

文章编号:1007-9629(2018)04-0600-08

盐雾对珊瑚骨料混凝土构筑物性能的影响及其机理

吴文娟^{1,2}, 汪 稔¹, 朱长歧¹, 孟庆山¹, 汤盛文³

(1. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 武汉大学 水资源与水电工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430072)

摘要: 针对热带海洋环境中由于盐雾作用造成的混凝土结构侵蚀破坏现象, 在对南海现役珊瑚骨料混凝土构筑物进行调查分析的基础上, 对其进行了物理力学性能、孔隙结构以及微观机理分析。结果表明: 长期暴露于高温高湿盐雾环境中的珊瑚骨料混凝土保护层发生了严重的侵蚀破坏, 珊瑚骨料混凝土中的微细小孔隙向有害大孔洞转化, 孔隙率明显增大, 直接导致混凝土质量、强度的损失; 微观层次机理认为这一过程中混凝土中 C-S-H 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 流失严重, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等无胶结作用的生成物增多, 致使水泥石结构破坏严重。所得成果对珊瑚骨料混凝土的施工工艺设计和长期运营维护具有重要的科学指导作用。

关键词: 珊瑚骨料混凝土; 盐雾作用; 侵蚀劣化; 孔隙; 强度; 微观结构

中图分类号: TU528.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2018.04.012

Effect and Mechanism of Salt Spray on Properties of Coral Aggregate Concrete Structure

WU Wenjuan^{1,2}, WANG Ren¹, ZHU Changqi¹, MENG Qingshan¹, TANG Shengwen³

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: For the leaching damage of seawater coral aggregate concrete caused by salt spray effect in the tropical marine environment, research of coral aggregate concrete structures in South China Sea was conducted. The physical and mechanical properties, micro-pore structure deterioration analysis were carried out. The results show that serious erosion damage exists on the coral aggregate concrete protective layer exposed to salt spray environment. The little pores are transformed into larger harmful pores and the porosity increased obviously, which leads to harsh decrease in the quality, strength properties of the concrete. It is also found that the cementitious structure of coral aggregate concrete is seriously damaged. The loss of C-S-H and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is serious, and the non-cementation products like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ increases. This investigation result is of important scientific guidance for the design of construction technology of coral aggregate concrete, as well as for its long-term operation and maintenance.

Key words: coral aggregate concrete; salt spray effect; erosion deterioration; porosity; strength; micro-structure

海洋环境中, 混凝土构筑物常因遭受海水侵蚀、碳化、海浪冲刷掏蚀等损伤破坏而使其服役性能提前

收稿日期: 2017-10-12; 修订日期: 2017-12-22

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA13010201); 国家自然科学基金资助项目(41330642, 41472287, 41372316)

第一作者: 吴文娟(1991—), 女, 山东寿光人, 中国科学院武汉岩土力学研究所博士生. E-mail: ellina_wenjuan@163.com

通讯作者: 孟庆山(1974—), 男, 河北玉田人, 中国科学院武汉岩土力学研究所研究员, 博士生导师, 博士. E-mail: qsmeng@whrsm.ac.cn

退化,对海洋结构物安全和长期稳定性造成了严重的威胁。混凝土暴露于海水中时,会受到 Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} 等离子的腐蚀作用而发生劣化^[1-2]。近年来,众多学者开展了长期受海水侵害的混凝土劣化方面的现场调查和室内试验研究,Weerd等^[3-4]对特隆赫姆峡湾潮汐带中服役 10 a 的普通混凝土进行了调查研究,发现混凝土因 SO_4^{2-} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} 离子作用使其表层 20 mm 深度水化产物发生了变化, Cl^- 的侵蚀深度达到 70 mm;对暴露在海水中水泥石所进行的试验分析^[5]表明水泥石中大部分钙含量发生了流失, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 受 Mg^{2+} 侵蚀生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 M-S-H,石膏以及钙矾石等产物增多,并在 CO_3^{2-} 作用下碳化生成文石。Ragaba等^[6]对地中海北部海岸浪溅区受海水侵蚀 4~60 a 的波阻块进行调查和取样研究时也发现了这一物相的转变。范宏等^[7]对青岛海岸暴露 20 a 以上的混凝土结构物进行了调查和分析,发现与海水长期接触的混凝土发生了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 的脱钙。然而,以上调查及试验研究均是在潮差区、浪溅区以及海水浸没区等有水的环境下进行的,笔者在调查南海某岛约 25 a 前修建的珊瑚礁砂混凝土结构物的健康状态时发现:在被防护堤包绕的港池内侧珊瑚骨料混凝土保护层出现了大面积粉化、骨料裸露等劣化现象;防护堤位于大气区,环境相对封闭,防护堤包绕的港池内侧洼地,高温、强日照使潮汐留存在洼地中的海水蒸腾形成高湿、高盐环境,致使珊瑚骨料混凝土保护层

长期遭受盐雾中腐蚀离子的侵蚀而发生破坏,这对中国南海地区工程建设的长期服役性能构成了严重的威胁。目前,关于此大气区高湿高盐环境中混凝土腐蚀劣化现象的调查研究尚未见相关报道。

