目录

[第1章 绪论 4](#_Toc75188744)

[第2章 适用于硫酸根离子存在条件下的固液平衡曲线测定方法 5](#_Toc75188745)

[2.1 概述 5](#_Toc75188746)

[2.2 实验材料 5](#_Toc75188747)

[2.2.1 水泥 6](#_Toc75188748)

[2.2.2 水 6](#_Toc75188749)

[2.2.3 化学试剂 6](#_Toc75188750)

[2.3 水泥净浆的配合比与制备 7](#_Toc75188751)

[2.3 C-S-H凝胶的制备 7](#_Toc75188752)

[2.3.1 C-S-H凝胶的合成方法 7](#_Toc75188753)

[2.3.2 C-S-H凝胶的合成结果 8](#_Toc75188754)

[2.4 试验测试方法 9](#_Toc75188755)

[2.4.1 TG-DSC 热重分析测试 9](#_Toc75188756)

[2.4.2 XRF X射线荧光光谱分析 9](#_Toc75188757)

[2.4.3 XRD X射线衍射分析 9](#_Toc75188758)

[2.5 固液平衡曲线的测定方法 10](#_Toc75188759)

[2.5.1 去离子水中的固液平衡曲线实验分组 10](#_Toc75188760)

[2.5.2 实验流程 11](#_Toc75188761)

[2.6 实验结果与讨论 13](#_Toc75188762)

[2.6.1 固液平衡曲线的绘制 13](#_Toc75188763)

[2.6.2 两种固相钙硅比计算方法对比 16](#_Toc75188764)

[2.6.2 C-S-H的固液平衡曲线与水泥的固液平衡曲线的关系 16](#_Toc75188765)

[2.7 本章小结 19](#_Toc75188766)

[第3章 离子浓度与温度对固液平衡曲线的影响 21](#_Toc75188767)

[3.1 实验工况设置 21](#_Toc75188768)

[3.1.1 离子浓度对固液平衡曲线影响的工况 21](#_Toc75188769)

[3.1.2 温度对固液平衡曲线影响的工况 22](#_Toc75188770)

[3.2 实验结果与讨论 22](#_Toc75188771)

[3.2.1 硫酸根离子浓度对固液平衡曲线第一阶段的加速作用 23](#_Toc75188772)

[3.2.2 硫酸根离子浓度对固液平衡曲线第三阶段的加速作用 23](#_Toc75188773)

[3.2.3 温度对固液平衡曲线的影响 23](#_Toc75188774)

[3.2.4 建立硫酸根离子浓度、温度对固液平衡曲线参数的函数关系 23](#_Toc75188775)

[3.3 本章小结 23](#_Toc75188776)

[第4章 考虑钙溶蚀硫酸盐侵蚀模型 24](#_Toc75188777)

[4.1 模型建立 24](#_Toc75188778)

[4.1.1 扩散与反应方程 24](#_Toc75188779)

[4.1.2 钙溶蚀过程 24](#_Toc75188780)

[4.1.3 损伤参数 24](#_Toc75188781)

[4.1.4 模型求解 24](#_Toc75188782)

[4.2 模型验证 24](#_Toc75188783)

[4.2.1 覃珊珊的硫酸盐侵蚀实验 24](#_Toc75188784)

[4.2.2 Tamas的硫酸盐侵蚀实验 24](#_Toc75188785)

[4.2.3 Halsac的硫酸盐侵蚀实验 24](#_Toc75188786)

[4.3 本章小结 24](#_Toc75188787)

# 绪论

# 适用于硫酸根离子存在条件下的固液平衡曲线测定方法

## 2.1 概述

硫酸盐侵蚀过程中钙离子的溶出会对极大地改变混凝土材料的力学性能及传输性能，从而对硫酸盐侵蚀结果产生重要影响。钙溶蚀伴随着硫酸盐侵蚀而发生，目前针对钙溶蚀研究大多采用的是去离子水、硝酸铵、氯化铵等侵蚀溶液进行加速试验来测量钙溶蚀曲线，对硫酸盐侵蚀中的钙溶蚀过程研究较少，这些研究可以很好地衡量水泥基材料抗溶蚀性能的好坏，但对于预测水泥基材料受到硫酸盐侵蚀之后的实际性能并不能给出一个很好的参考。

自从人们开始研究钙离子固液平衡曲线以来，大多数直接测定钙离子固液平衡曲线的试验都采用了与Greenberge类似的实验方法。使用不同浓度的Ca(OH)2溶液去溶蚀一定量的CSH凝胶或水泥样品，使钙离子的溶蚀达到不同的平衡，分别测定平衡之后固相和液相的钙离子浓度即可绘制出钙离子溶蚀的固液平衡曲线。

在硫酸根离子存在的条件下，因为硫酸钙的溶解度小于氢氧化钙，因此水泥中有一部分已经溶蚀且以氢氧化钙的形式存在于溶液中的钙离子被转化为石膏沉淀，石膏沉淀又与水泥中的含铝相进一步反应，生成溶解度更低的钙矾石。因为沉淀的生成，导致无法直接测定硫酸根离子存在的条件下固相和液相钙离子的浓度。考虑第一步反应，反应生成的石膏是简单的，问题的复杂性主要来自于第二步生成钙矾石的反应，因为钙矾石的生成量与水泥中含铝相的量有关，且钙矾石中钙元素与硫元素的比例与石膏不同，因此也不能直接通过元素含量分析确定溶蚀后又转化为沉淀的钙离子的量，且也不能简单地假设所有的石膏都转化为了钙矾石。为了能够更加直接地测定硫酸根离子存在的条件下，本文假设硫酸根离子侵蚀过程的第二步反应对钙溶蚀过程的影响不大，只考虑生成石膏的反应对钙溶蚀的加速作用。基于此设计了使用C-S-H凝胶代替水泥测定钙离子固液平衡曲线的方法，直接测定硫酸根离子存在条件下的钙离子固液平衡曲线。

## 2.2 实验材料

试验中使用了两种材料进行溶蚀试验，一种是水泥净浆样品，另一种是人工合成的C-S-H凝胶样品。

### 2.2.1 水泥

实验室用的是你为海螺牌42.5R早强水泥，水泥化学组成和矿物组成如表 2‑1、，水灰比为0.4，制备过程采用标准的水泥砂浆试件制备工艺，试件大小为40 mm × 40 mm ×160 mm。试件在室温条件下养护3个月以上，以保证试件具有较高的水化率。

