

酸性环境对不同材料组成混凝土侵蚀深度的试验研究

武越锋¹, 马昆林², 黄正华¹, 傅熙¹, 李文旭²

(1.毕节公路管理局, 贵州 毕节 551700; 2.中南大学 土木工程学院)

摘要:采用硝酸溶液配制 pH 值为 2~2.5 的酸溶液, 对不同水胶比、胶凝体系以及抗腐蚀组分组成的混凝土进行了浸泡侵蚀试验, 测试了不同侵蚀时期, 酸溶液对混凝土的侵蚀深度。结果表明, 侵蚀 390 d 时, 混凝土水胶比由 0.3 增大到 0.32, 侵蚀深度增大了 15%; 掺入 15% 粉煤灰的混凝土以及 15% 的粉煤灰和 5% 的硅灰双掺混凝土, 较纯水泥混凝土的侵蚀深度分别降低了 13.3% 和 20.8%。掺入适量的抗腐蚀组分后, 混凝土早期侵蚀深度降低不显著, 但 270 d 后侵蚀深度较未掺抗腐蚀组分的混凝土显著降低。酸溶液对混凝土的侵蚀深度与侵蚀时间呈现较好的二次函数关系, 相关系数 R^2 均大于 0.95。采用粉煤灰与硅灰双掺再加入适量的抗腐蚀组分能够有效提高混凝土抵抗酸溶液侵蚀的能力。

关键词:混凝土; 酸侵蚀; 侵蚀深度

中国西南地区, 地形地势复杂, 地下水环境变化多样。如在贵州西部的威宁发现部分地区的地下水呈现强酸性, 局部地区的地下水 pH 值小于 3, 呈现强酸性, 对该地区修建的桥梁桩基以及抗滑桩等与地下水接触的混凝土结构造成了极不利的影响。水泥是混凝土中最容易受到侵蚀的部分, 其主要成分为 C_3S 、 C_2S 、 C_4AF 、 C_3A 以及少量的游离 CaO 、 MgO 等。水泥水化反应后, 生成水化硅酸钙 CSH 凝胶、水化铝酸钙、水化硫(铁)铝酸钙(AFt 和 AFm)等, 此类水化产物只能在碱性环境中存在。在酸性环境中易发生“中和”或者分解反应, 造成混凝土性能的劣化, 降低混凝土结构物的使用寿命, 造成巨大经济损失。

已有研究表明, 混凝土在酸性水环境下(pH 值小于 7)服役时, 将会受到酸性溶液由表至内的侵蚀, 造成有效受力面积减小, 且力学性能会出现显著降低, 当侵蚀深度达到钢筋保护层厚度时, 将会对钢筋造成严重的腐蚀, 影响结构使用安全。也有学者对不同组成材料的混凝土进行了酸侵蚀的对比试验, 提出了提高混凝土抗酸侵蚀的一些技术方法。然而, 目前对混凝土耐久性的研究主要集中在冻融破坏、硫酸盐侵蚀、氯盐侵蚀、碳化作用、碱集料反应等方面, 而酸溶液对混凝土材料侵蚀深度的变化特点, 酸性介质的侵蚀机理以及如何提高混凝土在酸性环境下的耐久性的相关研究仍有待进一步深入开展。随着中国基础建设的进一

步完善, 特别是西部地区交通建设开展, 混凝土应用范围日趋广泛, 如何提高混凝土耐酸性环境侵蚀能力已经成为一个迫切需要解决的问题。

该文基于已有研究成果, 研究水胶比、胶凝材料种类以及抗腐蚀组分对混凝土抗酸侵蚀深度的影响, 同时探讨侵蚀深度与侵蚀时间之间的关系, 以期工程实践提供一定的参考。

1 试验

1.1 原材料及配合比

水泥: 普通 P.O.42.5 级水泥, 密度为 3.06 g/cm^3 , 3 d 和 28 d 抗压强度分别为 20.5、46.3 MPa。粉煤灰为贵州产 F 类 II 级粉煤灰, 密度为 2.45 g/cm^3 , 比表面积 $411 \text{ m}^2/\text{kg}$, 需水量比为 97%。硅灰为上海某公司生产, SiO_2 含量大于 85%, 比表面积大于 $17 \text{ m}^2/\text{g}$; 机制砂 II 区区级合格, 细度模数 2.8, 表观密度 2.7 g/cm^3 ; 河砂 II 区区级合格, 细度模数 2.6, 密度 2.6 g/cm^3 。粗骨料为 4.75~26.5 mm 连续级配碎石, 压碎指标 17.5%, 表观密度 2.7 g/cm^3 , 堆积孔隙率 37.7%。减水剂为聚羧酸缓凝性高性能减水剂, 减水率 26%, 密度 1.06 g/cm^3 。浸泡用硝酸, 浓度大于 98%, 浸泡溶液通过加入硝酸, pH 值控制在 2.0~2.5 之间。试验用水泥和粉煤灰化学组成见表 1。

