文章编号:1674-2974(2024)11-0138-09 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024115

复掺偏高岭土和硅灰对混凝土耐盐酸影响

贺盛[1,3],覃宇[1],覃当麟[4],于鹏[1,2†]

[1. 广西大学 土木建筑工程学院,广西 南宁,530004;
2. 省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室(广西大学),广西 南宁,530004;
3. 安徽博世科环保科技股份有限公司,广西 南宁,530007;
4. 广西博测检测技术服务有限公司,广西 南宁,530007]

摘 要:为探究复掺偏高岭土和硅灰对混凝土耐盐酸的影响,在5%偏高岭土及5%、10%或15%硅灰混合置换胶凝材料水平下制备试样并进行盐酸浸泡试验,通过超声波、压汞法(MIP)、X射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)及扫描电子显微镜(SEM)系列测试方法探讨腐蚀对混凝土损伤层厚度、孔隙结构、水化产物的影响,而后对比分析损伤层厚度与孔隙结构的演化关系.结果表明:基于抗压强度、劈裂抗拉强度及抗折强度,M5S5耐酸性最优;损伤层厚度与超声波波速呈负相关,与孔隙率、平均孔径、总孔隙面积呈正相关;两者复掺可提高混凝土耐酸性,但硅灰掺量的递增使改善效益略有降低.

关键词:混凝土;复掺;超声波;孔隙结构;损伤层

中图分类号:TU528.33 **文献标志码**:A

Effect of Concrete Binary Mixed with Metakaolin and Silica Fume on Hydrochloric Acid Resistance

HE Sheng[1,3], QIN Yu[1], QIN Danglin[4], YU Peng[1,2†]

[1. School of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2. State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures(Guangxi University), Nanning 530004, China;
3. Anhui Bossco Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanning 530007, China;
4. Guangxi Boce Test Technical Services Co., Ltd., Nanning 530007, China]

Abstract: To explore the effect of concrete binary mixed metakaolin and silica fume on the resistance of hydrochloric acid, the specimens were prepared according to 5% metakaolin and 5%, 10% or 15% silica fume by

* **收稿日期**:2023-12-05
基金项目:广西重点研发计划项目(AB24010079,AB24010002),Guangxi Key Research and Development Program(AB24010079,AB24010002);广西自然科学基金资助项目(2024GXNSFAA010206),General Program of Natural Science Foundation of Guangxi Province(2024GXNSFAA010206);广西大学自然科学与技术创新发展倍增计划项目(2023BZRC020),Natural Science and Technology Innovation Development Multiplication Program of Guangxi University(2023BZRC020);广西高校引进海外高层次人才“百人计划”,Research Grant for 100 Talents of Guangxi Plan
作者简介:贺盛(1986—),男,广西柳州人,广西大学讲师,博士
† 通信联系人,E-mail:py@gxu.edu.cn

weight of total cementitious materials, and the immersion test of hydrochloric acid was carried out. The effects of corrosion on the thickness of the damage layer, pore structure and hydration products of concrete were investigated by ultrasonic, mercury intrusion porosity (MIP), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Moreover, the relationship between the thickness of the damage layer and the pore structure is compared and analyzed. The results show that M5S5 has the best acid resistance based on compressive strength, splitting tensile strength and flexural strength. The thickness of the damage layer is negatively correlated with ultrasonic velocity, and positively correlated with porosity, average pore size and total pore area. The combination of metakaolin and silica fume can improve the acid resistance of concrete. However, the increasing content of silica fume slightly reduces the improvement effect.

Key words: concrete; binary mix; ultrasonic; pore structure; damage layer

近年来,仍有不少关于混凝土构筑物遭受酸腐蚀的报道,如混凝土管道受酸性地下水、井水侵蚀;钢铁处理厂的酸洗废水池及农场围护结构持续处于酸性环境等[1-3],此类强酸环境成为制约混凝土耐久性的重要因素[4-6]. 因而,如何提高混凝土的耐酸性值得科学界持续关注.

研究表明当碱性混凝土受酸腐蚀时,内部碱度急剧降低,由于水化产物中氢氧化钙(CH)稳定性最差,成为最先被酸破坏的物质;随后依次是水化产物如水化铝酸钙(CAH)、钙矾石(AFt)、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)、水化硅酸钙(CSH)及金属氧化物(如Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO等)等被分解消耗;继而原本薄弱的界面过渡区进一步劣化,最终引发混凝土失效破坏[7-8]. 因此,优化水泥基质的耐酸性对提高混凝土耐久性至关重要. 一方面,混凝土中单掺硅灰[3, 9]或添加其他活性掺和料如粉煤灰、矿渣等均可改善混凝土的耐酸性[10-11],且研究更多聚焦于宏观力学性能的劣化或水化机理的影响,然而酸腐蚀后混凝土损伤层的发展与孔隙结构的演化联系研究尚属空白. 另一方面,当混凝土中混合加入偏高岭土及硅灰两种硅质含量较高的火山灰材料时,协同作用下对物理力学性能的积极影响虽已有报道[12-14],但两者复掺对混凝土酸腐蚀后的微观影响仍未明晰.

为此,将制备完成的试件置于设定好pH的盐酸溶液中进行全浸泡试验,相应周期后取出进行力学性能、超声波无损测试及微观检测,研究了腐蚀对混凝土损伤层厚度、孔隙结构和水化产物的影响;探讨了损伤层厚度与孔隙结构变化的关系;并分析了水化产物的演变特征及劣化机理,旨在揭示复掺偏高岭土及硅灰对混凝土耐酸性的影响,为改善其耐酸性提供一定的指导.

1　试验

1.1　材料

试验采用P·O 42.5硅酸盐水泥(C),偏高岭土(MK)和硅灰(SF)作为胶凝材料,主要化学成分详见表1. 连续级配的5~20 mm碎石(G)及河砂(S)分别作为粗、细骨料;拌和水(W)采用自来水;外加剂(SP)采用减水率约为30%的聚羧酸高效减水剂.