本文将高温高湿环境下珊瑚骨料混凝土的损伤模式命名为盐雾化学侵蚀破坏,在该破坏模式进行调查研究的基础上进行室内物理力学性能试验、孔隙结构以及微观机理分析,对珊瑚骨料混凝土的损伤程度进行评价,并对受侵蚀后珊瑚骨料混凝土的物相组分进行分析,揭示珊瑚骨料混凝土在长期盐雾侵蚀作用下的劣化机制,这对防治珊瑚骨料混凝土劣化、提高珊瑚骨料混凝土的服役性能以及加强中国南海地区的工程建设具有重要的科学意义和现实意义。

1 样品获取与测试方法

1.1 珊瑚骨料混凝土

依据 JTJ 221—1998《港口工程质量检验评定标准》,对某岛礁于 20 世纪 90 年代初期修筑的珊瑚骨料混凝土构筑物破坏模式进行调查取样,其中盐雾侵蚀主要发生于岛礁港池防护堤内侧珊瑚骨料混凝土结构保护层。表 1 为当初珊瑚骨料混凝土结构的配合比,所用粗细骨料分别采用该岛礁自身的珊瑚礁碎石和砂屑, $w(\text{reef})$ 是珊瑚礁碎石质量占粗细骨料总质量的比例。选取代表性断面钻取混凝土芯样后,进行室内测试分析。

表 1 20 世纪 90 年代初珊瑚骨料混凝土的配合比
Table 1 Coral aggregate concrete mix proportion in the early 1990s

Sample position	Water	Mix proportion/(kg · cm ⁻³)				m_w/m_c	$w(\text{reef})/\%$	Strength/MPa		Dry apparent density/(g · cm ⁻³)
		Cement	Water	Sand	Reef gravel			Compressive	Splitting tensile	
Breakwater of harbor basin	Seawater	580	311	790	269	0.54	~26	22.0-34.0	1.78-2.40	1.86-2.10

1.2 取样与测试

先将垂直防护堤混凝土立面固牢,然后用 HZ-250 型混凝土电动取芯机钻取尺寸为 $\phi 100 \times 350$ mm 的圆柱芯样,再按深度方向从该圆柱芯样上钻取 $\phi 50 \times 100$ mm 的试样进行密度和单轴抗压强度试验。依据 JGJ 51—2002《轻骨料混凝土技术规程》,采用整体试件烘干法测试珊瑚骨料混凝土试样的干表观密度,对珊瑚骨料混凝土的质量损失进行判断;单轴抗压强度试验采用中科院武汉岩土力学研究所自主研制的 RMT-150C 多功能岩石力学试验系统进行测试,强度测试前试样均在标准养护室内养护 7 d,然后自然风干,风干含水率(质量分数)约为 1.3%。

从不同深度切取大小约为 $6.8 \text{ mm} \times 6.8 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm}$ 的小块试样进行 MIP 压汞试验,测试珊瑚骨料混凝土的孔隙结构变化情况。在试验之前,切取同样大小的小块试样,试样需包含骨料部分,放入液氮中干燥以除去水直到获得恒重,再置于无水乙醇中浸泡至少 24 h 以终止水化,在 45 °C 下烘干至恒重,采用扫描电子显微镜观察其微观结构;从表到里分层刮取珊瑚骨料混凝土试样的水泥浆体组分,在 60 °C 下干燥至恒重,然后用研钵研磨,过 0.075 mm 筛,筛下粉末利用 X 射线荧光光谱成分(XRF)分析法进行化学元素分析;同时进行热重-差热(TG/DTA)分析,以判定受侵蚀珊瑚骨料混凝土的水泥

浆体中的矿物组分,从微观方面对珊瑚骨料混凝土侵蚀破坏情况进行解释.

2 试验结果分析

2.1 珊瑚骨料混凝土外观损伤

图 1 为港池防护堤内侧立面墙.由图 1 可见珊瑚

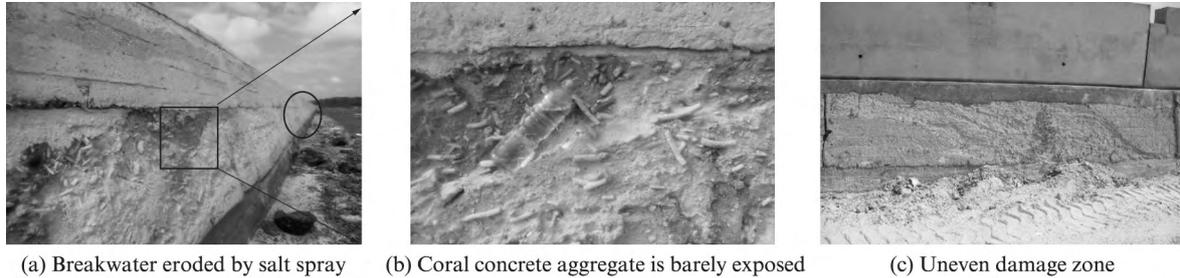


图 1 珊瑚骨料混凝土侵蚀破坏特征

Fig. 1 Corrosion characteristics of coral aggregate concrete

2.2 珊瑚骨料混凝土质量损失

表 2 为距珊瑚骨料混凝土表面不同位置的干表观密度测试结果.与表 1 中初始干表观密度结果进行比较可以看出,港池防护堤内侧珊瑚骨料混凝土在盐雾作用下的侵蚀由表及里,逐渐深入,密度降低,质量损失明显,损失近 15%~25%.