表 2‑1 水泥的化学组成（质量百分数，%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | CaO | SiO2 | Al2O3 | Fe2O3 | MgO | SO3 | 其他 |
| 质量分数 | 63.39 | 22.09 | 5.57 | 3.53 | 1.54 | 2.31 | 1.57 |

表 2‑2 水泥的矿物组成（质量百分数，%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | CaO | SiO2 | Al2O3 | Fe2O3 | MgO | SO3 | 其他 |
| 质量分数 | 63.39 | 22.09 | 5.57 | 3.53 | 1.54 | 2.31 | 1.57 |

### 2.2.2 水

本实验中的水除了水泥净浆试件使用深圳市自来水外，其他的溶蚀、合成过程都使用深圳市派尼克仪器设备有限公司生产的去离子水，符合GB6682-2008国家标准。去离子出厂检验标准列于表 2‑3中，在实验中使用的都是刚刚开封且生产日期较近的去离子水，因此认为去离子水的参数与生产时在线检测的数值一致，能够达到实验的纯度要求。

表 2‑3 去离子水检测标准

|  |  |
| --- | --- |
| 检测项目及名称 | 在线检测标准 |
| 在线电导率 | 0.07 μs/cm |
| 电阻率（25℃） | 15 mΩ/cm |
| 全硅，最大值 | 2 μg/L |
| 铜，锌最大值 | 0.2 μg/L |
| 钠，钾最大值 | 0.5 μg/L |
| 硝磷酸根最大值 | 1 μg/L |

### 2.2.3 化学试剂

试验中使用的化学试剂信息如

表 2‑4 试验化学试剂信息

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试剂名称 | 规格 | 批号 | 生产厂家 |
| 铬黑T |  |  |  |
| 四水合硝酸钙 |  |  |  |
| 九水合硅酸钠 |  |  |  |
| 硫酸钠 |  |  |  |
| 硫酸 |  |  |  |
| 氨氯化铵缓冲溶液 |  |  |  |
| 乙二胺四乙酸二钠 | 标准溶液 |  |  |
| 氢氧化钙 |  |  |  |
| 氢氧化钠 |  |  |  |

其中，氨氯化铵缓冲溶液的pH值约为10。

## 2.3 水泥净浆的配合比与制备

根据试验的要求，选择了2.1节所述的材料，因为实验中使用的是水泥净浆，为了避免泌水现象过于严重，同时又期望试件具有更高的水化程度，选择了较为适中的水灰比0.4。水泥净浆试件按照标准的水泥砂浆试件的制备工艺制备，在搅拌锅中先加入水泥再加入水，先慢速搅拌2分钟再快速搅拌2分钟，搅拌完成后将水泥净浆置于 40 mm × 40 mm× 16 mm 的三联模具中成型，室温养护24小时后脱模，置于饱和的氢氧化钙溶液中室温养护，试验中使用的所有试件都养护了3个月以上。

## 2.3 C-S-H凝胶的制备

### 2.3.1 C-S-H凝胶的合成方法

C-S-H凝胶有多种合成方法，常见的包括水热法、单矿水化法和碱硅酸盐与钙盐的溶液反应法三种。其中碱硅酸盐与钙盐的溶液反应法相对于另外两种方法原料容易获取，且合成时间短、反应条件简单，因此在本实验中使用该方法合成CSH凝胶。

表 2‑5合成C-S-H凝胶的原料表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 原料 |  |  | 去离子水 | NaOH |
| 质量（g） | 29.28 | 20.72 | 500 | 6 |

C-S-H凝胶使用、和去离子水制备，水固质量比为10，向反应溶液中添加适量的NaOH（每500 ml加入约6 g），控制溶液pH在12以上以模拟水泥水化时的条件，各成分掺量见表 2‑5。使用带恒温功能的磁力搅拌器，将反应温度控制在60 ℃，不断搅拌，反应容器为500 ml的锥形瓶，使用橡胶塞塞紧瓶口，避免空气中的二氧化碳影响合成 C-S-H 凝胶的纯度。反应7 d后抽滤洗涤，干燥存放。使用变色硅胶作为干燥剂室温真空干燥合成的C-S-H凝胶样品，这种干燥方式对CSH凝胶结构影响很小，基本不改变CSH凝胶的结构，且可以根据硅胶的颜色控制湿度，保证合成的C-S-H凝胶具有相同的含水率。最后将干燥完毕的C-S-H凝胶使用陶瓷研钵磨碎，过200目筛储存于密封容器中。

### 2.3.2 C-S-H凝胶的合成结果

对合成的C-S-H凝胶进行了TG-DSC、XRF分析。

图2-1为合成的C-S-H 凝胶的TG-DSC曲线，在受热过程中，50-250 ℃之间发生层间水流失，450-750 ℃之间氢氧化钙和碳酸钙分解，800-900 ℃之间发生相转变。图2-1所示的TG-DSC 曲线表明，实验合成的C-S-H凝胶在450-750 ℃之间没有一个明显的下降段，说明合成的C-S-H凝胶中或杂质的含量很小（小于5%），可以用于后续的实验。



图 2‑1 C-S-H凝胶的TG-DSC曲线

表2‑2‑6 合成C-S-H凝胶的元素组成

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | CaO | SiO2 | F | 其他 |
| 质量百分数(%) | 56.37 | 42.23 | 0.96 | 0.44 |

表2‑2‑6列出了XRF测定的合成C-S-H凝胶的元素组成，其中F元素主要来自四氟搅拌子，因为在反应过程中需要持续的搅拌，磨损导致了少量的四氟搅拌子粉末存在于合成产物中，因为四氟搅拌子不会参与实验中涉及的任何一个化学反应，因此对元素组成进行正则化处理。CaO和SiO2含量占所有元素的98%以上，因此合成的是非常纯的C-S-H凝胶。归一化之后可以计算出合成的C-S-H凝胶的钙硅比为1.43。

结合TG测试中的总失重量20.15%和C-S-H凝胶的钙硅比，认为C-S-H凝胶的失重都是层间水的流失造成的，所以在本实验中取C-S-H凝胶的分子式为。

## 2.4 试验测试方法

### 2.4.1 TG-DSC 热重分析测试

热重分析是指在程序控制温度下测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术，用来研究材料的热稳定性和组份。TGA在研发和质量控制方面都是比较常用的检测手段。热重分析在实际的材料分析中经常与其他分析方法连用，进行综合热分析（通常用的最多的就是TG-DSC综合热分析法），全面准确分析材料。

