

石英玻璃在不同碱性条件下的硅溶出研究

莫祥银, 金同顺, 王克宇, 李魁清

(南京师范大学分析测试中心材料科学实验室, 210097, 南京)

[摘要] 采用电感耦合等离子体发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectra, 简称 ICP-AES)系统测试了石英玻璃在不同碱性条件下的硅溶出情况. 结果表明: 在单一或混合碱性溶液中, 石英玻璃中的硅溶出表现出较为一致的规律. 即: 石英玻璃中的硅在 NaOH 或 KOH 条件下的溶出量远远大于相同条件下的 LiOH 溶液; 相比而言, 硅在 NaOH 溶液中的溶出量大于其在 KOH 溶液中的溶出量. 在相同条件下, LiOH 表现出与 NaOH、KOH 不同的性质特征, 这为锂盐抑制碱集料反应的作用机理提供了一定的证据.

[关键词] 等离子体发射光谱法, 混凝土, 碱集料反应, 碱硅酸反应, 硅溶出

[中图分类号] TB321, **[文献标识码]** B, **[文章编号]** 1672-1292-(2003)04-0001-05

0 引言

水泥混凝土结构产生破坏的原因很多, 碱集料反应(这里主要指碱硅酸反应)就是其中的一种, 但这种破坏的性质不同于一般因强度不足、过度磨损或化学腐蚀等原因引起的破坏. 碱集料反应是指混凝土孔溶液中碱组分与集料中某些硅活性组分之间发生的化学反应, 其结果导致集料被侵蚀, 生成具有膨胀性的产物并导致混凝土结构开裂. 因此, 碱集料反应首先是一个化学反应, 反应物是活性 SiO_2 和混凝土孔溶液中的 Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 等, 反应产物是具有吸水膨胀特性的凝胶. 用简单的化学方程式表示为:



自从 1940 年美国首先发现碱集料反应引起混凝土工程破坏以来, 这种事例在加拿大、英国、德国、日本、法国、南非等许多国家也相继被报道^[1]. 近年来, 我国也同样发现了碱集料反应引起铁路、立交桥、机场跑道、轨枕、电线杆及工业与民用建筑破坏的情况. 碱集料反应造成的开裂破坏难以阻止其继续发展并使修补失效, 已在世界范围内造成了巨大的经济损失. 因此, 为了有效减少碱集料反应对我国经济建设造成的损失, 深入开展其预防及修补研究已成为该领域的重点和热点之一.

在混凝土碱集料反应过程中, 其所需碱主要来源于水泥和外加剂, 而活性 SiO_2 主要来源于混凝土所用集料. 在地壳中, 硅的丰富程度仅次于氧, 约占地壳总量的 28%. 硅主要以硅酸盐的形式存在, 如长石、粘土等, 另外还以氧化物的形式存在. 硅的氧化物存在着复杂的变体, 有石英、柯石英、斯石英、鳞石英、方石英、蛋白石、玉髓及石英玻璃等^[2]. 石英为晶体二氧化硅, 常分为晶质和微晶质的, 广泛存在于岩浆岩、沉积岩和变质岩中. 柯石英和斯石英是高压条件下的产物, 密度大, 在地壳中含量很少. 鳞石英和方石英是高温低压下的稳定产物, 地壳中不多见, 一般存在于中性和酸性火山岩的基质中. 由于鳞石英、方石英和石英之间晶格骨架差异较大, 相转变比较困难, 岩石中鳞石英和方石英常能以准稳态存在, 能量较高. 蛋白石由无定形二氧化硅组成, 玉髓由隐晶质二氧化硅组成, 蛋白石和玉髓主要以成岩矿物和胶结物形式存在于沉积岩中, 变质岩中也偶有发现. 石英玻璃是二氧化硅含量很高的高温熔体经快速冷却而成, 常见于酸性火山岩和火山碎屑岩中. 由于一些结晶程度较差、缺陷较多的亚稳态二氧化硅易与

收稿日期: 2003-09-01.

基金项目: 国家“十五”重点科技攻关项目(2001BA307B01-1)、江苏省高校自然科学基金项目(03KJB560067)和南京师范大学青年科学基金项目(2002XQ11)资助.