表 2 防护堤珊瑚骨料混凝土的干表观密度

Table 2 Dry apparent density of coral aggregate concrete of breakwater

Sample	Distance from surface/mm	Dry apparent density/(g · cm ⁻³)	Sample	Distance from surface/mm	Dry apparent density/(g · cm ⁻³)
D2-3	0-100	1.75	D6-3	0-100	1.70
D2-2	100-200	1.79	D6-2	100-200	1.75
D2-1	200-300	1.79	D6-1	200-300	1.77
D3-3	0-100	1.67	D8-3	0-100	1.58
D3-2	100-200	1.71	D8-2	100-200	1.67
D3-1	200-300	1.75	D8-1	200-300	1.70

2.3 珊瑚骨料混凝土强度损失

表 3 为珊瑚骨料混凝土单轴抗压强度试验结果,图 2 为单轴压缩过程的应力-应变曲线.从表 3 中可看出,长期盐雾侵蚀环境下珊瑚骨料混凝土的力学性能下降,强度损失严重,同时弹性模量大大降低,表明混凝土的刚度明显下降,塑性增强^[8-9],其中 D8-3 试件的弹性模量仅为 0.28 GPa.图 2 中 D8-3 试样的应力-应变曲线波动较大,没有明显的峰值,抗压强度值极低,加载初期试样一端便因内部疏松多孔、黏结强度丧失而出现裂纹,如图 3(d)所示,因此其弹性模量值极小.此外,图 2 中各试样在达到峰值强度前的应力-应变曲线呈 S 型,原因是由混凝土

骨料混凝土表层 10 cm 范围内出现了不同程度的侵蚀破坏,表面粗糙,严重区域骨料几乎全部裸露,表面粉化严重,呈齙粉状,水泥水化产物丧失黏结力,掉渣较多,手指轻搓骨料浆体即可分离,混凝土破坏严重.由图1(c)中可以看出,该区域上侧的侵蚀速度大于下侧,与该段珊瑚骨料混凝土施工质量有关.

表 3 防护堤内侧珊瑚骨料混凝土单轴抗压强度试验结果
Table 3 Test results of uniaxial compressive strength of coral aggregate concrete of breakwater

Sample	Distance from surface/mm	Peak stress/MPa	Axial strain/(mm · m ⁻¹)	Elastic modulus/GPa
D8-3	0-100	3.00	6.15	0.28
D8-2	100-200	5.83	8.17	1.71
D8-1	200-300	9.91	4.55	3.47
D6-3	0-100	6.26	10.22	1.08
D6-2	100-200	17.43	6.09	5.69
D6-1	200-300	20.98	6.44	6.10
D3-3	0-100	4.88	6.44	1.30
D3-2	100-200	10.91	6.21	2.55
D3-1	200-300	16.05	6.36	4.72

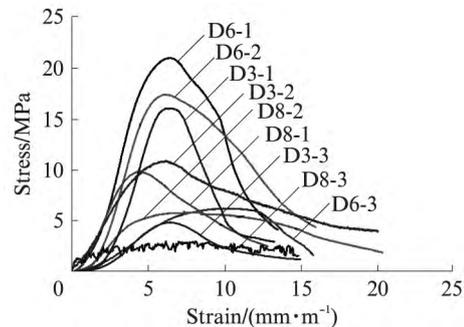


图 2 防护堤内侧珊瑚骨料混凝土单轴应力-应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curves of coral aggregate concrete of inner breakwater

土试样的孔隙率较大所引起,加载初期试样被“压实”,强度增长缓慢,这时曲线较缓;当试样压密到一定程度后强度增长较快,这时曲线较陡;在试样强度接近峰值强度时,曲线又变缓;而且当加载应力超过

峰值应力后曲线回落缓慢. 这与塑性混凝土单轴受压应力-应变曲线有类似的特征, 即它们均具有初始加载段、直线上升段、曲线上升段和下降段^[10], 而未受侵蚀的珊瑚骨料混凝土与普通混凝土的单轴应力-应变曲线一般不具有初始加载段. 研究人员在进行全珊瑚骨料混凝土单轴受压应力-应变曲线试验研究时发现其曲线的上升段近似线性发展, 应力和应变为弹性关系, 峰值应力后曲线迅速回落, 呈现出

明显的脆性破坏特征^[11].

