

硫酸盐和冻融双重作用对混凝土力学性质的影响^{*}

陈四利 宁宝宽

胡大伟

(沈阳工业大学 建筑工程学院 沈阳 110023)

(中国科学院 武汉岩土力学研究所 武汉 430071)

摘要: 进行了在硫酸盐侵蚀和冻融循环作用下的混凝土室内模拟试验, 研究了硫酸盐侵蚀和冻融循环双重作用下混凝土的腐蚀特性。试验结果表明, 随着时间的增长, 冻融循环和硫酸盐侵蚀先后对混凝土的腐蚀起主导作用, 双重腐蚀加速了混凝土力学性能的劣化。此外, 对混凝土的腐蚀机理进行了分析。

关键词: 混凝土 硫酸盐侵蚀 冻融循环 双重作用 力学性质 耐久性

STUDY OF CONCRETE UNDER DOUBLE ACTION OF SULFATE AND CIRCULATION OF FROST AND THAW

Chen Sili Ning Baokuan

(College of Architecture & Civil Engineering, Shenyang University of Technology Shenyang 110023)

Hu Dawei

(Institute of Rock and Soil Mechanics, China Academy of Sciences Wuhan 430071)

Abstract : The experiments on corrosion of concrete were carried out under double action of sulfate and circulation of frost and thaw. The tests show that sulfate erosion and frost and thaw have evident influence on mechanical properties of concrete. Erosion rate is accelerated under double action of sulfate erosion and circulation of frost and thaw. At the same time, the erosion mechanism of concrete is also analyzed.

Keywords : concrete sulfate erosion frost and thaw double action mechanical properties durability

混凝土是由粗骨料、细骨料和水泥相互胶结在一起的集合体, 它不同于一般的工程材料, 水泥石的主要成分是 CSH 凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶体。由于其形成水泥石过程的特殊性, 混凝土内部都不可避免地存在着初始内部微孔隙、微裂纹和缺陷, 而正是由于混凝土的这种结构性质, 使得混凝土的变形破坏等力学特性极为复杂。一方面, 微裂隙的存在增强了混凝土的非均质性; 另一方面, 由于在路面、桥墩、混凝土大坝和建筑物基础以及海洋平台等众多混凝土工程中, 混凝土往往受周围各种环境的影响, 将不同程度地改变混凝土材料的微细观结构, 特别是东北地区的冻融作用, 造成混凝土强度下降和结构破坏, 致使混凝土弱化, 并影响混凝土的耐久性及工程结构安全性和长期稳定性。因此, 研究混凝土在复杂环境下的力学性能, 对于保证结构工程的稳定性, 特别是长期稳定是至关重要的, 其已经逐渐引起了相关研究领域的广泛关注, 并已经取得了一些成果^[1-5], 混凝土的环境效应已经在现行规范中有所体现, 并为广大工程技术人员所接受, 已应用于混凝

土的工程实践中。然而, 前人的研究^[6-10] 大部分只局限于某一环境的影响, 几乎尚未涉及到多种环境因素作用下混凝土内部损伤演化过程的研究, 而实际工程中的混凝土结构经常工作于非常复杂的环境中, 可能同时受到腐蚀和冻融等多种因素的影响。例如, 当使用除冰盐时, 混凝土的普通冻害将急剧扩大, 同时还会引起混凝土路面的严重侵蚀, 这对混凝土结构破坏作用就更大。因此, 需要进行深入和系统的研究。

本文拟采用模拟试验的方法探讨盐环境和冻融循环对混凝土的共同作用。在 Na_2SO_4 浓度为 0.5、0.1、0.05mol/L 环境下, 对试件进行冻融循环, 做混凝土在双重腐蚀下的力学试验, 将得到的试验结果与各腐蚀环境单独作用下的结果进行对比分析。探