试样制备：取适量干燥完毕的C-S-H凝胶直接可进行测试。

测试设备：热重分析采用的是耐驰STA449F5同步热分析仪，集两种真正意义上的测量技术（DSC与TGA）于一身，测试温度范围为室温到1600℃，天平灵敏度为0.1 μg，温度稳定性为0.1摄氏度，升温速率最快为30℃/min。

### 2.4.2 XRF X射线荧光光谱分析

X射线荧光光谱仪（XRF）分析是一项应用广泛的分析技术，可以利用建议的样品制备和无损分析，对各种固体和液体样品进行元素分析，具有宽广的动态范围和出色的精确度。

试样制备：待测样品置于真空干燥器中干燥24 h后，置于陶瓷研钵中磨碎，过200目筛，将磨碎的粉末置于密封袋中保存等待检测。

测试设备：XRF测试采用的是美国赛默飞公司生产的，型号为ARL PerformX的仪器，可以进行原子序数从氧到铀之间共计83中元素的定性和定量分析。

### 2.4.3 XRD X射线衍射分析

X 射线衍射技术是一种最基本、最重要的结构测试手段，主要应用于物相分析、结晶度的测定和精密测定点阵参数等方面。在本文中主要用于固相物质定性的物相分析。

试样制备：与XRF相同，均采用粉末试样进行检测。

测试设备：试验采用德国布鲁克公司的D8 ADVANCED X射线衍射仪，该仪器是当今世界上最先进的X射线衍射仪系统，测试靶材为Cu靶，扫描角度范围为5°-80° 2θ,扫描速率:8°/s，测量条件为室温。

## 2.5 固液平衡曲线的测定方法

钙离子的溶蚀过程可以描述为：由于混凝土内外溶液中钙离子存在浓度梯度，混凝土内部的钙离子向外扩散，打破了内部孔隙溶液的平衡状态，使得固相CH和C-S-H的钙离子开始溶解；钙溶蚀又导致混凝土材料的黏结性能降低，并增大孔隙率加快传输性能，从而导致混凝土性能的进一步劣化。在自然条件下混凝土的钙溶蚀发生得非常缓慢，这主要因为混凝土中的钙溶蚀主要是由扩散控制的。在固液平衡曲线的测定中，我们不关心钙离子的扩散过程，只关心充分达到平衡之后溶液与固体沉淀中钙离子的关系，所以在大部分的固液平衡曲线测定实验中均没有采用实际的水泥试件进行试验，而是使用试件粉末。在本文中也使用了同样的方法。

在本节中，分别对C-S-H凝胶和水泥净浆粉末在去离子水的的固液平衡曲线进行了测定。

### 2.5.1 去离子水中的固液平衡曲线实验分组

对于某一条钙溶蚀曲线，试验中需要改变溶蚀条件，使得溶蚀达到平衡时能够得到不同的固液平衡状态，每一个不同的平衡状态都对应着这条固液平衡曲线上不同的点。C-S-H凝胶或水泥净浆粉末在去离子水中溶蚀一定时间之后，溶液中主要的离子有Ca2+，OH-，随着溶蚀程度的加深，溶液中Ca2+，OH-浓度逐渐增加，当Ca2+，OH-浓度达到一定程度时（因为C-S-H凝胶的存在，达到平衡时钙离子和氢氧根离子的溶度积小于氢氧化钙的溶度积），钙离子的溶蚀达到了平衡。因此可以配置不同浓度的Ca(OH)2 溶液对测试的粉末进行溶蚀，以期望配置的固相和液相整个体系可以达到不同的平衡。

表 2‑7 列出了为测定去离子水中C-S-H凝胶固液平衡曲线而配置的不同成分比例，其中编号为4之后的组与前文所述的方式一致，即通过增加溶液中氢氧化钙的含量来改变体系达到的平衡（使平衡向左移动，C-S-H溶蚀更加不充分）。对于前三组，因为使用250 ml去离子水溶蚀0.5 g C-S-H凝胶并不能使得其中的钙离子完全溶蚀，因此还需要通过减少固相增加液相的方法使得C-S-H凝胶溶蚀更加充分，以取得固液平衡曲线的第一段。

表 2‑7 C-S-H凝胶在去离子水中钙溶蚀曲线测定分组配置

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 1-4 | 1-5 | 1-6 | 1-7 | 1-8 | 1-9 | 1-10 |
| CSH凝胶质量 (g) | 0.061 | 0.124 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| 溶蚀剂体积  (ml) | 250 | 250 | 500 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| Ca(OH)2质量 (g) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.125 | 0.250 | 0.500 | 0.750 | 1.000 | 1.500 |

类似的，使用同样的方法对水泥的固液平衡曲线进行测定，表 2‑8为实验中采用的不同体系的配比。

表 2‑8 水泥在去离子水中钙溶蚀曲线测定分组配置

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 1-4 | 1-5 | 1-6 | 1-7 | 1-8 | 1-9 | 1-10 |
| CSH凝胶质量 (g) | 0.061 | 0.124 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| 溶蚀剂体积  (ml) | 250 | 250 | 500 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| Ca(OH)2质量 (g) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.125 | 0.250 | 0.500 | 0.750 | 1.000 | 1.500 |

### 2.5.2 实验流程

试验流程可以概括为样品的准备、溶蚀和液相钙、固相钙测定四个过程。

1. 样品的准备

对于C-S-H凝胶的固液平衡曲线，直接称取相应质量制备完成后储存的已过200目筛的C-S-H凝胶粉末即可。对于水泥净浆试件，取已养护3个月以上的样品，置于60℃烘干箱内烘干至恒重备用，然后再实验之前敲碎取中间未碳化的部分，使用粉碎机磨碎并过200目筛。

1. 溶蚀

首先按照表 2‑7和表 2‑8给出的物质比例配置溶蚀体系，在溶蚀装置中溶蚀七天达到平衡之后进行固液分离。

在溶蚀的过程中也需要避免碳化的影响，如果长时间与空气中的二氧化碳接触，溶液中的Ca(OH)2会转化为溶解度更小的CaCO3沉淀，这会导致测定的固相钙离子浓度偏高。因此，整个溶蚀体系被置于锥形瓶中，在实验之前通入一定量的氮气，并塞紧橡胶塞，以减少碳化的影响。使用磁力搅拌器不断搅拌，提高反应速率，且使得最终过滤所得的沉淀具有良好的均匀性。溶蚀装置如图 2‑2a所示。

|  |  |
| --- | --- |
| E:\public\图片\溶蚀装置.jpg | E:\public\图片\微信图片_20210527124103.jpg |
| 1. 溶蚀装置 | 1. 固液分离装置 |