作者简介: 莫祥银, 1974-, 博士后, 南京师范大学分析测试中心副教授, 主要从事建筑材料及现代电子显微分析技术的研究开发.

碱发生化学反应,生成大量吸水性很强的碱硅酸凝胶而使混凝土结构遭受开裂破坏,进而大大缩短混凝土的使用寿命,硅质矿物因此而在混凝土科学与工程界受到广泛的关注。

本工作设定不同碱性环境,系统研究了具有高碱活性的石英玻璃中的硅溶出情况,以期进一步总结碱集料反应的基本规律,同时为深入开展化学外加剂(主要是锂盐)抑制碱集料反应提供一定的帮助。

1 实验

1.1 试验原料

LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 均为分析纯;去离子水;石英玻璃(0~0.150 mm)。

1.2 试验方法

溶液制备:分别配制4组不同组分的碱溶液:(1) LiOH, NaOH, KOH; (2) LiOH + NaOH, LiOH + KOH; (3) LiOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$; (4) LiOH + NaOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH + KOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 在含有 LiOH, NaOH 或 KOH 中的一种或几种共同存在的溶液中,其所含 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 的起始浓度均为 2 mol/L. 在含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶液中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的起始浓度均为其常温常压下饱和溶液浓度的1/5.

实验过程:分别准确称取 10 g 粒径为 0~0.150 mm 的石英玻璃,将其浸于 200 mL 上述溶液中,在常温常压条件下进行长期养护,按龄期过滤取出,采用电感耦合等离子发射光谱(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectra,简称 ICP-AES)分析,测定硅浓度的变化情况.由于强的碱溶液可与玻璃发生反应,本实验在塑料瓶中进行。

2 试验结果与分析

2.1 石英玻璃在单一碱的溶液中的硅溶出比较

图1示出在单一碱的溶液中,石英玻璃中的硅溶出量随时间的变化情况.由图1可以看出:在3种单一碱溶液(LiOH, NaOH, KOH)中,石英玻璃中的硅均存在一定程度的溶出现象,而且硅的溶出量随着时间的推移不断增大.众所周知,碱集料反应是指混凝土孔溶液中的碱(主要指 Na^+ 、 K^+ 、 OH^-)与集料中活性 SiO_2 之间发生的破坏性化学反应.石英玻璃是活性最强的碱活性矿物,即:其所含 SiO_2 的结晶度与其它碱活性矿物如玉髓、微晶石英相比较低.在实验所用高碱浓度溶液中,碱离子不断侵蚀石英玻璃导致其所含 SiO_2 析出溶于溶液中,这是混凝土碱集料反应发生的前提.由实验可知,石英玻璃中的硅不仅溶出于 NaOH 和 KOH 溶液中,而且溶出于 LiOH 溶液中.这说明在实验条件下, LiOH 与石英玻璃之间同样会发生与混凝土碱集料反应相似的过程^[3,4],即:在碱性条件下,同样存在 OH^- 对活性 SiO_2 的侵蚀,其结果导致活性集料中的硅随时间推移不断溶出。