^{*} 沈阳工业大学学科建设基金资助(编号: 521100401); 沈阳工业大学博士启动基金资助(编号: 521101302)。

第一作者: 陈四利 男 1959 年 10 月出生 博士 教授

E-mail: chensl@sut.edu.cn

收稿日期: 2006-05-20

讨各腐蚀因素在不同时期对混凝土的腐蚀效应及其共同作用下混凝土力学性能的劣化进程。

1 试验方案和试验方法

1.1 混凝土试件的制备和养护

试验中石子为卵石,直径为5~16mm;砂子为最大直径小于5mm的中粗砂;水泥为工源牌32.5矿渣硅酸盐水泥,配制强度等级为C15的混凝土。实际混凝土配合比如表1所列。人工搅拌,试模采用70.7mm×70.7mm×70.7mm钢模,机器振捣。24h后拆模,放入标准养护箱中养护28d备用。

表1 混凝土配合比

强度等级	W/C	水泥/ kg	水/ kg	砂/ kg	卵石/ kg	混凝土密度/ (kg·m ⁻³)
C15	0.55	14.64	9.15	21.79	60.27	2.400

1.2 侵蚀和冻融试验

试验采用纯净水和由纯净水与无水硫酸钠配制的浓度分别为0.5、0.1、0.05mol/L的溶液,将养护28d后的试件放入装有预先配制的硫酸钠溶液中进行侵蚀,溶液体积4000mL,每组3块。侵蚀时间为12h,侵蚀温度设为(20±3)℃。然后取出放入冷冻箱进行冻结,冷冻箱的温度为(-20±3)℃,冻结时间也为12h,冻结后的试件再次放入溶液中进行侵蚀。如此24h为一个冻融循环周期。还有部分试件直接放入水或以上浓度的硫酸钠溶液中进行侵蚀,侵蚀环境同上,不做冻融循环,以便对比分析。

1.3 混凝土试样的抗压试验

在达到预定的侵蚀和冻融次数(25、40、55、70、85次)后,取出试件,拭干试件表面,进行混凝土单轴压缩试验。本试验采用数字电液加载控制系统。加载系统可给出荷载—位移关系曲线,并可换算出试件的应力—应变关系曲线。

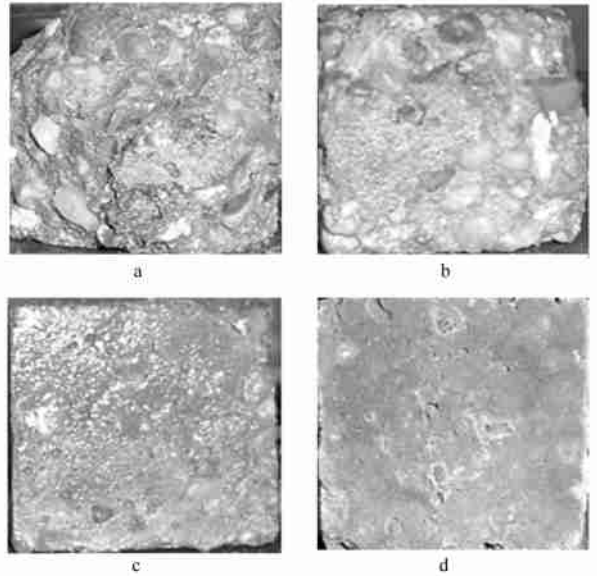
2 试验结果及分析

混凝土试块经过硫酸钠以及冻融循环的双重作用,无论试件的表面,还是其抗压强度以及应力—应变关系均与相同条件下浸水养护的试件有较大改变。同时各种侵蚀的时间效应也比较明显。

2.1 混凝土的表面腐蚀

经过硫酸钠和冻融循环共同作用一定时间后,混凝土试件表面表现出不同的腐蚀现象。例如:冻融循环40次左右,浸泡在0.5mol/L的硫酸钠溶液中的试件表面出现胀破和剥落现象,到55次时,个别试件的棱角已变成圆角,腐蚀现象非常严重(图

1a);浸泡在0.1mol/L的硫酸钠溶液中的试件在冻融循环达到55次左右时,也有轻微的破坏,随着冻融循环次数的增加,腐蚀现象越来越明显;浸泡在0.05mol/L的硫酸钠溶液中的试件直到整个试验后期,表面才出现轻微的剥落现象,如图1c所示。



a—0.5mol/L; b—0.1mol/L; c—0.05mol/L; d—纯净水

图1 不同浓度硫酸钠溶液中,经55次冻融循环后部分试件的照片

2.2 腐蚀前后的强度对比

硫酸钠腐蚀和冻融循环之前混凝土已经养护了28d,而且一个冻融和腐蚀循环周期刚好是1d,因此,硫酸盐的腐蚀时间和冻融循环次数一致。另外,本文所论述的混凝土强度均以28d为开始时间。