收稿日期: 2018-10-12

基金项目: 贵州省公路交通科技计划项目(编号: 2018QLJ01)

作者简介: 武越锋, 男, 高级工程师, E-mail: 1012677913@qq.com

表 1 水泥和粉煤灰化学组成 %

材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
水泥	24.3	4.8	3.8	55.3	4.2	3.1
粉煤灰	52.7	25.8	9.7	3.7	1.2	0.2

考虑酸性水主要对混凝土材料中的 CH 有较强的侵蚀作用,此次试验设计了通过单掺粉煤灰、粉煤灰和

硅灰双掺降低水泥掺量并通过粉煤灰与硅灰的二次水化反应,消耗部分水化产物中的 CH,从而减少水化产物中 CH 的含量,再通过掺入有机抗腐蚀组分的方法,进一步改善水泥水化产物提高抗酸性水侵蚀的性能。抗腐蚀组分主要采用水溶性可再分散有机聚合物粉 A 和富含硅质碱金属氧化物 B。

试验用混凝土配合比见表 2。

表 2 混凝土配合比

试件 编号	组成/(kg·m ⁻³)									水胶比	28 d 抗压强度/MPa
	水泥	粉煤灰	硅灰	抗腐组分 A	抗腐组分 B	砂	石	水	减水剂		
C1	468.0	0	0	0	0	728.0	1 092	140	5.6	0.3	57.9
C2	397.5	70.5				732.5	1 100	140	5.6	0.3	60.3
C3	376.0	70.5	23.5			730.0	1 095	140	5.6	0.3	69.8
C4	375.0	70.5	23.5	1.5		730.0	1 095	140	5.6	0.3	50.8
C5	375.0	70.5	23.5		2	730.0	1 095	140	5.6	0.3	53.1
C6	376.0	70.5	23.5			730.0	1 095	150	5.6	0.32	56.8
C7	365.0	94.0	23.5	1.5		723.0	1 084	140	5.6	0.3	41.3
C8	365.0	94.0	23.5	2.5		723.0	1 084	140	5.6	0.3	37.1

1.2 试验方法

首先,按照配合比成型 100 mm×100 mm×100 mm 的混凝土试件。其次,将各组混凝土养护至 28 d 龄期后取出,分别按照 GB/T 50082 的方法测试各组抗压强度。然后,其余各组混凝土采用石蜡密封 1 个相对面,留出 2 个相对面,再将混凝土试件放入酸性溶液浸泡。酸溶液的 pH 值采用硝酸调节,并根据溶液 pH 值的变化更换溶液。浸泡到不同时间时,取出试件,用压力机从中间劈开,表面喷洒 1% 的酚酞试剂,用刻度为 mm 的钢尺量取 4 个边混凝土未变红色的深度,然后取平均值作为酸溶液的侵蚀深度。试验测试中,390 d 时受酸侵蚀的混凝土表面出现了较多的孔洞,但经实际测量,横截面积未出现减少,试件表层未出现明显剥落。

