



软水溶蚀作用下水泥粉煤灰硬化浆体 微观结构变化

李响, 阎培渝*

清华大学土木工程系, 北京 100084

* E-mail: yanpy@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2010-03-30; 接受日期: 2010-07-12

国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2009CB623106)和北京市自然科学基金重大项目(批准号: 8100001)资助

摘要 利用 MIP, XRD, TG, SEM 等试验方法对软水溶蚀作用下水泥粉煤灰硬化浆体的微观结构进行了研究. 结果显示水泥粉煤灰硬化浆体遭受软水溶蚀后, 表现出一定程度的质量损失和微观结构劣化. 180 d 溶蚀龄期内掺有粉煤灰的硬化浆体劣化程度稍高于纯水泥浆体, 但粉煤灰的适量掺入可以延缓硬化浆体微结构出现劣化的趋势. 水泥粉煤灰硬化浆体的微观结构稳定性在经受 180 d 的软水溶蚀后并未遭到严重破坏.

关键词
水泥
粉煤灰
溶蚀
微观结构
氢氧化钙

水泥基材料在流动软水作用下会遭受表面接触溶蚀, 致使水化产物分解并溶蚀, 体系内钙含量降低, 孔隙率增加, 抗渗性降低, 最终导致硬化浆体的宏观性能下降. 目前在混凝土的配制过程中, 粉煤灰的掺加比例通常超过胶凝材料总量的 30%, 甚至更多. 大量掺加粉煤灰, 使胶凝材料中的水泥熟料的含量降低, 粉煤灰的火山灰反应也会消耗水泥熟料水化生成的氢氧化钙(CH), 如果再遭受软水的表面接触溶蚀, 硬化水泥基材料浆体微观结构的稳定性极有可能遭到破坏, 这逐渐成为人们所关注和研究的重点.

目前对水泥基材料软水表面溶蚀的研究主要集中在 Ca^{2+} 溶出量^[1-3]、CH 被溶蚀的深度^[4-7]、质量和强度损失率^[4,8]、孔隙率^[9,10]、扩散系数^[11]等溶蚀动力学参数的测试和数学建模计算, 对溶蚀前后水化产物以及浆体微观结构的表征鲜有报道, 对于掺有矿物掺和料的硬化水泥浆体抵抗软水表面溶蚀能力的研究就更为少见. Catinaud 等人^[12]发现石灰石粉的适

量掺入可以增强硬化浆体抗溶蚀能力. Jain 等人^[3]认为掺入 10% 的粉煤灰, 使得硬化水泥基材料浆体的溶蚀深度降低约 20%, 孔隙率增大幅度以及 CH 量减少程度远低于纯水泥浆体, 粉煤灰的少量掺入同样有利于提高硬化浆体抵抗软水溶蚀的能力. Roziere 等人^[1]的研究则表明, 火山灰材料的掺入减少了 CH 生成的总量, 减轻了浆体被溶蚀破坏的程度, 并认为掺入 30% 的粉煤灰可以提高浆体抗溶蚀性. 相反, 文献[8]中对掺有粉煤灰的水泥砂浆接触溶蚀特性的研究结果则表明粉煤灰掺量为 30% 时, 砂浆表面受侵蚀程度远高于纯水泥砂浆, 而且随着溶蚀龄期的延长, 掺有粉煤灰的砂浆表层结构的劣化更为迅速. 可以看出, 前人的研究结果中存在诸多分歧, 而且有关溶蚀后水化产物及微观结构的变化规律的研究报道较少. 本文对水泥粉煤灰硬化浆体遭受软水表面溶蚀后的质量损失、孔结构、水化产物以及显微形貌进行测试和分析, 以探究软水溶蚀作用下水泥粉煤灰

硬化浆体的微观结构的变化规律.

1 实验

1.1 原材料与配合比

实验用水泥为混凝土外加剂性能检测专用基准水泥, 实际为 P.I42.5 纯硅酸盐水泥; 粉煤灰为一级粉煤灰, 需水量为 95%; 水泥和粉煤灰的化学组成如表 1 所示, 配合比如表 2 所示.