图 3 为珊瑚骨料混凝土单轴抗压强度破坏特征图. 由图 3 可以看到, 破坏裂纹一般沿珊瑚骨料和砂浆的界面层绕过骨料发展, 这与无侵蚀的珊瑚骨料混凝土或轻骨料混凝土裂纹直接贯穿珊瑚碎块或轻骨料的发展路径不同^[11], 说明在长期盐雾作用下由于水泥组分的流失, 珊瑚骨料与水泥砂浆之间的黏结力减弱, 界面强度降低, 从而成为混凝土中最薄弱环节.

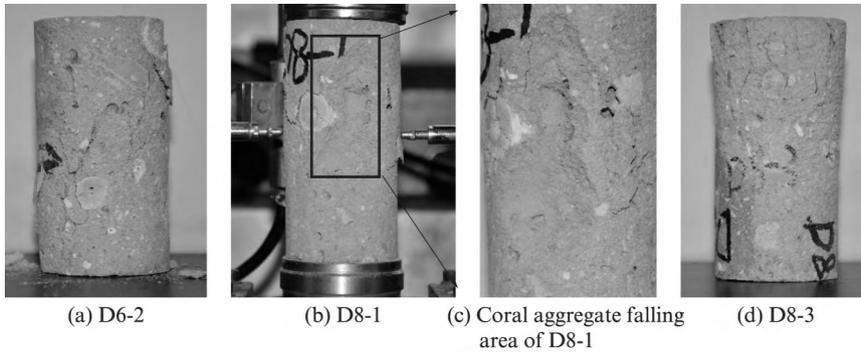


图 3 珊瑚骨料混凝土单轴压缩破坏特征

Fig. 3 Destructive characteristics of coral aggregate concrete in uniaxial compression test

2.4 珊瑚骨料混凝土盐雾侵蚀的微观机制

2.4.1 孔隙与微观结构分析

混凝土的孔隙率以及孔径的大小分布对混凝土弹性模量、力学性能及耐久性都有较大的影响^[7]. 通常将孔径小于 20 nm 的孔隙理解为无害孔, 孔径 20~50 nm 的孔隙为微害孔, 孔径 50~200 nm 的孔隙为有害孔, 孔径大于 200 nm 的孔隙为多害孔^[12]. 图 4 为距珊瑚骨料混凝土表面不同深度处的总孔隙率变化曲线, 结果表明随着深度的减小, 孔隙率呈增大的趋势, 深度为 30 cm 处混凝土的孔隙率约为 20%, 表面混凝土的孔隙率增大至 40%, 内外孔隙率之差可达 20%, 推断受盐雾侵蚀后珊瑚骨料混凝土的孔隙率增大了至少 1 倍. 这直接导致了 2.2 节中混凝土干表观密度的降低.

图 5 表示的是珊瑚骨料混凝土孔隙体积分布随深度的变化情况. 在距表面不同深度处, 受盐雾侵蚀作用后的珊瑚骨料混凝土中不同孔隙的体积分布虽然波动较大, 但随深度变化的趋势较为明显, 无害孔和微害孔 (<50 nm) 的比例远远小于有害孔和多害孔 (>50 nm) 的比例, 且大于 50 nm 的孔隙 (有害孔和多害孔) 随深度的减小呈增加的趋势, 其中多害孔 (>200 nm) 的比例增加最为明显, 而无害孔 (<20 nm) 和微害孔 (20~50 nm) 的比例随深度的减小有减小的趋势, 说明孔径变化基本是由无害孔逐渐发展成微害孔, 原微害孔发展成有害孔, 而大部分有害孔被侵蚀成多害孔, 逐级发展向表层递增.

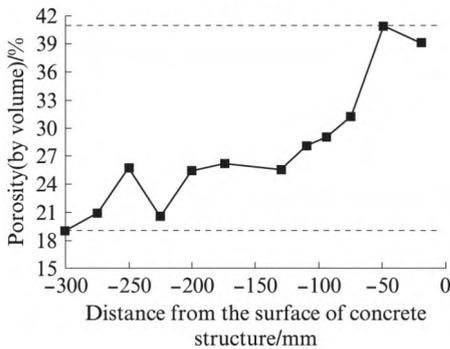


图 4 距表面不同深度处的总孔隙率

Fig. 4 Changes in total porosity at different depth

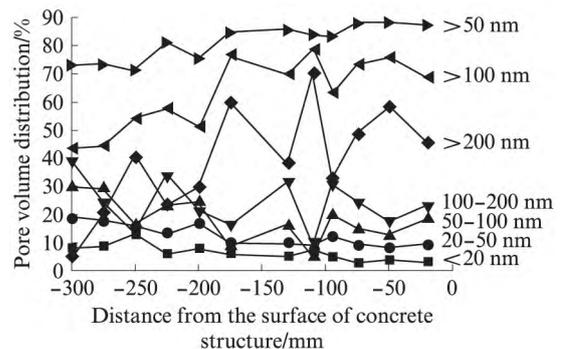


图 5 距表面不同深度处珊瑚骨料混凝土的孔隙分布

Fig. 5 Porosity distribution of coral aggregate concrete in different depths

利用扫描电子显微镜对盐雾侵蚀的珊瑚骨料混凝土的微观结构进行分析,如图 6 所示.从图 6 可以看出,盐雾作用后珊瑚骨料混凝土发生了严重的溶蚀现象.由图 6(a)低倍镜下可以看到混凝土结构疏松多孔,水化产物被侵蚀成小的颗粒状,孔隙连通,密实性很差;图 6(b)中看到骨料与砂浆界面裂缝增多增大,甚至出现分离,混凝土骨料和砂浆之间的黏结力减弱,单轴压缩试验中破坏沿骨料和砂浆界面发展;图 6(c)~(e)高倍镜下可以看到混凝土内部水化产物被溶解,钙矾石、氢氧化钙等晶体几乎不可见,溶解后

