

文章编号: 0451—0712(2006)08—0154—05

中图分类号: U414. 180. 3

文献标识码: A

# 酸碱和冻融双重腐蚀下 混凝土力学效应的试验研究

鲁丽华<sup>1</sup>, 陈四利<sup>1,2</sup>, 宁宝宽<sup>1</sup>, 胡大伟<sup>2</sup>

(1. 沈阳工业大学建筑工程学院 沈阳市 110023; 2. 中国科学院武汉岩土力学所 武汉市 430071)

**摘 要:** 在酸碱和冻融双重腐蚀条件下,进行了混凝土室内模拟试验。通过对混凝土的表面腐蚀现象、单轴抗压强度以及应力—应变关系的探讨和分析,结果表明:强酸和强碱均对混凝土具有明显的腐蚀性;酸碱和冻融循环腐蚀在不同时期分别占据主导作用,双重腐蚀加速了混凝土力学性能的劣化。同时,对酸碱和冻融腐蚀的机理进行了分析。本文的研究对混凝土在复杂环境条件下的设计和工程应用具有重要参考价值。

**关键词:** 混凝土; 酸碱腐蚀; 冻融; 抗压强度; 腐蚀机理; 耐久性

大量的混凝土桥梁由于各种各样的原因而提前失效,达不到设计寿命,分析其原因是多方面的,但由于混凝土耐久性不足导致失效是其中一个最为重要的因素之一。事实上,混凝土结构的耐久性失效问题已成为公路工程的一个重要难题<sup>[1]</sup>。

冻融破坏是我国东北、西北和华北地区的混凝土结构,在运营过程中产生的主要病害,对于涵洞过水桥等中小型水工混凝土构筑物,冻融破坏的地区范围更为广泛<sup>[2]</sup>。青藏铁路,青藏公路、青康公路和宁张公路的修建和改建等,所有这些在建或拟建项目,工程专家和科技工作者都提出了一个如何解决混凝土冻融破坏的问题<sup>[3]</sup>。此外,由于工农业污染以及酸雨等环境对混凝土的影响也不容忽视,混凝土腐蚀所引起的损失十分惊人。据最新资料显示<sup>[4]</sup>,由于混凝土的老化,欧洲许多国家大约要花费建筑物造价的约50%用于维修和保养;而在美国,目前每年花在混凝土结构的修复费用按保守估计约为1 000亿美元。

有关混凝土冻融和环境腐蚀的研究始终是混凝土耐久性研究的重要内容,相关研究<sup>[5~10]</sup>已经取得了一些成果,并将结果应用于混凝土的工程实践中。然而,以上的研究几乎都局限于其中的某一方面,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。因此,本文拟采用室内模拟试验的方法,探讨了pH值和冻融循环对混凝土的共同作用。在不同pH值的腐蚀环境条件下,对混凝土进行冻融循环(25次、40次、55次、70次、85次),将得到的试验数据与水环境中以及两者单独作用时的情况进行对比分析,探讨多因素对混凝土的腐蚀效应以及混凝土的力学性质的变化。本文的研究为复杂环境条件下混凝土的耐久性设计和工程应用提供有效的技术参数。

## 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5~16 mm,砂子为最大直径小于5 mm的中粗砂,水泥品种为工源牌32.5(R)矿渣硅酸盐水泥,欲配制混凝土标号为C15。实际混凝土配合比如表1所示。人工搅拌,试模采用70.73 mm<sup>3</sup>钢模,机器振捣。24 h后拆模,放入标准养护箱中养护28 d备用。