1.2 试样制备与方法

按表 2 所示配合比, 用水泥净浆搅拌机制备净浆, 而后将其装入改进的三联模中, 试件尺寸为 150 mm × 40 mm × 15 mm, 1 d 后脱模, 在温度 20°C ± 1°C, 相对湿度大于 90% 的条件下养护 90 d, 然后置于自制简易溶蚀装置中, 溶蚀至规定龄期, 称重后破碎试样, 取表层碎块浸泡于无水乙醇中, 中止水化.

在溶蚀过程中, 试件竖直放入盛满去离子水的塑料箱(容积大约为 70 L)中, 塑料箱底部开口并接上导管(控制流速为 1 L/h), 将流出的溶液回收入铁桶中, 并即时倒回塑料箱中, 使其箱中液面高度始终高于试件高度. 定期(一周前为 1 d/次, 以后直至溶蚀试验结束为 7 d/次)更换塑料箱中的去离子水, 以保证试件处于流动软水环境中.

浆体的质量损失由累计质量损失率 ψ 来表示, 具体计算公式如下

$$\psi = \frac{m_n - m_1}{m_1} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, m_1 为试件标准养护 90 d 并抽真空 4 h 后的质量, m_n 为试件溶蚀至各规定龄期后取出并抽真空 4 h 后的

质量.

利用 TTR III X-射线衍射仪(CuK α , 45 kV, 200 mA)对溶蚀前后硬化浆体的水化产物组成进行分析. 利用 AUTOPORE II 9220 压汞仪测定了不同溶蚀龄期的水泥粉煤灰硬化浆体的孔隙特征, 最大压力为 300 MPa. 利用热重(TG)方法测定不同溶蚀龄期的水泥粉煤灰硬化浆体中的 CH 含量. 为防止加热过程中浆体发生碳化, 测试时采用 N₂ 作为保护气氛, 加热速度为 10°C/min. 利用 FEI Quanta 200 FEG 扫描电镜, 在高真空模式下观察了不同溶蚀龄期各样品表层碎块的新鲜断口的微观形貌.

2 结果与分析

2.1 浆体的质量损失

图 1 显示了不同粉煤灰掺量的水泥粉煤灰硬化浆体在溶蚀 180 d 内的累计质量损失率. 硬化水泥基材料浆体在遭受软水表面接触溶蚀后, 质量都会降低, 即有水化产物被溶蚀. 随溶蚀龄期的延长, 累计损失量逐渐增大. 纯水泥浆体表现出了较好的抗软水溶蚀能力, 累计质量损失较其他样品小. 在溶蚀开始后的最初阶段纯水泥样品 C 出现少量质量增长, 这与纯水泥净浆的水化程度小于复合胶凝材料中水泥的水化程度有关. 纯水泥净浆养护 90 d 后仍有接近一半的水泥未水化^[13], 大量残余水泥熟料颗粒继续水化生成新的水化产物, 导致浆体质量不降反增. 适量掺入粉煤灰(20%)的 FA20 样品的质量损失率变化与纯水泥浆体基本相同; 但是粉煤灰掺量为 50% 的 FA50 样品的质量损失率出现骤增的趋势, 溶蚀 180 d 后质量损失率达到 4.23%, 几乎是 C 和 FA20

表 1 水泥与粉煤灰化学组成(w%)

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O _{eq}	f-CaO	Cl ⁻	LOI
Cement	21.56	4.44	2.78	62.83	2.32	3.14	0.60	0.79	0.007	2.04
Fly ash	57.60	21.90	2.70	3.87	1.68	0.41	1.05	-	-	7.65

表 2 水泥粉煤灰浆体配合比(w%)

