文章编号:1005－0523(2006)05－0004－05

混凝土硫酸盐侵蚀的类型及作用机理

金雁南[1],周双喜[2]

(1.杭州绿城房地产集团有限公司,杭州,310007;2.华东交通大学 土木建筑学院,江西 南昌,330013)

摘要:综合评述了混凝土硫酸盐侵蚀表面特征,硫酸盐侵蚀破坏的几种类型,影响硫酸盐侵蚀的内外因及硫酸盐侵蚀破坏的机理,研究表明硫酸盐侵蚀是属于结晶型侵蚀.并提出了混凝土硫酸盐侵蚀的判定指标和防止或减轻混凝土硫酸盐侵蚀的几种方法.

关 键 词:硫酸盐侵蚀;类型;机理;方法

中图分类号:X5 **文献标识码**:A

硫酸盐侵蚀是混凝土耐久性的一项重要内容,同时也是影响因素最复杂、危害性最大的一种环境水侵蚀.

从七十年代开始,我国的一些科研单位如国家建材局建筑材料科学研究院、铁道科学研究院、冶金设计研究院和水利水电科学研究院等都曾针对具体工程破坏实例,对混凝土硫酸盐侵蚀问题进行了广泛的研究,取得了许多有益的科研成果.

1 混凝土硫酸盐侵蚀破坏的机理

混凝土硫酸盐侵蚀破坏是一个复杂的物理化学进程,机理十分复杂,其实质是环境中的SO_4^{2-}进入混凝土内部,与水泥石的某些固相组分发生化学反应而生成一些难溶的盐类矿物,这些难溶的盐类矿物一方面由于吸收了大量水分子而产生体积膨胀,形成膨胀内应力,当膨胀内应力超过混凝土的抗拉强度时就会导致混凝土的破坏[1,2],另一方面也可使硬化水泥石中CH和C－S－H等组分溶出或分解,导致混凝土强度和粘结性能损失[3].

混凝土受硫酸盐侵蚀的特征是表面发白,损害通常在棱角处开始,接着裂缝开展并剥落,使混凝土成为一种易碎的,甚至松散的状态.

硫酸盐侵蚀属于结晶性侵蚀,根据结晶产物和破坏形式的不同,一般把硫酸盐侵蚀分为以下五种类型:

1.1 钙矾石结晶型

绝大多数硫酸盐对混凝土都有显著的侵蚀作用(除硫酸钡外).这主要是由于硫酸钠、硫酸钾等多种硫酸盐都能与水泥石中的$Ca(OH)_2$作用生成硫酸钙,硫酸钙再与水泥石中的固态水化铝酸钙反应生成三硫型水化铝酸钙($3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$,又称钙矾石),以$Na_2SO_4$为例其反应方程式为[4]:

$$Na_2SO_4\cdot H_2O+Ca(OH)_2=CaSO_4\cdot 2H_2O+2NaOH+8H_2O$$

$$3(CaSO_4\cdot 2H_2O)+4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 12H_2O+14H_2O$$
$$=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O+Ca(OH)_2$$

钙矾石是溶解度极小的盐类矿物,在化学结构上结合了大量的结晶水(实际上的结晶水为30～32个),其体积约为原水化铝酸钙的2.5倍,使固相体积显著增大,加之它在矿物形态上是针状晶体,在原水化铝酸钙的固相表面成刺猬状析出,放射状向四方生长,互相挤压而产生极大的内应力,致使混凝土结构物受到破坏.研究表明,这种膨胀内应力的大小与钙矾石结晶生成的晶体大小和形貌有很大的关系.当液相碱度低时,形成的钙矾石往往为大的板条状晶体,这种类型的钙矾石一般不带来有害的膨胀;当液相碱度高时,如在纯硅酸盐水泥混凝土体系中,形成的钙矾石一般为小的针状或片状,甚至呈凝胶状,这类钙矾石的吸附能力强,可产生很大的吸水肿胀作用,形成极大的膨胀应力.因此合理控制液相的碱度是减轻钙矾石危害膨胀的有效途径之一[5].钙矾石膨胀破坏的特点是混凝土试件表面现象出现少数较粗大的裂缝.

