

文章编号:0253-9993(2012)02-0216-05

硫酸盐腐蚀下高性能混凝土物理力学性能及影响因素

徐 惠^{1,2},陈占清^{1,2},郭晓倩^{1,2}

(1. 中国矿业大学 深部岩土力学与地下工程国家重点实验室,江苏 徐州 221116;2. 中国矿业大学 力学与建筑工程学院,江苏 徐州 221116)

摘 要:为了提高地下深部结构在复杂环境中抵抗外界侵蚀的能力,以徐州淮海水泥厂 525 号水泥、铜山电厂粉煤灰、优质硅粉等为原料配置了 5 种不同水胶比(0.35,0.32,0.30,0.28 和 0.26)的高强混凝土(HPC),对其在硫酸钠溶液中进行加速腐蚀试验。研究了 HPC 受硫酸钠腐蚀后物理力学性能的时变规律以及不同腐蚀溶液浓度、水胶比(w/b)和应力状态等因素对其的影响。试验结果表明:HPC 受硫酸钠腐蚀后强度总体上呈现先增加后减小的趋势;质量总体上呈现先降低后增大的趋势。腐蚀溶液浓度越大,后期强度降低越快,质量下降段和上升段的转折点时间越晚; w/b 小于 0.28 的 HPC 在硫酸钠腐蚀下强度影响较小,而 w/b 增加,质量下降和上升速率均增大;在 4 种不同的应力状态下,强度长期变化规律和无应力状态下一致。不同之处,当应力比小于 0.3 时,硫酸盐腐蚀对强度和质量变化影响很小;当应力比达到 0.5 以上时,对 HPC 强度和质量的均较大。

关键词:硫酸盐;高强混凝土;溶液浓度;水胶比;应力状态

中图分类号:TU377 **文献标志码:**A

Physical and mechanical performance and influencing factors of high performance concrete under sulfate attack

XU Hui^{1,2}, CHEN Zhan-qing^{1,2}, GUO Xiao-qian^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Geomechanics & Deep Underground Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Mechanics & Civil Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In order to improve the ability of deep underground structure to resist erosion in underground complex environment, an accelerated corrosion test of high performance concrete (HPC) with water-binder ratio (w/b) of 0.35, 0.32, 0.30, 0.28 and 0.26 was done in sodium sulfate solution. The cement was taken from Huaihai Cement Plant with the grade of 525 and the admixtures include silica powder and fly ash which was taken from Tongshan Plant. Physical and mechanical performance time-changing laws of HPC and the corresponding influencing factors, including corrosion solution concentration, w/b and stress state were studied. The test results show that the strength of HPC increases in early corrosion and then declines, while the quality decreases in preliminary stage and then increases. The higher corrosion solution concentration, the quicker compressive strength reduction, and the later the turning point time between declining and rising stage. The influence of corrosion on compressive strength of HPC with the w/b less than 0.28 is little, and with the increasing of w/b , the slopes in both the declining and rising phases add. The long-term strength change laws of HPC in four different kinds of stress state are consistent with the ones without stress. But they also have differences: sulfate corrosion has little impact on the strength and quality when stress ratio is less than 0.3, while the stress ratio reaches more than 0.5, the influence is bigger.

Key words: sulfate; high performance concrete; solution concentration; water-binder ratio; stress condition

随着经济建设的发展及深部煤炭资源的开采,深厚冲积层中的矿井建设已成为必然,由于处于深部地

下复杂环境中,除了需要承受较大的外荷载作用外,土壤和地下水中还存在着各种侵蚀性物质,硫酸盐就是其中较为典型的物质之一^[1]。根据相关调查,在淡水湖泊和河流中, SO_4^{2-} 离子的含量通常不超过 60 mg/L,而达到 100 mg/L 的情况极为罕见。然而在地下矿化水中, SO_4^{2-} 离子的含量相当高,如在湖滨干湿交替带地下水 SO_4^{2-} 达到 1 400 mg/L,铁路隧洞穿过侏罗纪、白垩纪含盐红层,地下水中 SO_4^{2-} 含量甚至达到 2 815 mg/L^[2]。地下衬砌混凝土受到硫酸盐侵蚀后,会发生一系列的物理化学反应,生成的钙矾石和石膏等产物会在混凝土内部积聚膨胀,导致混凝土内部结构发生变化、裂隙扩展、力学性能劣化,甚至结构破坏^[3-7]。