Sample	W/B	Composition	
		Cement	Fly ash
C		100	0
FA20	0.5	80	20
FA50		50	50

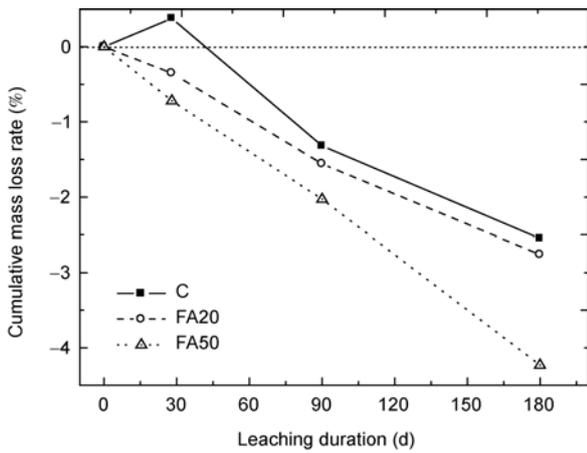


图1 硬化浆体累计质量损失率随溶蚀时间的变化

样品的2倍。由于样品FA20中的粉煤灰掺量相当于普通硅酸盐水泥的最大混合材掺量,而样品FA50相当于已含有20%混合材的普通硅酸盐水泥再掺加37.5%的矿物掺合料。因此在本文观察的溶蚀时间内,普通硅酸盐水泥的抗软水溶蚀性令人满意,而普通硅酸盐水泥再掺加37.5%的矿物掺合料的复合胶凝材料的抗软水溶蚀性下降较多。在实际使用时需要采用降低水胶比等措施来提高其密实性,从而提高其抗软水溶蚀性。

2.2 孔结构

不同溶蚀龄期时水泥粉煤灰硬化浆体孔隙率如图2所示。粉煤灰的掺入增加了硬化浆体的孔隙率,而且掺量越大,孔隙率越大。遭受溶蚀后,三组样品的孔隙率均随溶蚀龄期的延长而增加,纯水泥浆体在溶蚀28d后孔隙率略有下降,这与图1中质量变化的规律一致。FA20样品的孔隙率绝对值尽管比C样品大,但是经时变化曲线却较平缓,这可能与后期火山灰反应持续进行有关。当粉煤灰掺量达到50%时,浆体中粉煤灰的火山灰反应产物不能完全填充溶蚀产生的孔隙,使得浆体孔隙率出现急剧增加的趋势。

通常情况下,充分养护的水泥粉煤灰硬化浆体的孔径分布绝大部分都在小于100nm的范围之内,但在遭受溶蚀破坏后,随着水化产物的分解与溶蚀,浆体孔隙率增大,大于100nm的有害大孔逐渐增多。为此,Gaitero等人^[9]将溶蚀后浆体中孔分为3个等级:大于1000nm,100~1000nm,小于100nm,用以评价遭受溶蚀后浆体的孔结构。按照这3个等级,图3给出了不同溶蚀龄期时水泥粉煤灰硬化浆体的孔径