的 C-S-H 凝胶松散多孔,水泥石结构破坏严重. 研究学者指出,水泥结构中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 凝胶等水化产物中 Ca^{2+} 的流失导致其各种孔径增加^[13], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶出是水泥结构中大于 100 mm 的大孔径增加的原因^[14],小孔径的增加与 C-S-H 凝胶含量减小有关;Mainguy 等^[15]的研究中还指出导致孔隙率增大的主要原因是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶出,而 C-S-H 的脱钙对孔隙率的影响可以忽略. 这为长期暴露于高湿高盐环境中珊瑚骨料混凝土有害孔和多害孔比例增加、孔隙率显著增大作了解释.

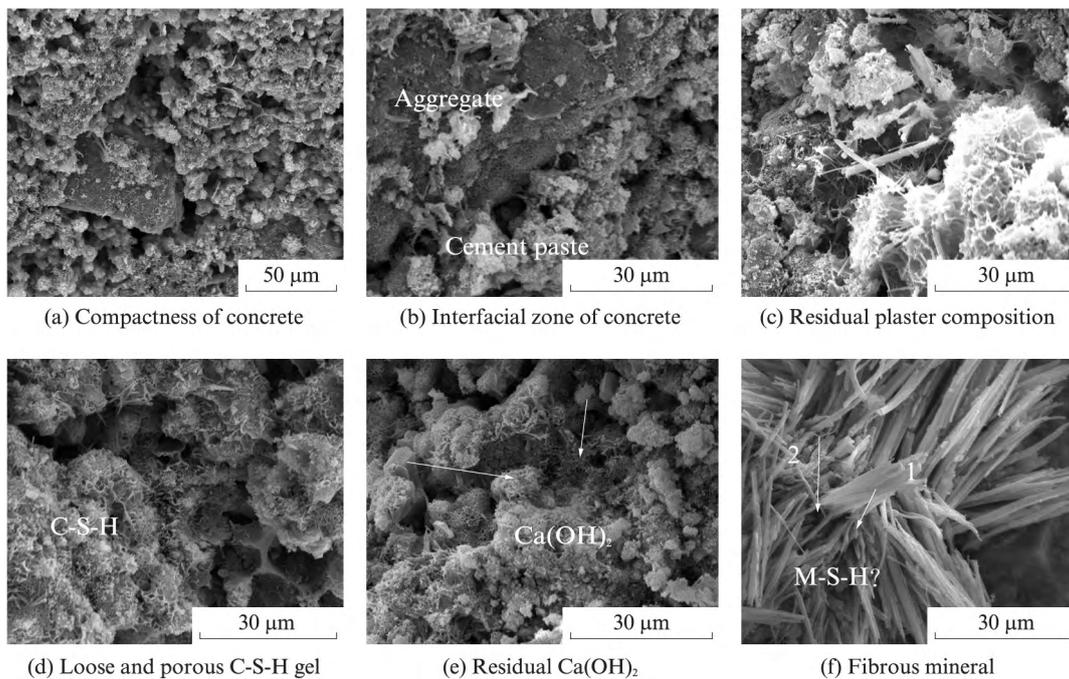


图 6 珊瑚骨料混凝土受侵蚀后的微观结构
Fig. 6 SEM images of coral aggregate concrete

图 6(c)中视野明亮,是因为有石膏成分残存在松散的 C-S-H 上;同时在水泥石结构中发现了纤维状的矿物,如图 6(f)所示.对该类型的矿物进行了 EDS 能谱分析,各元素质量分数如表 4 所示.由表 4 可见,其中 Mg 元素含量偏高,Ca 含量偏低,推断是 C-S-H 中的 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 取代生成了富镁凝胶(M-S-H)^[6].