对于硫酸盐腐蚀混凝土的机理、过程和影响因素,国内外学者已经做了很多相关的研究。文献[8-11]研究得到在混凝土中掺入粉煤灰、硅粉等外掺料可以改善混凝土的内部孔隙结构,提高其抗硫酸盐腐蚀能力。文献[12]研究认为溶液浓度和水胶比是混凝土受硫酸盐腐蚀损伤的主要影响因素。文献[13-14]通过试验研究了溶液浓度和环境温度对混凝土受硫酸盐腐蚀破坏速率的影响,结果表明,溶液浓度增大,温度提高,腐蚀速率加快。但当浓度和温度超过某一值后,腐蚀破坏的速度反而减慢。文献[15]通过测量动弹性模量和 SEM 形貌分析的方法研究得到高性能混凝土对硫酸盐侵蚀有较好的抵抗性能。文献[16]试验研究了荷载作用下高强混凝土的性能变化规律,结果表明荷载的作用使得硫酸盐侵蚀有加剧的趋势。文献[17]通过对不同硫酸钠浓度和不同应力比的弯曲荷载作用对高强混凝土的损伤失效规

律影响的研究,得到混凝土在硫酸盐溶液中的腐蚀损伤可以分为 3 个阶段:初始劣化段、性能改善段和性能劣化段。

目前这些研究大多局限于无荷载作用下的结构物腐蚀,即使有长期荷载作用,也远远小于其自身强度,这对混凝土内部裂隙的扩展影响甚小,因此只适用于地面和浅部地下结构物。本文针对深部地下特殊环境,试验室配制了高性能混凝土(HPC),设计了可进行长期较大荷载加载的装置,选取水胶比、腐蚀溶液浓度和长期介质压力这 3 种典型的影响因素,对硫酸盐腐蚀下 HPC 物理力学性能变化规律进行了研究并分析各因素对其的影响。

1 试验过程

1.1 试验材料准备

粗骨料为质地坚硬、级配良好、粒径在 5~20 mm 之间的碎石;细骨料为质地坚硬、级配良好的河砂;本文采用的是粉煤灰和硅粉两种掺合料,粉煤灰取自徐州铜山电厂,化学成分见表 1;高效减水剂采用粉状早强减水剂。水泥采用徐州巨龙水泥厂生产的“P·II 52.5R”普通硅酸盐水泥,性能指标见表 2。本文质量测试和抗压强度 σ_c 测试采用相同试件,统一采用 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体素混凝土试件,混凝土配合比设计见表 3。

表 1 粉煤灰的化学成分

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Loss
37.00	23.00	14.00	23.00	1.20	0.07	29.00

表 2 水泥的性能指标

Table 2 Performance of cement

体积安定性	比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹)	凝结时间		抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
		初凝时间	终凝时间	3 d	28 d	3 d	28 d
合格	>300	≥45 min	≤6.5 h	≥27.0	≥56.0	≥5.5	≥8.0

表 3 配合比设计表(每立方米材料用量)

Table 3 Mixture ratio(quality of each composition in unit volume concrete)

水胶比(w/b)	水泥/kg	粉煤灰/kg	硅粉/kg	水/kg	减水剂/kg	砂/kg	石子/kg	抗压强度/MPa
0.35	383	115	35	187	8.0	674	1 057	45
0.32	400	120	36	178	8.3	662	1 036	54
0.30	412	124	37	172	8.6	653	1 021	62
0.28	423	127	38	165	8.8	649	1 014	73
0.26	440	132	40	159	9.2	640	1 000	82

在 HPC 制备过程中,先将干燥的粗骨料和细骨料放入 50 L 的混凝土搅拌机中搅拌 1 min,然后放入水泥和外掺料继续搅拌 1 min,再放入水中搅拌 30 s,最后放入减水剂搅拌 2 min。