图 2‑2 实验装置

使用图 2‑2b的真空抽滤装置进行固液分离，微孔滤膜的孔径为0.45 μm。过滤之后的澄清溶液进行EDTA滴定，测定溶液中的钙离子浓度，记为，过滤后的沉淀干燥后密封保存，准备进行XRF测试元素组成。

1. 液相钙测定

测定液相钙离子浓度的方法为EDTA滴定，因为去离子水中钙离子的浓度不高，所以不对溶液进行稀释直接滴定。取50 ml 待测液于250 ml锥形瓶中，加入约3 ml pH=10的氨氯化铵缓冲溶液和3-5滴铬黑T指示剂，摇匀，此时溶液为玫红色。使用0.05 mol/L 的EDTA标准溶液滴定，滴定的过程中充分震荡锥形瓶，到溶液中的玫红色全部退去溶液变为蓝色或纯蓝色停止滴定。滴定三次，取平均值，误差最大的结果与平均值的相对误差不大于3%，否则需要进行重新测定。

液相钙离子的浓度通过下式计算：



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 式中： |  | —— | 溶液中钙离子的浓度，单位mol/L； |
|  |  | —— | EDTA标准溶液的浓度，单位mol/L； |
|  |  | —— | 稀释的倍数，本文中取1； |
|  |  | —— | 消耗EDTA的体积，单位ml； |
|  |  | —— | 待测溶液的体积，单位ml。 |

1. 固相钙测定

过滤后的固相物质置于真空干燥24小时后做XRF分析，测定元素组成。XRF能够直接测定出Ca、Si、Na、S等在水泥中常见的元素的氧化物的质量百分数，因为本文在计算中使用钙元素和硅元素的物质的量的比例（钙硅比）来表示固相钙离子的浓度，因此需要对XRF的原始数据进行简单的换算，计算出各个元素在沉淀中的物质的量的比例。计算公式如下：



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 式中： |  | —— | 每1 g沉淀中*i*元素的物质的量，单位mol； |
|  |  | —— | XRF测定的*i*元素的氧化物的质量百分数，单位%； |
|  |  | —— | *i*元素的氧化物的分子量，单位g/mol； |

## 2.6 实验结果与讨论

对于试验中每一个固液平衡的点，可以通过两种方法对固相钙离子浓度进行测定，第一种是直接使用XRF的结果计算固相的钙硅比，第二种是使用XRF测定样品的初始钙硅比，在测定了溶液中的钙离子浓度之后，使用固相初始的钙离子的量减去溶解到溶液中的钙离子的量计算出固相剩余的钙离子的量。在本实验中，两种方法均被采用，以保证实验的误差在合理的范围内。

### 2.6.1 固液平衡曲线的绘制

表2‑9列出了去离子水中C-S-H凝胶固液平衡曲线各个平衡体系的液相浓度与固相浓度的测定结果，其中固相钙硅比是根据C-S-H凝胶初始的钙硅比减去溶蚀到液相的钙硅比计算而来。使用这种方法一方面是因为对于序号较小的组别，固相物质的含量较少，对于XRF测试来说很难获得比较精确的结果；另一方面是为了减少XRF测试的次数，降低试验的成本。

推算的方法基于水泥或C-S-H凝胶的溶蚀过程中Si元素的溶蚀远远小于钙元素的溶蚀这一结论[引用]，认为硅元素物质的量始终保持不变，可以通过实验测定的C-S-H凝胶的分子式和实验中使用的C-S-H凝胶的质量计算初始的硅元素的物质的量和钙元素的物质的量，分别记为*n*0Si和*n*0Ca，水泥在已知矿物组成的情况下也可以根据水泥的水化反应计算可初始溶蚀的钙的物质的量*n*0Ca（AFt、AFm以及碳酸钙等不易溶蚀的物相中含有的钙不计入）和硅元素的初始物质的量*n*0Si。

因此溶蚀之后的固相钙硅比可以通过下式计算：



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 式中： |  | —— | 去离子水的体积，单位ml； |
|  |  | —— | 溶蚀之后的钙硅比，单位1； |

表2‑9 去离子水中C-S-H凝胶钙溶蚀固液平衡曲线测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | C-S-H质量  (g) | CH质量  (g) | 溶蚀剂体积(ml) | (mmol/L) | 固相钙硅比 | |
| 0-1 | 0.250 | 0 | 1000 | 1.07 | 0.68 |
| 0-2 | 0.500 | 0 | 1000 | 1.46 | 0.92 |
| 0-3 | 0.500 | 0 | 250 | 2.88 | 1.18 |
| 0-4 | 0.500 | 0.085 | 250 | 5.13 | 1.36 |
| 0-5 | 0.500 | 0.17 | 250 | 8.46 | 1.45 |
| 0-6 | 0.500 | 0.255 | 250 | 12.25 | 1.50 |
| 0-7 | 0.500 | 0.34 | 250 | 14.88 | 1.66 |
| 0-8 | 0.500 | 0.425 | 250 | 18.92 | 1.69 |
| 0-9 | 0.500 | 0.51 | 250 | 20.00 | 1.97 |

图 2‑3为以EDTA滴定测得的液相钙离子浓度为横坐标，  为纵坐标绘制的固液平衡曲线，其中的模型为Berner的固液平衡曲线。从图中可以看出，在去离子水中，C-S-H凝胶和水泥的钙离子固液平衡曲线都具有三段的形式。可以把溶蚀的过程分为三段：第一段为CH的快速溶出阶段，这一阶段对应的溶液中的钙离子浓度范围为*x*2-*C*eq；第二阶段CH已经全部溶出，C-S-H凝胶开始缓慢溶出，这个阶段对应的液相钙离子浓度范围为*x*1- *x*2；当溶液中的钙离子浓度低于*x*1的时候溶蚀进入第三阶段，这一阶段为C-S-H凝胶的快速脱钙阶段。

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| 1. C-S-H凝胶 | 1. 水泥 |
| 图 2‑3 去离子水中的C-S-H与水泥固液平衡曲线 | |



