

文章编号:1673-2812(2008)05-0679-05

## 自然扩散条件下 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 在砂浆中的沉积特性

龙广成<sup>1</sup>, 邢 锋<sup>2</sup>, 余志武<sup>1</sup>, 谢友均<sup>1</sup>

(1. 中南大学土木建筑学院, 湖南 长沙 410075; 2. 深圳市土木工程耐久性重点实验室, 深圳大学, 广东 深圳 518060)

**【摘要】** 通过模拟自然扩散条件下, 测试不同砂浆试件内部各个位置硫酸根离子、氯离子的沉积数量, 着重讨论了硫酸根离子、氯离子在掺粉煤灰、矿渣水泥砂浆中的沉积特性。结果表明, 矿渣、粉煤灰对砂浆中硫酸根离子、氯离子的沉积数量存在较大影响, 粉煤灰和矿渣复掺能显著降低砂浆表层沉积的离子数量。砂浆中氯离子、硫酸根离子的沉积量随浸泡龄期延长而呈现不同的变化趋势, 砂浆表层的氯离子沉积量随浸泡龄期而增加的速率大于硫酸根离子。研究成果为改善水泥基材料耐侵蚀性盐类的腐蚀作用提供科学依据。

**【关键词】** 硫酸根离子; 氯离子; 沉积; 砂浆

中图分类号: TU528

文献标识码: A

## Precipitation Characteristics of $\text{SO}_4^{2-}$ Ion and $\text{Cl}^-$ Ion in Mortars under Natural Diffusion Condition

LONG Guang-cheng<sup>1</sup>, XING Feng<sup>2</sup>, YU Zhi-wu<sup>1</sup>, XIE You-jun<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Central South University, Changsha 410075, China;

2. Shenzhen Key Lab on Durability of Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**【Abstract】** The precipitation characteristics of sulfate ion and chloride ion in different mortars with slag and fly ash were investigated by testing amount of corresponding ions precipitating in different positions of mortars under simulation natural diffusion condition. Results indicate that the precipitation amount of sulfate ion and chloride ion in mortar are influenced remarkably by addition of fly ash and slag. Combination of fly ash and slag can decrease greatly the amount of ion precipitating in surface layer zone of mortar. The variation of precipitation amount of sulfate ion in mortar with increasing immersing ages differs from that of chloride ion precipitating in mortar. The increasing rate of amount of chloride ion precipitating in surface layer zone of mortar is larger than that of sulfate ion. This achievement will provide some important scientific basis for improving the resistance of cement-based materials to salt attack.

**【Key words】** sulfate ion; chloride ion; precipitation; mortar

### 1 前 言

服役环境中的氯盐、硫酸盐等盐类介质进入砂浆、混凝土等水泥基材料内部后, 一部分与水泥水化产物之间发生化学反应而以化学结合状态存在<sup>[1]</sup>, 一部分以物理结合状态存在, 沉积于内部结构中; 还有一部分为游离状态, 滞留在水泥基材料内部孔溶液中, 或继续向离子浓度低的前方迁移。同时, 进入水泥基材料内部的游离态离子, 由于环境中的温、湿度变化, 还会发生物理结晶作用。离子的这种物理、化学作用能够引起水泥基材料内部微观结构及其性能

发生不同程度的变化, 如硫酸根离子与水泥水化产物发生化学反应能生成膨胀性的钙矾石晶体, 而内部游离状态的硫酸盐发生物理结晶作用也会导致砂浆、混凝土的结晶膨胀劣化<sup>[2]</sup>, 游离氯离子还会促进材料内部钢筋的锈蚀作用等<sup>[3]</sup>。显然, 环境中的有害离子进入水泥基材料后产生的危害性很大。大量实践表明, 自然界中存在的氯盐、硫酸盐是引起混凝土结构耐久性问题的重要因素。世界上许多国家和地区, 都存在有以基础设施为主的“盐害”问题<sup>[4]</sup>。我国存在着广泛的“盐害”环境: 海岸线达 18000 公里, 海洋环境广阔; 北方地区道路存在以氯盐为主的“除冰盐”; 我国还有广泛的盐碱地环境(有着丰富的石油、天然气和矿物资