1.2 试验过程和方法

试验在中国矿业大学结构实验室养护室进行,环境温湿度保持恒定。试件制作完毕后,待 24 h 脱模放入标准养护室养护 28 d,养护期满后,在自然环境中放置 2 d,然后进行试验。本文按照质量分数配制了 5 种不同浓度(1%,2.5%,5%,10%和 15%)的硫酸钠溶液。然后把准备好的混凝土立方体试件分别放入溶液中进行长期浸泡腐蚀。腐蚀时间分别为 30,60,90,120,150 和 180 d。对于无应力状态下的混凝土腐蚀,把准备好的混凝土立方体试件分别放入带盖的塑料容器中浸泡即可。对于长期应力状态下的混凝土腐蚀,设计了专门的加载装置,采用 50 t 的螺旋千斤顶进行长期加载,自制反力架进行固定,用压力传感器进行压力检测,为了使混凝土受力均匀,在混凝土上下两端均放置刚性垫块,如图 1 所示。

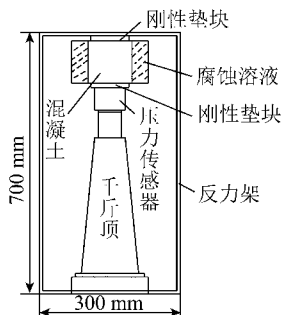


图 1 加载装置设计

Fig. 1 Loading device design

抗压强度 σ_c 采用中国矿业大学结构实验室电液伺服试验机进行测定,取 3 个试件为一组,对 5 种不同水胶比、5 种硫酸钠溶液浓度和 4 个等级的应力状态下的混凝土在各腐蚀龄期进行测试。在各试件放入硫酸钠溶液之前,先取出试块把表面擦拭干净,然后用电子天平称量(感量为 0.1 g,量程为 5 kg),每次到测试龄期后再对以上试块称量,最后取其平均值。

2 试验结果分析

2.1 溶液浓度的影响

图 2 为水胶比 0.35 的 HPC,在无应力状态下腐蚀 6 个月时抗压强度随时间的变化情况。从图中可以看出在清水中,抗压强度 σ_c 随着腐蚀时间 t 呈缓慢增加的趋势,通过数据回归可得到 σ_c 和 t 之间是幂函数的关系,见式(1),其中 λ 和 β 为经验系数。

$$\sigma_c = \lambda t^\beta, 0 \leq t \leq 180 \quad (1)$$

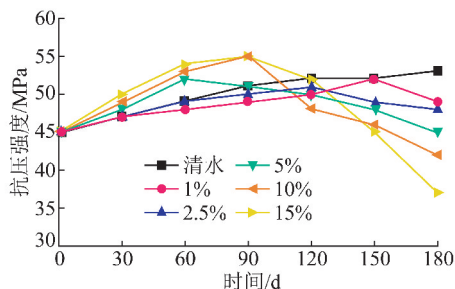


图 2 溶液浓度对抗压强度时变的影响

Fig. 2 Impact of solution concentration on compressive strength time-varying

在腐蚀溶液中的混凝土抗压强度 σ_c 随着腐蚀时间 t 的增加分为明显的 2 个阶段:第 1 阶段上升和第 2 阶段下降。因为腐蚀前期,硫酸盐腐蚀产物钙矾石和石膏会填充混凝土孔隙使得混凝土更加密实,强度增加。随着腐蚀的不断进行,混凝土中生成物体积开始膨胀,造成的结晶压力超过混凝土抗拉强度使之开裂,造成强度下降。通过数据回归可得 σ_c 和 t 在第 1 阶段也是幂函数关系,但是随着腐蚀溶液浓度的增大,第 1 阶段的时间在不断缩小,浓度为 1% 时,第 1 阶段时间为 150 d;浓度为 2.5% 和 5% 时,第 1 阶段时间为 120 d;而浓度为 10% 和 15% 时,第 1 阶段时间缩小为 90 d。可见随着溶液浓度的增加, σ_c 增长的范围在不断缩小。第 2 阶段是 σ_c 下降阶段,通过数据回归可得到 σ_c 和 t 之间为线性关系

$$\sigma_c = -\alpha t + \beta, k_1 \leq t \leq 180 \quad (2)$$

其中, α 和 β 为与溶液浓度相关的经验系数。溶液浓度越大, k_1 值越小。同时,溶液浓度增加,第 2 阶段下降的速度变快,如浓度为 15% 的溶液中下降速率是浓度为 10% 溶液中的 2.5 倍。

