

矿物掺合料对混凝土抗干湿循环 - 硫酸盐腐蚀性能影响研究

黎并宇

兰州交通大学, 土木工程学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2022年1月29日; 录用日期: 2022年2月18日; 发布日期: 2022年2月25日

摘要

为了研究矿物掺合料对盐湖地区混凝土抗硫酸盐腐蚀性能影响, 设置了同水胶比下两种矿物掺合料、三种硅灰掺量的及无矿物掺合料对照组的五组试验, 分析了混凝土试件在干湿循环 - 硫酸盐腐蚀条件下破坏情况。结果表明: 两种矿物掺和料均能提高混凝土内部密实度、降低孔隙率, 使混凝土受硫酸盐侵蚀劣化过程变得缓慢, 显著提高混凝土抗硫酸盐腐蚀能力。硅灰对混凝土抗干湿循环 - 硫酸盐腐蚀影响强于粉煤灰。粉煤灰掺合料会造成混凝土在硫酸盐侵蚀前期初始强度下降。在5%~9%硅灰掺量的影响下, 混凝土抗干湿循环 - 硫酸盐腐蚀性能随掺量提高而增强。

关键词

粉煤灰, 硅灰, 混凝土, 抗硫酸盐腐蚀

Study on the Influence of Mineral Admixture on the Anti-Dry-Wet Cycle-Sulfate Corrosion Resistance of Concrete

Bingyu Li

College of Civil Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Jan. 29th, 2022; accepted: Feb. 18th, 2022; published: Feb. 25th, 2022

Abstract

In order to study the influence of mineral admixtures on the sulfate corrosion resistance of concrete in the salt lake area, six sets of tests were set up with two mineral admixtures, three silica fume admixtures and a control group without mineral admixtures under the same water-binder

ratio, analyzing the damage of concrete specimens under the conditions of dry-wet cycle-sulfate corrosion. The results show that both mineral admixtures can increase the internal density of concrete, reduce porosity, slow down the deterioration of concrete by sulfate erosion, and significantly improve the ability of concrete to resist sulfate corrosion. Silica fume has a stronger effect on the resistance of concrete to dry-wet cycle-sulfate corrosion than fly ash. Fly ash admixture will cause the initial strength of concrete to decrease in the early stage of sulfate attack. Under the influence of 5%~9% silica fume content, the concrete anti-dry and wet cycle-sulfate corrosion performance will increase with the increase of the content.

Keywords

Fly Ash, Silica Fume, Concrete, Sulfate Corrosion Resistance

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国广泛分布着众多的盐湖,在这些区域里硫酸盐腐蚀和干湿循环的耦合是影响混凝土耐久性主要因素之一, Cody [1]的试验结果表明,干湿循环作用下混凝土的硫酸盐腐蚀比浸泡作用下更为严重。在我国,亢景富[2]对关于硫酸盐侵蚀中的几个问题,包括破坏机理、研究方法、判定标准、防治办法等做出了综述。许多研究表明,物理侵蚀和化学侵蚀是硫酸盐侵蚀的两大侵蚀作用[3],物理侵蚀的破坏机理是混凝土内部孔隙中的硫酸盐溶液在蒸发作用下导致硫酸盐结晶析出,孔隙内部的硫酸盐结晶膨胀压力致使混凝土劣化破坏。化学侵蚀是指硫酸根离子侵入混凝土孔隙中,与水泥水化产物发生化学反应,生产难溶于水的膨胀性物质引起混凝土内部开裂,最终导致破坏[4] [5]。干湿循环作用下混凝土的硫酸盐腐蚀大致分为四个阶段,包含物理侵蚀和化学侵蚀的共同作用[6]。