表1　水泥、偏高岭土及硅灰的主要化学成分

Tab.1　Chemical compositions of C, MK and SF　%

材料类别	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	MgO	L.O.I.
C	23.34	6.38	3.92	61.27	3.92	—	1.17
MK	48.45	44.59	3.43	0.56	0.15	0.01	2.81
SF	93.13	0.38	0.68	0.27	—	0.02	5.52

1.2　制备及试验设计

试验所用的4个配合比如表2所示,水胶比为0.45.已有研究表明,在水泥用量替换水平中,复掺5%的MK组别的力学性能优于其他MK掺量下的力学性能[13-14]. 故本文设计MK掺量为5%和SF掺量为5%、10%、15%. 4个配合比均制备成100 mm×100 mm×100 mm立方体及100 mm×100 mm×400 mm棱柱体. 前者用于抗压强度、劈裂抗拉强度试验及微观测试,

后者用于无损超声波测试及抗折强度试验.试样制备完成后养护28 d再置于恒定pH区间为1~2.5的盐酸溶液中浸泡,以期模拟钢铁厂酸洗废水的强酸环境;各试验组于每个周期取出3个试样进行测试并取均值.需注意,预试验中用不同数量相同配比的普通混凝土试块分别浸泡在初始pH为1的溶液中,发现pH处于1~2.5区间时盐酸消耗速率近乎一致,即拟合直线的斜率相差甚小,故正式试验设定为恒定区间.每隔3 h检测pH变化并搅动溶液、翻动试块以确保均匀受蚀,但未特别清理表面的疏松腐蚀层.

表2 试样配合比

Tab.2 Mixture proportions of specimens

组别	W/(kg·m^{-3})	C/(kg·m^{-3})	MK/(kg·m^{-3})	SF/(kg·m^{-3})	S/(kg·m^{-3})	G/(kg·m^{-3})	SP/%
对照组	200	445	0	0	668	1 137	0.1
M5S5	200	404.5	22.3	22.3	668	1 137	0.1
M5S10	200	378.3	22.3	44.5	668	1 137	0.1
M5S15	200	356	22.3	66.8	668	1 137	0.1

1.3 测试方法

根据《超声法检测混凝土缺陷技术规程》(CECS 21: 2000)[15]设置测点间隔为25 mm,使用NM-4B型非金属超声检测分析仪对棱柱体试样进行损伤层的测量,具体见图1、图2,计算如式(1)~式(5)所示:

$$\frac{l_0}{V_f}=\frac{2\sqrt{\left(h_f{}^2+x^2\right)}}{V_f}+\frac{l_0-2x}{V_a} \tag{1}$$

$$h_f=\frac{l_0}{2}\sqrt{\frac{V_a-V_f}{V_a+V_f}} \tag{2}$$

$$l_f=a_1+V_f t_f \tag{3}$$

$$l_a=a_2+V_a t_a \tag{4}$$

$$l_0=\frac{a_1V_a-a_2V_f}{V_a-V_f} \tag{5}$$

式中:l_0为超声波到达损伤层与未损伤层界面时的距离,mm;x为损伤层传播距离的水平投影;h_f表示损伤层厚度,mm;V_a和V_f分别为超声波在未损伤层和损伤层的传播速度(直线斜率),km/s;l_f、l_a分别表示l_0前后的距离;t_f、t_a分别表示l_0前后l_f、l_a对应的时间;a_1和a_2分别表示两条直线的截距.联立方程可求解损伤层厚度h_f.

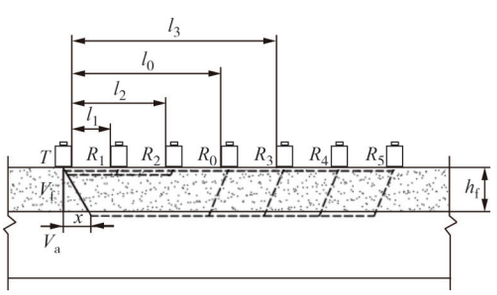


图1 测试过程图解

Fig.1 Diagram of the test process

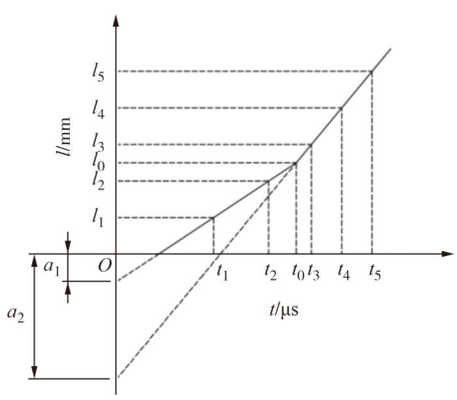


图2 声时与声距的关系曲线图

Fig.2 Relationship curve between the sound time and distance

力学性能试验均参照《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019)[16],所有微观测试的样品在压力机破碎立方体后取自10~15 mm深度且剔除粗骨料,于异丙醇中终止水化再放入60 ℃烘箱中烘干24 h,而后进行测试,其中XRD和TGA测试需将试样磨成粉末.采用X射线衍射仪X′Pert3 Powder分析腐蚀产物的组成(CuKα, 40 kV、40 mA,连续模式,5°~65°);孔隙结构采用压汞仪Autopore V 9600进行测定(侵入压力0.6 kPa~421 MPa,接触角130°);利用SEM技术,采用ZEISS Sigma300对样品的微观结构进行观察;TG分析采用TGA2集成热分析仪进行测试(氮气氛围室温以10 ℃/min速率升至1 000 ℃),进而根据DTG曲线可计算出化学结合水和CH的质量分数(含量)[14],如式(6):

$$\begin{cases} m(H_2O)=m_B+m_C+m_D\dfrac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \\ m\left[Ca(OH)_2\right]=m_C\dfrac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}}+m_D\dfrac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CO_2}} \end{cases} \tag{6}$$

