



硫酸盐侵蚀下自密实混凝土的性能分析^{*}

何军拥¹, 田承宇², 吴永明³

(1. 广东工贸职业技术学院, 广东 广州 510510; 2. 中国水利水电第八工程局科研设计院, 湖南 长沙 410007;
3. 广州市港航工程研究所, 广东 广州 510330)

摘要: 模拟水利与水运工程混凝土结构在硫酸盐介质侵蚀下的工作环境, 通过试验研究了自密实混凝土抗压强度和耐磨性能。利用孔结构分析法从细观方面对硫酸盐侵蚀下自密实混凝土性能变化的内在机理进行分析, 发现自密实混凝土内部的孔结构得到较大改善, 这使得自密实混凝土在硫酸盐侵蚀状态下具有良好的耐久性能。

关键词: 自密实混凝土; 硫酸盐侵蚀; 耐久性; 孔结构分析

中图分类号: TV 528.33

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2014)08-0056-05

Performance analysis of self-compacting concrete subjected to sulfate attack

HE Jun-yong¹, TIAN Cheng-yu², WU Yong-ming³

(1. Guangdong College Industry and Commerce, Guangzhou 510510, China;

2. Research Institute of BaJu Hydropower Construction of China, Changsha 410007, China;

3. Research Institute of Port and Channel of Guangzhou, Guangzhou 510330, China)

Abstract: By simulating the sulfate corrosion condition of concrete structure widely used in hydraulic projects and water transportation engineering, we study the compressive strength and wear-resisting property of self-compacting concrete based on the tests. We also analyze the internal mechanism of performance changes of self-compacting concrete by pore structure analysis method. The results show that its pore structure is greatly improved. Therefore, the self-compacting concrete has good durability in sulfate erosion condition.

Key words: self-compacting concrete; sulfate attack; durability; pore structure analysis

土壤、地下水、海水以及工业废水中都含有硫酸根离子, 它们渗入混凝土内部, 与水泥水化产物发生反应, 改变水泥浆体的化学和显微结构, 使混凝土产生膨胀、开裂、剥落等现象, 使混凝土的强度和粘结性降低甚至丧失, 最终导致混凝土的耐久性降低^[1]。因此, 开展混凝土在硫酸盐侵蚀方面的研究已经成为混凝土结构耐久性研究的重要课题。鉴于水利与水运工程结构的特殊性, 一些钢筋密集、异形等振捣密实困难的结构, 如窝壳、泄水航道等结构的混凝土施工质量亟需解

决, 而自密实混凝土正是解决这些问题最有效的材料。因此, 研究硫酸盐侵蚀介质对自密实混凝土性能的影响很有必要。目前, 国内对硫酸盐侵蚀下混凝土性能的研究主要集中在普通混凝土, 关于自密实混凝土在该方面的研究还比较缺乏。本文主要开展自密实混凝土在硫酸盐单一侵蚀下及硫酸盐与氯盐复合侵蚀下其抗压强度与耐磨性能变化的试验研究, 并利用孔结构分析法从细观方面对硫酸盐侵蚀下自密实混凝土性能变化的内在机理进行分析。

收稿日期: 2014-01-27

^{*}基金项目: 中国水利水电建设股份有限公司资助项目 (2009SD007)

作者简介: 何军拥 (1971—), 男, 硕士, 副教授, 高级工程师, 主要从事材料工程研究与教学工作。

1 试验用原材料

1.1 水泥

采用韶峰牌 P. O C42.5 水泥, 其 28 d 实测强度为 45.0 MPa, 表观密度为 3.1 g/cm^3 , 水泥安定性、凝结时间等性能指标均满足 GB 175—2007《硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥》^[2] 的要求。

1.2 粉煤灰

采用 I 级粉煤灰, 表观密度为 2.32 g/cm^3 , 勃氏比表面积为 $635 \text{ m}^2/\text{kg}$, $45 \text{ }\mu\text{m}$ 方孔筛筛余率为 9.0%。其化学成分见表 1。

