

文章编号: 1006-544X (2005) 02-0205-03

# 粉煤灰对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的影响

高礼雄, 姚燕, 王玲

(中国建筑材料科学研究院, 北京 100024)

**摘要:** 研究了粉煤灰对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的影响. 试样为  $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$  细碎石混凝土和  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  水泥石, 粉煤灰取代水泥用量为 10%, 30% 和 50%. 半年浸泡试验表明,  $R < 1.5$  的粉煤灰提高了混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能, 在一定的粉煤灰掺量范围内, 掺量增加使改善效果更好. XRD 和 MIP 分析表明, 粉煤灰通过其火山灰反应一方面降低了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量, 另一方面增强了水泥石的密实性, 这有利于减少钙矾石和石膏的生成.

**关键词:** 混凝土; 粉煤灰; 硫酸盐侵蚀; 强度降低

**中图分类号:** TU528.2; TU528.33

**文献标识码:** A<sup>①</sup>

混凝土的硫酸盐侵蚀破坏是混凝土老化病害的主要问题之一, 在我国沿海、西北和西南地区等混凝土建筑物中均存在因硫酸盐侵蚀而引起破坏的实例. 研究表明, 混凝土中引入适量的硅灰、矿渣、粉煤灰等掺和料是改善混凝土抗硫酸盐侵蚀破坏性能的一种行之有效的办法.

然而在实际工程中, 人们发现有些粉煤灰能够增强混凝土的抗硫酸盐侵蚀破坏, 而有些粉煤灰却会加速这种破坏. 造成这种现象的根本原因在于各种粉煤灰的矿物组成和化学组成的不同: 在硫酸盐环境中, 若粉煤灰的玻璃相中  $\text{CaO}$  含量高而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量低, 则会导致混凝土产生膨胀性破坏; 某些掺高钙粉煤灰混凝土内会形成大量的钙矾石, 也导致混凝土的破坏. 因此, 寻找一个有效的判据来选择适用的粉煤灰一直是研究者所追求的目标. Lj Fissang 通过研究提出了  $R$  值判据准则,  $R$  值的定义为<sup>[1]</sup>:

$$R = \frac{w(\text{CaO}) - 5}{w(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (1)$$

式中:  $w(\text{CaO})$  与  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  是代表相应氧化物质量分数中的分子部分数值.

当粉煤灰的  $R < 1.5$ , 粉煤灰取代水泥量在 25% 以下时, 粉煤灰能够改善混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能; 当粉煤灰的  $R > 3.0$  时, 粉煤灰对于混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能是有害的;  $R = 1.5 \sim 3.0$  之间的粉煤灰对于混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能不确定.

本文对不同掺量粉煤灰混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能进行了研究, 以验证  $R$  值判据的有效性.

## 1 实验原材料和实验方法

### 1.1 实验原材料

(1) 粉煤灰选用内蒙古元宝山热电厂的一级粉煤灰, 化学成分见表 1.

(2) 水泥为湖北华新水泥股份公司生产的 P · 152.5 水泥, 化学成分见表 1.

(3) 砂为河砂, 细度模数为 3.2.

(4) 石子为碎石, 粒径为 5 ~ 10 mm.

(5) 外加剂为萘系高效减水剂.

### 1.2 实验方法

实验参照 GB 2420-81 进行. 试件为  $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$  细碎石混凝土, 混凝土配合比

① 收稿日期: 2004-07-05

基金项目: 国家“973”计划资助项目 (2001CB10700)

作者简介: 高礼雄 (1969-), 男, 博士研究生, 材料学专业. E-mail: lixiongao@163.com.