1.2 石膏结晶型

当侵蚀溶液中SO_4^{2-}的浓度大于1000毫克/升时,若水泥石的毛细孔为饱和石灰溶液所填充,不仅会有钙矾石生成,而且还会有石膏结晶析出.其离子反应方程为[6]:

收稿日期:2006－05－20

作者简介:金雁南(1972－),男,安徽望江人,高级工程师.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$Ca(OH)_2+Na_2SO_4\rightarrow Ca^{2+}+SO_4^{2-}+Na^{+}+OH^{-}$$

$$Ca^{2+}+SO_4^{2-}+2H_2O\rightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O$$

水泥石内部形成的二水石膏体积增大 1.24 倍，使水泥石因内应力过大而破坏．根据浓度积规则，只有当 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的浓度积大于或等于 $CaSO_4$ 的浓度积时才能有石膏结晶析出，显然侵蚀溶液中 SO_4^{2-} 浓度和毛细孔中的石灰溶液浓度具有重要意义．B．B Kind 等人认为，当侵蚀溶液中 SO_4^{2-} 浓度在 1 000 毫克/升以下时，只有钙矾石结晶形成，当 SO_4^{2-} 浓度逐渐提高时，开始平行地发生钙矾石－石膏复合结晶，两种结晶并存，但在 SO_4^{2-} 浓度相当大的范围内，石膏结晶侵蚀只起从属作用，只有在 SO_4^{2-} 浓度非常高时，石膏结晶侵蚀才起主导作用．石膏结晶侵蚀的试件没有粗大裂纹但遍体遗散．

事实上，若混凝土处于干湿交替状态，即使 SO_4^{2-} 浓度不高，石膏结晶侵蚀也往往起着主导作用，因为水分蒸发使侵蚀溶液浓缩，从而导致石膏结晶的形成．

1.3　$MgSO_4$ 溶蚀－结晶型

在所有硫酸盐类型中，$MgSO_4$ 侵蚀是对混凝土侵蚀破坏性最大的一种，即使硅灰混凝土也难抵抗 $MgSO_4$ 的侵蚀．其原因主要是 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 均为侵蚀源，二者相互叠加，构成严重的复合侵蚀．其反应方程为[7]：

$$MgSO_4+Ca(OH)_2+2H_2O\rightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O+Mg(OH)_2$$

$$C-S-H+MgSO_4+5H_2O\rightarrow Mg(OH)_2+CaSO_4\cdot 2H_2O+2H_2SiO_4$$

$$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 13H_2O+3MgSO_4+2Ca(OH)_2\rightarrow$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O+3Mg(OH)_2$$

这种反应生成的石膏晶体或钙矾石晶体会引起混凝土体积膨胀，产生内应力，同时反应将 CH 转化成 MH，降低了水泥石系统的碱度，破坏了 C－S－H 水化产物稳定存在的条件，使 C－S－H 等水化产物分解，造成混凝土强度和粘结性的损失．实际工程中，严重的硫酸镁侵蚀甚至将混凝土变成完全没有胶结性能的糊状物．其微观结构通常是在混凝土表层形成双层结构，第一层为水镁石，厚度为 40～120 um，第二层为石膏，厚度为 20～70 um[8]．

1.4　碱金属硫酸盐结晶型

以硫酸钠为例，当混凝土孔隙中的硫酸钠浓度足够高时，则发生下列反应：

$$Na_2SO_4+10H_2O\rightarrow Na_2SO_4\cdot 10H_2O$$

该反应析出带有结晶水的盐类，产生极大的结晶压力，造成破碎和分裂混凝土的破坏．特别是当结构物的一部分浸入盐液中，另一部分暴露在干燥空气中时，盐液在毛细管抽吸作用下上升至液相线以上蒸发，然后，致使盐液浓缩，则很容易引起混凝土强烈破坏．