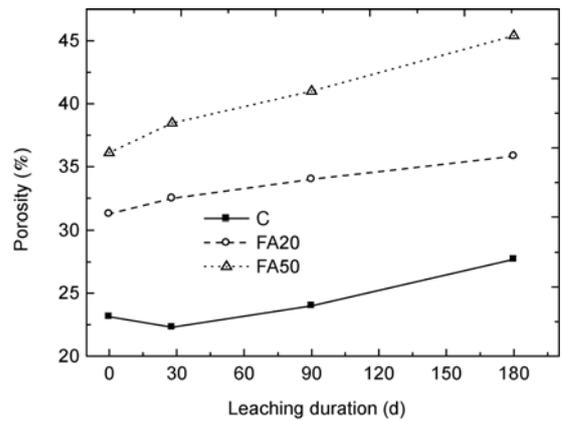


图2 不同溶蚀龄期时硬化浆体孔隙率

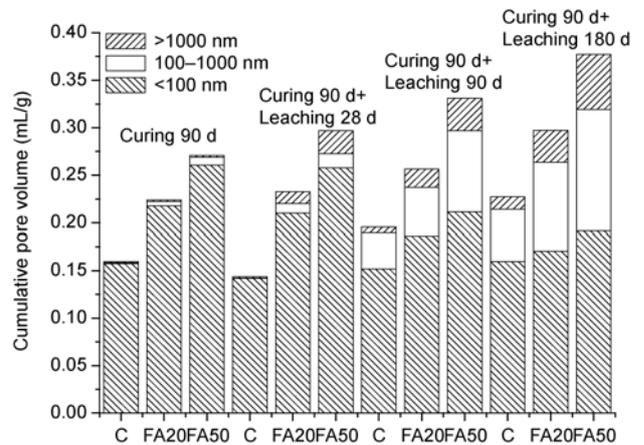


图3 不同溶蚀龄期时硬化浆体累计孔体积与孔径分布

分布。可以看出,除了样品FA50在溶蚀180d后,大于100nm的孔明显增多外,其余2个样品中最可几孔径的分布还是在小于100nm的范围内,而且在大于100nm的孔中,超过1000nm的孔不占主要部分,这也说明,溶蚀后浆体中孔的尺度还未达到微米级。在同一溶蚀龄期时,样品FA20的累计孔体积尽管高于样品C,但是由于其粉煤灰的掺量(20%)较为适宜,有效地发挥了粉煤灰的物理填充与火山灰反应效应,因此其浆体孔结构的孔径分布也较为合理,大于100nm的孔所占比重与样品C相当。

2.3 水化产物

表3显示了不同粉煤灰掺量的硬化水泥浆体养护90d后在不同溶蚀龄期的XRD试验结果。通过对比各结晶相衍射峰相对强度,不难发现,在遭受溶蚀之前,纯水泥水化产物中CH量最多,同时尚有部分

表3 遭受溶蚀破坏后各样品的 XRD 实验结果

Sample	Leaching period (d)	Crystal phase						
		Clinker	CH	AFt	AFm	CaCO ₃	Mullite	α -SiO ₂
C	0	□	⊥	-	△	-	-	-
	28	△	⊥	△	△	△	-	-
	90	△	□	□	-	△	-	-
	180	-	□	△	△	△	-	-
FA20	0	△	□	-	△	-	□	△
	28	-	□	-	△	△	△	△
	90	-	□	-	-	△	△	△
	180	-	△	△	△	△	△	△
FA50	0	△	□	-	-	-	□	△
	28	-	△	△	△	△	△	△
	90	-	△	△	-	△	△	△
	180	-	△	△	△	□	△	△

Note: ⊥, Strong; □, Medium; ≥, Weak; -, None detected.

未水化的熟料以及 AFm 存在, 而掺有粉煤灰的 2 个样品(FA20, FA50)中, 粉煤灰中所含有的莫来石与低温型石英(α -SiO₂)的峰较为明显, 其他水化产物与样品 C 基本相同. 遭受溶蚀后, 各组中陆续出现了 CaCO₃ 的衍射峰. CH 分解出的 Ca²⁺与溶于水中的 CO₂ 相结合, 形成了 CaCO₃, 并附着在试件表面. 由于未水化水泥的继续水化导致了 AFt 的出现.

通常, 水泥基材料水化产物在遭受软水溶蚀破坏时主要会发生如下 2 个化学反应^[3]:



而且通常认为只有当 CH 大部分被溶蚀后, C-S-H 凝胶才会开始溶蚀分解. 亦即只要还能探测到 CH 的存在, (3)式发生反应的程度就很小. 因此, 虽然不能用 XRD 确认 C-S-H 凝胶的存在, 但可推断, 在本文观察的溶蚀时间内, 各样品中的 C-S-H 凝胶是稳定存在的.