表 4 珊瑚骨料混凝土能谱分析结果
Table 4 Results of EDS of coral aggregate concrete $w/\%$

Position	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca
1	12.72	54.67	1.17	6.04	4.47	2.09	3.72	5.05	10.07
2	13.93	54.37	1.11	6.16	4.74	1.72	2.96	4.68	10.32

2.4.2 珊瑚骨料混凝土化学成分分析

本文利用 X 射线荧光光谱仪对盐雾侵蚀后的珊瑚骨料混凝土化学成分进行了分析,结果如表 5 所示.从表中可以看出,0~60 mm 深度内珊瑚骨料

混凝土的水化产物中 Ca^{2+} 含量较低,由 CO_2 含量看出,绝大部分 Ca 含量来自珊瑚骨料中的 CaCO_3 ,大于 100 mm 深度处的 Ca 含量升高,而 CO_2 的含量降低,防护堤表层由内而外 Ca^{2+} 含量变化较大,表明防护堤内侧珊瑚骨料混凝土在高湿高盐环境下发生了不同程度的钙流失,至少距表层 0~60 mm 深度内的 Ca^{2+} 溶出严重,95~200 mm 深度内 Ca^{2+} 溶出程度较 0~60 mm 深度内稍弱,200~300 mm 深度内 Ca^{2+} 溶出现象进一步减弱.

表 5 中距表面 0~60 mm 深度内 Mg^{2+} 的含量偏高,深度大于 95 mm 时 Mg^{2+} 含量明显降低.这是因为在盐雾的作用下,珊瑚骨料混凝土中的水泥砂浆组分受到 Mg^{2+} 的侵蚀,水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H 等被分解,生成富镁且无胶结作用的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, M-S-H 等物质,致使混凝土中 Mg^{2+} 含量增多,混凝土性能下

降.此外,距表面0~30 mm深度内的 Mg^{2+} 含量明显小于距表面30~60 mm深度内的 Mg^{2+} 含量,且在距表面0~60 mm深度范围内,0~6 mm深度处的 Mg^{2+} 含量最少,可能是防护堤表面混凝土水化产物的成分与内部不同,或是骨料分离引起的;当距表面深度达到100 mm左右时,混凝土中 Mg^{2+} 含量明显减小,且100~200 mm,200~300 mm深度内的 Mg^{2+} 含量小于95~100 mm深度内的 Mg^{2+} 含量,表明盐雾中 Mg^{2+} 对大于100 mm深度内的珊瑚骨料混凝土的侵蚀破坏作用有所减弱.另外,从表中可以发现S含量较低,明显低于Mg含量,然而当距表面深度达到100 mm左右时,S含量明显增大,与Mg含量的变化趋势相反.假设表中所有的S全部来自于 SO_4^{2-} ,初步判断距混凝土表层深度小于100 mm时,珊瑚骨料混凝土受盐雾中 Mg^{2+} 的侵蚀作用强于 SO_4^{2-} ,深度增加时, SO_4^{2-} 的侵蚀强于 Mg^{2+} .

表5中 Cl^- 含量的变化趋势与 Mg^{2+} 相同,呈现出先增加后减小的趋势.混凝土水泥组分的溶出使得浅表层区域(<30 mm)内 Cl^- 含量较低,深度大于30 mm时, Cl^- 含量增加,36~52 mm深度内 Cl^- 含量基本维持在相同的水平,且含量较高.这是由于表层混凝土孔隙率较大, Cl^- 容易扩散^[7];深度大于52 mm时, Cl^- 含量降低,100~200 mm,200~300 mm深度内 Cl^- 含量小于0~30 mm深度内的 Cl^- 含量,这与2.4.1节中大于50 nm的毛细孔比例降低有关.

表5 距表面不同深度处珊瑚骨料混凝土的化学组成分析

Table 5 Chemical component analysis of coral aggregate concrete in different depths $w/\%$

Distance/ mm	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Cl	CO ₂
0-6	2.17	4.48	3.91	11.89	35.95	1.95	0.73	1.16	36.80
7-13	2.40	4.74	3.96	11.74	35.53	1.89	0.47	1.17	37.24
14-19	2.41	5.33	3.77	11.41	34.35	1.78	0.56	1.25	38.22
20-24	2.36	4.82	3.99	11.70	34.57	1.92	0.44	1.10	38.16
25-29	2.46	4.78	4.20	12.23	34.79	1.95	0.54	1.12	37.01
30-35	2.48	6.05	3.96	11.61	34.05	1.82	0.46	1.33	37.43
36-40	3.11	7.87	4.84	14.11	29.93	2.37	0.51	1.69	35.63
41-47	2.76	8.01	4.65	13.23	30.69	2.16	0.55	1.66	36.37
48-52	2.56	7.01	3.67	12.43	34.19	2.05	0.45	1.65	35.47
52-60	2.13	6.07	4.05	12.73	34.69	2.12	0.50	1.45	36.67
95-100	1.94	2.14	4.07	13.22	37.41	2.03	1.63	1.38	35.42
100-200	1.51	1.69	4.44	14.17	38.89	2.30	1.32	0.85	34.01
200-300	0.65	1.80	2.91	10.78	47.45	1.69	1.49	0.87	31.54

2.4.3 珊瑚骨料混凝土矿物组分分析

利用DTG-60热重-差热分析仪对盐雾侵蚀后珊瑚骨料混凝土试样的矿物组分进行分析,图7为

珊瑚骨料混凝土的热重-差热分析结果,分别对距防护堤内侧表面0~6 mm,7~13 mm,14~19 mm,20~24 mm,25~29 mm,30~35 mm,36~40 mm,41~47 mm深度内的珊瑚骨料混凝土的砂浆组分进行了热分析.