收稿日期: 2007-11-14; 修订日期: 2007-12-17

基金项目: 深圳市土木工程重点实验室资助项目(CED06-03), 国家自然科学基金资助项目(50538060)

作者简介: 龙广成(1973-), 男, 副教授, 博士后, 研究方向: 先进水泥基材料及其耐久性。E-mail: lgc263@yahoo.com.cn。

通讯作者: 谢友均(1964-), 男, 教授, 研究方向: 高性能混凝土、混凝土耐久性。

源)存在。在我国西部大开发过程以及沿海、近海工程建设中,将面临严重“盐害”问题。掌握这些侵蚀性盐类介质在水泥基材料中的迁移、沉积特性,可为改善混凝土结构抗盐类侵蚀性能提供重要的技术基础。

本文重点针对自然扩散条件,通过室内浸泡处理模拟自然扩散方式,分析测试不同砂浆内部不同位置处沉积的水溶性(由于物理作用和以游离状态存在)的氯离子、硫酸根离子数量,探讨氯离子、硫酸根离子在砂浆体系中的沉积特性,为提高水泥基材料抗盐类侵蚀性能提供一定的技术支持。

## 2 试验

### 2.1 原材料

湖南湘乡水泥厂生产的 P. O42.5 级水泥。湖南湘潭电厂生产的风选粉煤灰 (fly ash), 密度  $2.35\text{g/cm}^3$ , 比表面积  $510\text{m}^2/\text{kg}$ ; 江西联达高新建材厂生产的粒化高炉矿渣粉 (GGBS), 密度  $2.88\text{g/cm}^3$ , 比表面  $450\text{m}^2/\text{kg}$ ; 湖南湘江河砂, 粒径为  $0.15\text{mm}\sim 2.36\text{mm}$ ; 拌合水为蒸馏水, 水泥、矿渣、粉煤灰的化学组成见表 1。

表 1 水泥、矿渣、粉煤灰的化学组成 / %

Table 1 Chemical compositions of cement, fly ash and GGBS / % by mass

| Index Type  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | SO <sub>3</sub> |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|
| Cement      | 24.5             | 4.8                            | 3.8                            | 54.9 | 4.2 | 0.8             |
| GGBS        | 34.2             | 13.8                           | 15.3                           | 26.6 | 8.1 | 0.2             |
| Fly ash(FA) | 52.7             | 25.8                           | 9.7                            | 3.7  | 1.2 | 0.3             |

### 2.2 试验研究方案

试验采用的砂浆配合比如表 2 所示。砂浆试件尺寸为  $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$ , 1d 后拆模, 放入标准养护室中水养至 28d 龄期; 然后取出试件采用石蜡密封沿长度方向的四个面, 再分别置于盛有 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、3.5% NaCl 溶液的两个容器中浸泡处理相应的龄期, 定期测定浸泡溶液的硫酸根离子、氯离子浓度, 并进行相应的更换以保持浸泡溶液中硫酸根离子、氯离子浓度基本不变。

表 2 砂浆试样配合比 (质量比)

Table 2 mix proportions of mortar samples by mass

| No. | Cement | GGBS | Fly ash(FA) | Water | Sand |
|-----|--------|------|-------------|-------|------|
| 1   | 1.0    | 0    | 0           | 0.42  | 2.5  |
| 2   | 0.7    | 0.3  | 0           | 0.42  | 2.5  |
| 3   | 0.7    | 0    | 0.3         | 0.42  | 2.5  |
| 4   | 0.7    | 0.1  | 0.2         | 0.42  | 2.5  |

