

湿热耦合环境下混凝土硫酸盐侵蚀劣化机制分析

张丽华

新疆兵团水利水电工程集团有限公司 新疆 乌鲁木齐 830011

摘要: 混凝土作为现代土木工程中最广泛使用的建筑材料之一,其耐久性直接关系到基础设施的安全服役寿命。在滨海、盐湖、工业废水排放区等特殊环境中,混凝土结构长期暴露于硫酸盐侵蚀介质中,尤其在高温高湿(即湿热耦合)条件下,其劣化过程显著加速,严重威胁结构安全。本文系统梳理了湿热耦合环境对混凝土硫酸盐侵蚀过程的影响机制,从物理、化学及力学三个维度深入剖析了侵蚀产物生成、膨胀应力发展、微观结构演化及宏观性能退化的全过程。重点探讨了石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、钙矾石(Aft)及碳硫硅钙石(Thaumasite)等典型侵蚀产物的形成条件与破坏机理,并结合温度、湿度、硫酸根离子浓度及混凝土自身组分等因素,构建了湿热-硫酸盐协同作用下的多尺度劣化模型。最后,基于现有研究成果,提出了提升混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的设计策略与防护建议,为相关工程实践提供理论支撑。

关键词: 混凝土; 硫酸盐侵蚀; 湿热耦合; 钙矾石; 膨胀应力; 耐久性

引言

随着我国“一带一路”倡议及西部大开发战略的深入推进,大量基础设施工程(如港口码头、跨海大桥、盐湖铁路、化工厂基础等)建设于高硫酸盐含量的复杂环境中。这些区域往往兼具高温与高湿特征,形成典型的“湿热耦合”环境。在此类环境中,混凝土不仅承受常规荷载作用,还面临由硫酸盐侵蚀引发的多重劣化风险。研究表明,相较于单一因素作用,湿热耦合环境会显著加速硫酸盐侵蚀进程,导致混凝土早期开裂、强度骤降甚至结构失效。传统对硫酸盐侵蚀的研究多集中于常温或单一温/湿条件下,对湿热耦合作用下侵蚀机制的系统性认识仍显不足。尤其在微观-细观-宏观多尺度关联、侵蚀产物相变动力学、以及膨胀应力时空演化规律等方面,尚存在诸多科学问题亟待厘清。因此,深入探究湿热耦合环境下混凝土硫酸盐侵蚀的劣化机制,不仅具有重要的理论价值,更对提升重大基础设施的服役安全性与耐久性具有迫切的现实意义。

1 硫酸盐侵蚀的基本原理

硫酸盐侵蚀是指环境中硫酸根离子(SO_4^{2-})通过扩散、渗透等方式进入混凝土内部,与水泥水化产物发生化学反应,生成体积膨胀性产物,从而导致混凝土开裂、剥落和强度损失的过程。其主要化学反应路径包括:

1.1 石膏型侵蚀

当混凝土孔隙液中 Ca^{2+} 浓度较高且 SO_4^{2-} 浓度适中时,可直接生成二水石膏:



石膏的摩尔体积($74.69\text{cm}^3/\text{mol}$)大于氢氧化钙

($33.05\text{cm}^3/\text{mol}$),产生约126%的体积膨胀,对基体造成挤压破坏^[1]。

1.2 钙矾石型侵蚀

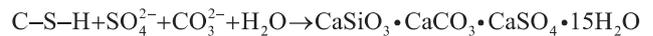
在水泥水化初期形成的单硫型铝酸钙(AFm)可与过量 SO_4^{2-} 反应,重新生成钙矾石(Aft):



其中 $\text{C} = \text{CaO}$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{S} = \text{SO}_3$, $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$ 。钙矾石晶体呈针状,摩尔体积高达 $948\text{cm}^3/\text{mol}$,远高于AFm(约 $400\text{cm}^3/\text{mol}$),产生巨大膨胀应力。

1.3 碳硫硅钙石型侵蚀

在低温($< 15^\circ\text{C}$)、高湿、高碳酸盐与硫酸盐共存条件下,可能发生碳硫硅钙石(TSA)侵蚀:



该反应直接消耗混凝土强度来源——C-S-H凝胶,导致“粉化”现象,破坏性极强。值得注意的是,在湿热环境下($> 25^\circ\text{C}$),TSA反应通常被抑制,但高温可能促进其他侵蚀路径。

2 湿热耦合环境对硫酸盐侵蚀的强化机制

湿热耦合并非温、湿效应的简单叠加,而是通过物理传输、化学反应动力学及相变平衡的协同作用,显著改变侵蚀进程。

2.1 温度效应

(1) 加速离子扩散与反应速率

根据Arrhenius方程,温度升高显著提高离子迁移速率与化学反应速率常数。实验表明,温度每升高 10°C ,硫酸根离子扩散系数可增加1.5~2倍,钙矾石生成速率提高2~3倍。

(2) 改变侵蚀产物稳定性

钙矾石在约65℃以上会发生脱水分解, 转化为单硫酸铝酸钙(AFm):



