

文章编号:1673-2049(2016)06-0081-07

# 不同粗细骨料组合下的混凝土耐硫酸腐蚀研究

肖杰, 屈文俊, 朱鹏

(同济大学 建筑工程系, 上海 200092)

**摘要:**为比较不同粗细骨料组合对混凝土耐硫酸腐蚀性能的影响,对水灰比为0.45、尺寸为 $\phi 100 \times 200$ 的4种骨料组合(青石+黄砂,青石+大理砂,大理石+黄砂,大理石+大理砂)混凝土试件进行耐硫酸加速腐蚀试验。将混凝土试件浸泡于pH值为0.95左右的硫酸溶液中进行为期194 d的12次跟踪监测,根据检测数据计算得到了混凝土的腐蚀深度,按线性方程斜率从大到小对4种骨料组合混凝土硫酸腐蚀速率进行了排序。结果表明:含有大理石或大理砂骨料的混凝土比含青石和黄砂骨料的混凝土耐硫酸腐蚀性能高;腐蚀层受扰动情况下,腐蚀深度与腐蚀时间呈线性关系;大理石细骨料比大理石粗骨料更有利于减小腐蚀深度。

**关键词:**钙质骨料;硅质骨料;硫酸腐蚀;混凝土;腐蚀深度

**中图分类号:**TU528.01 **文献标志码:**A

## Research on Concrete Sulfuric Acid Resistance with Different Types of Coarse and Fine Aggregates

XIAO Jie, QU Wen-jun, ZHU Peng

(Department of Structural Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** In order to compare the impact of fine and coarse aggregates on concrete sulfuric acid resistance, accelerated corrosion experiment was conducted with four types of aggregate concretes composed of coarse and fine aggregates (gravel and river sand, gravel and marble sand, marble stone and river sand, marble stone and marble sand) and same water cement ratio of 0.45 and  $\phi 100 \times 200$ . The concrete specimens were kept in sulfuric acid solution with pH value range around 0.95, and 12 times continuous monitoring tests were carried in 194 d. The corrosion depth was calculated based on the monitoring data. The corrosion rates of the four types of concretes were sorted in descending by the slope. The results show that concrete with marble aggregates rich in calcium carbonate has better performance in sulfuric acid solution than that with inert aggregates (gravel and river sand). Corrosion depth is linear with corrosion time when concrete sulfuric acid corrosion layer is interrupted. Moreover, the marble fine aggregate plays more important role on reducing concrete sulfuric acid corrosion depth than marble coarse aggregate.

**Key words:** calcareous aggregate; siliceous aggregate; sulfuric acid attack; concrete; corrosion depth

收稿日期:2016-05-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51208373);上海市浦江人才计划项目(12PJ1409000)

作者简介:肖杰(1986-),男,湖南益阳人,工学博士研究生,E-mail:123xiaoj@tongji.edu.cn。

0 引言

由于混凝土呈碱性,所以在酸性环境中容易受到侵蚀,其具有的良好耐久性也将受到很大的削弱。在城市和工业生产区,酸性环境普遍存在。环境中分布最广泛的酸是硫酸。酸雨<sup>[1]</sup>、硫铁矿山废水<sup>[2]</sup>中主要含有硫酸。污水管道的生活污水中富含蛋白质等有机物,在细菌的作用下,其中的含硫物质将转化为硫酸,最不利的情况下,混凝土表面的 pH 值能降低到 1<sup>[3]</sup>。据报道在美国每年对酸腐蚀污水管道进行维修的费用达到 250 亿美元,甚至比每年建造新污水管道的预算费用 210 亿美元还要高<sup>[4]</sup>。因此混凝土耐酸腐蚀研究日益受到重视。Zivica<sup>[5]</sup>提出了在酸性环境下表征混凝土或砂浆性能的 4 类指标参数,其中腐蚀深度对于确定腐蚀环境中混凝土结构构件的腐蚀裕量和保护层厚度有着重要意义。目前对混凝土耐硫酸腐蚀的研究主要集中在水泥品种、掺和料(粉煤灰、硅粉、矿粉)等对混凝土耐硫酸腐蚀的影响<sup>[6-7]</sup>。考虑到混凝土中骨料占到总质量的 65%~80%,因此有必要从骨料的角度来研究混凝土的耐硫酸腐蚀问题。骨料按化学成分可分为易与酸反应的钙质骨料和不易与酸反应的硅质骨料两类<sup>[8]</sup>。对于酸性环境中骨料成分选择的问题还存在争议。主张采用耐酸硅质骨料的学者们<sup>[9]</sup>认为,如果骨料不耐酸,会先受到腐蚀破坏,将加速混凝土的腐蚀过程,而有的学者持有不同的观点。Hughes 等<sup>[8]</sup>发现含钙质骨料的混凝土经硫酸腐蚀后表面比较平滑,而含硅质骨料的混凝土经硫酸腐蚀后表面凹凸不平;含有钙质粗骨料和硅质细骨料的混凝土立方体的质量损失要小于含有钙质粗骨料和细骨料的混凝土,但其研究中没有进行腐蚀深度的测量,且只进行了 3 种骨料组合的混凝土耐酸性研究,没有研究含硅质粗骨料和钙质细骨料组合的混凝土。De Belie 等<sup>[10]</sup>发现骨料的成分对混凝土耐硫酸腐蚀影响最大,含钙质骨料的混凝土在硫酸环境中的腐蚀深度要小于硅质骨料的混凝土,但其研究中只考虑了 2 种骨料组合的混凝土试件。Chang 等<sup>[11]</sup>在试验中用钙质粗骨料掺入 7% 硅粉和 33% 粉煤灰浇