### 2.3 测试方法

至规定的浸泡龄期, 取出浸泡后的试样, 刮除纵向 4 个面上的密封石蜡, 然后沿砂浆长度方向由端部开始每 5mm

距离取一个分析试样, 相应的位置计为 2.5mm, 7.5mm, 12.5mm 等等, 如以下各图中横坐标所示。

氯离子含量 (以占单位浆体质量百分数表示) 测定方法: 采用氯化银比浊法测定。即首先将浸泡处理完毕的试样, 破碎成小块, 剔除较大的砂子颗粒, 用研钵研磨, 然后经孔径为  $80\mu\text{m}$  筛子收集小于粒度小于  $80\mu\text{m}$  的粉末, 磨细试样置于烧杯中在  $100^\circ\text{C}$  蒸馏水中充分溶解, 然后取适量澄清后的溶液加入硝酸银, 用 72 型光度计、比色皿测定吸光度并与标准曲线比较测定, 以两个测试试样的氯离子含量平均值作为最终值。

硫酸根离子含量 (以占单位浆体质量百分数表示) 测定方法: 采用硫酸钡比浊法测定。即首先将浸泡处理完毕的试样, 破碎成小块, 剔除较大的砂子颗粒, 用研钵研磨, 然后经孔径为  $80\mu\text{m}$  筛子收集小于粒度小于  $80\mu\text{m}$  的粉末, 磨细试样置于烧杯中, 在  $100^\circ\text{C}$  蒸馏水中充分溶解, 然后取适量澄清后的溶液加入硝酸钡, 用 72 型光度计、比色皿测定吸光度并与标准曲线比较测定, 以两个测试试样的硫酸根离子含量平均值作为最终值。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 纯水泥砂浆试件中沉积的硫酸根离子、氯离子含量

图 1 给出了分别浸泡在 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 3.5% NaCl 溶液中 28d 和 60d 龄期, 纯水泥砂浆中不同位置处氯离子、硫酸根离子含量。从图 1 中的结果可知, 随着离试件端部表面距离的增加, 试件中的硫酸根离子、氯离子含量均逐渐下

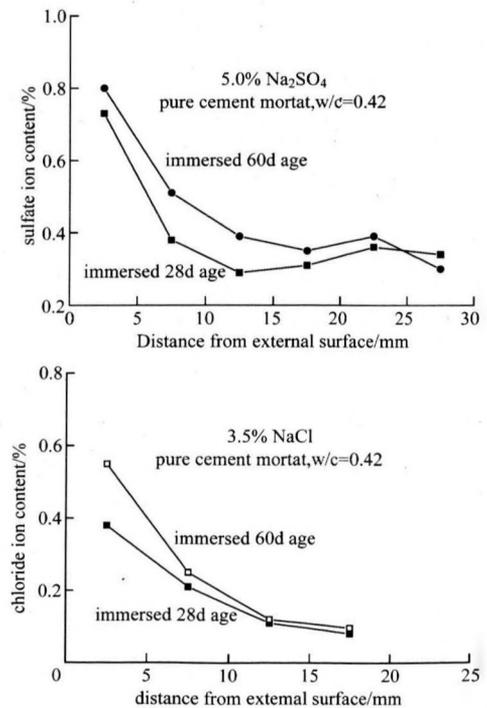


图 1 纯水泥砂浆中不同位置的氯离子、硫酸根离子含量  
Fig. 1 Chloride ion and sulfate ion content in various positions of pure cement mortar samples

降,当在距端部表面大于 12.5mm 以后各位置处,沉积的硫酸根离子、氯离子含量基本保持不变,这些离子主要是试件组成原材料引入的。同时,还可看到在溶液中浸泡 28d 龄期和浸泡 60d 龄期的试件内部各位置处的硫酸根离子和氯离子含量的变化规律相似。值得注意的是,随浸泡龄期的增加,试件表层(0~5mm 区域,以下同)区域内沉积的氯离子数量快速增加,而表层沉积的硫酸根离子数量的增加并不明显。