1.5　碳硫硅钙石结晶型

碳硫硅钙石的化学式为 $CaCO_3\cdot CaSiO_3\cdot CaSO_4\cdot 15H_2O$，结构式为 $Ca_6[Si(OH)_6]_2\cdot 24H_2O\cdot[(SO_4)_2\cdot(CO_3)_2]$，与钙矾石的结构式 $Ca_6[Al(OH)_6]_2\cdot 24H_2O\cdot[(SO_4)_3\cdot 2H_2O]$ 很相似．即以 Si^{4+} 取代钙矾石中的 Al^{3+}，CO_3^{2-} 取代 SO_4^{2-}，就构成了碳硫硅钙石的结构，并且，这两种物质都是针状晶体[9]．

从目前国外研究情况看，形成碳硫硅钙有两种途径[10]，一是由水泥水化产物中的 C－S－H 直接反应生成，二是硅钙矾石逐渐转化而成．当然这两种形成途径也有同是存在的可能．

1.5.1　由 C－S－H 直接反应生成

混凝土的水泥水化产物中有 C－S－H 凝胶（通常有式 $Ca_3Si_2O_7\cdot 3H_2O$ 表示）和 $Ca(OH)_2$；生产水泥时需掺一定量的石膏，并且在硫酸盐环境下，水泥石中的 Ca^{2+} 还可能和环境水中的 SO_4^{2-} 反应生成 $CaSO_4$；当水泥的水化产物 $Ca(OH)_2$ 与潮湿空气接触时，生成 $CaCO_3$，或者在生产水泥时掺入了一定量的石灰石“填料”；这些条件加上充足的水，在一定温度下就会发生如下反应：

$$Ca_3Si_2O_7\cdot 3H_2O+2CaSO_4\cdot 2H_2O+2CaCO_3+24H_2O$$

$$\rightarrow Ca_6[Si_2(OH)_6]\cdot 24H_2O\cdot[(SO_4)_2\cdot(CO_3)_2]+Ca(OH)_2$$

这就是由 C－S－H 直接反应生成碳硫硅钙石的过程．另外，以上反应生成的 $Ca(OH)_2$ 又可进行碳化反应：

$$Ca(OH)_2+CO_2+nH_2O\rightarrow CaCO_3+(n+1)H_2O$$

该反应的生成物 $CaCO_3$ 和 H_2O 再参与前一层次的反应，循环往复，不断消耗水泥水化产物中的 C－S－H 凝胶和 $Ca(OH)_2$，并不断生成碳硫硅钙石．Gaze 和 Crammond[11] 研究指出，只要体系中存在 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子，且孔溶液的 pH 值高于 10.5，这种形成碳硫硅钙石晶体的反应将不断进行．

1.5.2　由硅钙矾石逐渐转化而成

硅钙矾石是钙矾石与碳硫硅钙石固溶体系的水泥石中 C_3A 和 C_4AF 的水化产物水化铝酸钙与石膏反应生成的钙矾石通常被 C－S－H 凝胶所包裹，当有 $CaCO_3$ 存在时，C－S－H 中的 Si^{4+} 取代钙矾石柱状晶体格子中的 Al^{3+} 先形成硅钙矾石固溶体，在适当的条件下，Si^{4+} 取代 Al^{3+} 的量逐渐增多，直至最终钙矾石中的 Al^{3+} 全部被 C－S－H 中的 Si^{4+} 取代，形成碳硫硅钙石针状晶体[12]．这一过程的化学式为：

$$Ca[Al_xFe_{1-x}(OH)_6]_2(SO_4)\cdot 26H_2O+Ca_3Si_2O_7\cdot 3H_2O+2CaCO_3+4H_2O\rightarrow Ca_6[Si(OH)_6]_2\cdot 24H_2O\cdot[(SO_4)_2\cdot(CO_3)_2]+CaSO_4\cdot 2H_2O+2xAl(OH)_3+2(1-x)Fe(OH)_3+4Ca(OH)_2$$