图 2‑4 修正后的水泥与C-S-H凝胶的固液平衡曲线

从图 2‑3中可以看出，对于C-S-H凝胶的固液平衡，当溶蚀的第一阶段结束时，固相钙离子的浓度降至约1.7，第二阶段结束时，固相钙离子的浓度降至约1.0。对于水泥的固液平衡，水泥的初始钙硅比约为3，当溶蚀的第一阶段结束时，固相钙离子的浓度降至2.5左右，当第二阶段结束时，固相钙离子浓度降至1.6左右。这是去离子水中C-S-H凝胶的固液平衡曲线与水泥的固液平衡曲线的主要区别。造成这种区别的原因是水泥中含有部分不溶蚀的钙离子，例如AFt、AFm以及碳酸钙等等。如果从水泥中减去这一部分钙离子所占的比例，使用鲍格法可以计算出这部分钙所占的钙硅比约为0.5，那么C-S-H凝胶与水泥在去离子水中的固液平衡曲线是非常一致的，如图 2‑4所示。

### 2.6.2 两种固相钙硅比计算方法对比

虽然在去离子水中溶蚀的条件下溶蚀之后的固相钙硅比可以通过推算而来，为了保证试验数据的可靠性，选取了序号为0-2，0-5，0-8的三组进行了XRF测试，直接测定钙硅比， 表 2‑2‑10列出了XRF测试的结果与推算结果的对比，相对误差相对误差在10%以下，但是测试的结果都比推算结果偏大，可能的原因是实验过程中少量的C-S-H凝胶或CH与CO2反应转化为CaCO3沉淀 ，造成XRF测定的的固相钙离子浓度偏大，还有一种可能的原因是实际情况下硅元素也是有一部分溶解的，所以推算使用的硅元素的物质的量即硅元素的物质的量的初始值会比溶蚀之后硅元素的物质的量实际值要大，这会造成钙硅比的推算值偏大。

表 2‑2‑10 固相钙硅比误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号 | Ca/Si推算值 | Ca/Si测试值 | 相对误差 |
| 0-3 | 1.18 | 1.28 | 8.2% |
| 0-5 | 1.50 | 1.59 | 5.4% |
| 0-9 | 1.97 | 2.11 | 6.5% |

但是对于本实验而言10%的相对误差是可以接受的，因为本实验更关注固液平衡曲线变化的趋势而不是具体的数值。考虑到转化为碳酸钙的那部分钙离子，实际的误差可能小于计算出的相对误差。

### 2.6.2 C-S-H的固液平衡曲线与水泥的固液平衡曲线的关系

图 2‑3所绘制的试验测定的固液平衡曲线与Berner模型的固液平衡曲线拟合结果非常接近。其中对于C-S-H凝胶的固液平衡曲线，模型中的取值为2 mmol/L，取值为19 mmol/L，*c*eq取值为21 mmol/L，C-S-H的浓度（通过钙硅比衡量）取为1.7，与混凝土中C-S-H凝胶的钙硅比一致，CH浓度（通过钙硅比衡量）取为0.8，使得C-S-H凝胶的总钙硅比为2.5，使其更加接近水泥中实际的钙硅比。对于水泥的固液平衡曲线，，，*c*eq取值与C-S-H凝胶的模型中一样，均为2 mmol/L，19 mmol/L和21 mmol/L。在使用相同的溶液对C-S-H凝胶和水泥进行溶蚀的时候，C-S-H凝胶和水泥的固液平衡曲线对于，，*c*eq的取值是一致的，不同的是C-S-H和CH的浓度。而实际上，C-S-H与CH的浓度会因为水泥的组分不同而发生改变，因此在测定中可以主要关注，，*c*eq的取值，C-S-H和CH可以根据水泥得劲具体组分进行计算。因此可以得出结论，C-S-H凝胶与水泥的固液平衡曲线在使用相同溶剂的时候是可以利用Berner的固液平衡曲线模型互相转换的。于是，可以使用C-S-H凝胶代替水泥进行固液平衡曲线的测定实验，以试验测定的C-S-H凝胶的固液平衡曲线为基础，根据水泥的具体组分计算水泥的实际固液平衡曲线。

## 2.7 硫酸根离子存在条件下的固液平衡曲线测定方法

### 2.7.1 固液平衡曲线测定原理与计算方法

硫酸盐侵蚀过程中发生了以下的化学反应，首先，硫酸根离子扩散到混凝土内部，与混凝土中的氢氧化钙发生化学反应生成石膏沉淀：



石膏再进一步与水泥水化产物中的含铝相发生化学反应，生成钙矾石（Aft相）：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |

可以看到，与水泥中钙溶蚀过程相关的CH和C-S-H都不参与第二步的反应，因此在本文中假设第二步生成钙矾石的化学反应对该溶蚀的过程影响不大。结合之前试验关于C-S-H凝胶与水泥在去离子水中固液平衡曲线的研究，在本文中使用C-S-H凝胶代替水泥测定钙离子的固液平衡曲线，因为这C-S-H凝胶中不含水泥里面复杂的含铝相，因此只会进行到生成石膏的第一步反应。因为生成的石膏中的钙离子属于先溶解到溶液中然后又转化为石膏沉淀的，因此把这一部分的钙离子计入固液平衡曲线的液相钙离子浓度中，而固相钙离子需要通过沉淀中总的钙离子减去石膏中的钙离子计算。

使用XRF元素分析可以获得以上计算所需的所有信息，利用XRF直接测定的各元素氧化物的质量百分数和各氧化物的分子量可以计算出平均每1g沉淀中各元素的物质的量。我们不关心溶蚀之后实际有多少质量的沉淀，只需要知道各元素的物质的量的比例即可，根据硅元素完全不溶蚀的假设，可以根据初始的硅元素的物质的量计算出溶蚀之后各元素在沉淀中的物质的量。在试验前测定C-S-H凝胶的平均分子式和质量，计算出C-S-H凝胶中硅元素的物质的量和钙元素的物质的量，分别记为*n*0Si和*n*0Ca。

在固液分离的过程中如果使用去离子水洗涤沉淀的话可能会溶解一部分沉淀中的石膏，因此过滤过程中不进行洗涤操作，虽然会有少量的Na2SO4残留，但是其含量可以使用与钙元素、硅元素等同样的方法通过XRF的测试结果计算。

通过溶蚀过程的化学反应可知，沉淀的主要成分为C-S-H凝胶、Ca(OH)2、Ca(SO)4、和少量残留在沉淀中的Na2SO4。于是沉淀中各组分可以通过以下公式计算：

每1g沉淀中硫酸钙的物质的量：



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 式中： |  | —— | 每1 g沉淀中石膏的物质的量，单位mol； |
|  |  | —— | 每1 g沉淀中硫元素的物质的量，单位mol； |
|  |  | —— | 每1 g沉淀中钠元素的物质的量，单位mol； |