### 3.2 掺 30% 矿渣砂浆试件中沉积的硫酸根离子、氯离子含量

掺 30% 矿渣砂浆中不同位置处硫酸根离子、氯离子含量测试结果如图 2 所示。从图 2 的结果可以看到,砂浆内部各位置处沉积的离子数量随离端部表面距离的增加而逐渐降低;然而,与纯水泥砂浆相比,掺 30% 矿渣砂浆表层硫酸根离子、氯离子含量均有所下降,但不显著。浸泡 28d 龄期时,离端部表面距离大于 5mm 以后,沉积的硫酸根离子、氯离子量迅速下降。但当浸泡龄期达到 60d 时,砂浆表层的氯离子快速增加,表层以内的氯离子含量基本不变,而浸泡在硫酸钠溶液中的试件,其表层沉积的硫酸根离子数量仅稍有增长,表层以内沉积的硫酸根离子数量则增加得较为显著。

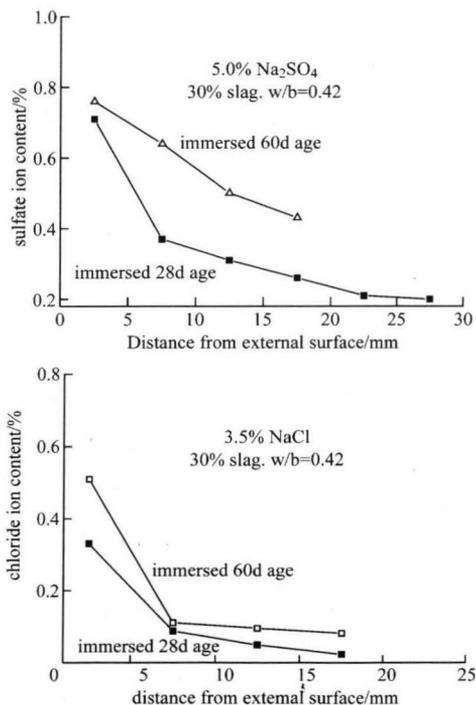


图 2 掺 30% 矿渣砂浆中不同位置处硫酸根离子、氯离子含量  
Fig.2 Chloride ion and sulfate ion content in various positions of mortar samples with 30% slag

### 3.3 掺 30% 粉煤灰砂浆试件中沉积的硫酸根离子、氯离子含量

图 3 给出了掺 30% FA 砂浆中不同位置处沉积的硫酸根离子、氯离子量的测试结果。由图 3 可知,掺 30% 粉煤灰砂浆试件在相应的溶液中浸泡一定龄期后,其内部不同位

置处沉积的氯离子、硫酸根离子量随位置的变化趋势与掺 30% 矿渣砂浆相同,而试件表层及表层以内各位置处沉积的硫酸根离子、氯离子数量与掺 30% 矿渣砂浆试件的情况也基本一致,且要稍小于纯水泥砂浆中各位置处沉积的离子数量。

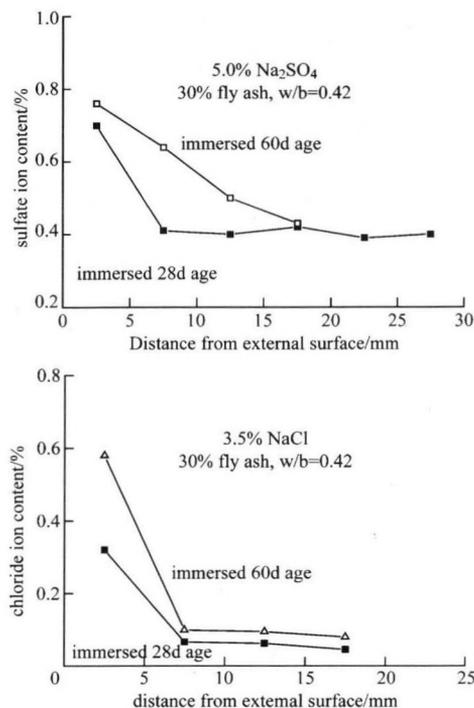


图 3 掺 30% FA 砂浆中不同位置处硫酸根离子、氯离子含量  
Fig.3 Chloride ion and sulfate ion content in various positions of mortar samples with 30% FA