表 1 实验用原材料的化学成分									
Table 1 Chemical compositions of raw materials $w_B/\%$									
原材料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	烧失量
粉煤灰	58.06	20.73	8.86	3.43	1.52	2.58	1.90	-	1.82
水泥	21.06	6.04	3.63	63.98	2.67	0.67	0.25	0.23	1.06

见表 2. 微观分析使用 20 mm×20 mm×20 mm 水泥石试块单独水养的方式进行, 其配合比见表 3. 混凝土试件标养 28 d 后浸泡于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $w = 0.10$ ) 溶液中, 实验结果以抗弯拉抗蚀系数  $K_p$  和抗压抗蚀系数  $K_c$  表示

$$K_p = \frac{R_p}{R_p^0} \times 100\%, \quad K_c = \frac{R_c}{R_c^0} \times 100\%.$$

(2)

式中:  $R_p, R_c$  为受侵蚀混凝土试件一定龄期的弯拉强度和抗压强度 (MPa);  $R_p^0, R_c^0$  为相同龄期标养混凝土试件的弯拉强度和抗压强度 (MPa).

表 2 混凝土配合比						
Table 2 Concrete mix proportions $kg/m^3$						
编号	水泥	$w$ (粉煤灰) /%	砂	石	水	$w$ (外加剂) /%
C40-10	460	0	718	992	230	0.2
C40-F-10	414	10	718	992	230	0.2
C40-F-30	322	30	718	992	230	0.2
C40-F-50	230	50	718	992	230	0.2

表 3 水泥净浆配合比			
Table 3 Paste mix proportions			
编号	水泥/ g	$w$ (粉煤灰) /%	水/ g
X0	200	0	60
X10	180	10	60
X30	140	30	60
X50	100	50	60

## 2 实验结果与分析

### 2.1 不同粉煤灰掺量对混凝土抗硫酸盐侵蚀的有效性

图 1 是不同粉煤灰掺量混凝土抗硫酸盐侵蚀破坏的经时变化. 结果表明, 掺粉煤灰混凝土的抗硫酸盐侵蚀破坏性能比不掺粉煤灰的混凝土要强; 粉煤灰掺量越高, 混凝土抗硫酸盐侵蚀破坏性能越好. 试验选用粉煤灰的  $R$  值为  $-0.18$ , 试验结果证实了  $R$  值小于 1.5 的粉煤灰能够改善水泥混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能.

### 2.2 粉煤灰改善混凝土抗硫酸盐侵蚀破坏的机理

图 2 是  $W/B$  (水胶比) 为 0.3 的不同粉煤灰掺量的水泥石在 100% 相对湿度养护条件下养护 91 d 的 XRD 图<sup>[2]</sup>. 随着粉煤灰掺量的增加, 水泥石中  $Ca(OH)_2$  的含量在不断降低. 这有利于减少钙矾石和石膏的生成, 从组成上改善混凝土的抗硫酸盐侵蚀破坏性能.

图 3 是  $W/B$  为 0.3 的不同粉煤灰掺量的水泥石在 100% 相对湿度的养护条件下养护半年的 MIP 图. 孔结构研究表明, 随着粉煤灰掺量的增加, 虽然总的孔隙率较大, 但在孔径分布上趋于小孔, 增加的主要是孔径小于 10 nm 的凝胶孔, 而大于 10 nm 的大孔反而较少 (表 4、图 3). 随着粉煤灰掺量的增加, 水泥石的最可几孔径明显降低, 即从 19.71 nm 降到 9.11 nm. 最可几孔径的物理意义为, 在水泥石中没有比此孔径更大的非连通渠道可以形成. 最可几孔径越小, 其结构越细化. 由此可见, 粉煤灰通过二次水化和分散填充的致密作用使水泥石的孔结构高度细化, 从结构上改善了混凝土的抗硫酸盐侵蚀破坏性能.