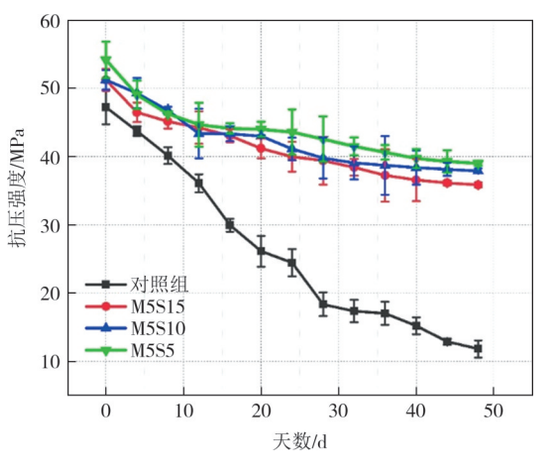
式中:m_B、m_C和m_D分别表示样品在70~350 ℃、350~

470 ℃、600~730 ℃范围内的质量损失率,%;$m(H_2O)$表示化学结合水的质量分数(含量),%;$m[Ca(OH)_2]$表示 CH 的质量分数(含量),%;M 为 H_2O、CO_2、$Ca(OH)_2$的相对分子质量,分别为18、44、74.

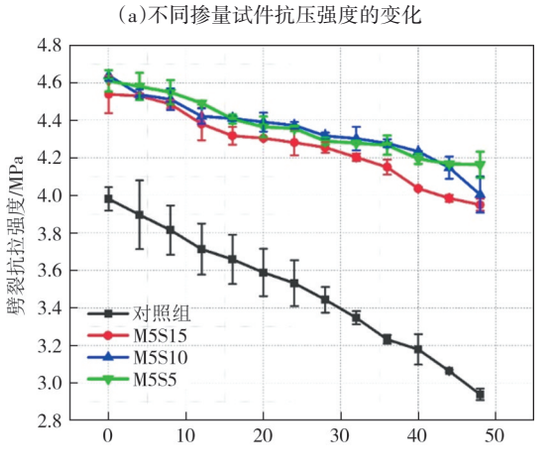
2　结果与讨论

2.1　力学性能

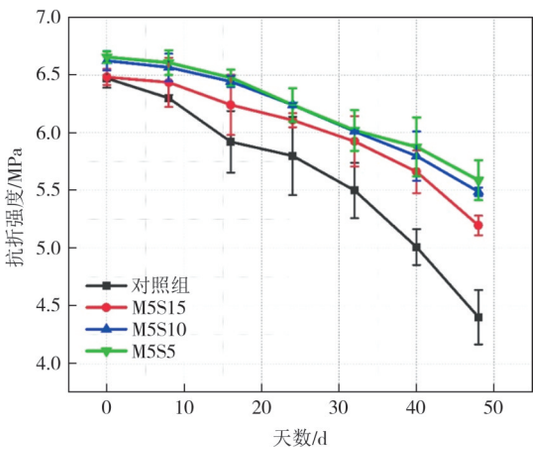
不同掺量试件抗压强度、劈裂抗拉强度及抗折强度的变化趋势如图3(a)~(c)所示. 可以看到M5S5的力学性能下降幅度最小,即耐酸性更优;随着SF掺量的增加,耐酸性略有降低. 具体而言,48 d腐蚀后,对照组的抗压强度下降了74.9%,而M5S5仅下降28.0%;对照组劈裂抗拉强度下降了26.2%,而M5S5仅下降了9.7%;对照组抗折强度下降了32.0%,而M5S5仅下降了16.0%. MK粒径介于SF和水泥之间,可更好地发挥其填充效应,两者协同促进火山灰反应,进一步促使水泥浆体密实均匀[14];而界面过渡区的强化则提高了试件的断裂能[17],其力学性能得以改善.



(a)不同掺量试件抗压强度的变化



(b)不同掺量试件劈裂抗拉强度的变化



(c)不同掺量试件抗折强度的变化

图3　不同掺量试件的抗压强度、劈裂抗拉强度和抗折强度的变化

Fig.3　Variation of compressive strength, splitting tensile strength and flexural strength of specimens with different dosages

表3给出了方差分析(ANOVA)结果,其中,f值为组间方差与组内方差的比率,其值越大表明不同组之间的均值差异越显著;p值为概率值,用于衡量结果的显著性,通常认为p值小于0.05时不同组之间存在显著差异. 由表3可知,除抗折强度外,其他p值均小于0.05显著性水平,说明SF掺量对抗压强度、劈裂抗拉强度影响显著,对抗折强度影响较小.

表3　抗压强度、劈裂抗拉强度和抗折强度的方差分析

Tab.3　ANOVA of compressive strength, splitting tensile strength and flexural strength

力学性能	平方和	均方	f值	p值	结果
抗压强度	1 380.06	460.02	7.17	0.00	显著
劈裂抗拉强度	3.69	1.23	19.69	0.00	显著
抗折强度	1.47	0.49	1.81	0.17	不显著

2.2　损伤层厚度

盐酸腐蚀混凝土是一个由外到内的过程,而超声波可无损评估混凝土的劣化程度. 各龄期试件的损伤层厚度如图4所示,其中对照组的损伤层厚度增长最快,24 d和48 d时分别达到20.79 mm和48.60 mm;而M5S5在24 d和48 d时损伤层厚度分别为8.37 mm和20.49 mm. 就微观层面而言,2.3节的样品孔隙率及平均孔径随腐蚀龄期的延长而增大佐证了宏观损伤层的增长;此外,2.3节的孔隙分布表明小孔径在后期向更大孔径演变,此时内部连通性的增强意味着溶液更易渗透. 损伤层的形成伴随着水化产物及金属氧化物的分解,H^+不断溶解,进而增加

基质孔隙度,形成一个高度多孔的腐蚀层[18]. 混凝土内部缺陷如微裂缝及孔洞的存在致使超声波以绕射形式通过,而在通过与水泥石声阻抗值较为接近的石灰石骨料时可垂直透射,如图5(a)所示[19],此时超声波速度减小,损伤层厚度增加. 可见损伤层厚度与超声波速度呈负相关,这是由CH和CSH的分解以及密实度的降低造成的. 图4中数据对比可明显反映试样复掺MK和SF后上述降解得以延缓,且在掺加5%的MK和5%的SF时损伤层增长幅度最小. 此外,两者作为掺和料对界面过渡区的贡献已有学者证实,即通过二次水化作用使薄弱的界面过渡区厚度减小并得到强化致密[20]. 内部结构的进一步优化提高了混凝土的耐酸性,则超声波更多以垂直透射方式快速通过试样,如图5(a)所示.