对于提高混凝土抗硫酸盐侵蚀性能,主要研究焦点集中在提高混凝土抗渗性能上,即矿物掺合料单掺或复掺混凝土[7] [8]。石明霞[9]通过对砂浆试件进行干湿循环-硫酸盐侵蚀试验,得到粉煤灰细度的提升以及粉煤灰与硅灰的复合掺加均能改善砂浆试件抵抗硫酸盐物理侵蚀的能力的结论。全晓旖[10]通过比较纤维混凝土立方体抗压强度、棱柱体相对动弹性模量以及棱柱体质量变化等数据认为粉煤灰的掺量越高,会加速纤维混凝土的腐蚀,而提高膨润土的掺量可以降低纤维混凝土被腐蚀速度。孙迎召[11]通过室内加速试验得到了水胶比是影响混凝土抗渗性的重要因素,水胶比降低的同时提高了混凝土内部密实度,这是矿物掺合料能提高混凝土抗硫酸盐腐蚀能力的重要原因。李北星[12]通过对混凝土进行硫酸盐溶液半浸泡试验,得到了大掺量粉煤灰和矿粉对抵抗硫酸盐侵蚀作用不同的结论。其中大掺量粉煤灰对混凝土抵抗硫酸盐侵蚀的能力无影响,而矿粉和粉煤灰大量掺和可以提高混凝土耐久性。但是,大多数的试验只通过对硫酸盐腐蚀下混凝土宏观性能数据进行比较分析,并没有揭示不同掺合料及掺合料掺量对提高混凝土耐久性的作用机制。本实验着重对混凝土受硫酸盐侵蚀作用下的微观孔结构观测分析,试验结果更能准确描述硫酸盐侵蚀混凝土的过程。

2. 实验原料与方法

2.1. 试验原材料

本次试验使用 P.O 42.5 普通硅酸盐水泥,比表面积 $335 \text{ m}^2/\text{kg}$, 3 d、28 d 抗压强度分别为 22.4 Mpa、

49.5 Mpa。粗集料采用 5~20 mm 连续粒级碎石，表观密度 2670 kg/m³。细骨料为河砂，细度模数为 2.9，表观密度 2600 kg/m³，属于 II 区中砂。粉煤灰采用 I 级粉煤灰，性能指标如表 1 所示。硅灰性能指标如表 2 所示。试验用水为自来水。减水剂为高性能聚羧酸减水剂，减水率为 28%。硫酸钠为无水硫酸钠。

Table 1. Performance index of fly ash

表 1. 粉煤灰性能指标

指标	需水量%	烧失量%	含水量%	三氧化硫含量%	游离氧化钙含量%
粉煤灰	92	4.81	0.3	1.47	0.53

Table 2. Performance indexes of silica fume

表 2. 硅灰性能指标

指标	比表面积(m ² /kg)	碱含量%	二氧化硅含量%	烧失量%
硅灰	18	0.59	93	1.83

2.2. 试验方案

本次实验设置四组实验组级一组对照组，实验组分别掺加粉煤灰以及不同含量的硅灰，对照组不掺加矿物掺合料。试件选择 100 mm × 100 mm × 100 mm 尺寸。结合台特玛湖现场水源、土壤取样实测，选择 6% 的硫酸钠溶液作为侵蚀源。根据台特玛湖周边地区气候资料，选择干湿循环制度为将试验试件置于 6% 硫酸钠腐蚀溶液中浸泡 48 h 后取出试件，擦干表面水分后放在 55℃ 的烘箱中烘干 22 h，室温冷却 2 h，共计 72 h 为一个循环。分别测量达到 0、10、20、30、40、50、60、70、80 个干湿循环试块的抗压强度、孔隙率、孔隙分布等数据。实验中试件采取全浸泡并及时更换腐蚀溶液以维持溶液浓度恒定。经过试验确定了混凝土配合比如表 3 所示。

Table 3. Concrete mix proportion design

表 3. 混凝土配合比设计

编号	单位立方混凝土材料用量(kg/m ³)							备注(掺配方案)
	水	水泥	粉煤灰	硅灰	细骨料	粗骨料	减水剂	
A	150	465	/	/	764	1056	1.1	纯水泥
B	150	348	117	/	764	1056	1.1	25%粉煤灰
C1	150	441.7	/	23.3	764	1056	2.1	5%硅灰
C2	150	432.4	/	32.6	764	1056	2.1	7%硅灰
C3	150	423.1	/	41.9	764	1056	2.1	9%硅灰