2 结果与讨论

2.1 水胶比的影响

图 1 为不同水胶比条件下,酸性溶液对混凝土侵蚀深度影响的测试结果。

由图 1 可知:水胶比的变化对酸溶液的侵蚀深度有较大的影响。随着侵蚀时间的增加,酸性溶液对混

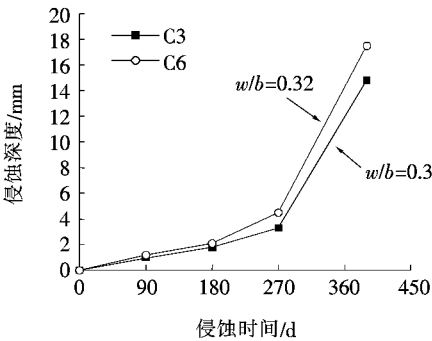


图 1 水胶比对侵蚀深度的影响

凝土的侵蚀深度逐渐增加,大约侵蚀时间为 270 d 内时,侵蚀深度随着侵蚀时间缓慢增加,270 d 以后,随着侵蚀时间的增加侵蚀深度显著增加,390 d 时水胶比为 0.3 的 C3 组混凝土侵蚀深度为 14.8 mm,而水胶比为 0.32 的 C6 组混凝土侵蚀深度为 17.5 mm。水胶比为 0.3 的 C3 组混凝土在各个侵蚀时期,酸溶液的侵蚀深度均低于水胶比为 0.32 的 C6 组混凝土,且大约在侵蚀 270 d 后,酸溶液对 C6 组混凝土的侵蚀深度较 C3 组混凝土有较大增加。这是因为水胶比增大,混凝土孔隙率将增大,外界的酸性侵蚀性溶液更加容易侵入到空隙率大的混凝土中,酸性溶液中的 H⁺将首先与混凝土中碱性较高的物质如 Ca(OH)₂产生化学反

应,降低了混凝土的碱性, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 H^+ 反应生成 H_2O 后,混凝土表层的空隙率将增大,导致侵蚀性溶液进一步向混凝土内部渗透。

由图 1 可拟合出酸性溶液侵蚀深度与侵蚀时间的关系:

$$\text{C3: } Y=0.000\ 15x^2-0.025x+0.76, R^2=0.957\ 8$$

$$\text{C6: } Y=0.000\ 17x^2-0.027x+0.81, R^2=0.968\ 8$$

可见二者呈现良好的二次函数关系,具有较好的相关性, R^2 均大于 0.95。

2.2 胶凝体系的影响

图 2 为胶凝体系对混凝土侵蚀深度的影响。

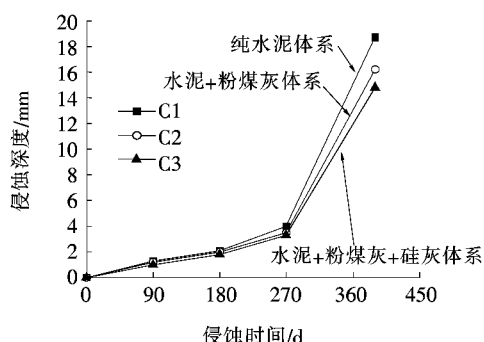


图 2 胶凝体系对侵蚀深度的影响

由图 2 可知:随着侵蚀时间的增加,侵蚀深度逐渐增大。但不同胶凝体系对侵蚀深度有较大的影响。对于纯水泥、水泥—粉煤灰以及水泥—粉煤灰—硅灰 3 种胶凝体系,在保持其他配合比参数不变的条件下,酸溶液对混凝土的侵蚀深度随着时间的增加首先均缓慢增加,大约 270 d 以后,侵蚀速度均加快。390 d 时,纯水泥 C1 组的侵蚀深度为 18.7 mm,水泥—粉煤灰体系 C2 组的侵蚀深度为 16.2 mm,水泥—粉煤灰—硅灰体系 C3 组的侵蚀深度为 14.8 mm。这表明,掺入粉煤灰及硅灰等掺合料后,有助于降低酸性溶液对混凝土的侵蚀深度。在混凝土中掺入粉煤灰和硅灰等矿物掺合料后,由于矿物掺合料的二次水化反应,将消耗部分水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,同时由表 1 可知,试验采用的粉煤灰中 CaO 含量较低, SiO_2 的含量较高,且硅灰的主要成分也是 SiO_2 ,因此,降低了混凝土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量,降低了 CSH 凝胶中的 Ca/Si 比。大量研究也表明,在混凝土中掺入适当的矿物掺合料能够有效发挥掺合料的填充效应、微集料效应以及二次水化效应,降低了混凝土的空隙率,提高了混凝土的密实性,因此降低胶凝体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量,降低了 CSH 凝胶中的 Ca/Si 比,降低空隙率以及提高密实性均能够提高混凝土抵抗酸溶液侵蚀的性能。