这是由硅钙矾石转化为碳硫硅钙石的过程．以上反应生成的 $Ca(OH)_2$ 又可进行碳化反应：

$$Ca(OH)_2+CO_2+nH_2O\rightarrow CaCO_3+(n+1)H_2O$$

该反应的生成物 $CaCO_3$ 和 H_2O 再参与前一层次的反应，循环往复，不断消耗水泥水化产物中的 C－S－H 和由 C_3A、C_4AF 相水化产生的水化产物，并不断地完成由硅钙矾石向碳硫硅钙石的转化．

值得注意的是，当有钙矾石存在时，不一定非要通过硅钙石途径转化成碳硫硅钙石，也可能通过 C－S－H 直接反应形成碳硫硅钙石．不论 C－S－H 直接反应途径，还是硅钙矾石途径，它们所需的反应条件非常相似，结果都导致水泥石中 C－S－H 的分解和强度损失，所以这两种形成碳硫硅钙石的途径可能同时进行，它们相互补充并互为依赖．混凝

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

土受此类腐蚀后没有明显的体积膨胀现象，在腐蚀的混凝土的孔隙和裂缝中充满白色烂泥状腐蚀产物，它们是碳硫硅钙石与钙矾石、石膏以及碳酸钙等晶体的混合物.

2 混凝土硫酸盐侵蚀的影响因素

影响混凝土硫酸盐侵蚀的因素很多，按材料、环境和相互作用途径概括起来分为：混凝土本身的性能、侵蚀溶液和环境条件.

2.1 影响混凝土硫酸盐侵蚀的内因

混凝土本身的性能是影响混凝土抗硫酸盐侵蚀的内因，它不仅包括混凝土水泥品种、矿物组成、混合材掺量，而且还包括混凝土的水灰比、强度、外加剂以及密实性等[13,14,15,16,17,18].

2.1.1 水泥品种

不同品种的水泥配制的混凝土具有不同的抗硫酸盐侵蚀的能力.混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力在很大程度上取决于水泥熟料的矿物组成及其相对含量尤其是 C_3A 和 C_3S 的含量，因为 C_3A 水化析出水化铝酸钙是形成钙矾石的必要组分，C_3S 水化析出的 $Ca(OH)_2$ 是形成石膏的必要组分.降低 C_3A 和 C_3S 的含量也就相应地减少了形成钙矾石和石膏的可能性，从而可以提高混凝土的抗硫酸盐侵蚀的能力.

抗硫酸盐水泥的 $C_3A<5\%$，$C_3S<50\%$，$C_3A+C_4AF<22\%$，高级抗硫酸盐水泥的 $C_3A<3.5\%$，这两种水泥的 C_3A 含量较低，所以抗钙矾石结晶侵蚀破坏的能力较强.但是，它们不能解决所有的硫酸盐侵蚀问题，而对石膏结晶侵蚀起关键作用的是水泥石中 $Ca(OH)_2$ 的多少，混凝土的强度，密实性和环境条件等.

