为 30 d 时, 电场 MgSO_4 溶液组和 MgSO_4 溶液全浸泡组均出现了明显的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和钙矾石特征峰, 同时在电场 MgSO_4 溶液组还出现了明显的石膏特征峰. 采用 Jade 软件计算出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 特征峰衍射面积, 见图 6 和图 7, MgSO_4 溶液全浸泡组的峰值面积远高于电场 MgSO_4 溶液组, 表明在 MgSO_4 溶液全浸泡的作用下, 水泥混凝土内部初期只生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和钙矾石, 而当施加电场作用时, 电场促使水泥基材料内部部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与硫酸盐发生反应生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 从而加快了水泥混凝土的硫酸盐侵蚀.

当龄期为 150 d 时, 从图 5 可知, 电场 MgSO_4

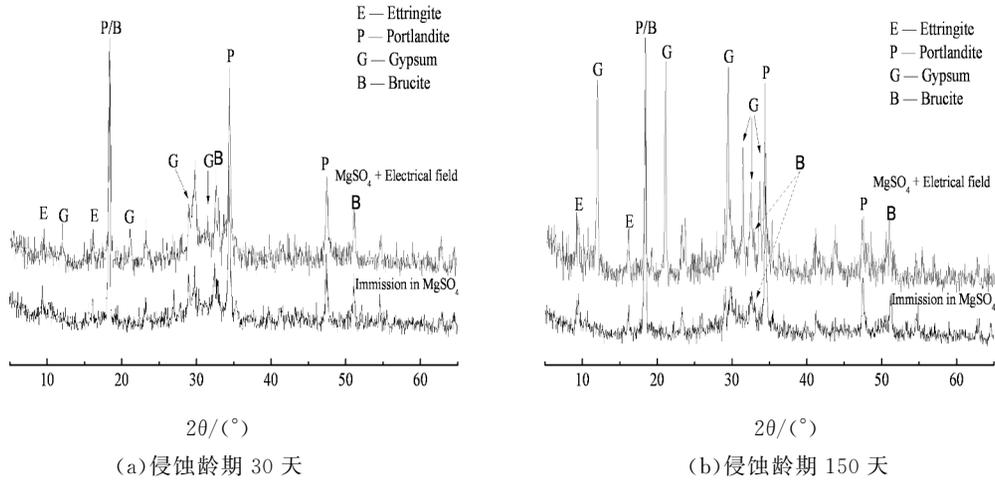
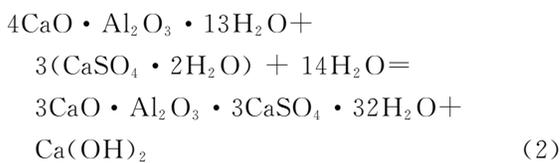
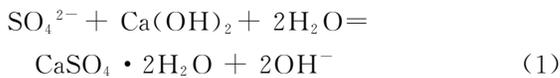


图 5 试件不同龄期下的 XRD 图
Fig.5 The XRD of samples under different days

溶液组钙矾石衍射峰强度相比于 30 d 时明显增强, 并且石膏的衍射峰远远强于 30 d 时的衍射峰, 结合图 5 可发现电场 $MgSO_4$ 溶液组 $Ca(OH)_2$ 特征峰衍射面积大幅度下降, 表明电场在持续加速 $Ca(OH)_2$ 与硫酸盐发生反应生成 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 而在 $MgSO_4$ 溶液全浸泡作用下 $Ca(OH)_2$ 特征峰衍射面积基本没有发生变化, 仍处于一个稳定的硫酸盐积累期; 根据以上分析不难得出电场 $MgSO_4$ 溶液作用下水泥基材料的 $MgSO_4$ 侵蚀机理: 在电场作用下, SO_4^{2-} 加速从阴极进入试件内部, 同时加速其与 $Ca(OH)_2$ 反应生成石膏, 生成的大量石膏能够与 C_3A 的水化产物反应生成更多的钙矾石. 随着反应的进行, C_3A 的水化产物逐渐消耗完毕, 从外界进入的硫酸根离子继续与 $Ca(OH)_2$ 反应生成石膏, 可归结为如下几个反应:



上述反应同时进行, 当 C_3A 的水化产物 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ 反应完毕反应 (2) 停止, 反应 (1) 继续进行.