于是固液平衡曲线中的固相钙硅比通过下式取值：



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 式中： |  | —— | 每1 g沉淀中所有的钙元素的物质的量，单位mol； |

固液平衡曲线中液相钙离子的浓度通过下式计算，即液相钙离子浓度为溶液中的钙离子浓度与沉淀中的石膏含有的钙离子浓度之和：



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 式中： |  | —— | 溶液中直接测定的钙离子浓度，单位mol； |
|  |  | —— | 固液平衡曲线中液相钙离子浓度的取值，单位mmol/L； |
|  |  | —— | 溶蚀体系中溶液的体积，单位L； |

### 2.7.2 硫酸根离子存在条件下固液平衡曲线测定实验及结果

与去离子水中类似，配置溶蚀体系测定C-S-H凝胶在5% 溶液中的钙离子固液平衡曲线，所有的溶蚀体系配比及固相和液相钙离子浓度结果列于表 2‑11中，因为有些分组添加了过量的Ca(OH)2，理论上当Ca(OH)2完全过量时，对应的液相钙离子浓度应该始终为饱和浓度，也就是说当钙离子达到饱和的时候可以无限增加Ca(OH)2的量，钙硅比也可以达到非常大，当然这是没有意义的，我们关注的是钙离子的饱和浓度。但是实验之前并不知道钙离子饱和浓度的取值，所以会有一部分数据处于这一区域。在数据处理的过程中把固相钙硅比的最大值限定为3，这是一个与水泥中的钙硅比相近的值，实验测定的钙硅比大于3的点都代表着固液平衡曲线最右边的点。

表 2‑11 5% Na2SO4钙溶蚀曲线测定组分配置

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | C-S-H质量  (g) | CH质量  (g) | 溶蚀剂体积(ml) | (mmol/L) | 固相钙硅比 | |
| 5-1 | 0.252 | 0 | 1000 | 1.61 | 0.05 |
| 5-2 | 0.118 | 0 | 250 | 2.48 | 0.25 |
| 5-3 | 0.5 | 0.000 | 500 | 4.12 | 0.61 |
| 5-4 | 0.5 | 0.000 | 250 | 5.96 | 0.69 |
| 5-5 | 0.5 | 0.125 | 250 | 11.17 | 0.98 |
| 5-6 | 0.5 | 0.250 | 250 | 15.12 | 1.11 |
| 5-7 | 0.5 | 0.500 | 250 | 27.93 | 1.35 |
| 5-8 | 0.5 | 1.000 | 250 | 55.76 | 1.84 |
| 5-9 | 0.5 | 1.500 | 250 | 87.77 | 3.00 |
| 5-10 | 0.5 | 2.000 | 250 | 82.95 | 3.00 |



图 2‑5 5% Na2SO4溶液中的钙离子固液平衡曲线

图 2‑5为实验测定的在质量分数为5%的硫酸钠溶液中钙离子的固液平衡曲线，可以看到固液平衡曲线与去离子水、硝酸铵溶液中的形式一致，都呈现出三阶段的形式。分别为CH的快速溶出、C-S-H缓慢溶出和C-S-H快速脱钙三个阶段，三段的分界点取值本节暂不分析，下一章测定了多条固液平衡曲线之后会进行详细的讨论。钙离子的饱和浓度的大小与去离子水中相比有明显的提升，因此硫酸根离子的存在的钙离子的溶蚀是有一定的加速作用的。

## 2.7 本章小结

本章介绍了试验所用的材料和试验方法，对去离子水条件下的水泥和C-S-H凝胶的钙离子固液平衡曲线进行了测定，并使用直接测定和推算两种方法计算固相钙硅比，验证试验的准确性。对比合成C-S-H凝胶与水泥的钙离子固液平衡曲线，说明C-S-H凝胶代替水泥测试钙离子的固液平衡曲线具有可行性。基于硫酸盐侵蚀中生成钙矾石的化学反应对该溶蚀的过程影响较小这一假设，提出了一种使用C-S-H凝胶代替水泥测定硫酸盐侵蚀条件下钙离子的固液平衡曲线方程的实验方法。实验测定的钙离子固液平衡曲线呈现出与去离子水中相似的三段形式，且硫酸根离子的存在对钙离子的溶蚀具有明显的加速作用。

# 离子浓度与温度对固液平衡曲线的影响

上一章建立了一种在去离子水中测定固液平衡曲线的方法，为本章测定不同条件下硫酸钠溶液中钙离子的固液平衡曲线奠定基础。

钙溶蚀过程对硫酸盐侵蚀具有重要影响，而常用的描述钙溶蚀的方法为钙离子的固液平衡曲线，现有的硫酸盐侵蚀模型直接使用去离子水或硝酸铵中的钙离子固液平衡曲线对硫酸盐侵蚀进行预测，这是不合理的。本章将对不同硫酸根离子浓度与不同温度条件下的钙离子固液平衡曲线进行测定，并对其变化的规律进行总结，以给出在已知硫酸根离子浓度与温度的条件下钙离子固液平衡曲线参数的计算方法。

## 3.1 实验工况设置

### 3.1.1 测定固液平衡曲线的实验工况

为了测试不同浓度的硫酸根离子对钙离子溶蚀的影响，选取了硫酸盐侵蚀实验中常用的硫酸根离子浓度进行测定，以上一章测定的硫酸根离子浓度为0的去离子水组作为对照组。因为需要因为需要分析硫酸根离子浓度对溶蚀过程的影响，所以选择了这些浓度梯度比较大的溶蚀工况，而没有选择与实际情况非常接近的低浓度的硫酸根离子侵蚀工况，特别是10%的Na2SO4溶蚀工况，实际工程中几乎不可能出现这样高的硫酸根离子浓度，在实验中测试这样高的硫酸根离子浓度是为了确定在硫酸根离子浓度非常高的时候，硫酸根离子加速钙溶蚀的规律是否会发生改变。表3-1列出了所有的实验工况。

表3‑3‑1 硫酸根离子加速钙溶蚀曲线测定试验的参数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试样成分 | 试样分组 | 盐浓度 | 温度(˚C) |
| CSH凝胶 | 去离子水 | 0 | 25 |
| CSH凝胶 | 硫酸盐 | 1% Na2SO4 | 25 |
| CSH凝胶 | 3% Na2SO4 | 25 |
| CSH凝胶 | 5% Na2SO4 | 25 |
| CSH凝胶 | 10% Na2SO4 | 25 |