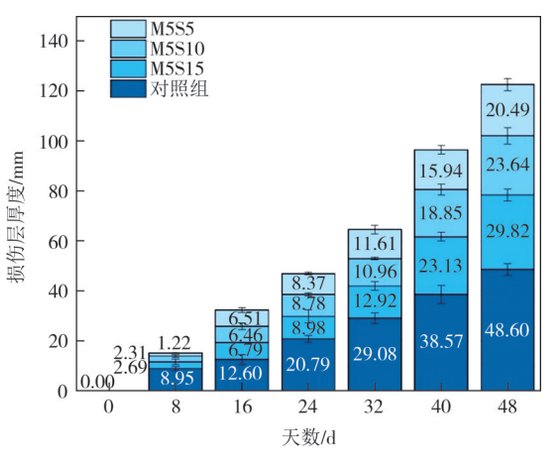


图4 损伤层厚度增长趋势

Fig.4 Increasing trend of the thickness of damage layer

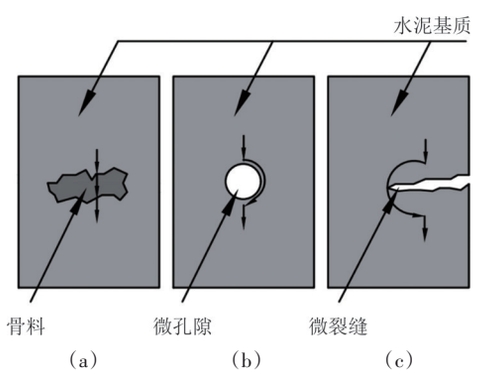


图5 超声波传播路径示意图

Fig.5 Schematic diagram of ultrasonic propagation path

2.3 孔隙结构

样品24 d和48 d孔隙率及平均孔径如图6所示,其中对照组孔隙率升高幅度最大,相比之下M5S15在24 d及48 d时的孔隙率分别为10.47%、12.12%,而M5S5在24 d及48 d时的孔隙率仅为5.73%、7.66%;也可看到样品孔隙率与图7中汞总侵入体积的增长趋势近乎一致. 此外,对照组平均孔径24 d至48 d的增长幅度分别是M5S15、M5S5的1.4倍和1.9倍,其总孔隙面积的增长幅度分别是M5S15、M5S5的2.0倍和3.3倍. 当H^+由混凝土外部向内部渗透侵蚀时,占比较大的水化产物CH、CSH先发生脱钙反应,如式(7)、式(8)所示:

$$Ca(OH)_2+2H^+\rightarrow Ca^{2+}+2H_2O \tag{7}$$

$$CSH+2H^+\rightarrow Ca^{2+}+SiO_2\cdot nH_2O \tag{8}$$

其余水化产物如CAH、AFt及金属氧化物继而被盐酸分解消耗,如式(9)~式(14)所示:

$$CAH+2H^+\rightarrow Ca^{2+}+Al_2O_3\cdot nH_2O \tag{9}$$

$$C_3A\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O+12H^+\rightarrow 3Ca^{2+}+2Al^{3+}+3CaSO_4\cdot 2H_2O+32H_2O \tag{10}$$

$$Fe_2O_3+6H^+\rightarrow 2Fe^{3+}+3H_2O \tag{11}$$

$$Al_2O_3+6H^+\rightarrow 2Al^{3+}+3H_2O \tag{12}$$

$$MgO+2H^+\rightarrow Mg^{2+}+H_2O \tag{13}$$

$$CaO+2H^+\rightarrow Ca^{2+}+H_2O \tag{14}$$

此时,Ca^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}和Mg^{2+}以及硫酸盐离子等进入孔隙溶液并向混凝土表面扩散. 上述反应直接导致混凝土孔隙率升高及总孔隙面积增大,表明内部连通性增强,这也意味着混凝土内部出现更多长裂缝,如图5(c)所示.

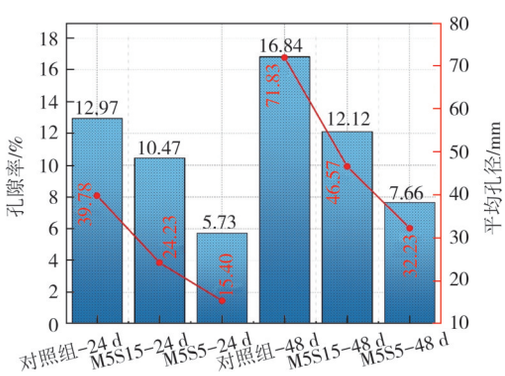


图6 样品孔隙率及平均孔径

Fig.6 Porosity and average pore diameter of the samples

对照组在酸性环境暴露较长时间后,孔隙不断连通贯穿形成微裂缝,超声波的多次绕射导致波速减小更为迅速,因而损伤层增长幅度最大. 该缺陷的存在除了使得扩散通量增加之外,还可通过对流来输送溶解的物质,从而提高输送速率,加速溶解溶