图 7 中, 龄期无论是 30 d 还是 150 d 时, 石膏的衍射峰均强于钙矾石衍射峰, 而且 150 d 时远远强于钙矾石衍射峰, 原因在于 $MgSO_4$ 溶液侵蚀是一种偏酸性的硫酸盐侵蚀, 而在低碱度的环境下 SO_4^{2-} 进入试件以后首先生成的是石膏, 当石膏大量生成时能够促使钙矾石在低碱度环境下生成; 生成的钙

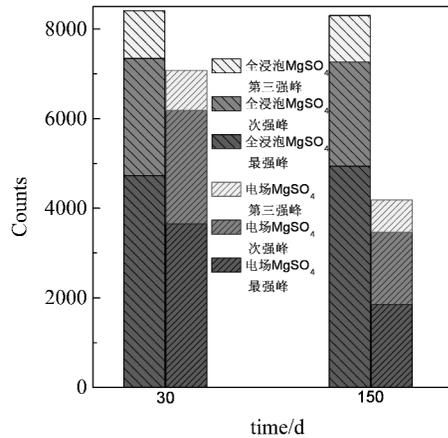


图 6 $Ca(OH)_2$ 三强线衍射峰峰面面积
Fig.6 The area of $Ca(OH)_2$ diffraction peaks

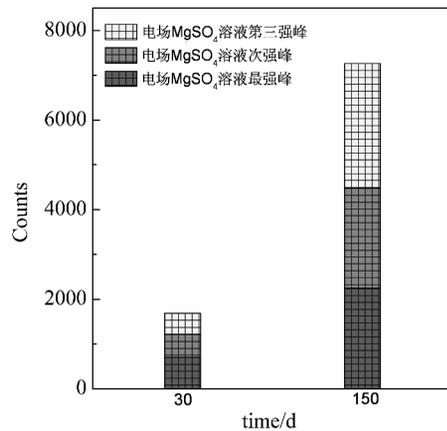


图 7 电场 $MgSO_4$ 溶液组 $CaSO_4$ 三强线衍射峰峰面面积
Fig.7 The area of $CaSO_4$ diffraction peaks

矾石填充于水泥孔隙内阻碍了硫酸根离子向阴极的进一步迁移, 从外界进入的硫酸根离子便与 Ca^{2+} 离子反应继续生成石膏, 导致在 150 d 时石膏

的量远远大于钙矾石的量,本试验条件下, Mg^{2+} 因为电场作用并不会随着硫酸根离子一起从阴极进入试件,但会在电场作用下由阳极进入试件内部迁移至阴极;同时,阴极溶液电解呈碱性, Mg^{2+} 与 OH^- 相结合生成 $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ 是难溶物并附着在电极上, $Mg(OH)_2$ 的生成降低了阴极溶液 OH^- 的量;电场作用下 SO_4^{2-} 和 OH^- 同时会进入试件内部,但 SO_4^{2-} 离子团半径大于 OH^- 离子团半径, OH^- 量的降低使 SO_4^{2-} 进入试件更容易,因此,电场作用下 Mg^{2+} 的存在加快了 SO_4^{2-} 的进入。

2.2.2 SEM/EDS 分析

图 8 是电场 $MgSO_4$ 溶液组 30 d 时的 SEM/EDS 图,图 8(a)中可见大量结晶完整的柱状晶体且体积较大,用 EDS 分析该图 A 区域发现该物质主要含有 S, O, Ca 三种元素,结合前文的 XRD 分析可得出该物质为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$;图 5 中试验组在龄期为 30 d 时即发现明显的钙矾石衍射峰和较强的石膏衍射峰,而且石膏衍射峰明显强于钙矾石的衍射峰,说明石膏的量明显多于钙矾石。