关于温度对硫酸根离子加速钙溶蚀的影响，选择了5℃、室温（25℃）和40℃三种工况进行固液平衡曲线的测定。

在不同浓度硫酸钠溶液中的钙离子固液平衡曲线的实验测定方法与第一章一样，温度组使用了带恒温功能的磁力搅拌器进行实验。考虑到低温环境可能会导致化学反应速率变慢，5℃工况的固液平衡曲线溶蚀达到14天之后再进行固液分离操作。

## 3.2 实验结果与讨论

### 3.2.1 实验测定的钙离子固液平衡曲线结果

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| 1. 1% 钙离子固液平衡曲线 | 1. 3% 钙离子固液平衡曲线 |
|  |  |
| 1. 5% 钙离子固液平衡曲线 | 1. 10% 钙离子固液平衡曲线 |
| 图3‑1 不同浓度的钙离子固液平衡曲线 | |

图3-1为不同硫酸根离子浓度条件下测定的钙离子固液平衡曲线结果，图中的实线为Berner对钙离子固液平衡曲线的模拟。模型中C-S-H的钙硅比取为与水泥中实际的C-S-H凝胶的钙硅比比较接近的1.7，因为水泥中总的钙硅比约为2.5，CH比例取为0.8， 模型中其他参数的取值列于表中。

表3‑3‑2 模型参数的取值

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| (mol/m3) | (mol/m3) | (mol/m3) | (mol/m3) |
| 0.00 | 2.00 | 19.00 | 21.00 |
| 70.42 | 3.00 | 38.64 | 41.64 |
| 211.27 | 4.93 | 56.84 | 61.77 |
| 352.11 | 6.50 | 81.27 | 87.77 |
| 704.23 | 8.00 | 71.92 | 79.92 |

对比低浓度硫酸钠溶液中的固液平衡曲线与高浓度硫酸钠溶液中的钙离子固液平衡曲线可以得出结论，即硫酸根离子在C-S-H凝胶快速脱钙的阶段，即固液平衡曲线的第一段具有加速作用，但加速作用是有限的，并不能通过不断地增大硫酸根离子的浓度从而不断地提高钙离子溶出的程度。将钙硅比为1对应的液相钙离子浓度作为*x*1，认为当固相钙硅比小于1之后，C-S-H凝胶开始发生快速脱钙。在本实验中，每种工况取钙硅比最接近1的两个点进行线性插值以估算*x*1的取值。

### 3.2.2 硫酸根离子加速钙溶蚀的机理分析

考虑C-S-H凝胶中的钙离子溶蚀之后在溶液中以氢氧化钙的形式存在时，因为溶液中有浓度较高的硫酸根离子的存在，而石膏的溶解度小于氢氧化钙的溶解度，于是会发生以下沉淀转化的化学反应：



于是，溶液中含有的钙离子减少，CH和C-S-H中的钙离子可以进一步溶蚀。同时，在这个沉淀转化的化学反应中，氢氧根离子留在了溶液中，与溶液中原先的钠离子一起维持着溶液的电荷平衡，这导致了溶液的碱性会越来越强，这一现象可能会抑制钙离子的溶蚀，因此，硫酸根离子对钙离子溶蚀的影响不是简单的沉淀转化的加速作用，需要进行实验的探究。

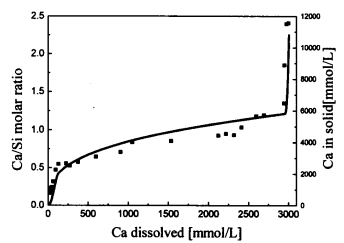


图 3‑2 6 mol/L的硝酸铵溶液中的钙离子固液平衡曲线

图 3‑2为东南大学李林等人测定的6 mol/L的硝酸铵加速的钙离子的固液平衡曲线，Berner模型也被用于模拟这种情况下的钙离子固液平衡曲线，其中模型的参数取值分别为：C-S-H浓度5.846 mol/L，CH浓度3.795 mol/L，*x*1取值为0.130 mol/L，*x*2取值为2.95 mol/L，*c*eq取值为3 mol/L。从图中可以看出，硝酸铵对钙离子溶蚀的加速作用要远远强与硫酸根离子，具体体现为钙离子的饱和浓度3 mol/L远远大于即使是浓度为10%的硫酸钠溶液中的饱和浓度0.08 mol/L，即使比较相对值也是远远大于。固液平衡曲线第二阶段开始与结束的固相钙离子浓度也有明显的区别，硫酸根离子加速条件的钙离子固液平衡曲线第二段开始时固相钙硅比与去离子水中的固液平衡曲线第二阶段开始时的固相钙硅比非常接近均为1.7左右，但是在硝酸铵加速的条件下，固液平衡曲线第二阶段开始时的固相钙硅比为1.3作用，比去离子水和硫酸根离子加速的条件小很多。固液平衡曲线第二阶段结束时的固相钙硅比也具有相似的规律，硫酸根离子加速条件和去离子水中均为1.0左右，而硝酸铵加速的条件下钙硅比为0.5左右。此外，硝酸铵加速的钙离子固液平衡曲线第一阶段、第三阶段占整个溶蚀过程的比例也远远小于去离子水和硫酸根离子加速的情况。从这些现象中可以看出，硫酸根离子与硝酸铵加速钙离子的溶蚀虽然都具有与去离子水中类似的三段式的特征，但其加速的特点是非常不同的，这也反应出硫酸根离子加速该溶蚀的机理与硝酸铵加速该溶蚀的机理不同。

硝酸铵加速钙离子溶蚀的机理可以概括为两个方面，一方面溶蚀之后钙离子以硝酸钙的形式存在于孔隙溶液中，而硝酸钙的溶解度远远大于氢氧化钙，这会导致混凝土内部的离子浓度梯度增大，加速钙离子的扩散；另一方面，硝酸铵在与水泥中的氢氧化钙或C-S-H凝胶反应之后生成氨水，而氨水非常容易转化为氨气溢出，这一反应使得溶液的pH值维持在一个较低的水平，较低的pH值有利于钙离子的溶蚀，这一部分的加速作用会体现在钙离子的固液平衡曲线中，即各个阶段钙离子的液相浓度均有所增大。