从图7(a)曲线上看到,各深度的珊瑚骨料混凝土吸热峰出现的温度范围大致相同,第一次吸热峰出现在40~100℃,这是由水泥砂浆蒸发失水引起的^[16].由浅处到深处,DTA曲线的吸热峰更加明显;从图7(b)中看到,0~40 mm深度内的热重曲线平缓,几近重叠,说明0~40 mm范围内水泥水化产物的成分以及它们所占的比例相近,但仍存在微小差别.其中,40~100℃来自水泥砂浆蒸发失水量的大小变化为:41~47 mm>36~40 mm>14~35 mm>7~13 mm>0~6 mm.C-S-H、钙矾石和石膏的分解发生在110~170℃之间^[16],然而图7(a)曲线上在该温度范围内没有吸热峰,图7(b)该温度范围内的热重曲线平缓,温度影响下质量变化极小,但41~47 mm深度内珊瑚骨料混凝土水化产物的热重损失明显大于40 mm以内的深度,表明0~40 mm深度内珊瑚骨料混凝土中的C-S-H、钙矾石、石膏等水化产物几乎完全丧失,大于41 mm的深度范围内仍残有部分水化产物.

图7(a)显示第二次吸热峰主要出现在300~550℃温度范围内,该吸热峰较弱,曲线较平缓,峰值并不明显,图7(b)中此温度范围内的热重损失较为明显. $Mg(OH)_2$ 的分解发生在330~420℃^[17-18],这也为0~47 mm深度内珊瑚骨料混凝土从300℃就开始分解作了解释,说明盐雾中的有害离子 Mg^{2+} 与珊瑚骨料混凝土组分发生了化学反应,生成了无胶结的 $Mg(OH)_2$,这与2.4.2节中化学分析结果吻合; $Ca(OH)_2$ 的分解一般发生在450~550℃^[19-20],可以看到因 $Mg(OH)_2$ 含量的增多而使得 $Ca(OH)_2$ 含量减少,图7(b)中结果显示0~40 mm深度内的珊瑚骨料混凝土质量损失之间的差别较小,41~47 mm深度内的质量损失明显较大,表明41~47 mm内珊瑚骨料混凝土中 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 含量要大于0~40 mm深度内这2种组分含量,证明防护堤内侧0~40 mm深度内的珊瑚骨料混凝土受盐雾侵蚀的程度要比41~47 mm深度内珊瑚骨料混凝土大.550~640℃范围内虽没观察到吸热峰,但存在明显的质量损失,如图7(b)所示,可能是由镁盐的腐蚀产物M-S-H引起的^[21].

图7(a)中第三次吸热峰的温度范围在640~760℃之间,这一温度区间的质量损失最为明显,这

是由 CaCO_3 的分解引起的^[16,19], 由于混凝土骨料为珊瑚骨料, 主要成分为 CaCO_3 , 因此该温度范围内

吸热峰显著, 质量损失最大, 珊瑚骨料混凝土主要质量损失发生在此温度范围内。

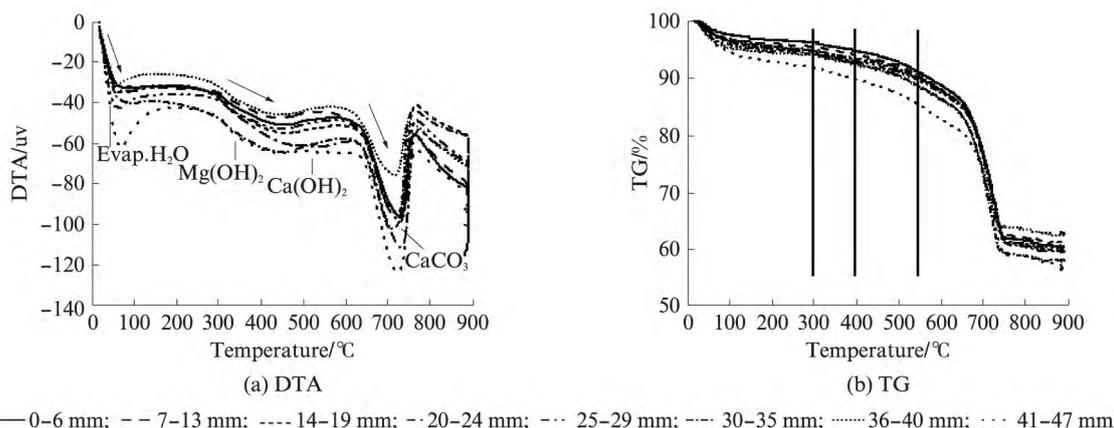


图7 珊瑚骨料混凝土的 TG/DTA 分析

Fig. 7 TG/DTA analysis of coral aggregate concrete

3 结论

(1) 受侵蚀后的珊瑚骨料混凝土质量损失严重, 力学性能(强度和弹性模量)下降, 表现出明显的塑性特征, 且珊瑚骨料与浆体之间的黏结力下降明显。

(2) 受侵蚀后混凝土结构的内部疏松多孔, 骨料与浆体出现分离现象; 总孔隙率明显增大, 增大约 20%, 在侵蚀过程中无害孔和微害孔向有害孔和多害孔转化明显, 这是混凝土物理力学性能下降的直接原因。