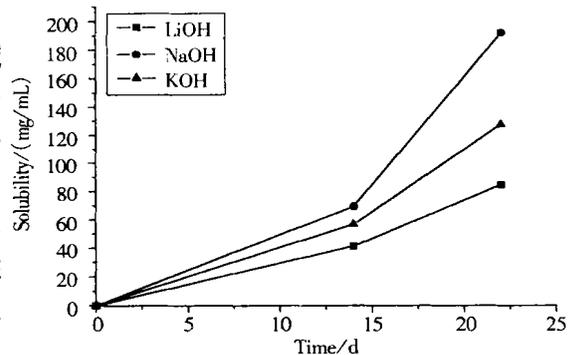


图1 石英玻璃在单一碱溶液条件下的硅溶出量

实验所配制3种碱溶液中初始硅的浓度均为 0 mg/mL. 在常温常压条件下,石英玻璃分别浸于上述溶液中 14 d 时,硅在 LiOH, NaOH, KOH 溶液中的溶出量分别为 41.37, 69.35, 56.80 mg/mL. 同等条件下,硅在 LiOH 溶液中的溶出量分别为其在 NaOH, KOH 中的 60% 和 73%. 这似乎与同族元素一般规律不完全吻合. 由化学元素周期表可以看出, Li, Na, K 同属碱金属元素族, 相比而言, Li, Na, K 的原子序数和原子半径依次增大^[5]. 因此, 一般而言, 这3种元素的化学性质理应表现出与此顺序相一致的规律. 硅在 LiOH 溶液中的溶出量并没有因为其比 Na, K 离子半径更小、离子性更强而增大. 这种特殊性可能与 Li-Si-H 与 Na(K)-Si-H 不同的性质相关联^[6-8]. 在不同碱性条件下, 碱集料反应产物 Na(K)-Si-H 是凝胶,

其不仅能吸水膨胀, 而且具有很好的流动性, 能稀释于水溶液中. 在本实验条件下, NaOH、KOH 与溶于其中的硅反应后生成的凝胶绝大部分能溶解在溶液中, 这些产物不会很大程度地影响碱对石英玻璃的进一步侵蚀. 与此不同的是, Li^+ 参与碱集料反应相类似的化学反应过程, 其所生成产物为晶体. 这种不具有吸水膨胀特性的稳定化合物可能覆盖在石英玻璃的表面, 从而阻止碱对集料的进一步侵蚀^[9-11]. 这种现象在 22 d 时得到了进一步的证实. 该龄期, 硅在 LiOH、NaOH、KOH 溶液中的溶出量分别为 84.67、192.35、127.70 mg/mL. 即: 硅在 LiOH 溶液中的溶出量分别为其在 NaOH、KOH 中的 44% 和 66%. 相同溶液不同龄期条件下, 硅在 LiOH 中的溶出量所占其在其它两种碱溶液中溶出量的比进一步下降. 这也为上述假说提供了一定的证据.

由以上实验可以得出结论: 在相同龄期条件下, 石英玻璃中的硅在单一碱溶液中的溶出量表现为: NaOH > KOH > LiOH.

2.2 石英玻璃在两种不同碱的混合溶液中的硅溶出比较

图 2 示出石英玻璃在两种不同混合溶液(LiOH + NaOH、LiOH + KOH) 中的硅溶出情况. 由图 2 可以看出, 在试验龄期内, 上述两种溶液中的石英玻璃表现出较为一致的硅溶出规律. 相比而言, 石英玻璃在含 NaOH 的混合溶液中的溶出量略大于其在含 KOH 混合溶液中的溶出量. 当试验龄期为 14 d 时, 石英玻璃在含 NaOH 混合溶液中的硅溶出量为 80.85 mg/mL, 而在含 KOH 混合溶液中的硅溶出量为 78.00 mg/mL; 进一步研究发现, 22 d 时, 含 NaOH 混合溶液中的硅溶出量增加到 175.70 mg/mL, 而在含 KOH 混合溶液中的硅溶出量为 168.50 mg/mL.

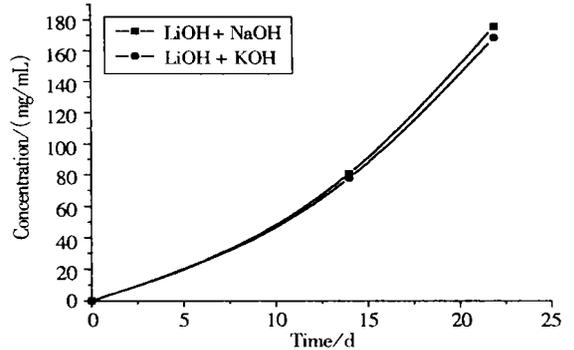


图 2 石英玻璃在两种不同碱的混合溶液中的硅溶出量

上述实验结果与石英玻璃在单一碱溶液中的溶出规律具有一定的关联性. 比较实验结果可以发现, 无论是在单一碱的溶液中还是在含相同掺加量 LiOH 的混合溶液中, NaOH 均表现出比相同浓度的 KOH 更强的对石英玻璃的侵蚀能力. 之所以在混合溶液中 NaOH 的这种更强的侵蚀性, 其程度不及在单一溶液中明显, 这是因为在含相同物质的量浓度的 NaOH、KOH 溶液中分别参加 Li/Na、Li/K 物质的量之比为 1:1 的 LiOH 时, 引入了同样数量的 OH^- 和 Na^+ 、 K^+ , 相对而言, OH^- 对石英玻璃中的硅溶出的影响更为直接, 其作用大于 Na^+ 、 K^+ .