注的混凝土在 1%(质量分数)的硫酸溶液中表现出良好的耐酸性能,然而其混凝土中只采用了硅质的河砂做细骨料。基于上述可知大部分学者认为钙质骨料能够提高酸性环境下混凝土的耐久性。然而混凝土中包含粗骨料和细骨料,两者对混凝土耐硫酸腐蚀性能影响的主次顺序没有明确的结论。为此,本文进行了 4 种骨料组合(青石+黄砂,青石+大理砂,大理石+黄砂,大理石+大理砂)的混凝土硫酸加速腐蚀试验,对这 4 种骨料组合的 12 个混凝土试件进行了为期 194 d 的 12 次跟踪监测,通过计算得到了腐蚀深度,以期确定粗细骨料对混凝土耐硫酸腐蚀影响的主次顺序,优选出腐蚀深度最小的骨料组合。

1 试验研究

1.1 原材料

水泥取亚东洋房牌 P. II 52.5R 水泥,满足《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007)各项性能指标的要求。硫酸的质量分数为 98%,密度为 1.84 g·cm<sup>-3</sup>。青石和黄砂是实际工程中混凝土桩的常用原材料,来源于苏州三和管桩有限公司,该青石产于浙江省湖州市,属于安山岩,颜色呈灰青色,故称其为青石。大理岩购于上海某石材市场。通过 X 射线荧光光谱法(XRF)对骨料进行了化学成分含量测定,其结果见表 1。从表 1 可以看出,大理石的氧化钙和三氧化硫含量较高,属于钙质骨料。通常黄砂中富含二氧化硅<sup>[12]</sup>,青石中二氧化硅的含量较高,所以青石和黄砂属于硅质骨料。根据《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》(JGJ 52—2006)规定的方法和要求,对青石和黄砂进行了筛分,青石为 5~25 mm 连续级配碎石,筛分结果见表 2。黄砂属于 II 区砂,细度模数为 2.61,筛分结果见表 3。

大理石和大理砂是将一整块大理岩天然荒料(体积约为 1 m<sup>3</sup>)切割成 20 cm 厚的板材,接着人工敲碎成小块后,用颚式破碎机进行破碎。用标准筛和振筛机对破碎后的石子进行筛分。筛分得到 9 种粒径的骨料装入编织袋中备用。9 种骨料的粒径分别为 0.15~0.3 mm,0.3~0.6 mm,0.6~1.18 mm,

表 1 骨料的化学组成

Tab. 1 Chemical Composition of Aggregate

%

骨料名称	w(SiO <sub>2</sub> )	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(MgO)	w(CaO)	w(Na <sub>2</sub> O)	w(K <sub>2</sub> O)	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	w(CO <sub>3</sub> )
青石	59.323	14.923	4.089	1.134	3.487	4.449	3.914	nd	7.831
大理石	nd	nd	0.028	nd	56.636	0.002	0.008	0.034	44.134