3. 试验结果与分析

3.1. 抗压强度变化分析

随着干湿循环 - 硫酸盐侵蚀的进行，测量不同矿物掺合料及不同硅灰掺量下混凝土试件的抗压强度并计算混凝土抗压强度耐久系数 K_f ，结果如图 1~3 所示。 K_f 的计算按照《普通混凝土长期性能和耐久性

能试验方法标准》GB/T 50082-2009 的规定，其计算公式如下。

$$K_f = \frac{f_{cn}}{f_{c0}} \times 100$$

式中：

K_f ——抗压强度耐蚀系数(%)；

f_{cn} ——N 次干湿循环后混凝土抗压强度测定值(MPa)；

f_{c0} ——与 N 次干湿循环混凝土同龄期的标准养护混凝土抗压强度测定值(MPa)。

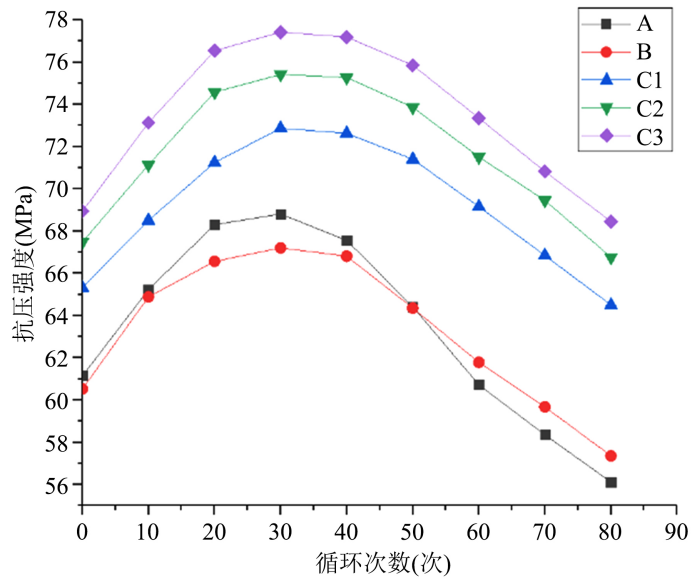


Figure 1. Change of concrete compressive strength

图 1. 混凝土抗压强度变化

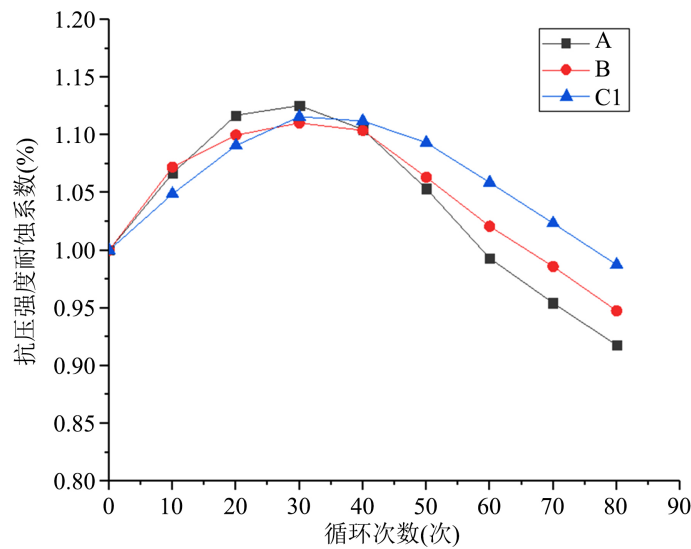


Figure 2. Variation of compressive strength corrosion resistance coefficient of concrete with different mineral admixtures