值得注意的是: 随着锂盐抑制碱集料反应有效性和机理的进一步深入研究, 一些关系工程应用的实际问题, 如究竟掺加多少锂盐才能长期有效抑制混凝土碱集料反应, 越来越得到人们的重视. 这方面的研究正在变得越来越紧迫和越来越有必要. 在该领域的研究中, 国际上较为通用的计算方法有两种: 一种为直接按照 Li/(Na + K) 物质的量之比来研究和评价锂盐抑制碱集料反应的有效性, 最终决定其有效掺加量; 另一种为按照 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, 即: $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O})$, 来计算掺加量. 相同物质的量浓度的 Na^+ 和 K^+ 所表现出的不同的对石英玻璃中的硅溶出程度的影响, 这一事实说明, 在混凝土碱集料反应中, 相同物质的量浓度的 Na^+ 和 K^+ 可能表现出不同程度的膨胀现象. 因此, 相比而言, 按 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 算法来深入开展锂盐抑制碱集料反应方面的研究似乎更科学.

由以上试验, 可以得出这样的结论: Na^+ 与 K^+ 均对石英玻璃中的硅溶出产生影响, 相比较而言, Na^+ 比相同物质的量浓度的 K^+ 影响程度大.

2.3 石英玻璃在碱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合溶液中的硅溶出比较

水泥熟料矿物发生水化反应后, 产生大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应产物. 因此, 水泥混凝土材料孔隙中的溶液通常为饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液. 为使试验结果便于水泥混凝土材料的碱集料反应问题的研究, 设计不同

的碱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合溶液作为环境溶液, 测试石英玻璃中的硅溶出情况。

在 3 种不同碱(LiOH 、 NaOH 、 KOH) 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合溶液中, 石英玻璃中的硅溶出量随时间变化情况示于图 3。由图 3 可以看出: 在上述 3 种不同混合溶液中均存在一定的石英玻璃中的硅溶出现象, 而且, 随着时间推移, 石英玻璃中的硅溶出量不断增大。这说明在更为接近真实混凝土孔溶液的模拟实验中, 的确会发生碱和活性集料之间的侵蚀性反应。相比而言, 在含相同浓度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶液中, 分别掺加相同物质的量浓度的 NaOH 、 KOH 的混合溶液中, 石英玻璃中的硅溶出量大于掺加同样物质的量浓度的 LiOH 混合溶液。具体来说, 14 d 时, 硅在 $\text{LiOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{KOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的溶出量分别为 41.82、82.85、57.30 mg/mL 。同等条件下, 硅在含 LiOH 混合溶液中的溶出量分别为其在含 NaOH 、 KOH 混合溶液中的 50% 和 73%。22 d 时, 硅在 $\text{LiOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{KOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的溶出量分别为 98.17、274.85、234.70 mg/mL 。同等条件下, 硅在含 LiOH 混合溶液中的溶出量分别为其在含 NaOH 、 KOH 混合溶液中的 36% 和 42%。