图 3 为水胶比为 0.35 的 HPC,在无应力状态下腐蚀 6 个月质量随时间的变化规律。从图中可以看出不管在清水中还是各种浓度的腐蚀溶液中, HPC 质量变化也分为 2 个阶段:第 1 阶段下降和第 2 阶段上升。这是因为混凝土本身在不断水化,其中的氢氧化钙等水化产物不断溶出,并且溶出量大于硫酸根侵入量,所以前期质量有所下降。HPC 质量下降段 m 和 t 之间可近似为对数关系(式(3))。并且溶液浓度越大, k_2 的取值越大。

$$m = k \ln t + b, 0 \leq t \leq k_2 \quad (3)$$

随着腐蚀时间的增加,硫酸盐和混凝土中成分发生反应生成的钙矾石和石膏等反应产物逐渐增多,使得混凝土质量又逐渐增加,处于上升阶段。在这一阶段,清水中和浓度小于 10% 的溶液中, m 和 t 之间可近似为指数关系(式(4))。当溶液浓度达到 10% 以

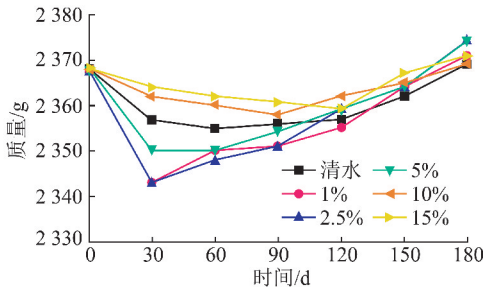


图 3 溶液浓度对混凝土质量时变的影响

Fig. 3 Impact of solution concentration on quality time-varying 上时,上升段时间延迟。

$$m = ke^{at}, t \geq 30 \quad (4)$$

2.2 水胶比的影响

图 4 所示为水胶比分别为 0.35, 0.32, 0.30, 0.28 和 0.26 的 HPC, 在腐蚀溶液浓度为 10% 的溶液中腐蚀 6 个月抗压强度随时间的变化规律。从图中可以看出水胶比为 0.35, 0.32 和 0.30 的混凝土经过 3 个月腐蚀后强度有所增长, 3 个月后强度下降, 到 6 个月时, 强度分别为初始抗压强度的 0.93, 0.81 和 0.74。这 2 个阶段强度随时间变化的规律仍符合式 (1) 函数关系。但是水胶比为 0.28 和 0.26 的混凝土前 4 个月强度增长缓慢, 基本没有变化, 4 个月以后强度开始下降, 180 d 时的抗压强度分别为初始抗压强度的 0.90 和 0.93。由此可见, 水胶比小于 0.28 的 HPC 强度时变过程受硫酸盐腐蚀影响很小。因为水灰比小的混凝土密实, 外界硫酸根侵入困难, 形成膨胀产物少, 因而产生的结晶压力就小。

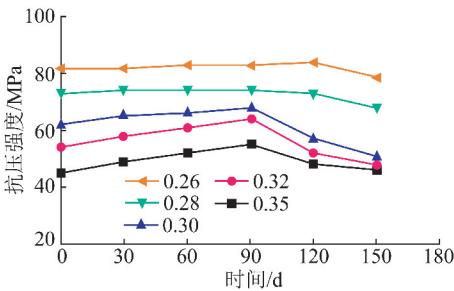


图 4 w/b 对抗压强度时变的影响

Fig. 4 Impact of w/b on compressive strength time-varying

图 5 为无应力状态下, HPC 在溶液浓度为 10% 的硫酸钠溶液中腐蚀 6 个月的质量时变规律。从图中可以看出 5 种水胶比下 HPC 质量变化趋势一致。3 个月前质量下降, 3 个月到 6 个月, 质量增加。这与 2.1 节描述规律一致。但是在各阶段, 随着水胶比的增加, 质量 m 成线性增加, 见式 (5), 其中 a 和 b 是与水胶比相关的经验系数。并且水胶比越大, 质量增加的速度越大, 即 a 值越大。因为大水胶比混凝土的孔隙不易被迅速填充密实, 仍是硫酸根侵入的通道, 小