掺粉煤灰等活性混合材水泥能够显著提高混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力，一般说来混和材的掺量越多，其抗侵蚀能力越强.因为混合材中掺入活性混合材后，除了能够降低 C_3A 和 C_3S 的含量外，而且活性混合材还能与水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 发生二次水化反应：

$$SiO_2+xCa(OH)_2+m_1H_2O \rightarrow x_1CaO\cdot SiO_2\cdot m_1H_2O$$

$$Al_2O_3+xCa(OH)_2+m_2H_2O \rightarrow x_2CaO\cdot Al_2O_3\cdot m_2H_2O$$

活性混合材的作用主要是：(1)二次水化产物主要填充水泥石的毛细孔，提高水泥石的密实度，降低水泥的孔隙率，使侵蚀介质浸入混凝土内部更为困难，同时也增加了混凝土的强度，因而使混凝土的抗侵蚀能力增强.(2)二次水化反应使石膏结晶侵蚀受阻.由于发生二次水化反应，使水泥石中 $Ca(OH)_2$ 含量大量减少和毛细孔中石灰浓度的降低，即使在 SO_4^{2-} 浓度很高的环境水中，石膏结晶的速度和数量级也大大减少，从而使混凝土的抗侵蚀能力增强.(3)活性混合材除以上两方面的主要作用之外，它还使钙矾石结晶侵蚀受阻，由于二次水化反应使毛细孔中石灰浓度的迅速降低，当石灰浓度较低时，会导致高盐基水化铝酸钙水解成为低盐基水化铝酸钙，因而减少了钙矾石形成的可能性，主要形成单硫型水化硫铝酸钙（$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$，简式 AFm），AFm 在远离水化铝酸钙的固相表面的液相中，它填充了原来水溶液的空间，提高了水泥石的密实和强度，使混凝土的抗侵蚀能力增强.

2.1.2 混凝土的密实性和配合比

混凝土的密实度对其抗硫酸盐侵蚀性能力具有重大影响.混凝土的密实度越高，即使混凝土的孔隙率越小，那么侵蚀溶液就越难渗入混凝土的孔隙内部，因而在水泥石孔隙内产生的有害物质的速度和数量必然减少，另外，混凝土的密实度越高，也会使混凝土的强度提高，因此合理设计混凝土的配合比是非常必要的.尤其是降低水灰比，掺适量的减水剂可使混凝土的密实度增大，从而显著地提高混凝土的抗硫酸盐侵蚀的能力.

2.2 影响混凝土硫酸盐侵蚀的外因

影响混凝土抗硫酸盐侵蚀的外因主要有：侵蚀溶液中的浓度及其它离子的浓度、pH 值以及环境条件如水分蒸发、干湿交替和冻融循环[19,20,21,22].

2.2.1 侵蚀溶液中 SO_4^{2-} 的浓度

当侵蚀溶液中 $SO_4^{2-}\leqslant 400$ ppm 时，对混凝土不构成显著的破坏，SO_4^{2-} 在 400～1200 ppm 时为微弱性破坏，SO_4^{2-} 在 1200～2000 ppm 时为中等强度破坏，SO_4^{2-} 在 2000～5000 ppm 时为极强烈破坏.

2.2.2 侵蚀溶液中 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 共存

如果侵蚀溶液中只有 Mg^{2+} 而没有 SO_4^{2-} 时，将发生镁盐侵蚀：

$$Mg^{2+}+Ca(OH)_2=Ca^{2+}+Mg(OH)_2$$

$Mg(OH)_2$ 溶解度很小（18℃为 0.001g/L），它是无胶结能力的松散物，且强度不高，随着 $Mg(OH)_2$ 的沉淀生成，它将淤塞水泥石的毛细孔，显著地阻止向水泥石内部扩散，使镁盐侵蚀滞缓和完全停止.

当侵蚀溶液中 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 共存时，将发生硫酸镁破坏：

$$MgSO_4+Ca(OH)_2+2H_2O=CaSO_4\cdot 2H_2O+Mg(OH)_2$$

上述反应不仅有 $Mg(OH)_2$ 的沉淀生成使液相中石灰碱度降低，从而促起水泥石分解，而且生成的石膏有形成石膏结晶侵蚀的可能，同时石膏又可与水化铝酸钙作用有形成钙矾石结晶侵蚀的可能，石膏结晶侵蚀和钙矾石结晶侵蚀会使水泥石表层松散，从而促进了 Mg^{2+} 向水泥石内部扩散，加剧了镁盐侵蚀，而镁盐侵蚀以相当于提供了大量的 Ca^{2+}，以促进了石膏和钙矾石结晶侵蚀.

Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 共存是，除能侵蚀水泥石中的和水化铝酸钙外，还能与水化硅酸钙（简式 C－S－H）反应：

$$3CaO\cdot 2SiO_2\cdot aq+MgSO_4\cdot 7H_2O\rightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O+Mg(OH)_2+SiO_2\cdot aq$$

上述反应能进行完全是由于 $Mg(OH)_2$ 溶解度很小，造成其饱和溶液的 PH 值低，约为 10.5，此值低于使 C－S－H 稳定存在的 PH 值（为 12.5），致使 C－S－H 不断分解.所以当环境水中 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 共存时，较其它硫酸盐有更大的侵蚀作用.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2.3 侵蚀溶液中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 共存

当侵蚀溶液中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 共存时，Cl^- 的存在显著缓解硫酸盐侵蚀破坏的程度和速度，这是由于 Cl^- 的渗透速度大于 SO_4^{2-}．在 SO_4^{2-} 和 Cl^- 共存时，对于表面的混凝土，水泥石中的水化铝酸钙先与 SO_4^{2-} 反应生成钙矾石，当耗尽后才与 Cl^- 反应．而对于内部的混凝土，由于 Cl^- 的渗透速度大于 SO_4^{2-}，因此 Cl^- 先行渗入并与 OH^- 置换，反应方程式为：

$$Ca(OH)_2+2Cl^-=CaCl_2+2OH^-$$

当 Cl^- 浓度相当高时，Cl^- 还可与水化铝酸钙反应生成三氯铝酸钙（$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaCl_2\cdot 31H_2O$）

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O+3CaCl_2+25H_2O=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaCl_2\cdot 31H_2O$$

由于水化铝酸钙的减少，使钙矾石结晶数量减少，从而减轻硫酸盐侵蚀破坏程度．

2.2.4 侵蚀溶液的 PH 值

随着侵蚀溶液 PH 值的下降，侵蚀反应不断变化，当 pH＝12.5～12 时，钙矾石结晶析出，当 pH＝11.6～10.6 时，石膏结晶析出，当 pH＜10.6 时，钙矾石开始分解，与此同时，当 PH＜12.5，C－S－H 凝胶也将溶解和再结晶，其钙硅比 CaO/SiO_2 逐渐下降，由 pH＝12.5 时的 2.12 降到 PH＝8.8 时的 0.5，水化产物的溶解－过饱和－再结晶过程不断进行，从而引起混凝土的孔隙率、强度和粘结力的变化．当 pH＜8.8 时，即使掺超塑化剂和活性混合材的混凝土也难免遭受侵蚀．

混凝土受硫酸盐侵蚀破坏，往往是多种因素综合作用的结果，因此在分析侵蚀破坏问题时，不仅要研究某一因素的作用，而且要研究各种因素的综合作用，采取系统分析的方法．

3 混凝土硫酸盐侵蚀的判定指标

关于混凝土硫酸盐侵蚀破坏的标准尚有不同的看法．我国的 GBJ82－85《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法》标准和《混凝土结构工程耐久性施工指南》规定，用 1∶3.5 的水泥胶砂加压成型，使成 10×10×30mm 的长方体试块，根据六个月同龄期的水泥胶砂试体在侵蚀溶液中和无侵蚀性自来水中浸泡后抗折强度之比值．美国的 ASTM 标准规定，当重量损失超过 5%，长度膨胀大于 0.4，强度损失大于 25%时认为已发生了侵蚀破坏[23,24,25,26,27]．