采用二次函数对不同胶凝体系下侵蚀深度与侵蚀时间的关系进行拟合得:

$$\text{C1: } Y=0.000\ 16x^2-0.026x+0.84, R^2=0.961\ 1$$

$$\text{C2: } Y=0.000\ 12x^2-0.017x+0.63, R^2=0.960\ 3$$

$$\text{C3: } Y=0.000\ 15x^2-0.025x+0.76, R^2=0.957\ 7$$

可见,不同胶凝体系下,侵蚀深度与侵蚀时间亦具有较好的相关性, R^2 均大于 0.95。

2.3 抗腐蚀组分的影响

图 3 为抗腐蚀组分种类对混凝土侵蚀深度的影响。

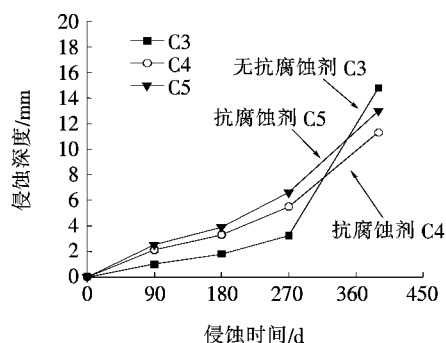


图 3 抗腐蚀组分种类的影响

由图 3 可知:未掺入抗腐蚀组分的 C3 组、掺入抗腐蚀组分的 C4 组和 C5 组,随着侵蚀时间的增加,侵蚀深度逐渐增加,且在 270 d 前酸性溶液对掺入抗腐蚀组分的 C4 组和 C5 组的侵蚀深度大于未掺抗腐蚀组分的 C3 组,但是 270 d 以后,C3 组的侵蚀深度逐渐超过 C4 和 C5 组,到 390 d 时酸溶液对 C3、C4 和 C5 组的侵蚀深度分别为 14.8、11.3 和 13.0 mm,酸溶液对掺入抗腐蚀剂 A 的 C4 组侵蚀深度最小。这说明掺入适合的抗腐蚀组分能够有效提高混凝土抗酸侵蚀的能力。

由图 3 还可知:掺入抗腐蚀组分的混凝土在受酸溶液侵蚀的前期,受侵蚀深度大于未掺抗腐蚀组分的混凝土,抗腐蚀组分抵抗酸性水侵蚀的作用主要在侵蚀中后期发挥,降低了混凝土中后期受侵蚀的深度。这主要是由于掺入抗腐蚀组分的 C4 和 C5 组混凝土 28 d 抗压强度为 50.8、53.1 MPa,而未掺抗腐蚀组分的混凝土 28 d 抗压强度为 69.8 MPa,掺入抗腐蚀组分后对混凝土的抗压强度有一定的影响,混凝土强度降低,则空隙率有一定增大,而抗渗性将会有一定降低,因此在侵蚀前期酸溶液对混凝土表层的侵蚀作用增加,但是到了侵蚀后期,由于抗腐蚀组分的作用,减缓了酸溶液对混凝土内部进一步的侵蚀作用,增加了混凝土抵抗酸溶液侵蚀的能力。

图 4 为抗腐蚀组分掺量对侵蚀深度的影响。

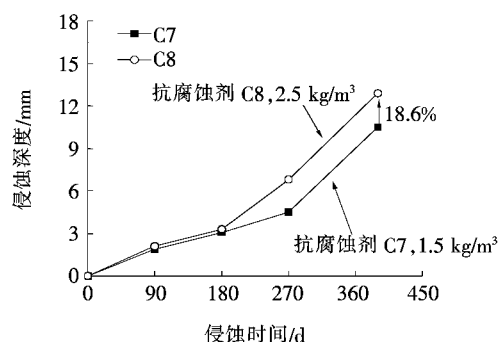


图4 抗腐蚀组分掺量的影响

由图4可知:抗腐蚀组分掺量对侵蚀深度有较大的影响,抗腐蚀组分掺量 2.5 kg/m^3 的C8组较掺量为 1.5 kg/m^3 的C7组390 d侵蚀深度增大18.6%,由表2也可知:抗侵蚀剂掺量增加对强度有一定的影响,造成了强度降低,C8组28 d抗压强度为37.8 MPa。抗腐蚀组分A主要为聚合物成分,掺入混凝土后对混凝土的强度有一定的影响,主要造成强度降低,但聚合物耐酸性能较好,分散在混凝土孔隙和水化产物中可以提高混凝土抗酸侵蚀性能,但是掺量不宜过大。