注:w(·)为原材料各化学成分的质量分数;nd 表示含量低于检测极限或未检测出。

表 2 粗骨料青石筛分试验结果

Tab. 2 Results of Sieving Test of Ordinary Gravel

筛孔尺寸/mm	26.50	19.00	16.00	9.50	4.75	2.36
分计筛余/%	0	25	22	30	19	4
累计筛余/%	0	25	47	77	96	100

表 3 细骨料黄砂筛分试验结果

Tab. 3 Results of Sieving Test of River Sand

筛孔尺寸/mm	9.50	4.75	2.36	1.18	0.60	0.30	0.15	筛底
分计筛余/%	0.0	5.6	10.8	10.2	17.8	44.4	9.2	2.0
累计筛余/%	0.0	5.6	16.4	26.6	44.4	88.8	98.0	100.0

1.18~2.36 mm,2.36~4.75 mm,4.75~9.5 mm,9.5~16 mm,16~19 mm,19~26.5 mm。为了保持大理石与青石骨料的级配一致,将 2.36~4.75 mm,4.75~9.5 mm,9.5~16 mm,16~19 mm,19~26.5 mm 的大理石以质量比例 4%,19%,30%,22%,25%混合后得到大理石骨料。同理为了保持大理砂与黄砂的级配一致,将 0.15~0.3 mm,0.3~0.6 mm,0.6~1.18 mm,1.18~2.36 mm,2.36~4.75 mm,4.75~9.5 mm 的大理石以质量比例 9.2%,44.4%,17.8%,10.2%,10.8%,5.6%混合后得到大理砂骨料。

1.2 试验配合比及试件成型与养护

配合比设计按照等体积法,水灰比选用 0.45,混凝土的设计强度等级为 C45。测定了粗细骨料的表观密度,青石为 2 644 kg·m<sup>-3</sup>,黄砂为 2 540 kg·m<sup>-3</sup>,大理石为 2 575 kg·m<sup>-3</sup>,大理砂为 2 630 kg·m<sup>-3</sup>。4 种骨料组合的配合比见表 4。为得到较好的坍落度,采用聚羧酸高性能减水剂,加入量为水泥质量的 0.6%。本文 4 种骨料组合表示为:C1F1(青石+黄砂),C1F2(青石+大理砂),C2F1(大理石+黄砂),C2F2(大理石+大理砂)。

表 4 混凝土配合比

Tab. 4 Mix Proportion of Concrete

	kg·m <sup>-3</sup>			
试件编号	水	水泥	细骨料	粗骨料
C1F1	205	456	516	1 149
C1F2	205	456	522	1 162
C2F1	205	456	507	1 129
C2F2	205	456	513	1 141

尽管圆柱体试件和棱柱体试件均可用于混凝土硫酸腐蚀试验,但由于棱柱体试件的角部腐蚀比侧面腐蚀严重,存在不均匀腐蚀的情况,本文选用圆柱体试件。采用 60 型强制式单卧轴混凝土搅拌机拌制,机械振捣,φ100×200 的圆柱体钢模浇筑成型后静置 1 d,编号、拆模、标准养护 28 d 后进行试验。

1.3 浸泡腐蚀

采用全浸泡法进行混凝土硫酸腐蚀试验。每种骨料组合 3 个试件,共 12 个,分 2 层,摆放在如图 1 所示的圆塑料桶中,液面高出试件顶面 50 mm。圆柱体两端涂蜡,仅圆柱体侧面受到腐蚀。每天用雷磁 PHB-4 数显 pH 计测定溶液的 pH 值,然后用浓硫酸补充酸溶液至初始浓度。为了在较短的时间内观察到化学腐蚀的各个阶段,选择在实验室中进行加大溶液浓度的方法进行加速腐蚀试验,参考前人试验<sup>[11]</sup>中采用的 pH 值,本试验中腐蚀溶液 pH≈0.95(如浸泡前期,加酸前溶液 pH=0.97,加酸后 pH 值降为 0.93,第二天又升至 0.97,浸泡后期 pH 值波动变小),每个月更换一次溶液。

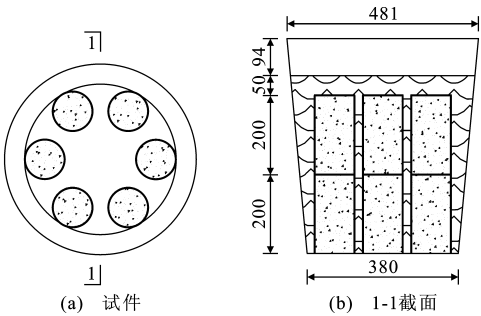


图 1 浸泡试件布置(单位:mm)