通过对国内外有关资料的分析研究，作者认为至少存在二大问题：一是很难确定以多大的膨胀率作为判据，因为对膨胀率相同的同种混凝土而言，不同的结构式和使用部位形成的受限膨胀与非受限膨胀对混凝土的破坏作用不同，比如其使用于隧道的拱顶与使用于边墙或底部的膨胀破坏机理是不同的[28]]；二是不同种类的硫酸盐的侵蚀破坏机理有所不同，比如与硫酸钠相比，硫酸镁对水泥混凝土的侵蚀破坏除了生成石膏与钙矾石破坏以外，还生成松软无胶结能力的氢氧化镁，以及分解水化硅酸钙，也是导致水泥石结构破坏的重要原因．

研究混凝土硫酸盐侵蚀破坏标准时，必须综合考虑以下几个因素：

(1) 试件的表观情况；

(2) 试件的重量变化、长度变化、体积密度变化和孔隙率的变化；

(3) 试件的强度、弹性模量的变化．

4 防止或减轻混凝土硫酸盐侵蚀的方法

由以上混凝土硫酸盐侵蚀机理的分析可以看出，导致混凝土硫酸盐侵蚀的内因主要是水泥石水化铝酸钙、$Ca(OH)_2$ 和毛细孔，外因则是侵蚀溶液中存在 SO_4^{2-}．因此，防止或减轻混凝土硫酸盐侵蚀的方法主要有：

4.1 合理选择水泥品种

配制抗硫酸盐侵蚀的混凝土，应根据侵蚀环境的特点，合理选择水泥品种．选 C_3A 含量低的水泥（如抗硫酸盐水泥）和掺活性混合材水泥（如矿渣水泥），但并非所有的活性混合材都能提高混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力，掺碱性矿渣混凝土具有优异的抗硫酸盐侵蚀能力，而掺酸性矿渣则很差．当采用火山灰质或粉煤灰掺料与抗硫酸盐水泥联合使用时，配制的混凝土对抗硫酸盐侵蚀有显著的效果．掺硅粉等超细混合材的混凝土，其抗硫酸盐侵蚀能力也大大提高．

4.2 提高混凝土密实性

水泥水化需水量仅为水泥质量的 10～15%左右，而实际需水量（由于施工等因素的要求）高达 40～70%，多余的水分蒸发后形成连通的孔隙，侵蚀介质就容易渗入水泥石的内部，从而加速了侵蚀．大量事实证明降低 W/C，提高密实度可显著提高混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力．因此，在施工中应合理设计混凝土的配合比，降低 W/C，改善集料的级配，掺适当的外加剂及改善施工方法等措施均能提高混凝土的密实度．

4.3 采用高压蒸汽养护

采用高压蒸汽养护能消除游离的 $Ca(OH)_2$，同时 C_2S 和 C_3S 都形成晶体水化物，比常温下形成的水化硅酸钙要稳定得多，而 C_3A 则水化成稳定的立方晶系的 C_3AH_6 代替了活泼得多的六方晶系的 C_4AH_{12}，变成低活性状态，改善了混凝土抗硫酸盐性能．

4.4 增设必要的保护层

当侵蚀作用较强上述措施不能奏效时，可在混凝土表面加上耐腐蚀性强且不透水的保护层（如沥青、塑料、玻璃等）．

参考文献：

[1] 袁润章．胶凝材料学[M]．武汉：武汉工业大学出版社，1996．

[2] 亢景富．混凝土硫酸盐侵蚀研究中的几个基本问题[J]．混凝土，1995(3)：9－18

[3] C．S．Ouyang，Antonio Nanni．Internal and External Sources of

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Sulfate Ions in Portland Cement Mortar: Two Types of Chemical Attack[J]. Cem. Concr. Res. 1988(18): 699—709

[4] T. V. Kouznetsova. Development of Special Cement [J]. 10thICCC, Gothenburg, 1997(1): 234—245

[5] 薛 君. 钙矾石相的形成、稳定和膨胀[J]. 硅酸盐学报, 1983(2): 247—251

[6] 关英俊. 环境水对混凝土的侵蚀性[Z]. 水科院结构材料研究所, 1986: 6

[7] 马保国. 海洋高性能混凝土的研究[D]. 武汉工业大学, 2000.