表1 混凝土配合比

强度等级	$\frac{W}{C}$	$\frac{\text{水泥}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{水}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{沙}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{卵石}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{混凝土密度}}{\text{kg/m}^3}$
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、浓盐酸和纯碱配制了 pH 值分别为 2、4.5、9.5 以及 12 的溶液,将养护 28 d 后的试件放入装有预先配制的酸或碱容器中进行侵蚀,溶液体积 4 000 ml,每组 3 块。侵蚀时间为 12 h,然后取出放入冷冻箱进行冻结,冷冻箱的温度设为  $(-20\pm3)^{\circ}\text{C}$ ,冻结时间也为 12 h,冻结后的试件再放入溶液中进行侵蚀,侵蚀温度为  $(20\pm3)^{\circ}\text{C}$ 。如此 24 h 为一个冻融循环周期。还有部分试件直接放入水或以上 pH 值的溶液中进行侵蚀,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 次、40 次、55 次、70 次、85 次)后,取出试件,拭干表面,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,可画出试件的应力~应变关系曲线。

2 试验成果及分析

混凝土试块经过侵蚀以及冻融的双重作用,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。对试验结果进行如下分析和探讨。

2.1 混凝土的表面腐蚀

试件在酸溶液中浸泡一定时间后,出现了明显的腐蚀现象,表面的胶凝材料被腐蚀掉,露出沙子等细骨料,随着时间的增长,其表面逐渐露出石子等粗骨料。表面腐蚀程度 pH 值为 2 的溶液中浸泡的试件最为强烈,当达到 85 次侵蚀和冻融循环结束后,试件棱角处混凝土有少量脱落现象,观察单轴压缩破坏后的试件,发现其内部也有不同程度的腐蚀,深度在 5 mm 左右。浸泡在 pH 值为 4.5 溶液中的试件无大的变化,到试验后期,表面出现了轻微的腐蚀。浸泡在 pH 值为 7、pH 值为 9.5、pH 值为 12 溶液中的试件,表面腐蚀现象不是很明显,见图 1。

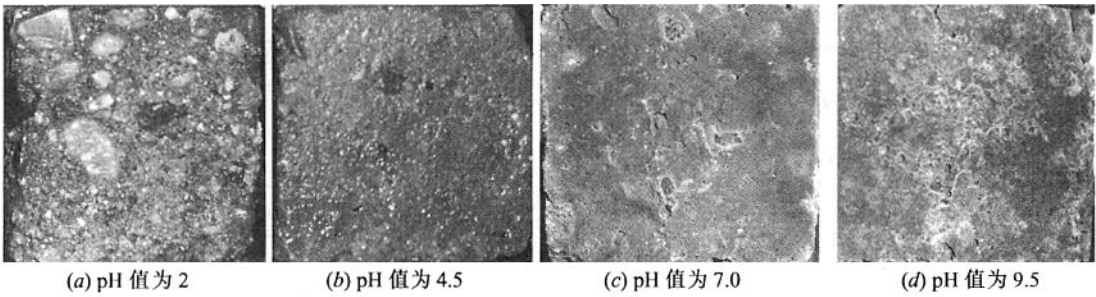


图 1 侵蚀和冻融 85 次的混凝土表面侵蚀照片

2.2 腐蚀前后的强度对比

酸碱腐蚀和冻融循环之前混凝土已经养护了 28 d,而且一个冻融和腐蚀循环刚好是 1 d,因此本节所论述的对象开始时间为第 28 d。图 2~图 4 所示的时间和冻融侵蚀次数是一致的。

浸水养护的混凝土 28 d 以后的强度与时间的关系见图 2。28 d 的立方体抗压强度平均值为 22.95 MPa,随着时间的增加,混凝土强度继续增长,再过 85 d,强度达到 27.56 MPa,较 28 d 强度增长了 20.1%,可见矿渣硅酸盐水泥混凝土具有较强的后期强度。

图 3 为自然养护 28 d 后,再浸泡在 pH 值为 2~12 之间的酸或碱溶液中 85 d,混凝土的单轴抗压强度平均值。如图 3 所示:pH 值为 2 的酸溶液对混凝土腐蚀性最大,其强度仅为 18.3 MPa,与图 2 相比相同时间的强度降低了 33.7%;pH 值为 4.5 的酸溶液中的混凝土强度降低了 10.3%;而 pH 值为 9.5 的溶液