Fig. 1 Arrangements of Soaking Specimens (Unit:mm)

1.4 直径测量与腐蚀深度计算

本文对 4 种骨料组合的 12 个混凝土圆柱体试件进行了跟踪监测。腐蚀到一定的龄期(0,6,12,21,25,37,52,66,80,108,136,164,194 d)将其取出,接着放入 60℃的烘箱中烘 24 h 后(防止由于高温给试件带来额外的伤害)冷却至室温,测定圆柱体直径。直径量取采用 0~300 mm 数显卡尺,分辨率为 0.01 mm。沿轴向等间距选取 3 个位置,每个位置选取相互垂直的直径,共进行 6 次测量。将每个试件 6 个直径量测值的平均值作为该试件的直径。每种骨料组合 3 个试件的直径平均值作为该组试件直径的代表值。圆柱体试件的腐蚀深度按照下式计算

hi=(d0-di)/2 (1)

式中:hi 为 i 天的腐蚀深度;d0,di 分别为未腐蚀时、腐蚀 i 天后圆柱体试件的直径代表值。

2 试验结果与分析

2.1 外观腐蚀形貌

每个腐蚀龄期,试件从硫酸腐蚀溶液中取出烘干后,用照片记录其腐蚀形貌。图 2 给出了 4 种骨

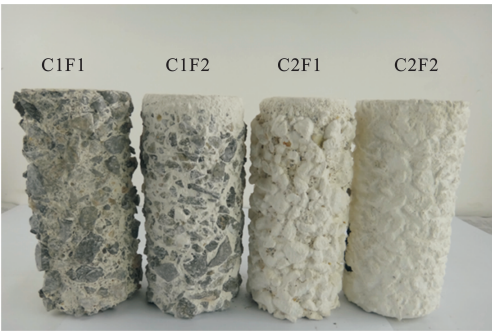


图 2 4 种混凝土试件腐蚀 164 d 后的腐蚀形貌  
Fig. 2 Appearance of Four Types of Concrete Specimens After 164 d Corrosion

料组合的混凝土试件腐蚀 164 d 后的典型腐蚀形貌照片。从图 2 可以看出,含有青石和黄砂的混凝土试件 C1F1 腐蚀得最为严重,粗骨料暴露于圆柱体表面。混凝土试件 C1F1 和 C2F1 的表面粗糙程度明显大于 C1F2 和 C2F2,含有黄砂的混凝土比含有大理砂的混凝土腐蚀得要严重。

图 3 给出了混凝土试件 C1F1 在 194 d 的腐蚀过程中不同腐蚀时间的腐蚀形貌。从圆柱体表面形貌随腐蚀时间的变化过程能清晰地看到:未腐蚀时,由钢模成型的混凝土圆柱体表面是平整光滑的。在腐蚀的初期(0~37 d),混凝土表面附着了一层白色的腐蚀层,这是由于硫酸与混凝土反应后生成的腐蚀产物(主要为石膏)沉积在表面的缘故。随着腐蚀的进行细骨料开始脱落(37~108 d),接着粗骨料也开始脱落(108~194 d)。

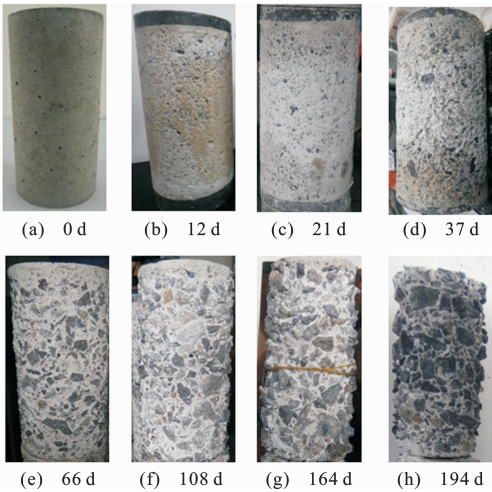


图 3 混凝土试件 C1F1 在 194 d 腐蚀中的形貌变化  
Fig. 3 Appearance Changes of Concrete Specimen C1F1 During 194 d Corrosion