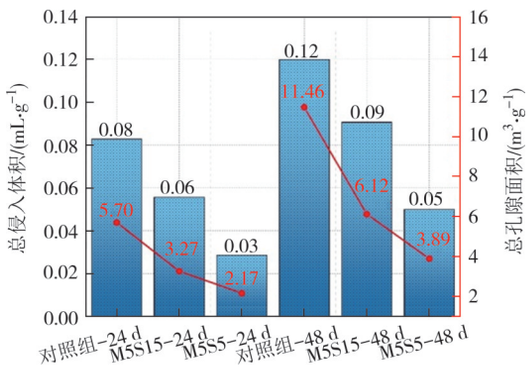


图 7　总侵入体积及总孔隙面积

Fig.7　Total intrusion volume and total pore area

出.换言之,裂缝是水泥材料在脱钙过程中体积收缩并转化为大量腐蚀产物的结果[9].随着腐蚀的进一步加剧,界面过渡区胶结能力下降,钙质骨料也将发生分解反应,如式(15)所示:

$$CaCO_3+2H^+\rightarrow Ca^{2+}+CO_2+H_2O \quad (15)$$

此时超声波难以在图 5(a)情况中垂直透射,所测损伤层厚度增加.

如图 8 所示,比较了不同样品的累积孔径分布,可看到对照组的累积压汞曲线远高于其他样品,其孔径尺寸在 10~100 000 nm 范围内均有分布,而复掺样品的孔径尺寸主要集中在 10~100 nm.

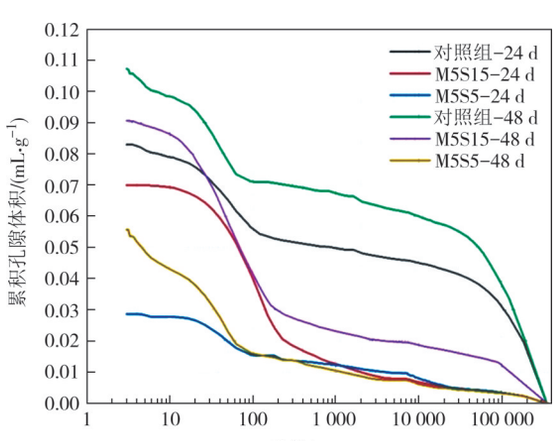


图 8　样品累积孔径分布

Fig.8　Cumulative pore size distribution of the samples

图 9 为差异孔径分布曲线,可反映孔隙体积的变化率;其峰值点对应的孔径为最可几孔径,即出现概率最大的孔径,小于该孔径则不能形成连通的孔道.其中对照组 24 d 时的最可几孔径为 40 nm,48 d 时为 121 nm;M5S5 于 24 d 及 48 d 时的最可几孔径均约为 50 nm;而 M5S15 的最可几孔径有 2 种,分别为 24 d 的 5 nm 及 48 d 的 40~50 nm,这可能代表着在 M5S15 样品中开始出现细微裂缝,后期逐渐演化成长裂缝.在 MK 和 SF 复掺情况下,两者相较于水泥颗粒有着更小的粒径,基于密实堆积原理填充于水泥颗粒中的微孔隙,且伴随着火山灰反应生成纳米级水化产物,水泥基体优化密实,因而小毛细孔(4.5~50 nm)占比均高于对照组,同时也延缓了大毛细孔向更大孔隙的发展,如图 10 所示.

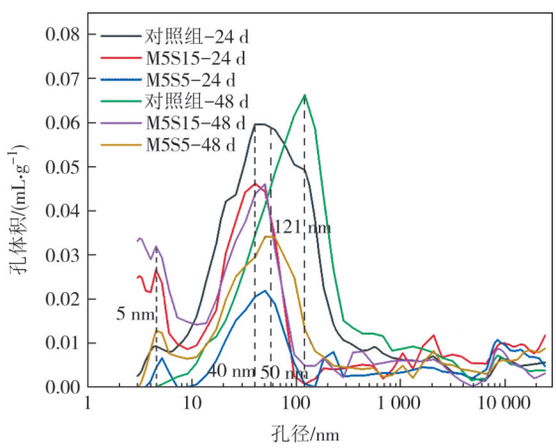


图 9　样品差异孔径分布

Fig.9　Differential pore size distribution of the samples

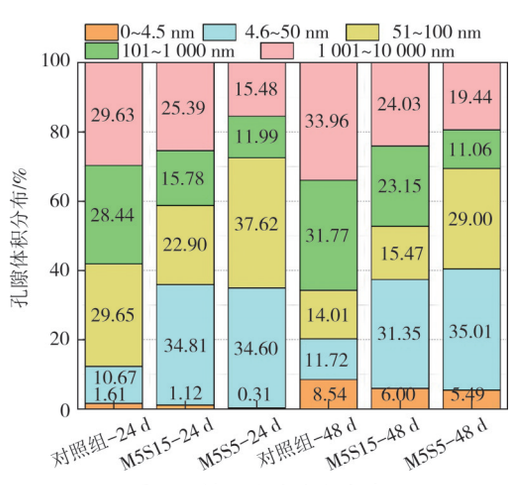


图 10　样品孔隙体积分布

Fig.10　Pore volume distribution of the samples

还应注意到 M5S5、M5S15 的大毛细孔(>100 nm)占比在 48 d 后仅有 30.50%、47.18%,低于对照组的 65.73%,其存在对混凝土的耐久性和渗透性产生不利影响.此外,Delagrave 等论证了氯离子的存在会加剧钙流失,通过 CH 置换为易溶的 $CaCl_2$,而后由钙的流失最终导致孔隙率升高,水泥浆体脱钙硬化[21].但总体而言,低 pH 下盐酸溶液中的 H^+ 仍主导着混凝土的分解溶蚀.