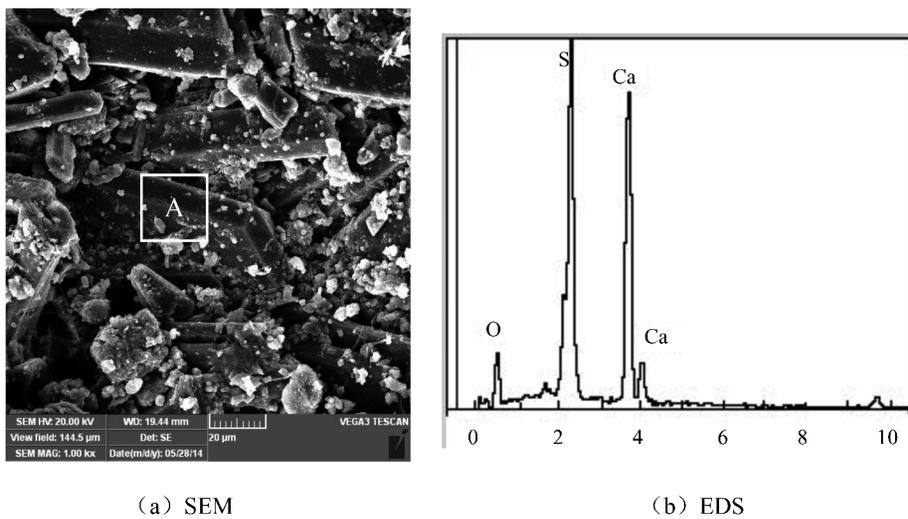


图 8 电场试验组 30 d 时的 SEM/EDS 图(1 000 倍)
Fig.8 The SEM/EDS of electrical field sample of 1 000 times in 30 days

图 9 是电场 $MgSO_4$ 溶液组 150 d 时的 SEM 图,图 9(a)中,放大倍数为 100 倍时即可观察到水泥石内存在大量结晶完整的晶体,且分布区域较广,表明试件已遭受非常严重的硫酸盐侵蚀,大部分区域已被侵蚀产物填充,导致混凝土力学性能严重下降,从而出现电场 $MgSO_4$ 溶液组的抗蚀系数在 150 d 时已降低至 0.44.再将放大倍数调到 200 倍,即可看见大量结晶完整的短柱状晶体;将放大倍数

继续放大至 500 倍、1000 倍即可观察到大量结晶完整并呈短柱状的晶体,如图 9(c)(d)所示,晶体排列规则,与图 8 中的晶体具有相同的形状,说明该物质同样为石膏晶体.根据图 5 分析可知,电场 $MgSO_4$ 溶液组从 30 d 到 150 d 内生成了大量的钙矾石和石膏,石膏的量更多,结合 SEM 分析结果得出,电场 $MgSO_4$ 溶液作用下水泥基材料的 $MgSO_4$ 侵蚀产物以石膏为主,其次是钙矾石。

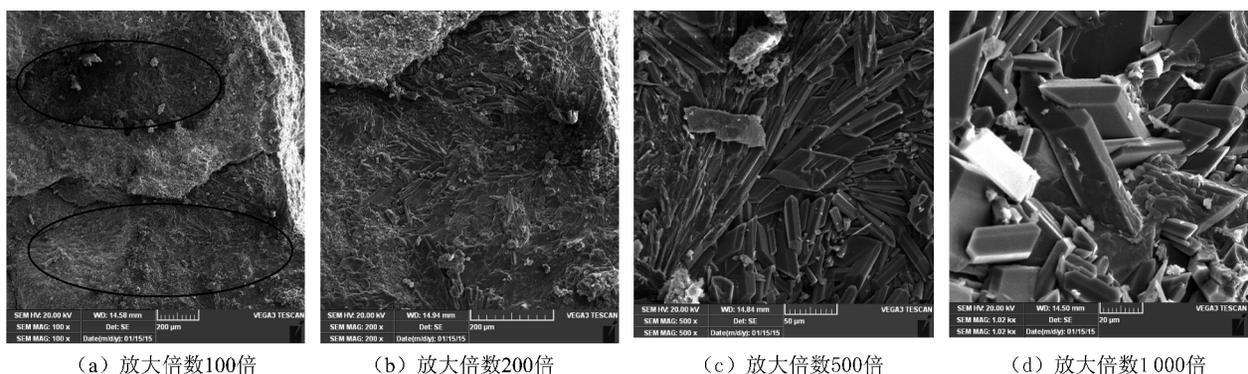


图 9 电场试验组 150 d 时的 SEM 图
Fig. 9 The SEM of electrical field sample in 150 days

3 结 论

1) 电场加速了水泥基材料的 MgSO_4 侵蚀,使其能够在更短的时间内降低混凝土抗压强度和加速侵蚀离子的迁移速率以及水泥基材料内部腐蚀化学反应的发生。

2) 电场作用下,水泥基材料的 MgSO_4 侵蚀机理为: SO_4^{2-} 离子在电场作用下从阴极快速进入试件,首先与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成石膏,生成的石膏继续与 C_3A 的水化产物反应生成钙矾石,当 C_3A 的水化产物反应完毕,从外界进入的 SO_4^{2-} 离子继续与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成石膏,其侵蚀产物以石膏为主,其次是钙矾石。