表 3 中 XRD 定性测试结果表明 3 个样品中 CH 衍射峰强度均随溶蚀龄期的延长而出现减弱的趋势, 利用 TG 方法测定了不同溶蚀龄期时硬化浆体中 CH 的含量, 结果如图 4 所示. 溶蚀初期样品 C 中 CH 含量变化不大, 而后逐渐下降, 剩余 2 个样品中由于粉煤灰的掺入减少了胶凝材料中熟料的比例, 降低了 CH 的生成总量, 由于粉煤灰的火山灰反应的消耗,

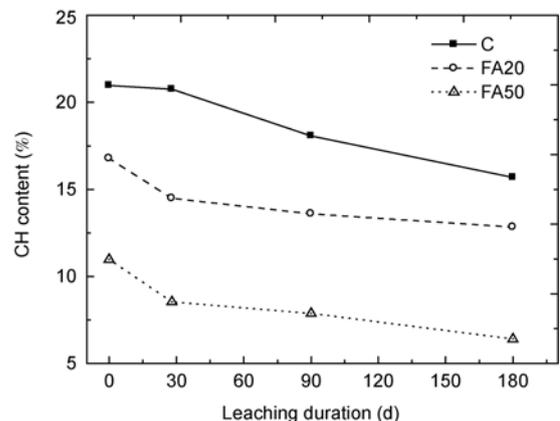


图4 硬化浆体中氢氧化钙含量随溶蚀时间的变化

以及经过溶蚀后, CH 含量进一步下降. 特别是在溶蚀初期(28 d), 由于浆体孔溶液与去离子水之间的浓度梯度^[3], CH 含量出现一个迅速下降的趋势, 但在溶蚀 180 d 后, 各样品中仍有 CH 存在, 特别是 FA20 样品, CH 含量随溶蚀龄期的递减速率比 C 样品还要小, 可以预见在更长的溶蚀龄期, 适量掺有粉煤灰的样品并不会因为溶蚀而使得 CH 严重缺失直至耗尽, 因此 C-S-H 凝胶发生分解的可能性很小.