2.4 热重分析

图 11 为酸腐蚀 24 d 和 48 d 后样品的 TGA 曲线. 在 0~200 ℃范围内,第一个峰为 CSH 在约 90 ℃时释放 H_2O;接着 AFt、AFm 和 CAH 分别在 100 ℃和 170 ℃释放 H_2O;随后在 450 ℃附近观察到 CH 相的热分解吸热峰;最后在 800 ℃左右出现的峰是由 $CaCO_3$ 解离反应和 CO_2 逸出引起的[14]. 混凝土作为一种碱性材料,其内部 pH 约为 13,因此绝大部分水泥浆的组分在低于该阈值的酸碱度下均无法稳定存在,且先前的研究表明主要物相及其稳定存在的 pH 值按 pH 值从大到小排列如下:CH(12.6)、CAH(11.4)、AFt 及 AFm(10.7)、CSH(10.5)[7]. 水泥基质中占比最大的 CH 稳定性最差,成为 H^+ 首要攻击对象,从 24 d 的 DTG 曲线可观察到对照组 CH 含量的大幅降低;而样品 M5S5 的 CH 峰值均略高于 M5S15,这归因于富余的 SF 产生了更活跃的火山灰反应并伴随着 CH 的消耗. 但 M5S5 损伤层增长速率最为缓慢,可能取决于 CH 自身与酸反应的中和能力在延缓劣化中扮演的积极作用. 此外,对照组的 CSH 波峰在 24 d 时已难以检测到,且 M5S5 和 M5S15 样品中 CSH 波峰变化也较为明显,这可能跟 SF 占比较大有关. 显然,相比于对照组混凝土,复掺 MK 和 SF 后促进了更多水化产物的形成且溶蚀程度下降,一方面归因于 MK 和 SF 细度低于水泥,可发挥填充效应致密化水泥基质;另一方面 SF 的比表面积大,能为 CSH 的生成提供更大的生长空间,从而优化孔隙网络,耐酸性得以改善[22]. 总体而言,48 d 后水化产物峰值进一步降低,由图 12 可看出,此时 CH 和化学结合水的质量分数(含量)较 24 d 有所下降,表明盐酸对水化产物的腐蚀程度随时间的推移而加剧. 注意到对照组 48 d 的 CH 质量分数(含量)高于 24 d 的 CH 质量分数(含量),这可能由样品制备误差造成. 结合前述分析可知,复掺 MK 和 SF 对混凝土耐酸性的提高有益,可延缓其溶解及劣化.

2.5 腐蚀产物

图 13 呈现了样品在盐酸中浸泡 24 d 和 48 d 后的物相变化,可看到仅有二氧化硅、碳酸钙被检测到,其中二氧化硅峰强度的差异可归因于 SF 质量分数(含量)的增加;碳酸钙的出现可归结为粗骨料存在的取样误差及少部分 CH 的碳化.

值得注意的是,所有样品均无法检测到 CH 和 AFt,一方面,基质中的 CH 和 AFt 大部分被盐酸消耗殆尽;另一方面,腐蚀致使两者的晶体结构发生改变,衍射后难以识别. 当 pH 值在 4.0~6.5 之间时,少量 Ca^{2+} 可残留在含有铁和铝的残余相中,其主要由

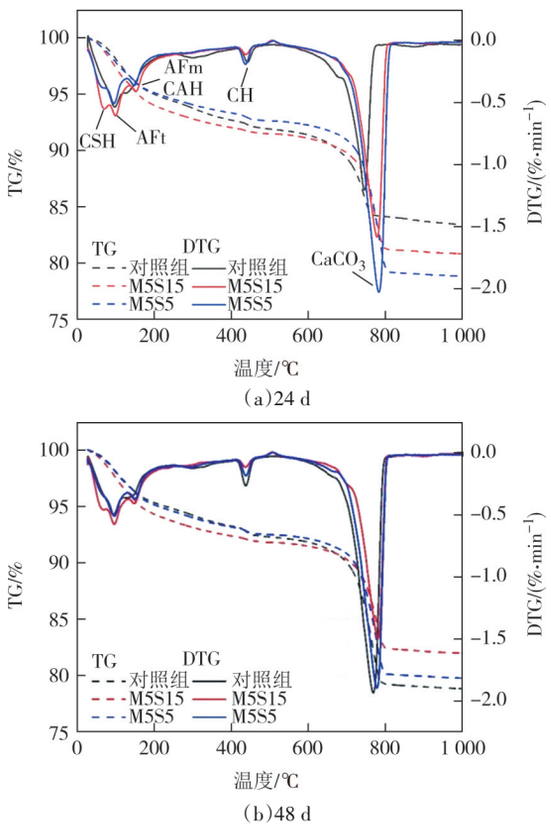


图 11 样品腐蚀 24 d 及 48 d 后的 TGA 曲线

Fig.11 TGA curves of samples after 24 and 48 days of corrosion

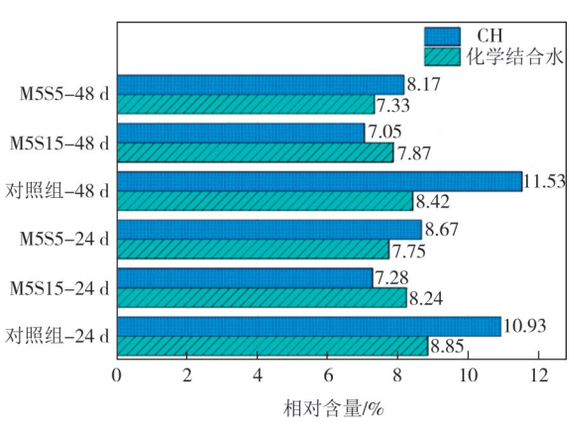
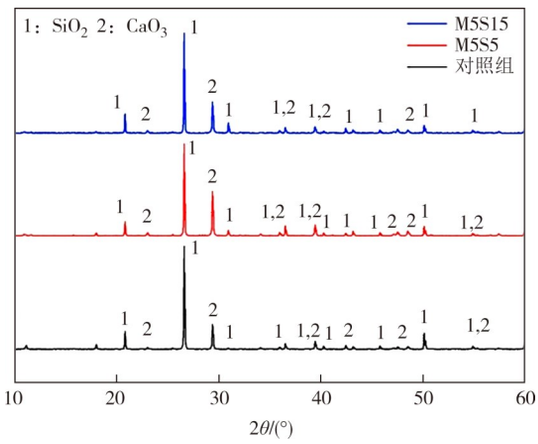