### 3.4 复掺 20% 粉煤灰和 10% 矿渣砂浆试件中沉积的硫酸根离子、氯离子含量

图 4 给出了复掺 20% 粉煤灰和 10% 矿渣砂浆试件中不同位置处沉积的硫酸根离子、氯离子量的测试结果。图 4 中的测试结果表明,与纯水泥砂浆试件相比,不管是浸泡在 5% 硫酸钠溶液中还是浸泡在 3.5% 的氯化钠溶液中,砂浆试件表层沉积的硫酸根离子或是氯离子量均显著减少;对于浸泡在 5% 硫酸钠溶液中的砂浆试件,28d 浸泡龄期时,仅表层沉积的硫酸根离子数量快速增长,表层以内的离子数量基本保持不变,60d 浸泡龄期时,试件表层沉积的硫酸根离子数量并不显著增加,但表层以内沉积的硫酸根离子数量有显著增长;然而,对于浸泡在 3.5% 氯化钠溶液中的砂浆试件,浸泡龄期从 28d 延长至 60d 时,砂浆表层沉积的氯离子数量快速增加,但表层以内各位置处沉积的氯离子数量并未见明显增加。

### 3.5 浸泡龄期对不同砂浆试件中的氯离子、硫酸根离子含量的影响

浸泡龄期对不同砂浆试件表层中沉积的硫酸根离子、氯离子量的测试结果如图 5 所示。从图 5 中可以得到,随着龄期的增加,不同砂浆试件表层沉积的硫酸根离子、氯离子

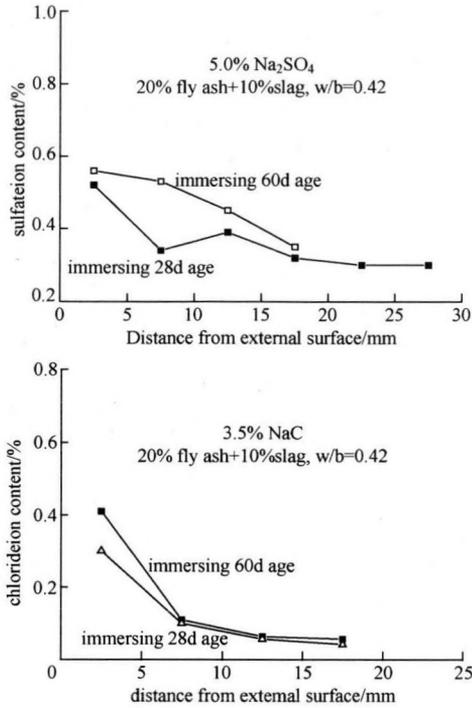


图4 掺20%FA和10%slag砂浆中不同位置处硫酸根离子、氯离子含量  
Fig. 4 Dhlride ion and sulfate ion content in various positions of samples with 20%FA and 10%slag

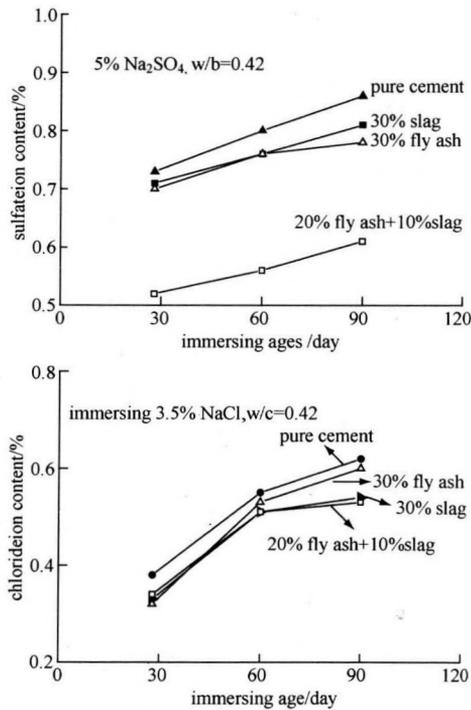


图5 砂浆中表层的硫酸根离子、氯离子含量随浸泡龄期的变化  
Fig. 5 Dhlride ion and sulfate ion content in surface layer of mortar samples under different ages condition