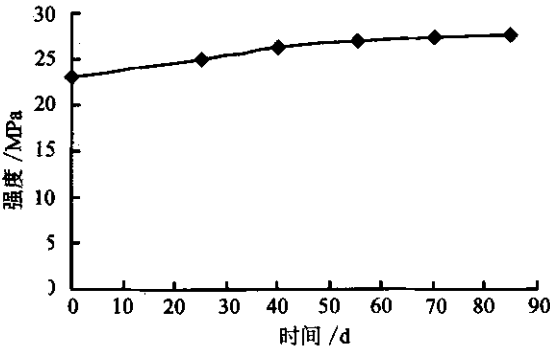


图 2 浸水养护混凝土强度~时间曲线

混凝土强度均值为 27.8 MPa,比浸水养护的试件强度略有提高。

然而,此次试验中 pH 值为 12 的溶液中的混凝土强度仅为 22.1 MPa,同比强度降低了 20.1%,这与常规碱性环境中混凝土强度的增长趋势不符。试验后,对试验选用的粗骨料进行了检测,结果骨料中

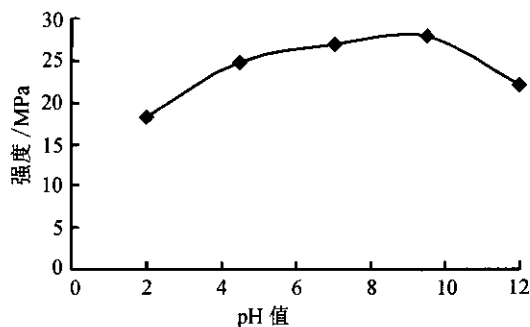


图3 腐蚀 85 d 的混凝土强度~pH 值曲线

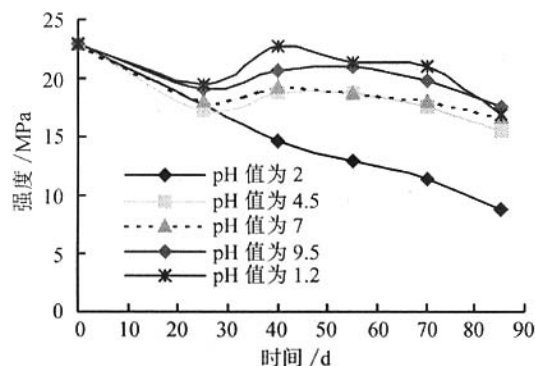


图4 不同 pH 值混凝土强度~时间曲线

的 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 含量略高,在pH值为12的环境下混凝土发生了碱骨料反应,出现了强度降低的现象。

分析混凝土的强度与pH值的关系曲线,在腐蚀时间一定的情况下,腐蚀曲线基本呈抛物线形状。可见强酸和强碱均对混凝土具有较强的腐蚀性;pH值为5~8之间对混凝土的侵蚀性较弱;弱碱性对混凝土强度的增长具有一定的促进作用。

图4为冻融和腐蚀双重作用下,混凝土在不同pH值的单轴抗压强度和冻融腐蚀循环次数关系曲线。根据pH值的大小,曲线可分成二组。

第一组:pH值为2的曲线,混凝土强度随着冻融和腐蚀的双重作用基本呈线性降低的趋势。85次双重腐蚀循环后,混凝土强度仅为8.76 MPa,比相同时间、相同pH值单独腐蚀的强度降低了52.1%,比浸水养护的试件强度降低了67.7%。可见双重腐蚀加速了混凝土强度的劣化。腐蚀速度超过了一倍。

第二组:pH值分别为4.5、7、9.5和12,共计4条曲线。依据冻融和腐蚀的循环次数,该类曲线大致可以分成三段。(1)0~25次,曲线较快下降阶段。说明混凝土早期抗双重腐蚀的能力较差。混凝土强度降低值在14.8%~20.7%之间,可见混凝土强度劣