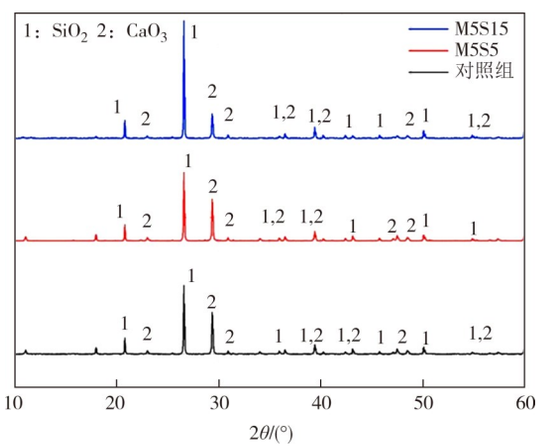
图 12 样品腐蚀 24 d 及 48 d 后的 CH 和化学结合水含量

Fig.12 The content of CH and chemically bound water of samples at the corrosion age of 24 d and 48 d

$Al(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_3$、部分酸性阴离子形成的各种衍生物沉淀及二氧化硅等组成. 与 CSH 和 CH 释放 Ca^{2+} 相比,铁酸盐或铝酸盐水合物的溶解和相应的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的损失更慢,且发生在更低的 pH 值下. Pavlík 认为结晶度较差的 $Al(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_3$ 分别在 pH 小于 3 时和 pH 小于 1.5 时溶解,而铝酸钙和铁酸钙水合物在 pH 小于 2 时分解;其他少量的金属离子如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可吸附在硅、铝和铁的水合物上[23]. 当 pH 小于 3 时,水化铝硅酸钙(CASH)链在 AlO_4 桥接四面体上缩



(a)24 d



(b)48 d

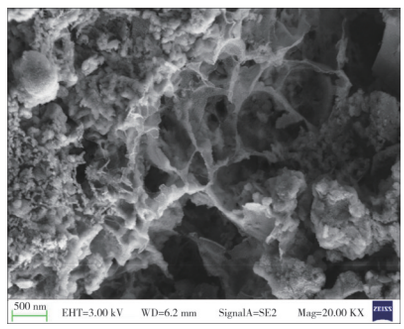
图 13　样品腐蚀 24 d 及 48 d 后的 XRD 图谱

Fig.13　XRD patterns of samples after 24 and 48 days of corrosion

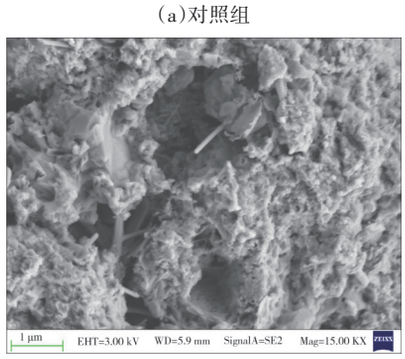
聚交联,与硅酸盐、双酸盐及单硅醇基团形成无定形硅胶,最终在 XRD 图谱上表现为无尖锐的衍射宽峰[24]. 综上可知,在低 pH 环境下绝大部分水化产物易被盐酸侵蚀分解并难以用 XRD 检测到.

2.6　微观结构分析

如图 14(a)所示,对照组絮状的 CSH 凝胶已呈现出被盐酸分解的痕迹,且出现明显孔洞;而 M5S5 样品中界面过渡区(ITZ)周围仍保持着良好的密实度,且微孔被少量针条状产物填充,推测为 AFt,如图 14(b)所示. 随后经过 48 d 的腐蚀,图 15(a)中对照组形成松散无序的微观结构,CSH 网络被分解耗尽,这意味着胶凝材料的结合力被严重破坏,孔隙率增大且连通性增强,进而宏观性能迅速退化. 相比而言,M5S5 的微观组织更规则致密,仅可见数条裂缝及数个微孔,如图 15(b)所示. 结合 XRD 可知,绝大部分水化产物在低 pH 下不易稳定存在;其中结晶态产物也多被分解破坏.



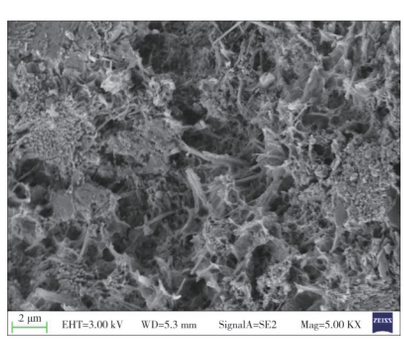
(a)对照组



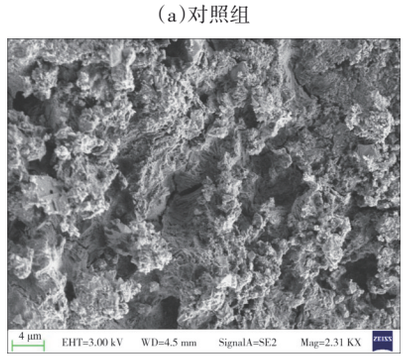
(b)M5S5

图 14　样品腐蚀 24 d 后的 SEM 图

Fig.14　SEM image of samples after 24 days of corrosion



(a)对照组



(b)M5S5

图 15　样品腐蚀 48 d 后的 SEM 图

Fig.15　SEM image of samples after 48 days of corrosion

3　结 论

1)损伤层厚度与超声波速度呈负相关,与孔隙

率、平均孔径以及总孔隙面积呈正相关.

2)方差分析中除抗折强度外,其他p值均小于0.05显著性水平,表明SF掺量对抗压强度和劈裂抗拉强度影响显著,对抗折强度影响较小.