然而, 当温度波动(如昼夜温差)或局部冷却时, 分解产物可能重新水化生成钙矾石, 引发“二次膨胀”, 加剧损伤。

(3) 影响孔隙结构与饱和度

高温促使混凝土内部水分蒸发, 可能导致表层干燥收缩开裂, 为硫酸盐侵入提供通道; 但若环境湿度同步升高, 则可维持高孔隙饱和度, 利于离子传输。

2.2 湿度效应

(1) 控制离子传输介质

硫酸盐侵蚀依赖液相传输。相对湿度(RH) > 80%时, 混凝土孔隙液连续, 离子扩散畅通; RH < 60%时, 液膜中断, 侵蚀几乎停滞。湿热环境中RH常 > 90%, 为侵蚀提供理想条件。

(2) 调节化学反应平衡

石膏与钙矾石的生成均需大量结晶水。高湿环境保障了水化反应所需水分, 促进膨胀性产物形成。

(3) 诱发干湿循环效应

在自然环境中, 湿热常伴随干湿交替。干燥阶段盐析出结晶(如 $Na_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), 产生结晶压力; 湿润阶段盐分再溶解并深入内部, 形成“泵吸效应”, 加速侵蚀深度发展。

2.3 湿热协同效应

湿热耦合的核心在于: 高温提升反应活性, 高湿保障反应介质与产物稳定性。二者协同导致: 侵蚀前沿推进速度加快; 膨胀应力峰值更高、发展更快; 微观损伤累积速率显著提升; 宏观性能(强度、弹性模量)衰减加速^[2]。实验数据表明, 在40℃、RH = 95%条件下, 混凝土经5%Na₂SO₄溶液浸泡180天后的质量损失率与强度下降率, 分别是20℃、RH = 60%条件下的2.3倍和3.1倍。

3 多尺度劣化过程分析

3.1 微观尺度: 相变与晶体生长

在湿热环境下, 硫酸根离子快速扩散至水泥浆体内部, 优先与CH和AFm反应。高温促进C₃A水化产物活化, 提供更多Al³⁺源, 加速AFt生成。AFt晶体在受限孔隙中定向生长, 产生各向异性应力场。SEM观测显示, 湿热侵蚀试样中AFt晶体更粗大、分布更密集, 且常沿微裂缝定向排列, 形成“楔入效应”。同时, 高温可能促使部分C-S-H凝胶脱水, 降低其对Ca²⁺的束缚能力, 间接增加游离Ca²⁺浓度, 促进石膏生成。

3.2 细观尺度: 膨胀应力与微裂纹演化

膨胀性产物(AFt、石膏)在孔隙和界面过渡区(ITZ)积聚, 产生局部压应力。当应力超过基体抗拉强度时, 引发微裂纹。在湿热条件下, 由于产物生成速率快、体积增量, 微裂纹成核密度高、扩展速度快。数字图像相关(DIC)与声发射(AE)监测表明, 湿热侵蚀试样的微裂纹起始时间提前约40%, 累积能量释放率提高2倍以上。微裂纹相互贯通, 形成宏观裂缝网络。

3.3 宏观尺度: 性能退化与结构失效

宏观表现为: 一是表面剥落与鼓包: 表层因膨胀受限产生拉应力而开裂剥落; 二是强度显著下降: 抗压强度损失可达30-50%, 抗折强度损失更甚; 三是弹性模量降低: 微裂纹导致刚度退化; 四是渗透性剧增: 裂缝为侵蚀介质提供快速通道, 形成正反馈循环。长期服役下, 结构承载力与刚度不足, 最终导致功能失效。

4 影响因素综合分析

4.1 环境因素

从环境角度看, 硫酸盐浓度是决定侵蚀类型与强度的关键参数。低浓度硫酸盐环境(如 < 1%Na₂SO₄)通常以石膏型侵蚀为主, 而高浓度环境(> 3%)则更易诱发钙矾石的二次生成, 破坏性更强。此外, 溶液pH值亦不可忽视: 强碱性环境(pH > 12.5)虽可抑制钙矾石的热分解, 但同时也加速C₃A的溶解, 增加铝源供给; 而酸性条件则可能促进石膏溶解再沉淀, 改变侵蚀模式。自然环境中频繁的干湿循环与冷热交替更是加剧损伤的重要诱因, 每一次循环都伴随着盐分迁移、结晶-溶解转换及应力重分布, 导致损伤不可逆累积。

4.2 材料因素

在材料层面, 水泥的矿物组成起着决定性作用。C₃A含量是控制钙矾石生成潜力的核心指标, 因此在高硫酸盐环境中推荐使用C₃A含量低于5%的抗硫酸盐水泥。矿物掺合料的合理应用可显著提升混凝土的抗侵蚀能力: 粉煤灰和粒化高炉矿渣通过火山灰反应消耗氢氧化钙, 降低孔隙液碱度, 同时细化孔隙结构, 提高密实度; 硅灰则因其极细的粒径和高活性, 能大幅降低混凝土渗透性, 有效阻隔侵蚀介质侵入^[3]。然而, 掺合料的种类与掺量需科学设计, 过量硅灰可能引发自收缩开裂, 反而为侵蚀提供通道。此外, 低水胶比(≤ 0.40)是提升抗渗性的根本措施, 配合高效减水剂可在保证工作性的前提下实现高密实度。骨料的级配与界面质量同样重要, 良好的级配减少连通孔隙, 优质的ITZ则提升整体力学协调性, 延缓裂缝萌生。