浸水养护的混凝土28d以后的立方体抗压强度增长与时间的关系如图2所示。混凝土试件28d的立方体抗压强度平均值为22.96MPa,随着时间的增加,混凝土立方体抗压强度继续增长。85d后立方体抗压强度达到25.57MPa,较28d的强度增长了20.1%,可见矿渣硅酸盐水泥混凝土具有较高的后期强度。

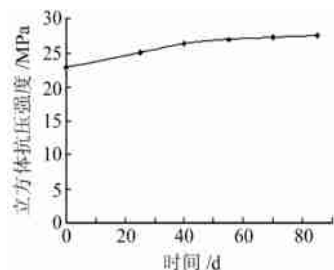


图2 浸水养护混凝土立方体抗压强度—时间关系

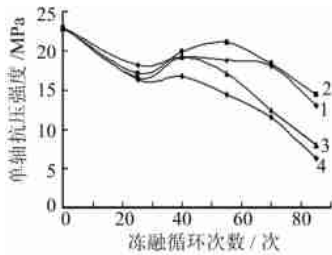
为了对比分析,将自然养护28d后的4组试件,单独浸泡在不同硫酸钠溶液中,经过85d后,测试各

组试件的单轴抗压强度, 抗压强度的平均值如表 2 所示。可见, 硫酸钠溶液浓度不同对混凝土具有不同的腐蚀效应。本试验结果显示, 硫酸钠对混凝土的腐蚀性与其浓度成正比; 硫酸钠溶液在较低的离子浓度时, 对混凝土的强度没有削减作用, 反而使混凝土的强度略有提高。

表 2 硫酸钠腐蚀 85d 的混凝土单轴抗压强度

浓度 / (mol·L ⁻¹)	0	0.05	0.1	0.5
平均强度 / MPa	26.05	26.81	25.5	23.4

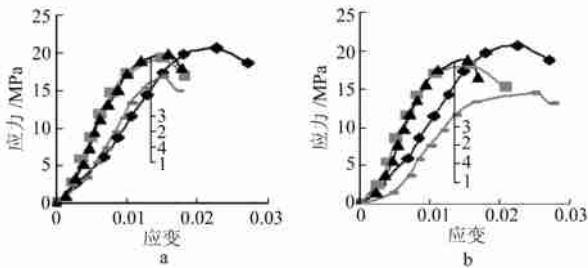
图 3 为冻融和硫酸盐腐蚀双重腐蚀作用下, 在纯净水和不同浓度溶液的混凝土的单轴抗压强度和冻融腐蚀循环次数关系曲线。根据冻融循环次数, 曲线大致可划分成 3 段。



1—纯净水; 2—0.05mol/L; 3—0.1mol/L; 4—0.5mol/L

图 3 不同浓度溶液混凝土单轴抗压强度—冻融循环次数关系

第一段: 抗压强度快速下降阶段(0~25 次)。混凝土抗压强度随着冻融和硫酸钠腐蚀的双重作用基本呈线性降低的趋势。经过 25 次双重腐蚀循环后, 不同浓度的硫酸钠溶液中混凝土抗压强度均有



a—纯净水; b—0.05mol/L; c—0.1mol/L; d—0.5mol/L

1—0 次; 2—25 次; 3—55 次; 4—85 次

图 4 不同双重腐蚀时间的混凝土应力—应变关系曲线

如图 4 所示, 混凝土在不同硫酸钠浓度溶液中和冻融腐蚀条件下, 其力学特性发生了明显的变化。

图 4a 为纯净水中养护的试件在不同冻融循环次数时的应力—应变关系曲线。可见, 在冻融循环次数较少时(0~55 次), 混凝土的变形模量随着时间的增长而提高, 这与矿渣硅酸盐水泥混凝土 28d 后, 单轴抗压强度继续增长有关, 且混凝土的单轴抗压强度变化量也较小; 当循环次数达到 85 次时, 混