图 2. 不同矿物掺合料混凝土抗压强度耐蚀系数变化

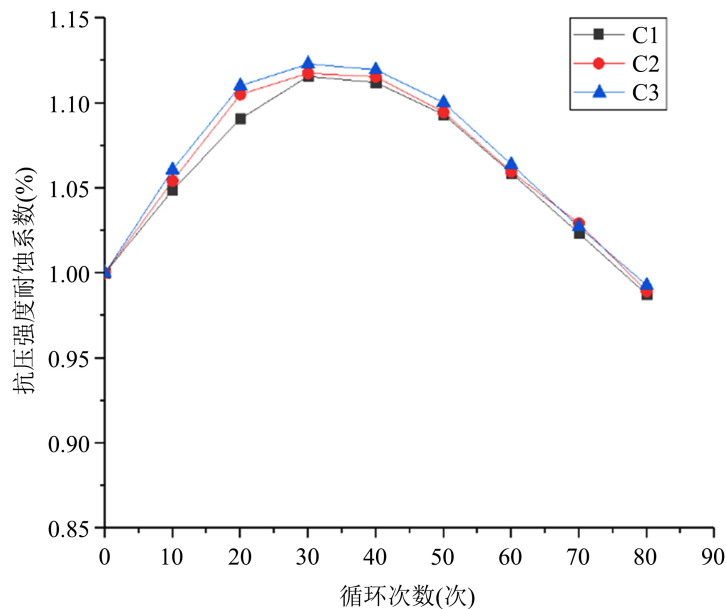


Figure 3. Variation compressive strength corrosion resistance coefficient of concrete with different silica fume content

图 3. 不同硅灰掺量混凝土抗压强度耐蚀系数变化规律

由图 1 可知, 所有混凝土试件均经历了强度先上升后下降的变化过程。在硫酸盐侵蚀前期, 水泥的水化反应仍在进行, 且硫酸盐侵蚀进入混凝土孔隙中生成的物质填充了混凝土孔隙, 使混凝土密实度提高, 这是混凝土在侵蚀前期强度提高的原因。当干湿循环达到 30 次之后, 所有混凝土试件强度达到最高值, 之后在硫酸盐侵蚀下强度不断降低。随着侵蚀时间的增加, 混凝土孔隙中积累的膨胀性物质增加, 使混凝土出现开裂、剥落, 导致强度的下降。比较不同矿物掺合料混凝土试件抗压强度变化规律, B 试件降低了混凝土的初始强度与最高强度, 这是由于掺入粉煤灰取代了部分作为胶凝材料的水泥, 导致前期强度降低。在 50 次干湿循环试验后, B 试件抗压强度明显高于 A 试件, 25% 掺量的粉煤灰有助于提高混凝土耐硫酸盐侵蚀能力。C1、C2、C3 试件在所有时期强度均高于 A、B 试件, 这是由于硅灰有比粉煤灰更好的水化活性, 使骨料之间粘结更紧密, 增加了混凝土密实度从而提高了混凝土强度。从强度变化过程来看, 5%~9% 的硅灰掺入量对混凝土抗硫酸盐侵蚀能力的提高要大于 25% 掺量的粉煤灰。

由图 2 可知, 在 20 次干湿循环前, B 试件强度增长速度快于 A、C1 试件, 这是由于粉煤灰含有的活性物质产生了火山灰效应, 使 B 试件强度快速提高。A、B、C1 试件都在 30 次干湿循环后进入强度下降阶段, C1 试件的强度下降幅度与速度均小于 A、B 试件, A 试件下降速度最快。从试验结果上看, 两种矿物掺合料均不同程度改善了混凝土抗硫酸盐侵蚀的能力。

由图 3 可知, 在强度上升阶段, C1、C2、C3 试件强度上升速度 $C3 > C2 > C1$, C3 试件在 80 次干湿循环后抗压强度耐蚀系数高于 C1、C2 试件, 综合强度变化规律与强度耐蚀系数变化规律来看, 5%~9% 三种掺量的硅灰对混凝土抗硫酸盐腐蚀能力随掺量增加而提高。

3.2. 混凝土孔隙率变化分析

混凝土中随机分布着众多内部微观孔结构, 不仅混凝土力学性能与这些微观孔隙有关, 混凝土的耐久性能也同样被这些内部孔隙深刻的影响。随着干湿循环 - 硫酸盐侵蚀的进行, 测量不同矿物掺合料及不同硅灰掺量下混凝土试件的孔隙率变化规律如图 4、图 5 所示。