[8] 黄 新. 高性能低钙复合水泥的探索性研究[D]. 武汉: 武汉工业大学, 2000.

[9] Erlin B, Staek D C. Identification and occurrence of thaumasite in concrete[J]. Highway Research Record, 1965 (115): 108—113.

[10] N. J. Crammond. The thaumasite form of sulfate attack in the UK[J]. Cement Concrete Composites, 2003, (25): 809—818

[11] M. E. Gaze, N. J. Crammond. The formation of thaumasite in a cement: lime: sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solution[J]. Cement Concrete Composites, 2000, (22): 831—837.

[12] Sahu S, Badger S, Thaulow N. Mechanism of thaumasite formation in concrete slabs on grade in Southern California[J]. Cement Concrete Composites, 2003, 25 (8): 873—877

[13] 海洋与恶劣工业环境中的高耐久混凝土[Z]. 挪威埃肯公司内部资料. 1999: 6—40.

[14] B. M. 莫斯克文等. 混凝土和钢筋混凝土腐蚀及其防护方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.

[15] 亢景富. 掺粉煤灰和硅灰对水泥抗硫酸盐侵蚀性能的影响[J]. 华北水电学院学报, 1990.

[16] 胡曙光, 覃立香等. 矿渣对混凝土抗硫酸盐侵蚀性的影响[J]. 武汉工业大学学报, 1998 (3): 1—3.

[17] 亢景富. 超量取代法外掺粉煤灰对改善水泥抗硫酸盐侵蚀性能的试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 1995, (4): 12—15.

[18] 覃立香, 胡曙光, 马保国. 粉煤灰对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品. 1997(5): 15—17

[19] 高浓度高应力状态下混凝土硫酸盐侵蚀性能的研究[Z]. 中国水利水电科学研究院结构材料所, 1998.

[20] 林淑梅, 冯 琳. 在海水中混凝土应力腐蚀试验研究[J]. 水利学报, 1995, (2): 40—45.

[21] 林淑梅, 姜国庆. 在 5% 硫酸纳溶液中混凝土应力腐蚀试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 1996, (2): 22—25.

[22] 林淑梅, 吴相豪. 在盐酸溶液中混凝土应力腐蚀试验研究[J]. 河海大学学报, 1996, 24(4): 114—118.

[23] GB 2420—81, 水泥抗硫酸盐侵蚀快速试验方法[S].

[24] 冷发光. 荷载作用下混凝土氯离子渗透性及其测试方法研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.

[25] GB/T 749—2001, 硅酸盐水泥在硫酸盐环境中的潜在膨胀性能试验方法[S].

[26] 《工业建筑防腐设计规范》国家标准管理组等编. 建筑防腐蚀材料设计与施工手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.

[27] 杨崇豪. 建筑材料的腐蚀与控制设计[M]. 北京: 水利电力出版社, 1990.

[28] 慕 儒, 孙 伟, 缪昌文. 荷载作用下高强混凝土的硫酸盐侵蚀[J]. 工业建筑, 1999, 28(8): 52—63.

Types and Mechanism of Concrete Sulfate Attack

JIN Yan-nan[1], ZHOU Shuang-xi[2]

(1. Hangzhou Green Town Real Estate Group Co., LTD, Hangzhou, 310007; 2. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University. Nanchang, 330013 China)

Abstract: This paper presents surface characteristics of concrete sulfate attack, types of concrete sulfate attack, influence factors of concrete sulfate attack and demonishing mechanism of concrete sulfate attack. The study indicates that sulfate attack is a salt crystal attack. Also, determinant index and avoiding way of concrete sulfate attack is brought forward.

Key words: concrete sulfate attack; types; mechanism; way

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net