化明显。(2)25~40次,曲线上升阶段。分析产生的原因,说明在此段时间内,冻融和腐蚀对混凝土强度的劣化程度低于矿渣硅酸盐混凝土后期强度的增长,试验混凝土单轴抗压强度在此pH值范围内均有一定程度的增长。最大值为22.74 MPa,没有达到侵蚀前的强度。(3)40~85次,曲线缓慢下降阶段。超过40次循环后,随着循环次数的增加,冻融和腐蚀重新占据主导地位,混凝土继续遭受双重腐蚀,表现出强度持续降低。

另外,在相同腐蚀循环次数(25次、40次和70次)下,混凝土的强度与pH值基本上成正比,酸对混凝土的腐蚀作用和弱碱对混凝土强度的促进作用;85次双重腐蚀循环后,pH值为12的混凝土试件强度降低较快,说明强碱对混凝土的腐蚀作用逐渐起主导作用。

### 2.3 酸碱和冻融双重腐蚀作用下混凝土的力学特性

试验还得到了混凝土在各种腐蚀情况下的应力~应变关系曲线,取部分有代表性的曲线如图5所示,对混凝土在各种腐蚀情况下的力学特性进行分析。

如图5所示,混凝土在不同酸碱度和冻融腐蚀条件下,其力学特性发生了变化。

图5(a)的3条应力~应变关系曲线,反映了随着冻融循环次数的增加,混凝土变形模量逐渐减小,发生了软化现象,混凝土的单轴抗压强度也有较大的降低。强酸加冻融对混凝土力学特性的改变是非常大的。

图5(b~e)可见,随着pH值的增加,混凝土的变形模量在逐渐提高。这与矿渣硅酸盐水泥混凝土的后期强度的增长是一致的。另外,由于pH值为4.5和pH值为12的溶液表现出较强的腐蚀性,55次循环后,混凝土变形模量与腐蚀前的变化不大。经过85次冻融腐蚀后,pH值为9.5的混凝土的变形模量值最大,再次说明了弱碱性环境对混凝土抗腐蚀性是最佳的。

## 3 腐蚀机理浅析

### 3.1 酸碱腐蚀机理

试验混凝土表面腐蚀现象说明酸与混凝土中的某些成分发生了反应,生成非凝胶性物质或易溶于水的物质,使混凝土产生由外及内的逐层破坏;另外,酸还可以促使水化硅酸钙和水化铝酸钙的水解,从而破坏具有孔隙结构的凝胶体,使混凝土的强度降低。反应式如下<sup>[11]</sup>:

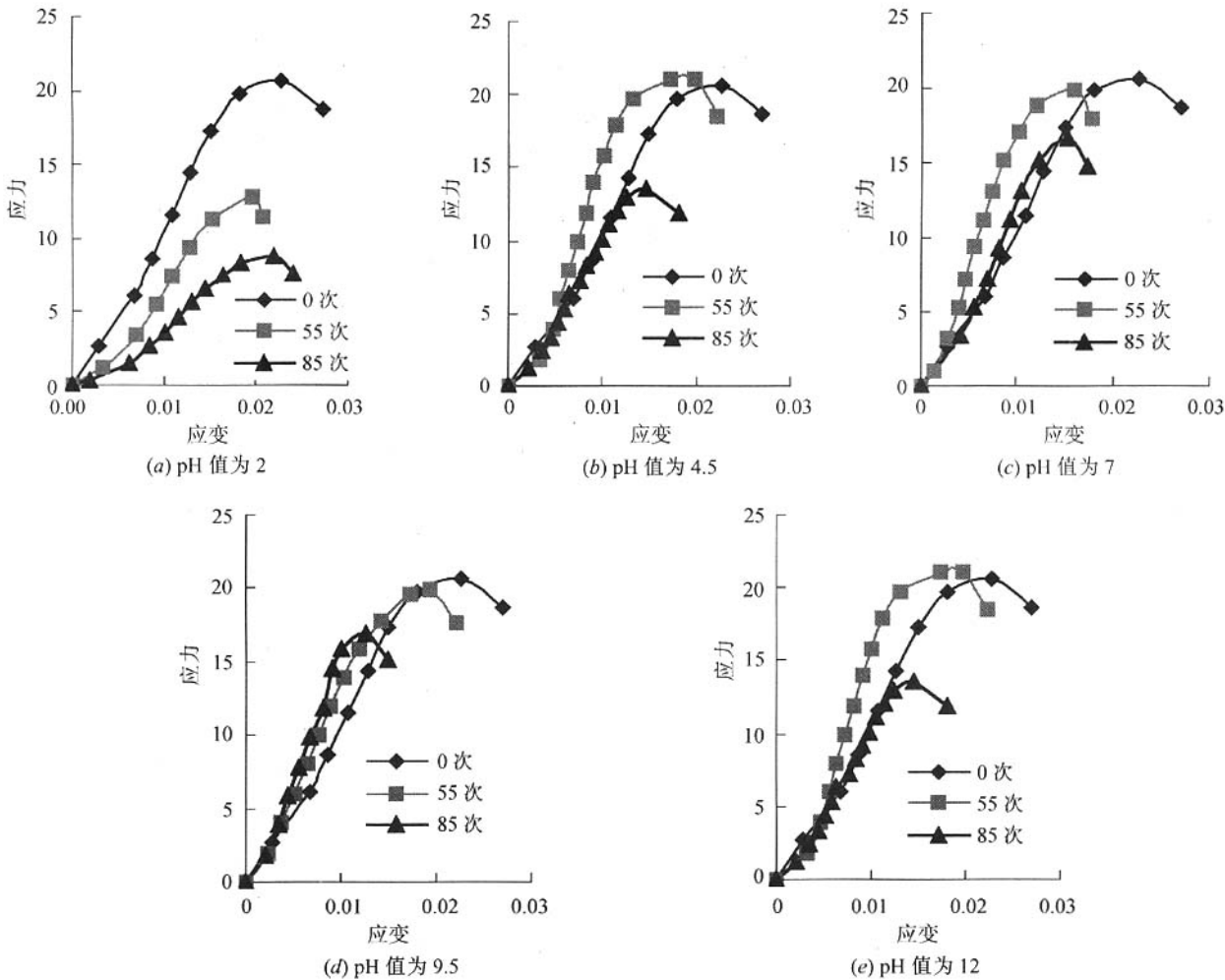
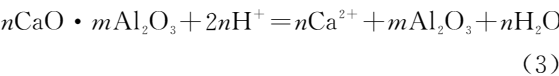
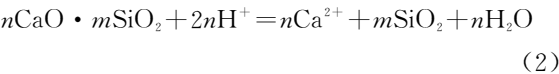
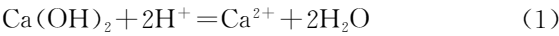
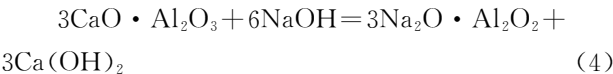


图 5 不同 pH 值混凝土冻融循环应力~应变关系曲线



碱类溶液如浓度不大时一般是无害的,并且还会促进水化。氢氧化钠与水泥熟料中未水化的铝酸盐作用,生成的氢氧化钙能提高混凝土的强度,反应式如下:



碱骨料腐蚀是材料中的水泥外加剂、掺合剂或水中的碱( $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{O}$ )与骨料中的活性成分发生反应,反应生成物吸水膨胀,导致混凝土开裂<sup>[12]</sup>。碱骨料反应会使混凝土的表面和内部产生裂缝,但是,正常情况下,其反映速度缓慢。试验中pH 值为12 的环境为碱骨料反应创造了条件,冻融循环加速了碱

骨料反应,试验中,经过 85 次碱腐蚀和冻融循环的混凝土强度劣化明显。

3.2 冻融腐蚀机理

混凝土冻融破坏的机理,按照美国学者 T.C.Powerse 提出的膨胀压和渗透压理论<sup>[13]</sup>,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,是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℃ 以下,因而由冰与过冷水的饱和蒸汽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,最后甚至完全丧失。