(3) 通过微观机理分析, 长期暴露于高湿高盐环境中的珊瑚骨料混凝土内部 Ca^{2+} 流失严重, 在盐雾中侵蚀离子作用下 C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等主要黏结成分减少甚至丧失, 富镁矿物增多, 致使珊瑚骨料混凝土孔隙率增大, 丧失强度和耐久性的主要来源。

参考文献:

[1] MATHER B. Symposium on effects of aggressive fluids on concrete[M]. Washington D. C.: Highway Research Board, 1964:33-42.

[2] MEHTA P K. Concrete in the marine environment[M]. New York, USA: Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1990: 73-101.

[3] WEERDT K D, GEIKER M R, JUSTNES H. 10 year old concrete wall in tidal zone examined by SEM-EDS[C]// The 14th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials. Helsingor, Denmark: Danish Technological Institute, 2013: 144-147.

[4] WEERDT K D, JUSTNES H, GEIKER M R. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 47(3): 53-63.

[5] WEERDT K D, JUSTNES H. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 55: 215-222.

[6] RAGABA M, ELGAMMAL M A, HODHOD O A, et al. Evaluation of field concrete deterioration under real conditions of seawater attack[J]. Construction and Building Materials, 2016, 119: 130-144.

[7] 范宏, 曹卫群, 赵铁军. 海洋环境下混凝土的碳化与钙的溶出[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(4): 414-419.

FAN Hong, CAO Weiqun, ZHAO Tiejun. Carbonation and calcium leaching in concrete under marine environment[J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(4): 414-419. (in Chinese)

[8] 郭春玲. 钙溶蚀条件下混凝土性能劣化规律研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.

GUO Chunling. Degradation mechanism of concrete due to calcium dissolution [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese)

[9] CARDE C, FRANCOIS R, TORRENTI J M. Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: Modeling the mechanical behavior[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(8): 1257-1268.

[10] 王四巍. 单轴和三轴应力下塑性混凝土性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.

WANG Siwei. Properties of plastic concrete under uniaxial and triaxial compressive stress [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010. (in Chinese)

[11] 达波, 余红发, 麻海燕, 等. 全珊瑚海水混凝土单轴受压应力-应变全曲线试验研究[J]. 建筑结构学报, 2017, 38(1): 144-151.

DA Bo, YU Hongfa, MA Haiyan, et al. Experimental research on whole stress-strain curves of coral aggregate seawater concrete under uniaxial compression [J]. Journal of Building Structures, 2017, 38(1): 144-151. (in Chinese)

[12] 韦灼彬, 李仲欣. 珊瑚混凝土孔隙参数与氯离子扩散系数的关

- 系[J]. 后勤工程学院学报, 2017, 33(3): 1-8.
- WEI Zhuobin, LI Zhongxin. Relationship between coral concrete pore parameters and chloride ion diffusion coefficient [J]. Journal of Logistical Engineering University, 2017, 33(3): 1-8. (in Chinese)
- [13] 汤玉娟, 左晓宝, 殷光吉, 等. 加速溶蚀条件下铸铁管内衬水泥砂浆的孔结构演变规律[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(2): 239-244, 250.
- TANG Yujuan, ZUO Xiaobao, YIN Guangji, et al. Evaluation of pore structure of cement mortar lined in ductile iron pipe under accelerated leaching [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(2): 239-244, 250. (in Chinese)
- [14] HAGA K, SUTOU S, HIRONAGA M, et al. Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(9): 1764-1775.
- [15] MAINGUY M, TOGNAZZI C, TORRENTI J M, et al. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(1): 83-90.
- [16] ALARCON-RUIZ L, PLATRET G, MASSIEU E, et al. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste [J]. Cement Concrete Research, 2005, 35(3): 609-613.
- [17] CHEN D T Y, FONG P H. Thermal analysis of magnesium hydroxide [J]. Journal of Thermal Analysis, 1977, 12(1): 5-13.
- [18] REN Hongrui, CHEN Zhen, WU Yulong, et al. Thermal characterization and kinetic analysis of nesquehonite, hydromagnesite, and brucite, using TG-DTG and DSC techniques [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(2): 1949-1960.
- [19] ROSENQVIST M, BERTRON A, FRIDH K, et al. Concrete alteration due to 55 years of exposure to river water; Chemical and mineralogical characterization [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 92: 110-120.
- [20] HIDALGO A, PETIT S, DOMINGO C, et al. Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature Part I: Portland cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(1): 63-70.
- [21] JIN F, AL-TABBAA A. Thermogravimetric study on the hydration of reactive magnesia and silica mixture at room temperature [J]. Thermochim ACTA, 2013, 566(16): 162-168.