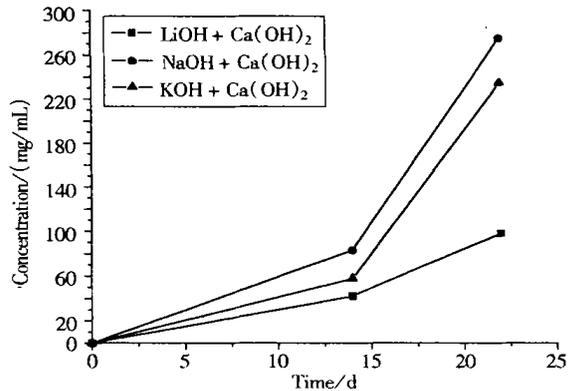


图 3 石英玻璃在碱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合溶液中的硅溶出量

上述实验规律与在单一碱溶液中石英玻璃的硅溶出规律较为一致。对此比较一致的解释是: 与 Na^+ (K^+) 相比, Li^+ 特别小的离子半径、特别高的电荷密度以及由此引起的 Li-Si 优于 Na-Si (K-Si) 更强的离子结合力, 导致 LiOH 与 SiO_2 反应, 生成了性质完全不同于典型的碱集料反应凝胶 (Na-Ca-Si-H 、 K-Ca-Si-H) 的非膨胀性的反应产物 Li-Ca-Si-H 。这些更致密的产物包裹在集料周围, 同时也阻止了石英玻璃中硅的进一步溶出^[9]。

由以上试验可以看出: 在含相同浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶液中, 分别掺加相同物质的量浓度的碱溶液, 其对石英玻璃中的硅溶出量影响程度表现为: $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{LiOH}$ 。

2.4 石英玻璃在 3 种碱的混合溶液中的硅溶出比较

图 4 示出在 3 种碱的混合溶液 ($\text{LiOH} + \text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiOH} + \text{KOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$) 中, 石英玻璃中的硅溶出随时间变化的情况。由图可以看出, 上述两种混合溶液中同样存在硅溶出现象, 而且随时间推移硅溶出量不断增大。14d 龄期时, 石英玻璃在 $\text{LiOH} + \text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiOH} + \text{KOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合溶液中的硅溶出量分别为 71.85、24.30 mg/mL , 前者中硅溶出量大约为后者的 3 倍。这种差异在 22d 龄期时同样表现得较为明显。此时, 石英玻璃在 $\text{LiOH} + \text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiOH} + \text{KOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合溶液中的硅溶出量分别为 159.85、73.00 mg/mL , 前者中硅溶出量比后者仍然多 1 倍多。

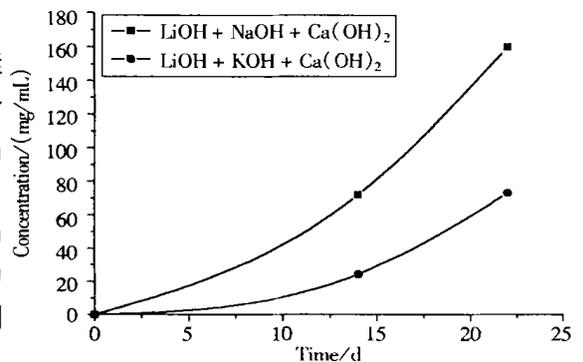


图 4 石英玻璃在 3 种碱的混合溶液中的硅溶出量

尽管有研究表明, 锂盐能有效抑制钠盐和钾盐不同组合情况下引起的碱集料反应。石英玻璃在上述不同混合溶液中的溶出量上存在较大差别的事实说明, 尽管其它条件相同, 其碱源不同, 即究竟是钠盐还是钾盐, 或者是两者的混合物, 有效抑制混凝土碱集料反应所需的最少锂盐掺加量仍然可能不同。在这方面, 人们更多地注意到结果, 即究竟需要多少锂盐才能有效抑制碱集料反应, 却很少有人注意到引起这种差异的碱源问题。为了消除该领域长期以来一直存在的有效抑制碱集料反应所需最少掺加量混

尽管有研究表明, 锂盐能有效抑制钠盐和钾盐不同组合情况下引起的碱集料反应。石英玻璃在上述不同混合溶液中的溶出量上存在较大差别的事实说明, 尽管其它条件相同, 其碱源不同, 即究竟是钠盐还是钾盐, 或者是两者的混合物, 有效抑制混凝土碱集料反应所需的最少锂盐掺加量仍然可能不同。在这方面, 人们更多地注意到结果, 即究竟需要多少锂盐才能有效抑制碱集料反应, 却很少有人注意到引起这种差异的碱源问题。为了消除该领域长期以来一直存在的有效抑制碱集料反应所需最少掺加量混

乱的问题, 有必要在今后的研究中同时深入开展不同品种碱的组合对碱集料反应的影响以及对外加剂抑制碱集料反应的影响研究. 初步的研究表明, 相同掺量的锂盐, 其对 KOH 引起的碱集料反应的抑制效果优于其对相同物质的量浓度条件下的 NaOH 情形.