离子数量还表明,纯水泥砂浆试件表层沉积的离子数量最多,复掺20%FA+10%矿渣砂浆试件表层沉积的硫酸根离子、氯离子数量最少,掺30%粉煤灰砂浆试件与掺30%矿渣的砂浆试件表层沉积的离子数量相当。另外,从图中结果还可得知,在90d浸泡龄期内,砂浆试件表层沉积的硫酸根离子数量随着浸泡龄期的增加而缓慢增加,且基本呈线性增长趋势;与硫酸根离子相比,砂浆表层沉积的氯离子数量随浸泡龄期延长而增加的速率更大。

3.6 不同条件下砂浆试件中的氯离子、硫酸根离子沉积数量变化的机制探讨

根据上述试验结果分析可知,在自然扩散条件下,砂浆组成以及离子种类均对砂浆试件中离子沉积数量存在较大影响。掺粉煤灰或矿渣等矿物掺合料后,砂浆中表层沉积的离子数量有一定的减少,特别是粉煤灰与矿渣复掺后对降低砂浆表层沉积离子的数量效果更好。显然,本文测试得到的砂浆试件内部不同位置处沉积的离子数量主要是由外部溶液迁移到试件内部以游离形式或物理吸附状态存在的离子以及原材料中存在的一部分离子。扣除试件原材料中存在的部分离子,可初步得到外部溶液中离子扩散(迁移)至试件内部而沉积的离子数量。基于砂浆组成与离子之间的物理、化学作用机制以及矿物掺合料对砂浆孔结构的影响规律分析,本文认为由溶液中扩散至不同砂浆内部的硫酸根离子、氯离子沉积特性主要受以下因素的影响:①矿渣、粉煤灰等矿物掺合料掺入水泥砂浆后,发挥了其物理、化学填充作用,改善了砂浆体系的孔隙结构与水化产物组成,降低外部离子在其内部的扩散速率<sup>[5,6]</sup>;②矿渣、粉煤灰能够与氯离子发生一定的化学作用,使得一部分氯离子转化为化学结合状态的氯离子<sup>[1,7]</sup>,影响了氯离子在砂浆内部的扩散速率<sup>[6,7]</sup>。这很可能是随着浸泡龄期延长,砂浆表层以内区域硫酸根离子、氯离子随浸泡龄期的增长速率存在差别的重要原因;③矿渣、粉煤灰的颗粒结构及其化学活性存在较大的差异,导致了其对砂浆微观结构以及水化产物组成的影响不同,特别是矿渣活性高,具有潜在的胶凝性能,但由于颗粒表面粗糙,砂浆保水性差,易泌水,导致砂浆孔隙结构改善程度有限,而粉煤灰活性较低,仅在90d后才能较好地发挥其活性<sup>[8]</sup>,但粉煤灰能改善砂浆工作性,粉煤灰颗粒会堵塞毛细管通道,复合掺入粉煤灰与矿渣后能够较好地发挥各自的优势,达到优势互补,砂浆内部微结构得到很好改善,使得外部离子在其中的扩散速率降低。上述因素的综合作用,导致了硫酸根离子、氯离子分别在不同砂浆体系中的沉积特性存在差别。当然,本文的测试结果还包括以下两方面的影响:①本文采用的水泥为普通硅酸盐水泥,本身混有较多数量的混合材,很可能掩盖了矿渣、粉煤灰矿物掺合料的作用效应;②矿渣、粉煤灰以及水泥3种原材料中存在不同含量的硫酸根离子与氯离子。