图5为粉煤灰掺量不同时,酸溶液对混凝土的侵蚀深度的影响。

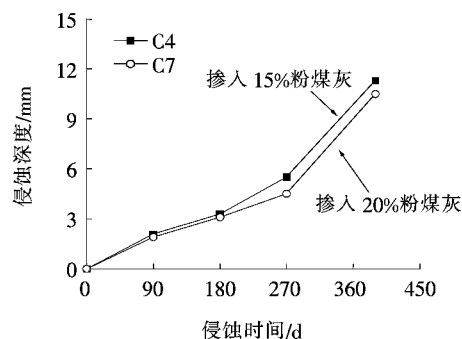


图5 粉煤灰掺量的影响

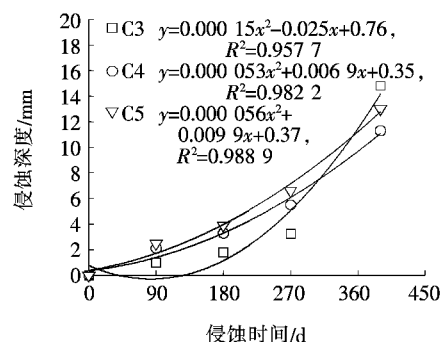
由图5可知:随着侵蚀时间的增加,酸溶液对混凝土的侵蚀深度逐渐增加,当侵蚀时间为390 d时,粉煤灰掺量为15%和20%的混凝土,酸溶液侵蚀深度分别为11.3、10.5 mm。适量的掺合料能够提高混凝土抗酸溶液侵蚀的性能。

图6为不同抗侵蚀组分、抗侵蚀组分掺量以及粉煤灰掺量条件下,侵蚀深度与侵蚀时间的关系。

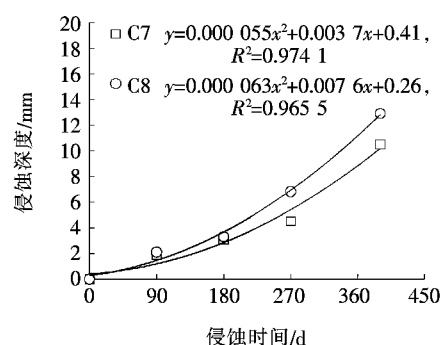
由图6可知:各组混凝土的侵蚀深度与侵蚀时间呈现二次函数关系,相关性较好,相关系数 R^2 均大于0.95。

2.4 侵蚀深度与侵蚀时间的关系

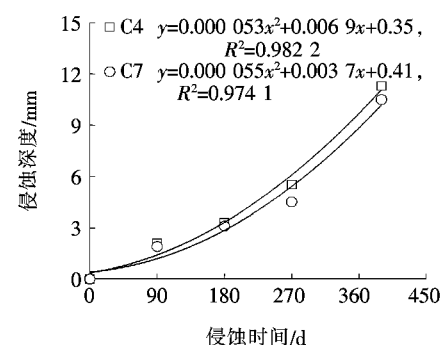
表3为侵蚀深度与侵蚀时间之间拟合的函数关系式。



(a) 不同抗侵蚀剂



(b) 抗侵蚀剂掺量不同



(c) 粉煤灰掺量不同

图6 侵蚀深度与侵蚀时间的关系

由表3并结合前文试验结果可知:酸性溶液对混凝土侵蚀的深度与侵蚀时间之间呈现较明显的二次函数关系,且相关性较强,相关系数 R^2 均大于0.95,二次函数中, X 表示受侵蚀的时间, Y 表示受侵蚀的深度。同时由表3还可知,相比较未掺入抗腐蚀组分的C1、C2、C3和C6组混凝土所拟合二次函数的二次项系数的数量级为 10^{-4} ,掺入了抗腐蚀组分的混凝土C4、C5、C7和C8组混凝土所拟合二次函数的二次项系数的数量级为 10^{-5} ,表明掺入抗腐蚀组分后,在侵蚀时间相同的条件下,酸性溶液对混凝土的侵蚀深度降低了一个数量级,而且该侵蚀深度的变化将会随着受侵蚀时间的增加呈现2次方的显著降低。未掺入抗腐蚀

表 3 侵蚀深度与侵蚀时间的函数关系

试件 编号	拟合方程 $Y=aX^2+bX+c$	相关系数 R^2	二次项系数 数量级	28 d 抗压 强度/MPa
C1	$Y=0.000\ 16X^2-0.026X+0.84$	0.961 1	10^{-4}	57.9
C2	$Y=0.000\ 12X^2-0.017X+0.63$	0.960 3	10^{-4}	60.3
C3	$Y=0.000\ 15X^2-0.025X+0.76$	0.957 7	10^{-4}	69.8
C4	$Y=0.000\ 053X^2+0.006\ 9X+0.35$	0.982 2	10^{-5}	50.8
C5	$Y=0.000\ 056X^2+0.009\ 9X+0.37$	0.988 9	10^{-5}	53.1
C6	$Y=0.000\ 17X^2-0.027X+0.81$	0.968 8	10^{-4}	56.8
C7	$Y=0.000\ 055X^2+0.003\ 7X+0.41$	0.974 1	10^{-5}	41.3
C8	$Y=0.000\ 063X^2+0.007\ 6X+0.26$	0.965 5	10^{-5}	37.1