表 1 粉煤灰的化学成分

类型	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	烧失量
I 级粉煤灰	52.1	26.8	6.7	3.7	1.2	0.28	2.5

1.3 外加剂

ZB-1A 缓凝高效减水剂, 掺入混凝土后的性能检测结果见表 2。表 2 检测结果表明, ZB-1A 各项指标均符合 DL/T 5100—1999《水工混凝土外加剂技术规程》^[3] 的要求。

1.4 骨料

粗骨料采用 5 ~ 20 mm 粒级连续级配的卵石, 表观密度为 2.66 g/cm^3 ; 细骨料采用细度模数为 2.60 的河砂, 表观密度为 2.65 g/cm^3 , 骨料品质检测结果均符合 DL/T 5151—2001《水工混凝土砂石骨料试验规程》^[4] 要求。

1.5 拌合水

混凝土拌合水采用自来水。

表 2 掺高效减水剂混凝土性能检验结果

外加剂品种	掺量/%	减水率/%	含气量/%	泌水率比/%	凝结时间差 /min		抗压强度比 /%		
					初凝	终凝	3 d	7 d	28 d
ZB-1A 缓凝高效减水剂	0.6	19.4	3.7	73.5	165	228	135	152	130

2 硫酸盐侵蚀下自密实混凝土的性能试验及分析

2.1 自密实混凝土的性能试验及分析

2.1.1 抗压强度对比试验

自密实混凝土力学性能测试与结果分析主要按照 SL 352—2006《水工混凝土试验规程》^[5] 进行, 试验配合比见表 3。一方面, 按照表 3 所示配合比制作尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 立方

体试件, 共 6 组 36 个试件。其中的 6 组共 18 个试件在标准状态下养护 28 d 后直接测定其抗压强度; 另 6 组共 18 个对比试件在标准状态下养护 28 d 后的, 再浸泡在质量百分数为 10% 的硫酸钠腐蚀介质溶液中, 3 个月后测定各试件的抗压强度。对比试验结果见表 4。

表 3 自密实混凝土性能试验配合比

试件组号	混凝土设计强度/MPa	水胶比	水泥/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	粉煤灰/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	砂/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	碎石/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	水/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	聚丙烯纤维掺量 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
1	C30	0.39	329	141	816	853	184	2.3
2	C30	0.41	368	92	816	853	190	2.3
3	C30	0.39	358	154	795	795	200	2.5
4	C30	0.39	329	141	816	853	184	2.8
5	C35	0.35	350	150	816	853	175	3.2
6	C40	0.42	364	156	816	853	166	4.0

2.1.2 抗磨蚀性能对比试验

一些长期处于硫酸盐侵蚀环境下的水利与水运混凝土建筑物, 由于水流的冲击作用, 均要求具备较好的耐磨耗性能。目前国内外有许多评价混凝土耐磨性能的试验方法, 一般以一定磨蚀时间后

混凝土质量的损失和磨耗来表征耐磨性。本试验测试方法与结果分析主要依照 JTG E 30—2005《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》^[6] 进行, 混凝土配合比同表 3。一方面, 制作 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 立方体试件, 共 6 组 36 个试件。

其中的 6 组共 18 个试件在标准状态下养护 28 d 后直接测定其耐磨性能, 分别求得其单位面积的质量磨损率; 另 6 组共 18 个试件在标准状态下养护 28 d 后, 再浸泡在质量百分数为 10% 的硫酸钠腐蚀介质溶液中, 3 个月后测定各试件的抗磨性能, 分别求得其单位面积的质量磨损率。对比试验结果见表 4。

表 4 自密实混凝土在标准状态与硫酸盐侵蚀下的对比试验结果

试件 组号	混凝土设计 强度/MPa	标准状态(28 d)		硫酸盐侵蚀状态(3 个月)	
		抗压强度/ MPa	磨损率/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$)	抗压强度/ MPa	磨损率/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$)
1	C30	36.0	3.92	41.7	3.44
2	C30	36.7	3.84	41.5	3.60
3	C30	36.0	4.40	38.5	3.92
4	C30	34.3	3.52	39.4	2.96
5	C35	40.9	2.96	46.7	2.56
6	C40	46.0	2.64	53.5	2.16