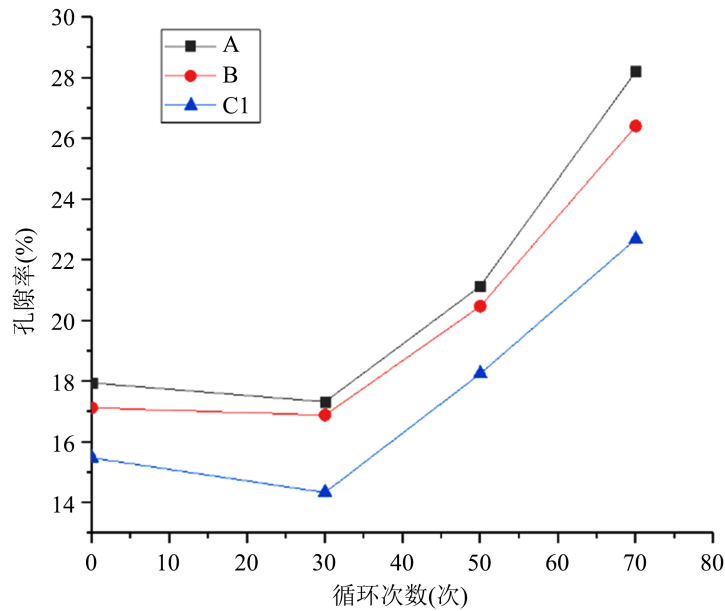


Figure 4. Variation of concrete porosity with different mineral admixtures
图 4. 不同矿物掺合料混凝土孔隙率变化

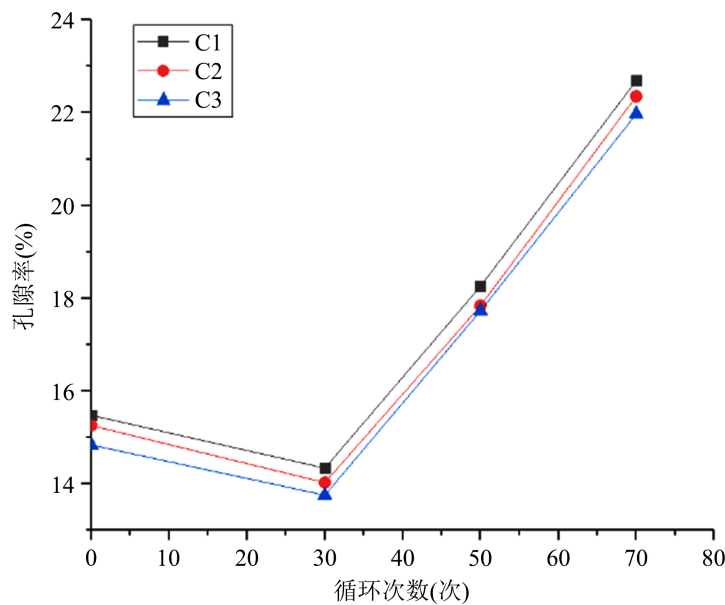


Figure 5. Variation of concrete porosity with different silica fume content
图 5. 不同硅灰掺量混凝土孔隙率变化

比较不同矿物掺合料混凝土总孔隙率变化, 由图 4 可以看出, 经过 28 d 标准养护后, 无矿物掺合料混凝土、25% 粉煤灰掺量混凝土、5% 硅灰掺量混凝土总孔隙率分别 17.95%、17.13%、15.48%。矿物掺合料降低了混凝土的总孔隙率, 硅灰对降低混凝土孔隙率的效果优于粉煤灰。当干湿循环进行到第 30 次时, A、B、C1 试件孔隙率均出现了降低, 这是由于混凝土在这个阶段内仍在进行水泥水化反应生成水化反应产物, 水化反应产物与侵蚀进入混凝土孔隙中的硫酸根离子反应生成了一系列不溶于水的膨胀性产物, 这些都对混凝土内部孔隙进行了填充, 使混凝土内部孔隙率降低。随着干湿循环次数增加, 混凝土试件

孔隙率均出现快速增加且增速越来越快。到第 70 次干湿循环完成后, A、B、C1 试件总孔隙率分别为 28.21%、26.41%、22.69%。在这个阶段, 内部孔隙中的膨胀性物质越来越多, 产生的应力使混凝土内部出现了细微裂缝, 联通了部分封闭的孔隙, 使混凝土内部总孔隙率迅速上升, 这与宏观上混凝土力学性能的下降是一致的。