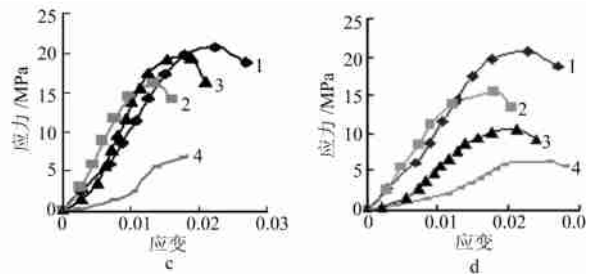
较大的降低。纯净水养护的试件抗压强度降低值最小, 为 4.76MPa, 同比降低了 20.7%; 0.5mol/L 的硫酸钠溶液中试件抗压强度降低值最大, 达到了 6.48MPa, 比腐蚀前的抗压强度降低了 28.2%。此阶段, 冻融循环对混凝土力学性质的劣化占据了主导地位。

第二段: 抗压强度缓慢变化阶段(25~55 次)。此阶段不同浓度溶液中混凝土经过冻融循环作用后, 抗压强度的变化相对平缓。0.05mol/L 硫酸钠溶液中, 试件抗压强度表现出比较明显的增长, 甚至超过了纯净水中相同循环次数的试件, 与前述低浓度硫酸盐对混凝土的强度具有增强作用相一致。其他浓度溶液中, 混凝土抗压强度在开始阶段也有少量增长, 然后开始下降。与纯净水中混凝土抗压强度对比, 此阶段冻融循环对混凝土力学性能的劣化效应较小, 硫酸盐对混凝土的力学效应相对明显。

第三段: 抗压强度再次快速降低阶段(56~85 次)。与第一阶段类似, 不同浓度的溶液中的试件随着冻融循环和腐蚀时间的增长, 抗压强度开始快速下降。硫酸盐腐蚀和冻融循环两者互相促进, 加速了混凝土力学性能的劣化。

2.3 硫酸根离子浓度和冻融双重腐蚀作用下混凝土的力学特性

混凝土在各种腐蚀条件下的应力—应变关系曲线取部分有代表性的曲线如图 4 所示, 对混凝土在各种腐蚀情况下的力学特性进行分析。

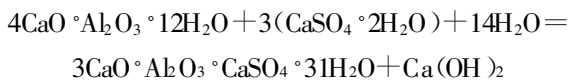


凝土变形模量有所降低, 与冻融循环前的值接近。

图 4b~图 4d 反映了不同硫酸盐浓度侵蚀下, 混凝土在不同冻融循环次数时的应力—应变关系曲线。可见, 在溶液浓度较低时, 双重腐蚀对混凝土力学性能的影响不是很大; 而随着溶液浓度的提高, 在双重腐蚀下, 混凝土力学性能的劣化非常明显, 且随着冻融次数的增加, 混凝土发生了软化现象, 变形模量减小, 混凝土的单轴抗压强度也有较大降低。

3 硫酸盐和冻融双重作用下混凝土的腐蚀机理

对于硫酸盐的腐蚀,其实质是膨胀性化学腐蚀,硫酸盐与水泥石中的某些固相组分发生反应生成膨胀性物质,当膨胀内应力超过混凝土抗拉强度时引起混凝土破坏,首先是混凝土表面开裂软化,裂缝又促使含有硫酸盐和其他离子的侵蚀性水渗透,进一步加剧混凝土破坏,同时,也影响到水泥水化物的粘结性能,最终影响到其强度。混凝土的强度在开始时由于微结构的密实而提高,但由于硫酸盐反应的发展,又不断下降。具体反应是硫酸盐与水泥石中的氢氧化钙作用生成硫酸钙,硫酸钙与水泥石中的固态水化铝酸钙作用生成比原来体积大 1.5 倍以上的三硫型水化硫铝酸钙(钙矾石),体积膨胀,使已硬化的水泥石内部产生很大的内应力,导致混凝土破坏。其化学反应式为:



对于混凝土冻融破坏的机理,按照美国学者 T. C. Powers 提出的膨胀压和渗透压理论^[11],吸水饱和的混凝土在其冻融的过程中,遭受的破坏应力主要由两部分组成。其一,当混凝土中的毛细孔水在某负温下发生物态变化,由水转变成冰,体积膨胀 9%,因受毛细孔壁约束形成膨胀压力,从而在孔周围的微观结构中产生拉应力;其二,当毛细孔水结成冰时,由凝胶孔中过冷水在混凝土微观结构中的迁移和重分布引起的渗管压。由于表面张力的作用,混凝土毛细孔隙中水的冰点随着孔径的减小而降低。凝胶孔水形成冰核的温度在 -78°C 以下,因而由冰与过冷水的饱和蒸气压差和过冷水之间的盐分浓度差引起水分迁移而形成渗透压。另外,凝胶不断增大,形成更大膨胀压力,当混凝土受冻时,这两种压力会损伤混凝土内部微观结构,只有当经过反复多次的冻融循环以后,损伤逐步积累不断扩大,发展成互相连通的裂缝,使混凝土的强度逐步降低,最后完全丧失。

由于混凝土形成过程的特殊性,其内部存在的初始内部微孔隙和微裂纹等缺陷在硫酸盐和冻融双重作用下,加剧了混凝土内部这些缺陷的弱化作用,这是因为经过反复多次的冻融循环以后,混凝土内部损伤逐步积累不断扩大,发展成互相连通的裂缝,而此时硫酸盐溶液的侵蚀致使这些裂缝不断损伤和

扩展,由于硫酸盐腐蚀和冻融循环两者互相促进,从而加速了混凝土的弱化和强度损失,上述试验已经充分说明了这一点。

4 结论

1) 硫酸盐溶液对混凝土的力学特性产生一定的影响,当硫酸盐溶液浓度较高时,对混凝土产生腐蚀作用越发明显。

2) 硫酸盐和冻融循环对混凝土的影响表现为:初期阶段,硫酸盐对混凝土的强度具有一定的促进作用,能抵消一部分由冻融循环造成的破坏作用;随着时间的增加,硫酸盐和冻融循环的双重腐蚀破坏作用相互促进,加速了混凝土的腐蚀进程。

3) 硫酸盐侵蚀和冻融循环对混凝土的作用是表面侵蚀和内部损伤的双重作用。腐蚀机理分析表明,主要是生成物体积膨胀导致混凝土产生裂缝,使硫酸盐溶液再侵入腐蚀并致使逐渐扩展,以此循环,使混凝土发生劣化,力学性能降低。

参考文献

- 1 龚洛书,柳春圃.混凝土的耐久性及其防护修补.北京:中国建筑工业出版社,1990
- 2 曹双寅.受腐蚀混凝土的力学性能.东南大学学报,1991,21(4):89-95
- 3 贾锋,韩传峰,李积华.受硫酸腐蚀混凝土抗压强度的试验研究.山东建筑工程学院学报,1996,11(6):41-45
- 4 范颖芳,黄振国,郭乐工,等.硫酸盐腐蚀后混凝土力学性能研究.郑州工业大学学报,1999,20(1):91-93
- 5 范颖芳.受腐蚀钢筋混凝土构件性能研究:[博士学位论文].大连:大连理工大学,2003
- 6 亢景富.混凝土硫酸盐侵蚀研究中的几个基本问题.混凝土,1995(3):9-18
- 7 张德思,成秀珍.混凝土在工业环境下的抗化学侵蚀性.工业建筑,1999,29(11):51-52
- 8 张海燕.混凝土的抗冻融破坏试验研究.西北水资源与水工程,2001,12(1):49-52
- 9 潘钢华,秦鸿根,孙伟,等.粉煤灰混凝土冻融破坏机理研究.建筑材料学报,2002,5(1):37-41
- 10 Pigeon M, Gagne R, Aitkin P. Freezing and Thawing Tests of High Strength Concrete. Cement and Concrete Research, 1991, 21: 884-852
- 11 Funahshi M. Predicting Corrosion-Free Service Life of a Concrete Structure in a Chloride Environment. ACI Material Journal, 1990, 88: 581-587
- 12 湖南大学.土木工程材料.北京:中国建筑工业出版社,2002

欢迎登陆《环境工程》网站 www.hjgc.com.cn