水灰比混凝土微裂缝被迅速的填充, 以至硫酸根侵入通道减少、质量增加速率减小。

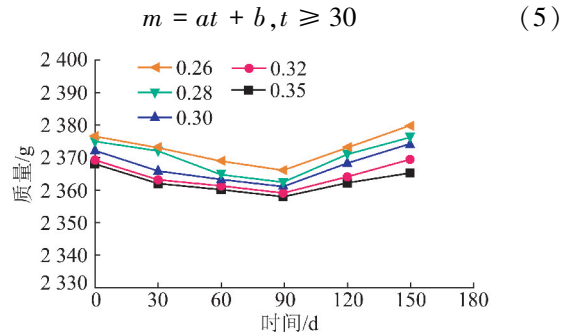


图 5 w/b 对 HPC 质量时变的影响

Fig. 5 Impact of w/b on quality time-varying

2.3 介质压力的影响

图 6 为溶液浓度为 10%, 水胶比为 0.35 的 HPC 在不同应力比 (混凝土实际所受压力和混凝土 28 d 抗压强度的比值) 下抗压强度随时间的变化规律。从图中可以看出, 在有长期压力作用下强度的时变规律与无压力时一致, 总体上均是先增加后减小。当应力比为 0.3 和 0.4 时, 有介质压力作用下的强度时变曲线和无介质压力之间变化很小, 而当应力比为 0.5 和 0.6 时, 强度时变曲线的上升阶段则缩短, 峰值强度也小于无介质压力状态时。应力比为 0, 0.3, 0.4, 0.5 和 0.6 的 HPC 腐蚀到 6 个月时抗压强度 σ_c 分别为初始抗压强度的 0.93, 0.91, 0.91, 0.89 和 0.89, 而峰值抗压强度均为初始抗压强度的 1.2 倍。可见当应力比较小的时候, 对硫酸盐腐蚀混凝土下强度的变化影响很小, 当应力比达到 0.5 以上时, 对硫酸盐腐蚀下混凝土的强度时变规律有一定的影响。

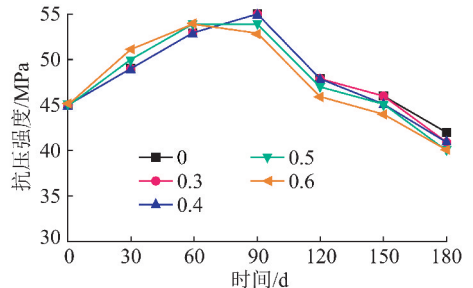


图 6 介质压力对抗压强度时变的影响

Fig. 6 Impact of stress condition on compressive strength time-varying

图 7 为溶液浓度为 10%, 水胶比为 0.35 的 HPC 在不同应力比下质量时变规律。从图中可以看出各应力比下质量随时间的变化总体上仍然是先降低后增加的趋势。当应力比为 0.3 和 0.4 时, 混凝土质量变化曲线和无压力时接近。因为应力比较小时, 对硫酸盐在混凝土中扩散速率的影响较小。当应力比为

0.5 时,腐蚀到 4 个月的时候质量才有所增加。应力比为 0.6 时,质量呈现出一个较为平稳的波动状态,并且腐蚀 6 个月时的质量大于其他应力比状态。

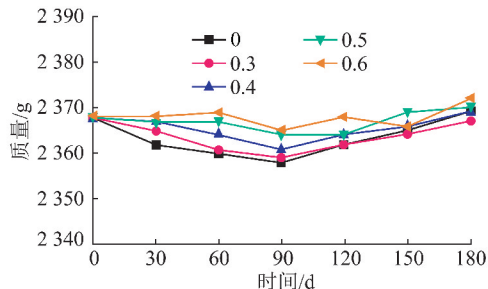


图 7 介质压力对混凝土质量时变的影响

Fig. 7 Impact of stress condition on quality time-varying

3 结 论

(1) HPC 受硫酸钠腐蚀后抗压强度总体上呈现先增加后减小的趋势,而质量则先降低后增加。腐蚀溶液浓度越大,腐蚀速率越快,混凝土后期强度降低越快,质量下降段和上升段的转折点时间越晚。