参考文献:

- [1] LORENTE S, YSSORCHE-CUBAYNES M P, AUGER J. Sulfate transfer through concrete: migration and diffusion results [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2011, 33(7): 735-741.
- [2] 曹征良, 袁雄洲, 邢锋, 等. 美国混凝土硫酸盐侵蚀试验方法评析[J]. *深圳大学学报: 理工版*, 2006, 23(3): 201-210.
CAO Zhengliang, YUAN Xiongzhou, XING Feng, *et al.* American test methods for evaluating the durability of cement based materials against external sulfate attack [J]. *Journal of Shenzhen University: Science and Engineering*, 2006, 23 (3): 201-211. (In Chinese)
- [3] 王冲, 刘焕芹, 林鸿斌, 等. 电场用于混凝土结构抗渗防潮技术研究[J]. *土木建筑与环境工程*, 2011, 33(2): 132-136.
WANG Chong, LIU Huanqin, LIN Hongbin, *et al.* Seepage resistance and moisture proof of concrete using electro-osmotic pulse[J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2011, 33 (2): 132-136. (In Chinese)
- [4] 程丽华, 初元璋, 韩静涛. 地下与半地下建筑电渗脉冲防潮技术初探[J]. *中国建筑防水*, 2006(3): 16-18.
CHENG Lihua, CHU Yuanzhang, HAN Jingtao. Discussion on the electro-osmotic pulses (EOP) technology for basement and semi-basement[J]. *China Academic Journal Electronic Publishing House*, 2006 (3): 16-18. (In Chinese)
- [5] 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(2/3): 670-675.
- [6] YANG C C, WEN S H. Effect of 95 °C temperature on the chloride-migration of concrete using electrical field [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 125(3): 876-882.
- [7] ZHANG Yunsheng, SUN Wei. One and two dimensional chloride ion diffusion of fly ash concrete under flexural stress[J]. *Journal of Zhejiang Univ-Sci A (App Phy & Eng)*, 2011, 12 (9): 692-701.
- [8] 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): 7-11.
HU Shaowei, ZHU Yaxian, YOU Ri, *et al.* Diffusion simulation analysis of chloride ion penetration in reinforced concrete structure under external electric field[J]. *Port & Waterway Engineering*, 2010 (8): 7-12. (In Chinese)
- [9] 王冲, 刘焕芹, 罗遥凌, 等. 电渗脉冲用于混凝土抗硫酸盐侵蚀加速试验方法初探[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2013, 41 (12): 1865-1871.
WANG Chong, LIU Huanqin, LUO Yaoling, *et al.* Accelerated test method of sulfate attack resistance of concrete based on electrical pulse [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2013, 41 (12): 1865-1871. (In Chinese)
- [10] 王冲, 罗遥凌, 于超, 等. 电脉冲作用下水泥基材料硫酸盐侵蚀行为与机理[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2014, 41(12): 40-45.
WANG Chong, LUO Yaoling, YU Chao, *et al.* Behavior and mechanism of sulfate attack in cement-based materials by action of electrical pulse[J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2014, 41 (12): 40-45. (In Chinese)
- [11] 黄谦, 王冲, 杨长辉, 等. 电场作用下水泥基材料硫酸盐侵蚀的影响因素[J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2014, 44(5): 1041-1045.
HUANG Qian, WANG Chong, YANG Changhui, *et al.* Influence factors of sulfate attack on cement-based materials subjected to electrical pulse[J]. *Journal of Southeast University: Natural Science*, 2014, 44 (5): 1041-1045. (In Chinese)
- [12] Al-AMOUDI O S B, MASLEHUDDIN M, SAADI M M. Effect of magnesium sulfate and sodium sulfate on the durability performance of plain and blended cement[J]. *ACI Materials Journal*, 1995, 92(1): 15-24.
- [13] Al-AMOUDI O S B. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2002, 22(3/4): 305-316.
- [14] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2: Proposed mechanisms[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(3): 341-346.
- [15] RASHEEDUZZAFAR, Al-AMOUDI O S B, ABDULJAUWAD S N, *et al.* Magnesium-sodium sulfate attack in plain and blended cements[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1994, 6(2): 201-222.