组分的 C1、C2、C3 和 C6 组混凝土所拟合二次函数的一次项系数小于零,而掺入了抗腐蚀组分的混凝土 C4、C5、C7 和 C8 组混凝土所拟合二次函数的一次项系数大于零。

由表 3 还可知,掺入抗腐蚀组分后,混凝土的强度较未掺入抗腐蚀组分有一定降低,这可能是造成掺入抗腐蚀组分的混凝土在受酸溶液侵蚀的早期,侵蚀深度较未掺抗腐蚀组分混凝土大的主要原因,在酸溶液侵蚀早期,酸溶液通过与混凝土表层水化产物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等发生反应,逐步向混凝土内部侵蚀,强度低的混凝土,表层空隙相对较大,容易导致酸溶液的侵蚀。当酸溶液侵入进入混凝土内部后,耐酸聚合物的抗腐蚀组分 A 分散在水泥水化产物和部分混凝土空隙中,而含硅质碱金属氧化物的抗腐蚀组分 B 增加了混凝土中耐酸的 SiO_2 含量,从而降低了酸溶液侵蚀的速率,因此,到了侵蚀中后期,掺入抗腐蚀组分混凝土的侵蚀深度降低,从而对混凝土抗酸侵蚀性能有提高。

3 结论

(1) 随着侵蚀时间的增加,酸性水对混凝土的侵蚀深度逐渐增大,水胶比、胶凝材料组成以及抗腐蚀组分的选择和掺量对不同时间的侵蚀深度有较大影响。

(2) 侵蚀时间在 270 d 内时,随着侵蚀时间的增加,混凝土的侵蚀深度缓慢增加,270 d 以后,随着侵蚀时间的增加,侵蚀速率增大,侵蚀深度显著增大。侵蚀时间 390 d 时,混凝土水胶比由 0.3 增大到 0.32 时,侵蚀深度增大 15%;掺入 15% 粉煤灰的混凝土以及 15% 的粉煤灰和 5% 的硅灰双掺的混凝土,较纯水泥

混凝土的侵蚀深度分别降低了 13.3% 和 20.8%。

(3) 较未掺抗腐蚀组分的混凝土,掺入适量的抗腐蚀组分后,显著降低了 390 d 后侵蚀深度。酸溶液对混凝土的侵蚀深度与侵蚀时间呈现较好的二次函数关系,相关系数 R^2 均大于 0.95。采用粉煤灰与硅灰双掺再加入适量的抗腐蚀组分能够有效提高混凝土抵抗酸溶液侵蚀的能力。

参考文献:

[1] 中南大学,威宁中水—黑土河—石门高等级公路沿线强酸地下水调研报告[R],2017.

[2] [苏]B M 莫斯克文,倪继水,译.混凝土和钢筋混凝土的腐蚀剂其防护方法[M].北京:化工出版社,1988.

[3] Bertron A, Duchesne J, Escadeillas G. Degradation of Cement Pastes by Organic Acids[J]. Materials and Structures, 2007, 40(3): 341—354.

[4] 聂良学,许金余,范建设,等.混凝土在酸侵蚀环境下的静动抗压强度研究[J].硅酸盐通报,2015(8).

[5] 丁铸,邢锋,殷慧.酸腐蚀下混凝土性能的变化[J].工业建筑,2009(5).

[6] 聂良学,许金余,王宏伟,等.混凝土受酸腐蚀后的动力学性能弱化及微观结构研究[J].振动与冲击,2017(14).

[7] 李北星,刘江,蔡老虎,等.酸性环境下混凝土寿命预测模型的建立及应用[J].水运工程,2012(6).

[8] 刘江,曾逢春,蔡老虎,等.酸性水环境下桥梁桩基混凝土的配制与耐久性研究[J].武汉理工大学学报,2012(6).

[9] 倪成林,谭红琳,杨应湘,等.玻璃粉对混凝土酸侵蚀性能的影响[J].河海大学学报:自然科学版,2015(4).

[10] 李镜培,李林,陈浩华,等.腐蚀环境中混凝土桩基耐久性研究进展[J].哈尔滨工业大学学报,2017(12).