2.2 腐蚀深度结果及分析

4 种骨料组合的混凝土试件腐蚀深度与腐蚀时

间的关系如图 4 所示。从图 4 可以看出:各试件腐蚀变化趋势相似,腐蚀初期(0~37 d)的腐蚀深度为负值,随后腐蚀深度为正值。腐蚀深度负值表示已腐蚀圆柱体的直径比未腐蚀时的直径大,这主要是由于腐蚀初期生成的腐蚀产物(主要为石膏)粘附在混凝土试件表面难以刷除,使得直径略微增大。随着腐蚀的发展,水泥浆溶蚀,骨料脱落,圆柱体的直径小于未腐蚀时的直径。4 种混凝土试件 C1F1, C1F2, C2F1, C2F2 在经过 194 d 的硫酸腐蚀后,其腐蚀深度分别为 6.04, 2.64, 3.34, 2.25 mm。

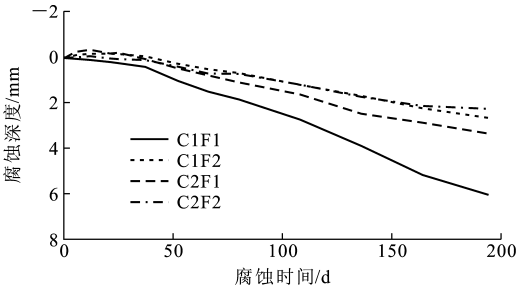
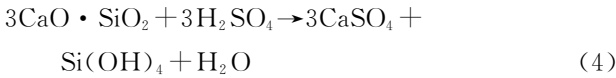
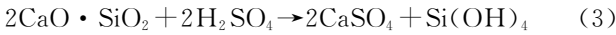
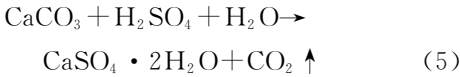


图 4 腐蚀深度与腐蚀时间的关系  
Fig. 4 Relation of Corrosion Depth and Corrosion Time

不少学者进行了混凝土的硫酸腐蚀研究<sup>[3,13]</sup>,由于水泥水化产物主要含有氢氧化钙、水化硅酸二钙和硅酸三钙,其腐蚀的化学方程式可以概括为



混凝土骨料成分对混凝土耐硫酸腐蚀深度有明显影响的原因在于:含有硅质骨料的混凝土中,只有水泥浆中的碱性物质能与酸发生中和反应,此时混凝土的中和能力较为有限。含有钙质骨料的混凝土由于其骨料中含有易与酸反应的碳酸钙,它们的存在能够与酸中和,降低混凝土表面的酸浓度,减小酸腐蚀速度,从而对水泥浆起到一个保护作用<sup>[11,14]</sup>。碳酸钙与硫酸中和反应的化学方程式为



富含碳酸钙的钙质骨料对混凝土耐硫酸腐蚀的有利作用还能从热力学方面得到证实。在热力学中,吉布斯自由能的变化是一种最常用的恒温、恒压反应进行方向和方式的判据。在标准条件下(温度  $T$  为 298 K,相当于 25 ℃,一个标准大气压),化学反应式标准吉布斯自由能的变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  计算式为  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ ,其中  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  分别为

化学反应式标准摩尔焓变和熵变。对于任意反应  $aA+bB\rightarrow dD+eE$  ( $A, B$  为反应物;  $D, E$  为生成物;  $a, b, d, e$  均为该化学方程式的化学计量数), 反应方程的  $\Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus$  计算分别为

$$\Delta_r H_m^\ominus=[d\Delta_f H_m^\ominus(D)+e\Delta_f H_m^\ominus(E)]-[a\Delta_f H_m^\ominus(A)+b\Delta_f H_m^\ominus(B)]$$

(6)

$$\Delta_r S_m^\ominus=[d\Delta_f S_m^\ominus(D)+e\Delta_f S_m^\ominus(E)]-[a\Delta_f S_m^\ominus(A)+b\Delta_f S_m^\ominus(B)]$$

(7)

式中:  $\Delta_f H_m^\ominus, \Delta_f S_m^\ominus$  分别为化合物的标准摩尔生成

表 5 化合物的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  和生成熵  $\Delta_f S_m^\ominus$

Tab. 5 Standard Mole Enthalpy  $\Delta_f H_m^\ominus$  and Entropy  $\Delta_f S_m^\ominus$  of Compounds