3)M5S5组别耐酸性最优,而耐酸性随SF掺量的增加而略有降低,归因于富余的SF消耗更多的CH,从而削弱混凝土中和盐酸的能力.

4)复掺的MK及SF通过填充效应及二次水化作用优化混凝土微结构,使混凝土耐酸性提高,劣化速率得以延缓.

参考文献

[1] CHANG H B, CHOI Y C. Accelerated performance evaluation of repair mortars for concrete sewer pipes subjected to sulfuric acid attack[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 13635-13645.

[2] EKOLU S, DIOP S, AZENE F, et al. Disintegration of concrete construction induced by acid mine drainage attack[J]. Journal of the South African Institution of Civil Engineering, 2016, 58(1): 34-42.

[3] NOCHAIYA T, SURIWONG T, JULPHUNTHONG P. Acidic corrosion-abrasion resistance of concrete containing fly ash and silica fume for use as concrete floors in pig farm[J]. Case Studies in Construction Materials, 2022, 16: e01010.

[4] 宋志刚,李贤胜,谢世华,等. 硫酸侵蚀混凝土的腐蚀产物附面层及其影响[J]. 建筑材料学报,2019,22(3):348-355.
SONG Z G, LI X S, XIE S H, et al. Corroded product surface layer of concrete corroded by sulfuric acid and its effect on corrosion rate[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(3): 348-355. (in Chinese)

[5] 郑山锁,关永莹,黄莺歌,等. 酸雨环境下约束混凝土本构关系试验[J]. 建筑材料学报,2016,19(2):237-241.
ZHENG S S, GUAN Y Y, HUANG Y G, et al. Experiment on the constitutive relation of confined concrete under acid rain environment erosion[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(2): 237-241. (in Chinese)

[6] 张英姿,范颖芳,刘江林,等. 模拟酸雨环境下C40混凝土抗压性能试验研究[J]. 建筑材料学报,2010,13(1):105-110.
ZHANG Y Z, FAN Y F, LIU J L, et al. Experimental study on compressive performance of concrete C40 in simulated acid environment[J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(1): 105-110. (in Chinese)

[7] BEDDOE R E, DORNER H W. Modelling acid attack on concrete: part I. the essential mechanisms[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(12): 2333-2339.

[8] PAVLÍK V. Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part I: calculation of corrosion depth[J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(3): 551-562.

[9] PAVLÍK V, UNČÍK S. The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(11): 1731-1745.

[10] 王凯,马保国,张泓源. 矿物掺合料对混凝土抗酸雨侵蚀特性的影响[J]. 建筑材料学报,2013,16(3):416-421.
WANG K, MA B G, ZHANG H Y. Effect of mineral admixtures on deterioration of concrete under acid rain attack[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(3): 416-421. (in Chinese)

[11] PANDEY A, KUMAR B. Investigation on the effects of acidic environment and accelerated carbonation on concrete admixed with rice straw ash and microsilica[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 29: 101125.

[12] CHAND G, HAPPY S K, RAM S. Assessment of the properties of sustainable concrete produced from quaternary blend of Portland cement, glass powder, metakaolin and silica fume[J]. Cleaner Engineering and Technology, 2021, 4: 100179.

[13] KUZIELOVÁ E, ŽEMLIČKA M, BARTONIČKOVÁ E, et al. The correlation between porosity and mechanical properties of multicomponent systems consisting of Portland cement-slag-silica fume-metakaolin[J]. Construction and Building Materials, 2017, 135: 306-314.

[14] HE S, QIN Y, YU P, et al. Synergistic effect of metakaolin and silica fume on hydrochloric acid resistance of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2022, 359: 129498.

[15] 超声法检测混凝土缺陷技术规程:CECS 21:2000[S]. 北京:中国城市出版社,2000:19-20.
Technical specification for inspection of concrete defects by ultrasonic method: CECS 21:2000[S]. Beijing: China City Press, 2000: 19-20. (in Chinese)

[16] 混凝土物理力学性能试验方法标准:GB/T 50081—2019[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2019:12-28.
Standard for test methods of concrete physical and mechanical properties: GB/T 50081—2019[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2019: 12-28. (in Chinese)

[17] VEJMELKOVÁ E, PAVLÍKOVÁ M, KEPPERT M, et al. High performance concrete with Czech metakaolin: experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(8): 1404-1411.

[18] ZIVICA V, BAJZA A. Acidic attack of cement based materials—a review. part 1. principle of acidic attack[J]. Construction and Building Materials, 2001, 15(8): 331-340.

[19] 陈正,陈犇,郑皆连,等. 青藏高原低气压环境下钢管混凝土的核心混凝土密实性评估方法研究[J]. 土木工程学报,2021,54(8):1-13.
CHEN Z, CHEN B, ZHENG J L, et al. Methodology on evaluating the compactness of core concrete in CFST serving under low atmospheric pressure over the Qinghai-Tibet Plateau[J]. China Civil Engineering Journal, 2021, 54(8): 1-13. (in Chinese)

[20] NEŽERKA V, BÍLÝ P, HRBEK V, et al. Impact of silica fume, fly ash, and metakaolin on the thickness and strength of the ITZ in concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 103: 252-262.

[21] DELAGRAVE A, PIGEON M, MARCHAND J, et al. Influence of chloride ions and pH level on the durability of high performance cement pastes (part Ⅱ)[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(5): 749-760.

[22] CHU S H, KWAN A K H. Co-addition of metakaolin and silica fume in mortar: effects and advantages[J]. Construction and Building Materials, 2019, 197: 716-724.

[23] PAVLÍK V. Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part II: formation and chemical composition of the corrosion products layer[J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(8): 1495-1508.

[24] GUTBERLET T, HILBIG H, BEDDOE R E. Acid attack on hydrated cement—effect of mineral acids on the degradation process[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 74: 35-43.