结合硝酸铵对该溶蚀的加速机理，分析硫酸根离子对该溶蚀的加速机理。在无机化学理论中，可以给出质子的物质被认为是酸，硝酸铵中的铵根离子就能够轻易地给出质子，事实上铵根离子转化为氨气溢出的过程就是铵根离子给出质子的过程，因此硝酸铵对钙离子的加速作用可以理解为酸性环境对钙离子溶出的加速作用。但是硫酸根离子对硫酸根离子对钙离子溶蚀的加速作用与硝酸铵对钙离子的加速机理是不同的，因为硫酸钠溶液并不能形成一个酸性的环境，钠离子和硫酸根离子都不能够给出质子。结合沉淀转化的化学反应，对比C-S-H与CH在去离子水中的溶解，可以发现在去离子水中，溶液中的氢氧根离子是以氢氧化钙的形式存在的，而在硫酸根离子加速的条件下，溶液中的钙离子沉淀了，氢氧根离子以氢氧化钠的形式存在，氢氧化钠溶解度要远远大于氢氧化钙。

综上所述，硫酸根离子对钙离子溶蚀的加速作用也可以概括为两个方面，一方面，硫酸盐侵蚀过程中发生的化学反应使得溶液中的钙离子转化为石膏沉淀，溶液中的钙离子浓度减小，进而固相中的钙离子可以进一步地溶蚀；另一方面，反应生成的氢氧化钠的溶解度要远远大于氢氧化钙，使得钙离子的溶蚀能够进行得更加彻底。除了对溶蚀过程的加速作用，平衡体系更高的碱性也使得混凝土内部的氢氧根离子浓度与外部环境的氢氧根离子浓度梯度要比去离子水的工况更大，这会提高离子扩散的速率进而加快钙溶蚀的速率。

### 3.2.1 硫酸根离子浓度对固液平衡曲线第一阶段的加速作用

硫酸根离子对钙溶蚀第三阶段的加速作用主要体现在钙离子饱和浓度的增大上，表 3‑3列出了实验测定的不同硫酸根离子浓度下的钙离子饱和浓度。

表 3‑3 实验测定的不同硫酸根离子浓度下的钙离子饱和浓度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫酸钠质量百分数（%） | 硫酸根离子浓度（mol/m3） | 钙离子饱和浓度（mol/m3） |
| 0 | 0.00 | 21.00 |
| 1 | 70.42 | 41.64 |
| 3 | 211.27 | 61.77 |
| 5 | 352.11 | 87.77 |
| 10 | 704.23 | 79.92 |

对比多条硫酸根离子浓度加速下的钙离子固液平衡曲线，当硫酸钠的质量分数小于5%，即硫酸根离子浓度小于0.35 mol/L时钙离子饱和浓度逐渐上升，且最大浓度与硫酸根离子的浓度成线性关系。与固液平衡曲线的第一段类似，当硫酸根离子的浓度为10%时，钙离子的最大浓度与其他浓度条件下的最大浓度也没有线性的关系。

|  |
| --- |
|  |
| 图2‑3‑3 钙离子饱和浓度与硫酸根离子浓度的关系 |

图2‑3为计算的钙离子饱和浓度与实验测定的钙离子饱和浓度对比，可以看出当硫酸钠质量分时小于5%的时候钙离子的饱和浓度随着硫酸根离子浓度增加而线性增加。但是硫酸钠浓度为10%条件下测定的钙离子最大浓度并不符合这个规律，可能的原因是随着钙溶蚀反应的不断进行，溶液中的碱性逐渐增强硫酸钙溶解度升高同时CH溶解度降低，当硫酸钙的溶解度大于氢氧化钙的溶解度之后，沉淀的转化和钙离子的溶蚀就都不能进行了。之后的实验需要对硫酸钠溶液分数在5%-10%之间的溶液进行测定，分析其中的规律。

为了进一步分析钙离子饱和浓度与硫酸根离子浓度的关系，设计实验测定了质量分数为7%、8%和9%的硫酸钠溶液中溶蚀纯氢氧化钙能够达到的钙离子饱和浓度，在测试中同时测定了溶液的pH值。

表 3‑4 硫酸钠质量分数大于5%时的饱和浓度与最大pH

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫酸钠质量百分数（%） | 钙离子浓度 | pH |
| 5 |  |  |
| 7 |  | 12.85 |
| 8 |  | 12.86 |
| 9 |  | 12.84 |
| 10 |  | 12.86 |

从表 3‑4中可以看出，在硫酸钠的质量分数大于5%之后，溶液能够达到的最大pH值维持在一个恒定的量上。在这样的一个体系中，pH值得增加意味着溶蚀的钙离子的量增加，根据实验结果，当硫酸钠质量分数超过5%之后，溶液的最大pH或钙离子的饱和浓度几乎不再发生变化，因此硫酸钠对于固液平衡曲线第三段钙溶蚀的的加速作用可以分为两段，第一段为线性加速的阶段，第二阶段为不继续加速的阶段。体现在固液平衡曲线参数的取值上，即为*c*eq可以通过下式取值：

### 3.2.2 硫酸根离子浓度对固液平衡曲线第三阶段的加速作用

取模型中处于钙离子固液平衡曲线第三段的点进行分析。

### 3.2.3 温度对固液平衡曲线的影响

图 3‑4和图 3‑5分别为5摄氏度



图 3‑4 5℃ 3% Na2SO4 中的钙离子固液平衡曲线



图 3‑5 40℃ 3% Na2SO4 中的钙离子固液平衡曲线

### 3.2.4 建立硫酸根离子浓度、温度对固液平衡曲线参数的函数关系

## 3.3 本章小结

# 考虑钙溶蚀硫酸盐侵蚀模型

硫酸盐侵蚀的过程一定伴随着钙离子溶蚀的过程，钙溶蚀一方面提高了混凝土内部的钙离子浓度，为硫酸盐侵蚀的化学反应提供了反应物，另一方面增加了混凝土的孔隙率，极大地改变了混凝土的扩散性能，因此必须要在硫酸盐侵蚀的预测模型中考虑钙溶蚀的影响。本章在已有的硫酸盐侵蚀模型的基础上使用实验测定的硫酸根离子加速的钙离子固液平衡曲线描述硫酸盐侵蚀过程中的钙溶蚀现象。对比了考虑硫酸根离子加速钙溶蚀之后硫酸盐侵蚀模型与文献中实验结果，并分析其准确性。

## 4.1 模型建立

### 4.1.1 扩散与反应方程

### 4.1.2 钙溶蚀过程

### 4.1.3 损伤参数

### 4.1.4 模型求解

## 4.2 模型验证

### 4.2.1 覃珊珊的硫酸盐侵蚀实验

### 4.2.2 Tamas的硫酸盐侵蚀实验

### 4.2.3 Halsac的硫酸盐侵蚀实验

## 4.3 本章小结