化学式	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CaSO}_4$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-985.900	-2 022.629	-813.989	-1 437.622	-2 315.216
$\Delta_f S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	83.400	194.100	156.904	106.692	120.792
化学式	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3$	$\text{CO}_2$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1 456.961	-2 929.202	-285.930	-1 206.600	-393.505
$\Delta_f S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-500.503	168.598	69.950	91.710	213.769

中各反应物和生成物的标准摩尔生成焓和熵均来自于表 5, 则式(3)反应的标准摩尔焓变、熵变、自由能变化及平衡常数计算如下

$$\Delta_r H_m^\ominus=(-2\times1\,437.622-1\,456.961)-(-2\,315.216-2\times813.989)=-389.011$$

$$\Delta_r S_m^\ominus=(2\times106.692-500.503)-(120.792+2\times156.904)=-721.719$$

$$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus=-389.011-298\times(-721.719\times10^{-3})=-173.939$$

$$\lg(K^\ominus)=-\Delta_r G_m^\ominus/(2.303RT)=173.939\times10^3/(2.303\times8.314\times298)=30.48$$

化学方程式(2)~(5)的热力学计算结果列于表 6。

表 6 式(2)~(5)的热力学计算结果

Tab. 6 Results of Thermodynamic Calculation for Eq. (2)-(5)

公式编号	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(K^\ominus)$
(2)	-222.74	-46.20	-208.97	36.62
(3)	-389.01	-721.72	-173.94	30.48
(4)	-684.59	-749.79	-641.15	80.82
(5)	-109.62	89.31	-136.23	23.88

当一个化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  小于 0 时, 说明该反应能够自发地进行。通常当标准平衡常数  $K$  的对数  $\lg(K^\ominus)$  大于 5 时, 说明反应能够进行得较为完全。从表 6 可以看出: 4 个化学方程式的吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  全部小于 0, 其标准平衡常数的对数

焓和生成熵。  
上述符号中上标  $\ominus$  指标准状态, 下标  $r$  表示反应,  $m$  表示每摩尔反应,  $f$  表示生成。化学反应式标准平衡常数  $K^\ominus$  与  $\Delta_r G_m^\ominus$  之间的关系为  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln(K^\ominus)$ , 其中,  $R$  为理想气体常数, 由对数换底公式有  $\ln(K^\ominus) = \lg(K^\ominus) / \lg(e) = 2.303\lg(K^\ominus)$ 。化学方程式(2)~(5)中涉及到的化合物标准摩尔生成焓和生成熵见表 5<sup>[15]</sup>。

以腐蚀反应式(3)为例进行热力学计算, 式(3)

$\lg(K^\ominus)$  最小的为 23.88, 均大于 5。这说明: ①混凝土中的碱性成分容易与硫酸反应; ②钙质骨料中的碳酸钙能够与硫酸自发发生中和反应, 帮助水泥浆消耗部分硫酸。

2.3 腐蚀深度拟合模型

如果硫酸腐蚀产物停留在表面, 腐蚀速度受酸性介质从混凝土表面到未腐蚀区域的扩散速度控制, 通常认为混凝土的腐蚀深度  $h$  与腐蚀时间  $t$  的算术平方根成正比<sup>[16-17]</sup>, 即

$$h=a'\sqrt{t}$$

(8)

式中:  $a'$  为拟合参数。

在实际工程中, 也有如污水混凝土管道中腐蚀产物通常不能完好地保留在混凝土表面, 而是被水流带走, 此时的腐蚀深度预测模型与上述不同。Kawai 等<sup>[17]</sup>指出在静态的腐蚀溶液中, 硫酸与混凝土反应后表面形成一层多孔、毫无强度的含有石膏、硅凝胶等物质的腐蚀层, 当在流动的腐蚀溶液中, 由于溶液流动产生的剪切力会带走这一腐蚀层, 其腐蚀深度与腐蚀时间呈线性关系。Allahverdi 等<sup>[18]</sup>也得出了同样的结论。本试验中由于到一定腐蚀时间试件要从硫酸液中取出来, 用水冲洗, 用软毛刷刷去表面的疏松产物, 因此本文中的腐蚀产物被扰动得较为厉害。据此用线性方程对 4 种骨料混凝土的硫酸腐蚀深度试验数据进行拟合, 即

$$h=kt+b'$$

(9)