5 劣化模型构建

为定量描述湿热耦合环境下混凝土硫酸盐侵蚀的动态过程,有必要建立融合传输、反应与损伤的多物理场耦合模型。该模型以Fick第二定律为基础,引入温度与湿度对扩散系数的修正项,并耦合化学反应动力学方程,以刻画硫酸根离子浓度随时间和空间的演化规律:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(T, RH) \nabla^2 C - k(T) \cdot f(C, [CH], [AFm])$$

其中, C 表示孔隙液中硫酸根离子浓度, $D(T, RH)$ 为考虑温度 T 和相对湿度 RH 影响的有效扩散系数, $k(T)$ 为温度依赖的反应速率常数, $f(\cdot)$ 则综合反映氢氧化钙与AFm相的可用性对反应速率的制约。

在此基础上,膨胀应变可视为侵蚀产物体积分数的函数:

$$\varepsilon_{\text{exp}} = \alpha \cdot V_{\text{AFt}} + \beta \cdot V_{\text{gypsum}}$$

其中 α 与 β 为经验系数,分别表征钙矾石与石膏单位体积引起的膨胀效应。结合连续损伤力学理论,定义损伤变量 $D = 1 - E/E_0$ (E 为当前弹性模量, E_0 为初始值),可进一步建立应力-应变-损伤本构关系,实现从材料微观劣化到结构宏观响应的跨尺度模拟。此类模型不仅可用于预测服役寿命,还可为防护设计提供参数优化依据。

6 防护策略与工程建议

针对湿热耦合环境下的硫酸盐侵蚀风险,应采取“材料-结构-管理”三位一体的综合防控策略。在材料设计层面,优先选用 C_3A 含量低于5%的抗硫酸盐硅酸盐水泥,并掺加20%–30%的优质粉煤灰或矿渣,以降低氢氧化钙含量、细化孔隙结构、提升长期密实度。严格控制水胶比不超过0.40,辅以高性能减水剂确保施工性能。对于极端严酷环境,可考虑引入纳米 SiO_2 或氧化石墨烯等新型改性材料,强化界面过渡区,提升整体抗渗性与韧性。在结构构造方面,适当增加钢筋保护层厚度(建议 $\geq 50\text{mm}$),并在混凝土表面设置可靠的防水隔离层,如环氧树脂涂层或高密度聚乙烯(HDPE)膜,从源头上阻断侵蚀介质接触。同时,优化结构排水设计,避免局

部积水,减少干湿循环频率^[4]。在工程管理维度,对于位于湿热高硫酸盐区域的重大基础设施,宜优先采用工厂预制构件,减少现场湿作业带来的质量波动。对关键承重部位,可探索应用阴极保护或电渗阻锈等主动防护技术。更重要的是,建立基于传感器网络的健康监测系统,实时采集温度、湿度、氯离子/硫酸根浓度及裂缝发展等数据,结合数值模型进行侵蚀状态评估与剩余寿命预测,实现从“被动维修”向“主动预防”的转变。

7 结语

湿热耦合环境通过加速离子传输、提升化学反应速率、稳定膨胀性产物等多重机制,显著加剧了混凝土的硫酸盐侵蚀劣化进程。其本质是一个物理传输、化学反应与力学损伤高度耦合的动态演化系统,表现为从微观相变、细观开裂到宏观性能退化的多尺度损伤累积。石膏、钙矾石等膨胀产物的生成及其在受限空间内的晶体生长,是引发内部应力并导致结构失效的根本原因。未来研究应进一步聚焦于湿热-干湿-冻融等多场耦合作用下的长期劣化规律,发展基于人工智能的侵蚀进程智能预测方法,并推动绿色低碳、高性能抗侵蚀混凝土材料的工程化应用。唯有深化对湿热耦合劣化机制的科学认知,才能为国家重大基础设施在严酷服役环境下的长寿命、高可靠性提供坚实保障。

参考文献

- [1]张振宇,张彩彦.干湿循环条件下混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的研究[J].建材发展导向,2025,23(20):13-15.
- [2]刘鹏,陈颖,王帅峰,等.硫酸盐和氯盐耦合作用下混凝土侵蚀耐久性研究进展[J/OL].交通科学与工程,1-9[2025-11-03].
- [3]吕晨洁,武海荣,马先伟,等.硫酸盐侵蚀环境下混凝土抗冻耐久性研究现状[J].山西建筑,2025,51(21):129-133.
- [4]李海边.硫酸盐侵蚀条件下水工混凝土性能研究[J].江西建材,2025,(08):55-59.