以上实验可以得出这样的结论: 在含相同物质的量浓度 LiOH、Ca(OH)₂ 以及碱(NaOH、KOH) 的 3 组份溶液中, 碱对石英玻璃中的硅溶出量影响表现为: NaOH > KOH.

3 结论

由以上的实验结果和讨论, 可以得出结论:

(1) 在单一碱性条件下, 石英玻璃中的硅溶出表现为: NaOH > KOH > LiOH.

(2) 相同条件下, 分别在含相同物质的量浓度的 NaOH、KOH 溶液中掺加相同数量的 LiOH, 其对石英玻璃的硅溶出量影响表现为: NaOH > KOH.

(3) 在含相同浓度的 Ca(OH)₂ 的溶液中, 分别掺加相同物质的量浓度的碱溶液, 其对石英玻璃中的硅溶出量影响程度表现为: NaOH > KOH > LiOH.

(4) 相同条件下, 分别在含相同物质的量浓度的 NaOH、KOH 溶液中掺加相同数量的 LiOH 和 Ca(OH)₂, 其对石英玻璃的硅溶出量影响表现为: NaOH > KOH.

[参考文献]

- [1] 莫祥银, 卢都友, 许仲梓. 化学外加剂抑制碱硅酸反应原理及进展[J]. 南京化工大学学报, 2000, 22(3): 72~ 77.
- [2] 莫祥银. 化学外加剂抑制碱硅酸反应的长期有效性和机理[D]. 南京: 南京工业大学, 2001.
- [3] Mo Xiangyin, Yu Chenjie, Xu Zhongzi. Long-term effectiveness and mechanism of LiOH in inhibiting alkali-silica reaction[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(1): 115~ 119.
- [4] Mo Xiangyin, Xu Zhongzi, Wu Keru, et al. Alkali-silica reaction inhibited by LiOH and its mechanism[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Mater Sci Ed), 2003, 18(1): 13~ 16.
- [5] 天津化工研究院编. 无机盐工业手册下册[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1995. 67~ 69.
- [6] 莫祥银, 李钢, 王侠, 等. LiOH 抑制碱集料反应长期有效性及机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(2): 118~ 121.
- [7] 莫祥银, 许仲梓. 锂盐抑制 ASR 的长期有效性研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(2): 123~ 127, 138.
- [8] 莫祥银, 许仲梓. 高温下锂化合物抑制 ASR 的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6): 578~ 581.
- [9] Kawamura M, Takeuchi K, Sugiyama A. Mechanisms of expansion of mortars containing reactive aggregate in NaCl solution [J]. Cem Concr Res, 1994, 24(4): 621~ 632.
- [10] McCoy W J, Caldwell A G. New approach to inhibiting alkali-aggregate expansion[J]. J Amer Concr Inst, 1951, 22(9): 693~ 706.
- [11] Lawrence M, Vivian H E. The reactions of various alkalis with silica[J]. Aust J Appl Sci, 1961, 12(1): 96~ 103.

Studies on Silicon Extract of Quartz Glass in Different Alkali Solutions

Mo Xiangyin, Jin Tongshun, Wang Keyu, Li Kuiqing

(Analysis and Testing Center & Materials Science Laboratory, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: The silicon extracts of quartz glass in different alkali solutions were systemically tested by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectra (ICP-AES). The results showed that the silicon extraction in solutions with either single or mixed alkali solutions were agreed fairly well. That is, the extract amount of silicon in solutions of NaOH or KOH was more than that in LiOH under the same conditions. The extract amount of silicon in the NaOH solution was a little more than that in KOH. Therefore, the different character between LiOH and NaOH, KOH under the same conditions explains why alkali aggregate reaction could be suppressed by lithium compounds.

Key words: ICP-AES, concrete, alkali aggregate reaction, alkali silica reaction, silicon extract

[责任编辑: 严海琳]