式(9)的拟合结果如图 5 所示, 拟合优度  $R^2$  基本都趋近于 1, 这意味着线性方程对试验数据拟合

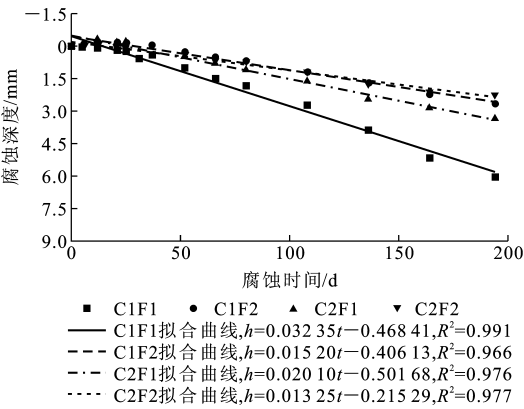


图5 腐蚀深度的线性模型拟合结果

Fig. 5 Fitting Results of Linear Model for Corrosion Depth 良好。

腐蚀深度对腐蚀时间的一阶导数表示腐蚀速率,因此拟合直线方程的斜率  $k$  就是腐蚀速率。依据 4 个拟合线性方程斜率  $k$  的大小,4 种骨料组合的混凝土硫酸腐蚀速率由大到小依次为:C1F1( $k=0.032\ 35$ ),C2F1( $k=0.020\ 1$ ),C1F2( $k=0.015\ 2$ ),C2F2( $k=0.013\ 25$ )。含有大理石粗骨料和细骨料的混凝土 C2F2 经过 194 d 的腐蚀其腐蚀速率是 4 种骨料组合混凝土中最小的。这主要是由于大理石粗细骨料中均含有碳酸钙,均能与硫酸反应,帮助水泥浆消耗部分硫酸,从而对水泥浆起到保护作用,使得腐蚀速率最小,从而腐蚀深度最小。

2.4 极差分析

为了确定粗细骨料对硫酸腐蚀混凝土性能指标影响的主次顺序,以直线方程斜率  $k$ (腐蚀速率)作为比较对象(表 7),参照文献中的极差分析方法<sup>[19]</sup>进行分析。正交设计极差分析结果如表 7 所示。用  $K_j$  表示某一因素  $j$  水平下斜率的平均值( $j=1,2$ )。对细骨料而言, $K_1=(0.032\ 35+0.020\ 10)/2=0.026$ (代表含黄砂混凝土试件的参数), $K_2=(0.015\ 2+0.013\ 25)/2=0.014$ (代表含大理砂混凝土试件的参数),极差( $K_1$  与  $K_2$  之差的绝对值)为 0.012;对于粗骨料而言, $K_1=(0.032\ 35+0.015\ 20)/2=0.024$ (代表含青石混凝土试件的参数), $K_2=(0.020\ 10+0.013\ 25)/2=0.017$ (代表含大理石混凝土试件的参数),极差为 0.007。因素对应的极差越大,表示该因素对试验结果的影响越大。如表 7 所示,细骨料的极差较大,意味着细骨料对腐蚀速率的影响较大。这主要是由于细骨料的比表面积比大于粗骨料。比表面积越大,化学反应速度越快。比表面积较大的大理砂与硫酸接触更为充分,反应更迅速,将中和更多的硫酸,所以大理砂比大理

表 7 式(9)中参数  $k$  的极差分析结果

Tab. 7 Range Analysis Results of Parameter  $k$  in Eq. (9)

试件编号	粗骨料	细骨料	斜率 $k$
C1F1	1	1	0.032 35
C1F2	1	2	0.015 20
C2F1	2	1	0.020 10
C2F2	2	2	0.013 25

石更能够减小混凝土的腐蚀深度。

3 结 语

(1)对钙质骨料中的碳酸钙和混凝土中主要碱性成分与硫酸的 4 个化学反应式进行热力学过程计算,得到了这些反应式的标准吉布斯自由能变化和平衡常数,结果表明:混凝土中的碱性成分容易与硫酸反应;钙质骨料中的碳酸钙能够与硫酸自发发生中和反应,帮助水泥浆消耗部分硫酸,提高混凝土耐硫酸腐蚀能力。

(2)腐蚀层扰动的情況下,混凝土硫酸腐蚀深度与腐蚀时间具有良好的线性关系,其线性方程的斜率表示腐蚀速率,依据斜率大小,4 种骨料组合的混凝土硫酸腐蚀速率由大到小依次为:C1F1,C2F1,C1F2,C2F2。

(3)通过极差分析发现,细骨料对腐蚀深度的影响要大于粗骨料,即大理砂比大理石更有利于减小混凝土的腐蚀深度。这主要是由于大理砂的比表面积比大于大理石。

参考文献:

References:

[1] 班慧勇,王元清,李吉勤,等. 铝合金桥面板的耐腐蚀试验及寿命评估[J]. 建筑科学与工程学报,2011,28(1):112-117.  
BAN Hui-yong, WANG Yuan-qing, LI Ji-qin, et al. Experiment and Life Assessment on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Bridge Deck[J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2011, 28(1): 112-117.