2.1.3 对比试验结果分析

分析表 4 可以发现:

1) 自密实混凝土均具有较好的耐磨性能。除了试件组号 3 外, 其他自密实混凝土在硫酸盐侵蚀 3 个月后的单位面积磨损率均不超过 3.60 kg/m^2 , 达到道路、水利与水运工程混凝土耐磨性设计要求。

2) 聚丙烯纤维掺量的增加, 对自密实混凝土的抗压强度影响不大, 但对其在硫酸盐侵蚀状态下的耐磨性提高很明显。对比试件组 1 和 4 可知, 由于聚丙烯纤维掺量的增加, 在标准状态下, 第 4 组试件的抗压强度降低了 4.7%, 耐磨性提高 10.2%, 然而在硫酸盐侵蚀 3 个月后, 第 4 组试件的抗压强度仅降低 5.5%、但耐磨性提高了 15.9%。可见, 聚丙烯纤维掺量的增加, 两种状态下的抗压强度略有降低, 但对耐磨性影响较大, 尤其是硫酸盐侵蚀状态下的耐磨性提高更明显。

3) 适当增加粉煤灰的掺量, 可提高自密实混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力, 但超过某一掺量后其耐磨性能将有所降低。在硫酸盐溶液中浸泡 3 个月后, 各组不同配合比混凝土的强度未出现下降, 而都有所增强, 表明由于粉煤灰的掺入, 抗硫酸

盐侵蚀能力得到了改善。

4) 提高混凝土强度等级或降低混凝土的水胶比都可以提高自密实混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力。

2.2 硫酸盐与氯盐复合侵蚀下自密实混凝土的性能试验及分析

在实际应用中, 水利与水运工程混凝土结构往往是在多因素作用下工作。混凝土的多重因素损伤耐久性试验较复杂, 需要考虑的因素以及解决的问题很多。多重因素损伤试验主要是考察碳化、氯盐侵蚀、应力、硫酸盐的侵蚀、镁盐侵蚀等单一因素作用下的两种或多种组合下对混凝土的损伤^[7]。以下重点考察自密实混凝土在硫酸盐与氯盐复合侵蚀下抗压强度与耐磨性能的变化情况。

2.2.1 试验方法与结果

抗压强度和抗磨性能测试方法同上, 即抗压强度、耐磨性测试与结果计算分别依照 SL 352—2006《水工混凝土试验规程》^[5], JTG E 30—2005《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》^[6]进行, 试验配合比同“表 3 自密实混凝土性能试验配合比”中的“试件组号 1”。其中, 腐蚀介质分别选用质量百分数为 10% 的硫酸钠溶液、质量百分数为 10% 的硫酸钠溶液 + 质量百分数为 3.5% 的氯化钠溶液的混合溶液、硫酸钠溶液半泡等 3 种类型。标准状态下养护到 28 d 龄期后, 将试件分别浸泡在水及腐蚀介质溶液中, 3 个月后分别测定各试件的抗压强度与磨损率。其中, 为了模拟水工混凝土结构水位变化, 其中第 10 组的 3 个试件采用了半泡法。试验组号及相应试验结果见表 5。

表 5 硫酸盐与其他介质复合侵蚀下性能试验结果

试件 组号	溶液种类	抗压强度/ MPa	磨损量/ kg	磨损率/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$)
7	水	41.4	0.042	3.36
8	10% 硫酸钠	41.7	0.043	3.44
9	混合溶液(10% 硫酸钠 + 3.5% 氯化钠)	41.5	0.043	3.44
10	硫酸钠溶液半泡	40.9	0.048	3.84

2.2.2 试验结果分析

通过表 4、表 5 试验结果可以发现:

1) 在质量百分数为 10% 的硫酸钠溶液中, 自密实混凝土的后期耐磨性提高较快, 其 28 d 龄期的磨损率为 3.92 kg/m^2 , 而 3 个月后, 其耐磨度降为 3.44 kg/m^2 , 在标准规定的 3.6 kg/m^2 范围之内, 达到了混凝土耐磨性设计要求。