#### 4 结论与讨论

(1)强酸和强碱对混凝土均具有较强的腐蚀性;弱碱性环境有利于混凝土强度的进一步增长,同时,此环境中的混凝土具有较强的抗腐蚀性。

(2)酸碱腐蚀和冻融循环的双重作用加剧了混凝土力学性能的劣化。两者的作用效果随 pH 值的大小和冻融循环的次数有所不同。

(3)酸腐蚀和冻融循环对试件的影响表现为:当 pH 值 $\leq 4.5$ 时,两者对试件强度的降低作用是相互促进的;当 pH 值 $\geq 4.5$ 时,主要是冻融循环对试件的强度影响起主要作用。

(4)碱侵蚀和冻融循环对试件的影响表现为:当 pH 值 $> 7$ 时,碱侵蚀在试验初期对试件的强度促进作用占主导地位,但随着时间的增加,冻融循环对试件的强度的降低作用逐渐占主导地位。

(5)从腐蚀机理分析:酸或碱与混凝土中的某些成分发生了一系列物理化学反应;冻融循环主要是物理损伤。两者相互促进,加速了混凝土的腐蚀。

#### 参考文献:

[1] 范颖芳. 受腐蚀钢筋混凝土构件性能研究[D]. 大连:

大连理工大学,2003.

- [2] 龚洛书,柳春圃. 混凝土的耐久性及其防护修补[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1990.
- [3] 籍风秋. 海洋用粉煤灰陶粒混凝土抗海水侵蚀性研究[D]. 天津:天津大学,1990.
- [4] 亢景福. 混凝土硫酸盐侵蚀研究中的几个基本问题[J]. 混凝土,1995,(3).
- [5] 林毓梅,吴相豪. 在盐酸溶液(pH=2)中混凝土应力腐蚀试验研究[J]. 河海大学学报,1996,(7).
- [6] 张德思,成秀珍. 混凝土在工业环境下的抗化学侵蚀性[J]. 工业建筑,1999,(11).
- [7] 关宇刚,孙伟,缪昌文. 冻融疲劳作用下高强混凝土劣化特征点的分析[J]. 东南大学学报,2001,(6).
- [8] 张海燕,混凝土的抗冻融破坏试验研究[J]. 西北水资源与水工程,2001,(1).
- [9] 潘钢华,秦鸿根,孙伟,等. 粉煤灰混凝土冻融破坏机理研究[J]. 建筑材料学报,2002,(1).
- [10] Pigeon M, Gagne R, Aitkin P. Freezing and thawing tests of high strength concrete [J]. Cement and concrete research, 1991,21.
- [11] 刘惠玲,周定,谢绍东. 我国西南地区酸雨对混凝土性能影响的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,1997,(6).
- [12] 湖南大学,等合编. 土木工程材料[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2002.
- [13] Funahshi M. Predicting Corrosion-free Service Life of a Concrete Structure in a Chloride Environment [J]. ACI Material Journal,1990,88.

## Test Study on Concrete Mechanical Effect Under Together Work of Chemistry and Frost and Thaw Torrosion

LU Li-hua<sup>1</sup>, CHEN Si-li<sup>1,2</sup>, NING Bao-kuan<sup>1</sup>, HU Da-wei<sup>2</sup>

(1. College of Architecture & Civil Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China;

2. Key Laboratory of Rock and Soil Mechanics, Institute of Rock and Soil Mechanics, China Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

**Abstract:** The experiments for corrosion of concrete are carried out with complex environments such as acid, alkali, frost and thaw. The tests show that pH indicator has evident influence on mechanical properties of concrete. Erosion rate is accelerated under work together of pH indicator and circulation of frost and thaw. At the same time, erosion mechanism is simply analyzed. The conclusions obtained are reference for the design and applications of concrete in complex environments.

**Key words:** concrete, acid and alkali erosion, frost and thaw, compression strength, erosion mechanism; durability