比较不同硅灰掺量混凝土总孔隙率变化, 由图 5 可知, 5%、7%、9% 硅灰掺量混凝土在进行了 28 d 标准养护后总孔隙率分别为 15.48%、15.26%、14.84%。在侵蚀龄期达到了 210 d 后总孔隙率分别为 22.69%、22.35%、21.97%。在孔隙率指标上混凝土试件 C3 优于 C2, C1 略次于 C2。

3.3. 混凝土孔结构变化分析

混凝土内部孔隙的孔径分布也对混凝土力学性能有重要的影响。吴中伟院士提出了一种方法对混凝土内部孔隙进行分类[13], 其中孔径小于 20 nm 的为无害级孔, 孔径 20~50 nm 的为少害级孔, 孔径为 50~200 nm 的为有害级孔, 孔径大于 200 nm 的为多害级孔。依据此种分类方法, 对 A、C1 试件孔径分布测量结果如图 6、图 7 所示。

比较图 6 图 7 可知, 在 28d 标准养护后, A 试件无害级孔占比为 39%, 且 200 nm 孔径以上的多害级孔占比达到了 13%, 而添加了 5% 的硅灰后, C1 试件 28d 标准养护后无害级孔占比为 57%, 多害级孔占比仅为 4%。硅灰的加入不仅降低了混凝土的总孔隙率, 而且极为有效的改善了混凝土内部孔隙分布。随着侵蚀龄期增加, 两种类型混凝土孔结构均出现了平均孔径增大的现象。这是由于孔隙中的膨胀性产物累积, 而产生的膨胀应力破坏了原有的孔结构使孔径扩大。在达到 70 次干湿循环后, A 试件内部孔径大于 20 nm 的孔隙占比为 75%, 其中孔径为 50~200 nm 的有害级孔占比为 24%, 多害级孔占比达到 28%, 是四种类型孔中占比最大的。C1 试件内部孔径分布占比从小孔径到大孔径依次为 44%、31%、19%、6%。硅灰的掺入细化了混凝土的内部孔隙结构, 致密的内部结构对硫酸盐向混凝土内部侵蚀提供了阻碍从而提高了混凝土的耐久性。