[2] CHANDRA A P, GERSON A R. The Mechanisms of Pyrite Oxidation and Leaching: A Fundamental Perspective[J]. Surface Science Reports, 2010, 65(9): 293-315.

[3] BASSUONI M T, NEHDI M L. Resistance of Self-consolidating Concrete to Sulfuric Acid Attack with Consecutive pH Reduction[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(7): 1070-1084.

[4] O'CONNELL M, MCNALLY C, RICHARDSON M

- G. Performance of Concrete Incorporating GGBS in Aggressive Wastewater Environments[J]. Construction and Building Materials, 2012, 27(1): 368-374.
- [5] ZIVICA V. Acidic Attack of Cement Based Materials — A Review. Part 3: Research and Test Methods [J]. Construction and Building Materials, 2004, 18(9): 683-688.
- [6] HILL J, BYARS E A, SHARP J H, et al. An Experimental Study of Combined Acid and Sulfate Attack of Concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(8): 997-1003.
- [7] AYDIN S, YAZICI H, YIGITER H, et al. Sulfuric Acid Resistance of High-volume Fly Ash Concrete [J]. Building and Environment, 2007, 42(2): 717-721.
- [8] HUGHES B P, GUEST J E. Limestone and Siliceous Aggregate Concretes Subjected to Sulphuric Acid Attack[J]. Magazine of Concrete Research, 1978, 30(102): 11-18.
- [9] 马德彰. 酸性介质作用下水泥混凝土骨料的选择问题 [J]. 工业建筑, 1989, 19(12): 40-41, 39.  
MA De-zhang. Aggregate Selection for Concrete in Acid Environment[J]. Industrial Construction, 1989, 19(12): 40-41, 39.
- [10] DE BELIE N, MONTENY J, BEELDENS A, et al. Experimental Research and Prediction of the Effect of Chemical and Biogenic Sulfuric Acid on Different Types of Commercially Produced Concrete Sewer Pipes[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(12): 2223-2236.
- [11] CHANG Z T, SONG X J, MUNN R, et al. Using Limestone Aggregates and Different Cements for Enhancing Resistance of Concrete to Sulphuric Acid Attack[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(8): 1486-1494.
- [12] XIAO J, LI J, ZHANG C. Mechanical Properties of Recycled Aggregate Concrete Under Uniaxial Loading [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(6): 1187-1194.
- [13] TORII K, KAWAMURA M. Effects of Fly Ash and Silica Fume on the Resistance of Mortar to Sulfuric Acid and Sulfate Attack[J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(94): 361-370.
- [14] MAKHLOUFI Z, KADRI E H, BOUHICHA M, et al. Resistance of Limestone Mortars with Quaternary Binders to Sulfuric Acid Solution[J]. Construction and Building Materials, 2012, 26(1): 497-504.
- [15] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985.  
LIN Chuan-xian, BAI Zheng-hua, ZHANG Zhe-ru. Thermodynamics Data Manual on Mineral and Related Compounds[M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [16] PAVLIK 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.
- [17] KAWAI K, YAMAJI S, SHINMI T. Concrete Deterioration Caused by Sulfuric Acid Attack[C]//DBMC. Proceedings of 10th DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components. Lyon: DBMC, 2005: 1-7.
- [18] ALLAHVERDI A, SKVARA F. Acidic Corrosion of Hydrated Cement Based Materials[J]. Ceramics Silikaty, 2000, 44(4): 152-160.
- [19] 姚武, 郑欣. 混凝土配合比对收缩影响的正交试验研究[J]. 建筑材料学报, 2006, 9(1): 92-98.  
YAO Wu, ZHENG Xin. Influence of Mix Proportion on the Shrinkage of Concrete by Orthogonal Experiment[J]. Journal of Building Materials, 2006, 9(1): 92-98.