4 结论

逐渐增加;同时,比较各测试龄期不同砂浆试件表层沉积的

1. 单掺粉煤灰或矿渣,对降低砂浆表层区域内硫酸根

离子、氯离子沉积的效果不显著,但能有效降低外部离子在砂浆内部的扩散速率;复掺粉煤灰和矿渣能显著减少砂浆中硫酸根离子、氯离子的沉积量。

2. 随着浸泡龄期的延长,砂浆表层沉积的氯离子量显著增加,且其增加速率大于硫酸根离子的增加速率。砂浆表层以内区域沉积的硫酸根离子量随浸泡龄期的延长而明显增加。

3. 不同砂浆体系表层沉积的硫酸根离子、氯离子数量均随着浸泡龄期的延长而逐渐增加;与氯离子相比,粉煤灰、矿渣的掺入对降低砂浆表层硫酸根离子沉积数量的作用更为显著。

### 参 考 文 献

- [1] Tang L, Nilsson L. Chloride Binding capability and isotherms of OPC Paste and Mortars [J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(2): 247~253.
- [2] Manu Santhanam, Menashi D. Cohen, Jan Olek. Mechanism of sulfate attack: a fresh look; Part 2. Proposed mechanisms [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(3): 341~346.
- [3] Hans Bohni. Corrosion in reinforced concrete structures [M]. New York: CRC Press, 2005, 97~99.
- [4] 洪乃丰. 基础设施腐蚀防护和耐久性问与答 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 龙广成, 王新友, 肖瑞敏. 矿物掺合料对 C3S 胶凝体系的填充密实效应研究 [J]. *建筑材料学报*, 2002, 5(3): 215~219.
- [6] 谢友均, 马昆林, 龙广成, 等. 矿物掺合料对混凝土中氯离子渗透性的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(11): 1345~1350.
- [7] 谢友均, 陈书苹, 龙广成. 改善水泥浆体结合氯离子性能的试验研究 [J]. *铁道科学与工程学报*, 2007, 4(2): 1~5.
- [8] L. Lam, Y. L. Wong, C. S. Poon. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(5): 747~756.
- [9] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1974, 11 (4): 666~670.
- [10] M. Orhing. *Materials Science of Thin Films: Film structure*. Second Edition [M]. Academic Press, 2002, 497~504.
- [11] B. A. Movchan, A. V. Demchishin. Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxide and Zirconium Dioxide [J]. *Fiz. Metall. Metall.*, 1969, 28 (4): 653~660.
- [12] K. H. Muller. Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, 58 (7) 2573~2576.
- [13] C. V. Thompson. Structure evolution during processing of polycrystalline [J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, 30 (1): 159~190.
- [14] N. Panich, P. Wangyao, S. Hannongbua, P. Srichareonchai, Y. Sun. Tribological study of nanomultilayered ultra-hard coatings based on  $\text{TiB}_2$  [J]. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2006, 13 (2): 117~124.
- [15] N. Panich, Y. Sun. Effect of substrate rotation on structure, hardness and adhesion of magnetron sputtered  $\text{TiB}_2$  coating on high speed steel [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 500 (1-2): 190~196.
- [16] S. C. Tjong, H. Chen. Nanocrystalline materials and coatings [J]. *Mater. Sci. Eng., R*, 2004, 45 (1~2): 1~88.
- [17] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene. Microstructural evolution during film growth [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, 21(5): S117~S128.
- [18] W. C. Oliver, G. M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology [J]. *J. Mater. Res.*, 2004, 19(1): 3~20.
- [19] K. S. Sree Harsha. Principles of Vapor Deposition of Thin Films: Nucleation and Growth of Films [M]. Elsevier, Oxford, 2005, 712.
- [20] B. D. Cullity, S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction* [M]. 3rd ed. Upper Saddle River, New Jersey. : Prentice Hall, 2001, 176.
- [21] D. Schneider, M. D. Tucker. Non-destructive characterization and evaluation of thin films by laser-induced ultrasonic surface waves [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290/291: 305~311.
- [22] J. Ye, S. Ulrich, K. Sell, H. Leiste, M. Stuber, H. Holleck. Correlation between plasma fluxes, microstructure and properties of titanium diboride thin films [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 174/175: 959~963.

(上接第 699 页)