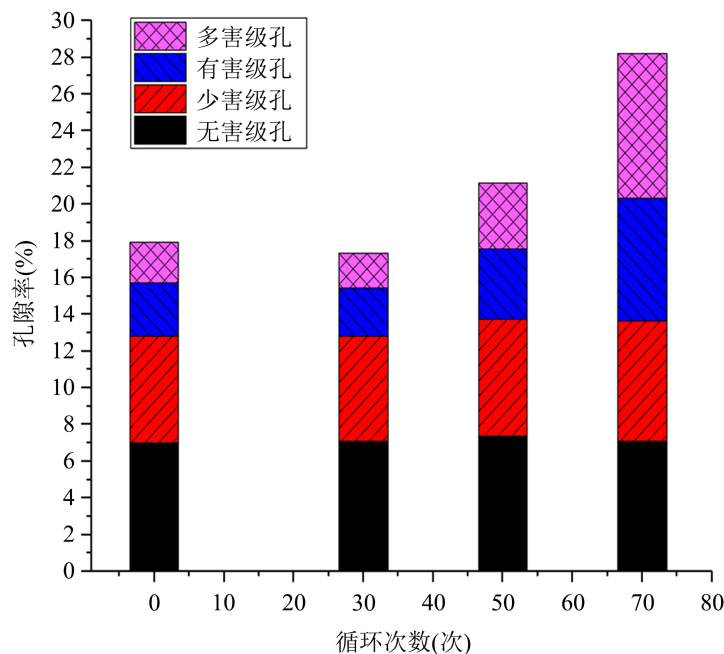


Figure 6. Proportion of porosity of test piece A
图 6. A 试件孔隙占比图

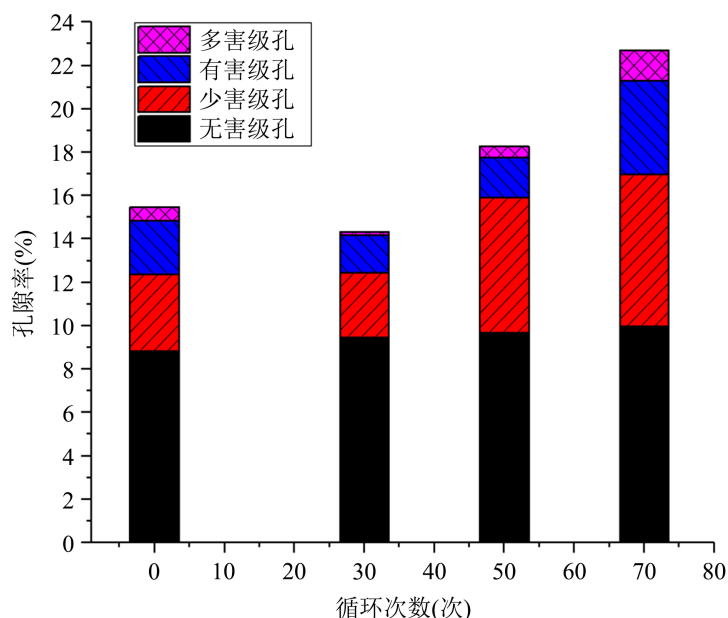


Figure 7. Proportion of porosity of test piece C1
图 7. C1 试件孔隙占比图

4. 结论

通过本次试验, 得到如下主要结论: 1) 粉煤灰与硅灰两种矿物掺合料均能提高混凝土抗干湿循环 - 硫酸盐侵蚀能力, 但 25% 粉煤灰掺量会使混凝土初始强度下降。2) 硅灰对混凝土抗硫酸盐腐蚀能力的影响强于粉煤灰, 在 5%~9% 硅灰掺量的混凝土试件中, 抗硫酸盐侵蚀能力随掺量增加而提高。3) 硅灰的掺入降低了混凝土内部总孔隙率, 也细化了混凝土内部孔结构, 使混凝土内部结构变得致密是硅灰掺合料提高混凝土抗硫酸盐侵蚀的重要原因。

参考文献

- [1] Cody, R.D. and Cody, A.M. (2001) Reduction of Concrete Deterioration by Ettringite Using Crystal Growth Inhibition Techniques (TR-43). University of Iowa, Iowa.
- [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] Santhanam, M., Cohen, M.D. and Olek. J. (2001) Sulfate Attack Research—Whither Now. *Cement and Concrete Research*, **31**, 845-851. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00510-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00510-5)
- [4] 马昆林, 谢友均, 龙广成. 毛细作用下硫酸盐溶液在混凝土中传输速率的试验研究[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(10): 1448-1455.
- [5] Ouyang, C.S. and Nanni, A. (1988) Internal and External Sources of Sulfate Ions in Portland Cement Mortar: Two Types of Chemical Attack. *CEM Research*, **18**, 699-709. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90092-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90092-0)
- [6] 董宜森. 硫酸盐侵蚀环境下混凝土耐久性性能试验研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [7] Santhanam, M., Cohen, M.D. and Olek. J. (2002) Modeling the Effects of Solution Temperature and Concentration during Sulfate Attack on Cement Mortars. *Cement and Concrete Research*, **32**, 585-592. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00727-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00727-X)
- [8] 陈树鑫, 庞森, 刁波. 干湿循环下损伤混凝土中氯离子传输模型[J]. 混凝土, 2016(6): 24-30.
- [9] 石明霞, 谢友均, 刘宝举. 水泥-粉煤灰复合胶凝材料抗硫酸盐结晶侵蚀性[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(4): 350-355.
- [10] 全晓旖. 硫酸盐干湿环境下纤维混凝土耐久性研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西京学院, 2019.
- [11] 孙迎召. 混凝土在硫酸盐侵蚀和干湿循环共同作用下耐久性研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学

学, 2013.

- [12] 李北星, 方晴, 方鹏. 大掺量掺合料混凝土半浸泡于硫酸盐溶液中的耐久性[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2019, 41(6): 892-898.
- [13] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.