2) 在同样的浸泡时间内, 硫酸盐与氯盐的混合溶液对自密实混凝土耐磨性的影响与单一硫酸钠溶液基本一致。究其原因, 主要是因为混合溶液中氯盐含有的 Cl^- 的扩散系数比硫酸钠溶液中的 SO_4^{2-} 大, Cl^- 将首先与混凝土中的铝相结合生成水化氯铝酸盐, 降低了 SO_4^{2-} 与铝相结合生成钙矾石的机会, 从而相应延缓了硫酸盐对混凝土的损伤速度。另外, 钙矾石在氯盐溶液中的溶解度是水中溶解度的 3 倍, 这也降低了腐蚀过程中腐蚀产物钙矾石的形成, 从而缓解了混凝土的损伤程度^[8]。

3) 半浸对耐磨度影响较大。硫酸钠溶液半泡时, 由于试件不同部位的湿度差, 从而促进了硫酸盐对混凝土的损伤速度。

3 硫酸盐侵蚀下自密实混凝土的孔结构分析

作为一种多孔的、在各尺度上多相的非均质复杂体系, 混凝土的结构层次一般被分为宏观结构、细观结构和微观结构。混凝土细观结构研究主要把混凝土看成一种由粗骨料、硬化水泥砂浆和它们之间的过渡区(粘结带)组成的三相材料, 而毛细孔则是混凝土细观结构中重要的组成之一, 它对混凝土的抗渗性、抗冻性、抗碳化、抗化学与硫酸盐腐蚀能力和强度等宏观性能有重要的影响。然而, 目前国内外对于自密实混凝土的孔结构研究不多。以下主要使用高压测孔法从细观方

面研究掺入聚丙烯纤维、粉煤灰掺入后对水泥浆体的孔结构影响, 以便对其抗硫酸盐侵蚀的内在机理做进一步的分析。

测孔砂浆试样从试验用混凝土中筛取砂浆试样取得, 试验配合比同表 3。制作体积为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的砂浆试块, 成型 1 d 后拆模并置入 20°C 水中, 养护 28 d 取出样品, 用锐利的刀劈出一些小块, 将试样置入广口瓶中用无水乙醇中止水化, 测孔前将试样在 105°C 的烘箱中烘 24 h, 冷却至室温后放入干燥箱中备用。测孔仪器采用美国麦克公司生产的 AutoPore IV 9500 型压汞仪。测定各试样的样孔径分布积分曲线, 经数据处理后, 得到硫酸盐侵蚀下自密实混凝土孔隙结构特征参数(表 6)。

表 6 硫酸盐侵蚀下自密实混凝土孔隙结构特征参数

试件 组号	强度等级 / MPa	总压入汞量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总孔面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔隙率/ %
1	30	0.077 5	20.131	15.4	16.824 7
2	30	0.078 3	20.613	15.2	17.064 1
3	30	0.076 8	20.898	14.7	18.796 3
4	30	0.089 9	19.546	18.4	18.433 5
5	35	0.072 1	20.053	14.5	14.978 9
6	40	0.067 3	19.373	13.9	13.453 1

按孔径对强度、耐久性的不同影响, 吴中伟院士将水泥基材料中的孔分为无害孔、少害孔、有害孔和多害孔 4 类^[9], 对应孔径分别是小于 20 nm, 20 ~ 100 nm, 100 ~ 200 nm 和大于 200 nm。降低孔隙率, 减少有害孔, 除去多害孔, 减少有害孔, 就能得到较高的强度和密实度, 从而提高其耐久性。在此研究中, 参照此分类方法将压孔试样的原始数据整理得到的孔径分布结果见表 7。