(2) w/b 为 0.35, 0.32 和 0.30 的 HPC 腐蚀 3 个月前强度有所增长,3 个月到 6 个月强度下降,腐蚀 6 个月时的强度已经明显低于 28 d 基准强度;而水灰比为 0.28 和 0.26 的混凝土腐蚀到 4 个月时强度才开始下降,腐蚀 6 个月时的强度略低于 28 d 基准强度。因此 w/b 小于 0.28 的 HPC 在硫酸盐腐蚀下强度影响较小。而在质量时变曲线中,水灰比越大,下降和上升 2 阶段的变化速度越大。

(3) 在 4 种不同的应力比下, HPC 强度长期变化规律和无介质压力状态一致。不同之处,当应力比小于 0.5 时,对硫酸盐腐蚀下 HPC 强度和变化影响很小,当应力比达到 0.5 以上时,对硫酸盐腐蚀下混凝土的强度和变化影响较大。

参考文献:

[1] Leemann A, Loser R. Analysis of concrete in a vertical ventilation shaft exposed to sulfate-containing groundwater for 45 years[J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(1): 74-83.

[2] 郑 凤. 受硫酸盐侵蚀的混凝土腐蚀速率模型[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2010: 2-4.

[3] Hossain K M A, Lachemi M. Performance of volcanic ash and pumice based blended cement concrete in mixed sulfate environment[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(2): 1123-1133.

[4] Young-Shik Park, Jin-Kook Suh, Jae-Hoon Lee, et al. Strength deterioration of high strength concrete in sulfate environment[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(9): 1397-1402.

[5] Idiart A E, López C M, Carol G. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: a meso-

scale model[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 33(3): 411-423.

[6] Neville A. The confused world of sulfate attack on concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(8): 1275-1296.

[7] 姚直书, 程 桦, 荣传新. 西部地区深基岩冻结井筒井壁结构设计及优化[J]. 煤炭学报, 2010, 35(5): 760-764.

Yao Zhishu, Cheng Hua, Rong Chuanxin. Shaft structural design and optimization of deep freezing bedrock shaft in west area[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(5): 760-764.

[8] Al-Dulaijan S U, Maslehuiddin M, Al-Zahrani M M, et al. Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(4-5): 429-437.

[9] Torii K, Taniguchi K, Kawamura M. Sulfate resistance of high fly ash content concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(4): 759-768.

[10] Aköz F, Turker F. Effect of sodium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(6): 1360-1368.

[11] Bellmann F, Stark J. Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulfate attack[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(8): 1215-1222.

[12] Song H, Chen J K. Effect of damage evolution on Poisson's ratio of concrete under sulfate attack[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2011, 24(3): 209-215.

[13] 刘亚辉, 申春妮, 方祥位, 等. 溶液浓度和温度对混凝土硫酸盐侵蚀速度影响[J]. 重庆建筑大学学报, 2008, 30(1): 129-135.

Liu Yahui, Shen Chunni, Fang Xiangwei, et al. Investigations on effect of solution concentration and temperature on rate of concrete sulfate attack[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2008, 30(1): 129-135.

[14] 方祥位, 申春妮, 杨德斌, 等. 混凝土硫酸盐侵蚀速度影响因素研究[J]. 建筑材料学报, 2007, 10(1): 89-96.

Fang Xiangwei, Shen Chunni, Yang Debin, et al. Investigations of influence factor on the rate of concrete sulfate attack[J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(1): 89-96.

[15] 乔宏霞, 何忠茂, 刘翠兰. 硫酸盐环境混凝土动弹性模量及微观研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(8): 1302-1306.

Qiao Hongxia, He Zhongmao, Liu Cuilan. Dynamic elastic modulus and microstructure study of concrete in sulfate environment[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(8): 1302-1306.

[16] 慕 儒, 孙 伟, 缪昌文. 荷载作用下高强混凝土的硫酸盐侵蚀[J]. 工业建筑, 1999, 29(8): 53-55.

Mu Ru, Sun Wei, Miao Changwen. Sulphate attack of high strength concrete on the action of preloading[J]. Industrial Construction, 1999, 29(8): 53-55.

[17] Jin Z Q, Sun W, Jiang J Z, et al. Damage of concrete attacked by sulfate and sustained loading[J]. Journal of Southeast University, 2008, 24(1): 69-73.