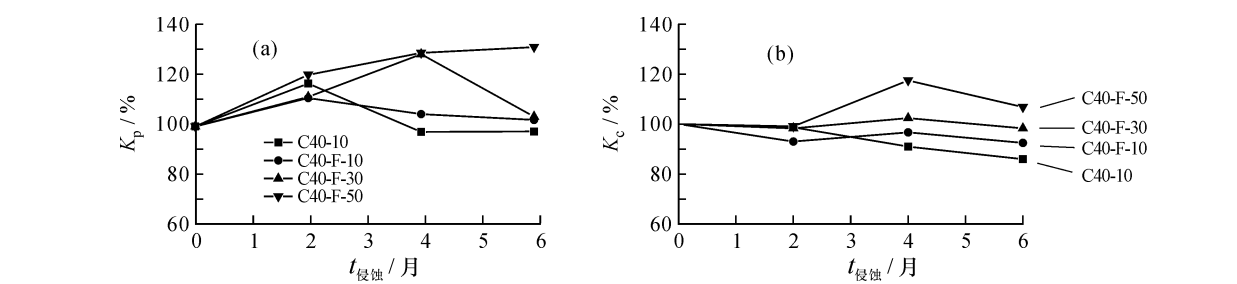


图 1 掺粉煤灰混凝土在硫酸钠溶液中抗蚀系数的经时变化

Fig. 1 Influence of fly ash content on concrete stored in 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at different time

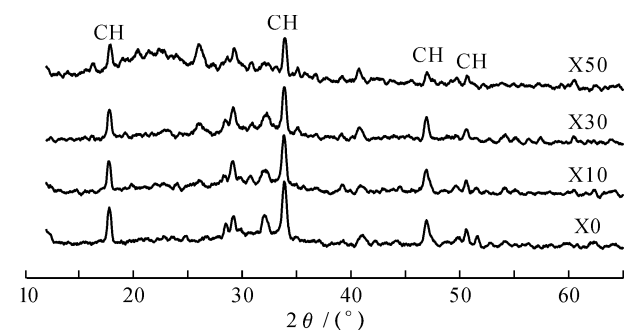


图 2 不同粉煤灰掺量的样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of samples at 91d ages

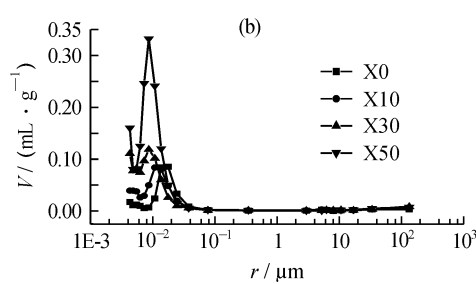
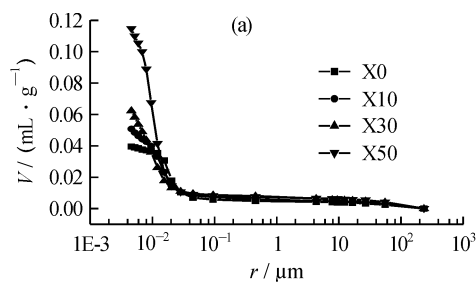


图 3 不同粉煤灰掺量水泥石的孔隙与孔径分布

Fig. 3 Porosity and pore size distributions of hydration products at 180 d ages

a—孔径分布积分曲线；b—孔径分布微分曲线

3 结 论

- (1)  $R$  值小于 1.5 的粉煤灰能大大改善混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能，在粉煤灰掺量  $w = 0 \sim 50\%$  范围内，掺量的增大使改善的效果更显著。
- (2) 粉煤灰改善混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的机理在于，通过其火山灰反应减少了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的

含量，还增强了水泥石的密实性。

参考文献

[1] Fisang Lj, Djuric M. An optimization of fly ash quantity in cement blending [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25 (7): 1480.

[2] 许仲梓. 高性能水泥和水泥基材料的环境行为与失效机理 [Z]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2001.

Resistance of Fly Ash Cement Concrete to Sulphate Attack

GAO Li-xiong, YAO Yan, WANG Ling  
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:** The paper aims to study the effect of fly ash on concrete to sulphate attack. Series of fly ash concrete prisms (40 mm × 40 mm × 160 mm) and pastes (20 mm × 20 mm × 20 mm) immersion tests are carried out respectively in the 10% sodium sulphate solution and in water for 6 months. The fly ash content in test specimens is kept at 0, 10%, 30%, and 50% replacement of cement by mass. The results show that fly ash composed of suitable elements can increase the resistance to sulphate attack on concrete, and that the more the fly ash it contents, the more obvious the effect is. XRD and MIP analyses show that fly ash can decrease the content of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and improve the structure of cement paste by pozzuolaric reaction, with the effect of less Aft and gypsum crystals.

**Key words:** concrete; fly ash; sulphate attack; strength reduction