表 7 硫酸盐侵蚀下自密实混凝土孔径分布

试件 组号	强度等级 /MPa	总孔体积/(mL·g ⁻¹)	孔径分布/%					
			>200 nm	50 ~ 200 nm	20 ~ 50 nm	<20 nm	无害、少害孔	有害、多害孔
1	30	0.077 5	12.53	3.49	46.64	37.34	83.98	16.02
2	30	0.078 3	12.26	3.07	48.02	36.65	84.67	15.33
3	30	0.076 8	11.07	2.86	48.05	38.02	86.07	13.93
4	30	0.089 9	19.33	5.25	40.67	34.75	75.42	24.58
5	35	0.072 1	11.54	3.34	42.70	42.42	85.12	14.88
6	40	0.067 3	10.58	2.83	42.92	43.67	86.59	13.41

可见,在不同配合比下,自密实混凝土的孔隙结构特征及孔径分布出现了一定的变化,具体分析如下:

1) 自密实混凝土平均孔径和孔隙率均较小。从表 6 可以发现,其孔隙率一般在 20% 以下,平均孔径均小于 20 nm,处于无害孔范围,说明自密实混凝土的密实度高。

2) 粉煤灰的致密作用减少了混凝土中的孔隙体积和较粗的孔隙,特别是填塞了浆体中的毛细孔的通道,对混凝土的耐久性十分有利。表 7 数据显示,6 组试件中有害、多害孔的孔径分布率较小,除第 4 组外,均不超过 20%,而无害或少害的小孔或微孔增多,故混凝土的孔结构得到改善。另外,随着粉煤灰掺量的增加,混凝土总孔隙率下降,而混凝土中大孔所占总孔隙率的比率有所增加。

3) 掺加聚丙烯纤维不利于混凝土孔结构的改善。从组号 1 和 4 对比可知,聚丙烯纤维掺量从 2.3 kg/m^3 增加到 2.82 kg/m^3 时,其孔隙率提高了 1.61%,且有害、多害孔增加了 8.56%。究其原因,主要是因为聚丙烯纤维细度高、比表面积大、不亲水性,使得自密实混凝土中形成了大量纤维-混凝土基体界面,该界面具有比基材更高的水灰比,导致其孔隙率有所增大。

4 结论

1) 自密实混凝土孔隙率较小,平均孔径处于无害孔范围之内,内部结构较密实,使得其在硫酸盐侵蚀状态下具有良好的耐久性能。

2) 适当掺加粉煤灰,可改善自密实混凝土的孔结构特征,有利于提高其抗硫酸盐侵蚀的能力。

这主要是由于粉煤灰的适量掺入降低了自密实混凝土中的孔隙率,减少有害孔和多害孔的含量,但超过某一掺量后其抗硫酸盐侵蚀能力反而有所降低。

3) 聚丙烯纤维掺量的增加,对自密实混凝土的抗压强度影响不大,孔隙率甚至有所增大,但其硫酸盐侵蚀状态下的耐磨性提高很明显。其正反双重作用效果主要源于其阻裂效应和弱界面效应的共同作用。

4) 提高自密实混凝土的强度等级,可提高其抗硫酸盐侵蚀能力。

总之,对于在硫酸盐侵蚀状态下,且对磨耗要求较高的水利和水运工程混凝土结构,采用粉煤灰、聚丙烯纤维复掺配制的较高强度等级的自密实混凝土不失为一种较好的选择。

参考文献:

- [1] 申春妮,杨德斌,方祥位,等. 混凝土硫酸盐侵蚀影响因素的探讨[J]. 水利与建筑工程学报,2004,2(2): 16-19.
- [2] GB 175—1999 硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥[S].
- [3] DL/T 5100—1999 水工混凝土外加剂技术规程[S].
- [4] DL/T 5151—2001 水工混凝土砂石骨料试验规程[S].
- [5] SL 352—2006 水工混凝土试验规程[S].
- [6] JTG E 30—2005 公路工程水泥及水泥混凝土试验规程[S].
- [7] 熊卫士,高飞,韩东. 多重因素作用下的混凝土耐久性研究综述[J],混凝土,2012(5): 29-31.
- [8] 金祖权,孙伟,张云生,等. 混凝土在硫酸盐、氯盐溶液中的损失过程[J]. 硅酸盐学报,2006,34(5): 630-634.
- [9] 吴中伟,康慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社,1999.

(本文编辑 郭雪珍)