2.4 显微形貌

溶蚀前以及溶蚀 180 d 后硬化浆体的显微形貌分别如图 5 和 6 所示. 可以看出, 溶蚀 180 d 后 3 个样

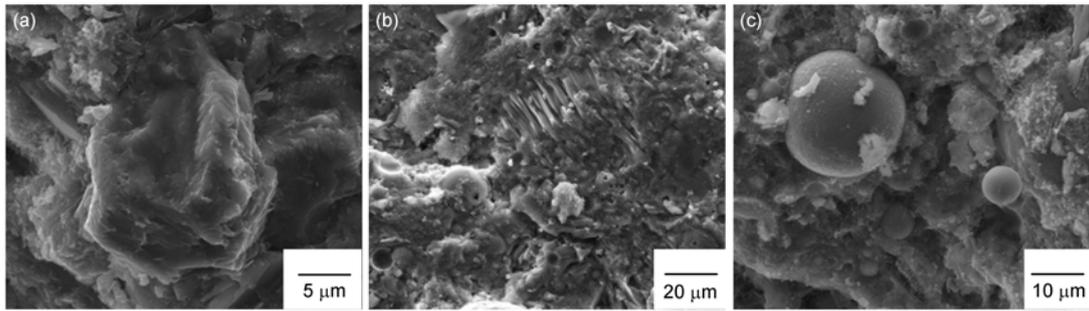


图5 溶蚀前硬化浆体的微观形貌
(a) C; (b) FA20; (c) FA50

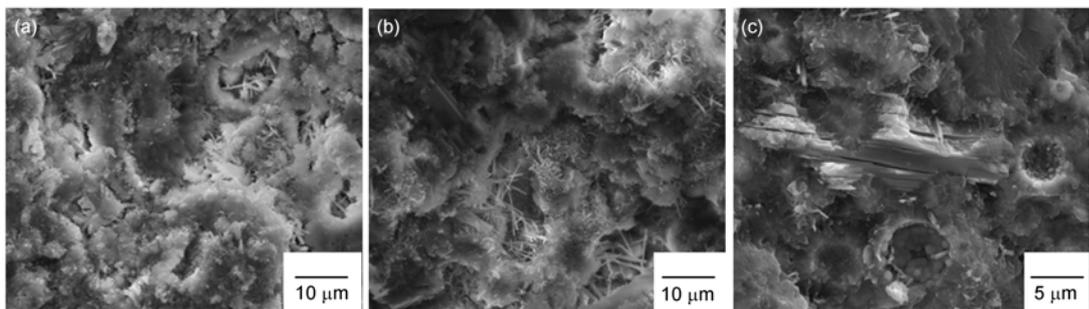


图6 溶蚀 180 d 后硬化浆体的微观形貌
(a) C; (b) FA20; (c) FA50

品中针棒状的AFt的含量明显多于未溶蚀的浆体,这也证实了XRD的实验结果.钙矾石的重新生成可以适当缓解溶蚀下浆体结构的劣化程度,图2中样品FA20的孔隙率的缓慢增长或许源于此.在钙矾石周围,层状CH与絮状C-S-H凝胶交错生长,粉煤灰继续水化,球型颗粒表面被“蚀刻”的现象也愈发显著.尽管溶蚀后浆体结构变得疏松起来,但是并没有出现凝胶的分解产物,CH也依然存在.特别是粉煤灰掺量适宜的样品FA20,伴随着钙矾石的生成与火山灰反应的继续进行,浆体结构保持稳定.

3 结论

水泥粉煤灰硬化浆体遭受软水表面溶蚀后,表现出一定程度的质量损失和微观结构劣化.180 d溶蚀龄期内掺有粉煤灰的硬化浆体劣化程度稍高于纯水泥浆体,但粉煤灰的适量掺入(20%)可以延缓硬化浆体微观结构出现劣化的趋势.在各溶蚀龄期,水泥粉煤灰硬化浆体中的CH都明显存在,C-S-H凝胶也尚未出现大量分解的迹象,水泥粉煤灰硬化浆体的微观结构稳定性在经受180 d的软水溶蚀后并未遭到严重破坏.

参考文献

- 1 Rozière E, Loukili A, Hachem R, et al. Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks. *Cem Concr Res*, 2009, 39: 1188—1198
- 2 Haga K, Sutou S, Hironaga M, et al. Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. *Cem Concr Res*, 2005, 35: 1764—1775
- 3 Jain J, Neithalath N. Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water. *Cem Concr Comp*, 2009, 31: 176—185
- 4 Carde C, Francois R, Torrenti J M. Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: Modeling the mechanical behavior.

- Cem Concr Res, 1996, 26: 1257—1268
- 5 Carde C, Francois R. Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. *Cem Concr Res*, 1997, 27: 539—550
 - 6 Kamali S, Gerard B, Moranville M, et al. Modelling the leaching kinetics of cement-based materials—Influence of materials and environment. *Cem Concr Comp*, 2003, 25: 176—185
 - 7 Haga K, Shibata M, Hironaga M, et al. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cem Concr Res*, 2005, 35: 943—950
 - 8 阮燕, 方坤河, 曾力, 等. 水工混凝土表面接触溶蚀特性的试验研究. *建筑材料学报*, 2007, 10: 528—533
 - 9 Hidalgo A, Petit S, Domingo C, et al. Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralization of their alkaline nature Part I: Portland cement pastes. *Cem Concr Res*, 2007, 37: 63—70
 - 10 Gaitero J J, Campillo I, Guerrero A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cem Concr Res*, 2008, 38: 1112—1118
 - 11 Mainguy M, Tognazzi C, Torrenti J M, et al. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cem Concr Res*, 2000, 30: 83—90
 - 12 Catinaud S, Beaudoin J J, Marchand J. Influence of limestone addition on calcium leaching mechanisms in cement-based materials. *Cem Concr Res*, 2000, 30: 1961—1968
 - 13 李响, 阎培渝, 阿茹罕. 基于 Ca(OH)_2 含量的复合胶凝材料中水泥水化程度的评定方法. *硅酸盐学报*, 2009, 37: 1—5