

磷酸镁混凝土的耐腐蚀性能研究

俞家欢,丛广智,董金鑫

(沈阳建筑大学土木工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究解磷酸镁混凝土的耐腐蚀性能,以减小混凝土路面的腐蚀破坏。
方法 在磷酸镁混凝土中掺入铁盐、矿合物掺料(硅灰)、聚丙烯纤维,分别置于10% NaOH溶液、10% H_2SO_4 溶液、5% NaCl溶液及 H_2O 中,研究磷酸镁混凝土的抗压强度、体积稳定性和强度保留率,确定其耐腐蚀性的优劣。
结果 磷酸镁混凝土在不同溶液中表现的强度随时间变化趋势基本相同,掺加铁盐、矿合物掺料和聚丙烯纤维可以有效改善混凝土后期因溶液腐蚀造成的强度倒缩现象;体积膨胀率在14~28 d时期增长明显,28 d以后变化较小。
结论 适量铁盐、磷酸盐、矿合物掺料、聚丙烯纤维均能改善磷酸镁混凝土的抗腐蚀性能。

关键词 磷酸镁混凝土;体积稳定性;力学性能;耐腐蚀性

中图分类号 TU502 文献标志码 A

Research on Corrosion Resistance of Magnesium Phosphate Concrete

YU Jiahuan, CONG Guangzhi, DONG Jinxin

(School of Civil Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to understand the effect of admixture on corrosion resistance of magnesium phosphate concrete, and reduce the corrosion damage of concrete pavement. Phosphate and mineral admixtures (silicon ash), polypropylene fiber with different admixture of magnesium phosphate concrete, and put them in 10% NaOH solution, 10% H_2SO_4 solution, 5% NaCl solution and water, mechanical properties, volume stability and strength retention effects were analyzed, so as to determine the pros and cons of various corrosion resistance the concrete admixture of magnesium phosphate. The findings show that, intensity of magnesium phosphate concrete in different solutions shows the same trend with time. The addition of iron salt, mineral admixture and polypropylene fiber can effectively improve the strength shrinkage caused by solution corrosion in the later stage of concrete; the volume expansion rate is during the period of 14 d-28 d, the growth was obvious, and after 28 d, the change was small. Iron salt, phosphate, mineral, admixtures polypropylene fiber can improve the corrosion resistance of magnesium phosphate concrete.

Key words: magnesium phosphate concrete; volume stability; mechanical properties; corrosion resistance

收稿日期:2018-04-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51478276)

作者简介:俞家欢(1974—),男,教授,主要从事道路桥梁快速修补材料与技术研究。

磷酸镁混凝土作为路面广泛使用的快速修补材料,在应急抢险工程中发挥了重要作用^[1].但在实际工程中,随着环境水渗入磷酸镁混凝土内部,对其产生破坏的同时,也有一部分化学腐蚀性介质随水侵入,比如酸、碱、盐等,对混凝土造成危害,严重影响了交通运输安全^[2].

近些年来,针对磷酸镁混凝土的水化机理、水化产物的组成和微观结构、粘接性能和修补性能等方面的研究较多^[3-6],但对于改善其耐腐蚀性的研究较少.基于此,笔者对磷酸镁混凝土在不同腐蚀环境下(淡水、10%

H₂SO₄ 溶液、5% NaCl 溶液以及 10% NaOH 溶液),分别采用无机盐、矿物掺合料、聚丙烯纤维配比制备磷酸镁混凝土,探究磷酸镁混凝土的腐蚀机理,并有针对性的提高其抗蚀能力,减轻甚至预防环境水对磷酸镁混凝土快速修补材料的不利影响.

1 原材料与试验方法

1.1 原材料及配比

磷酸镁快补材料由氧化镁、磷酸盐和缓凝剂按适当比例配制而成.磷酸镁混凝土的配合比见表1.

表1 磷酸镁混凝土的配合比

Table 1 Mix ratio of magnesium phosphate concrete

kg/m³

ρ (磷酸镁水泥)	ρ (粉煤灰)	ρ (硼砂)	ρ (砂)	ρ (石子)	ρ (减水剂)	ρ (早强剂)	ρ (引气剂)
385	165	44	605	1200	4.4	2.75	0.385

1.2 耐腐蚀性定义及评价指标

磷酸镁混凝土耐腐蚀性指硬化体在自然条件(淡水、酸性腐蚀、碱性腐蚀、氯盐等)下,抵抗物理或化学反应所引起的劣变和破坏的能力^[7-8].笔者研究不同腐蚀环境对磷酸镁混凝土试件性能的影响,评价指标选取抗压强度、强度保留率和体积稳定性.

1.3 试验方法

1.3.1 抗压强度测定

参照《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTJ E30—2005)中水泥混凝土立方体抗压强度试验方法进行试验.抗压强度结果取每组3个试件平均值,精确至0.1 MPa^[9].

1.3.2 强度保留率测定

强度保留率 K_t 计算式如下:

$$K_t = \frac{F}{f}. \quad (1)$$

式中: K_t 为试件 t 天龄期的强度保留率; F 为试件空气中养护 t 天龄期的抗压强度,MPa; f 为试件水中养护 t 天龄期的抗压强度,MPa.

1.3.3 体积稳定性测定

参照《公路工程水泥及水泥混凝土试验

规程》(JTJ E30—2005)中水泥混凝土干缩性试验方法,取3个试件膨胀率的平均值作为试验结果,膨胀率计算精确至0.001%^[10].计算式如下:

$$S_d = \frac{(X_{d1} - X_{01})}{L_0} \times 100. \quad (2)$$

式中: S_d 为 d 天龄期试件的膨胀率; L_0 为试件的测量标距,等于混凝土试件的长度(不计测头凸出部分)减去2倍测头埋入深度,mm; X_{d1} 为 t 天龄期试件的长度测值(含测头),mm; X_{01} 为试件的初始长度(含测头),mm.

2 无机盐对磷酸镁混凝土耐腐蚀性的影响

毛敏等^[7]通过试验发现,在磷酸镁水泥中掺入适量的铁盐,可以形成Fe(OH)₂胶状絮凝物,以堵塞空隙,隔绝水与水化产物的接触点,增强硬化体的抗渗性,进而提高耐腐蚀性.笔者使用铁盐(FeSO₄)掺量配比制备混凝土试件,研究磷酸镁混凝土在淡水、酸、碱、盐四种不同腐蚀环境下的耐腐蚀性.

2.1 铁盐对磷酸镁混凝土耐腐蚀性的影响

制备不掺入铁盐和掺入 0.5% 铁盐的试件,并将其分别置于不同侵蚀溶液中进行腐蚀,测定其规定龄期的抗压强度.铁盐为硫酸铁.

2.1.1 铁盐对抗压强度的影响

铁盐对腐蚀条件下磷酸镁混凝土抗压强度影响见图 1.从图中可以看出,相比于基准

试件,掺入 0.5% 铁盐试件的抗压强度显著增强.同时,在 10% H_2SO_4 和 10% NaOH 两种溶液中腐蚀的试件与同龄期基准试件相比,30 d 后强度明显减小,在 10% NaOH 中 60 d 抗压强度差值达 20 MPa.酸、碱、盐腐蚀下的磷酸镁混凝土,掺加铁盐都可以提高其抗压强度.

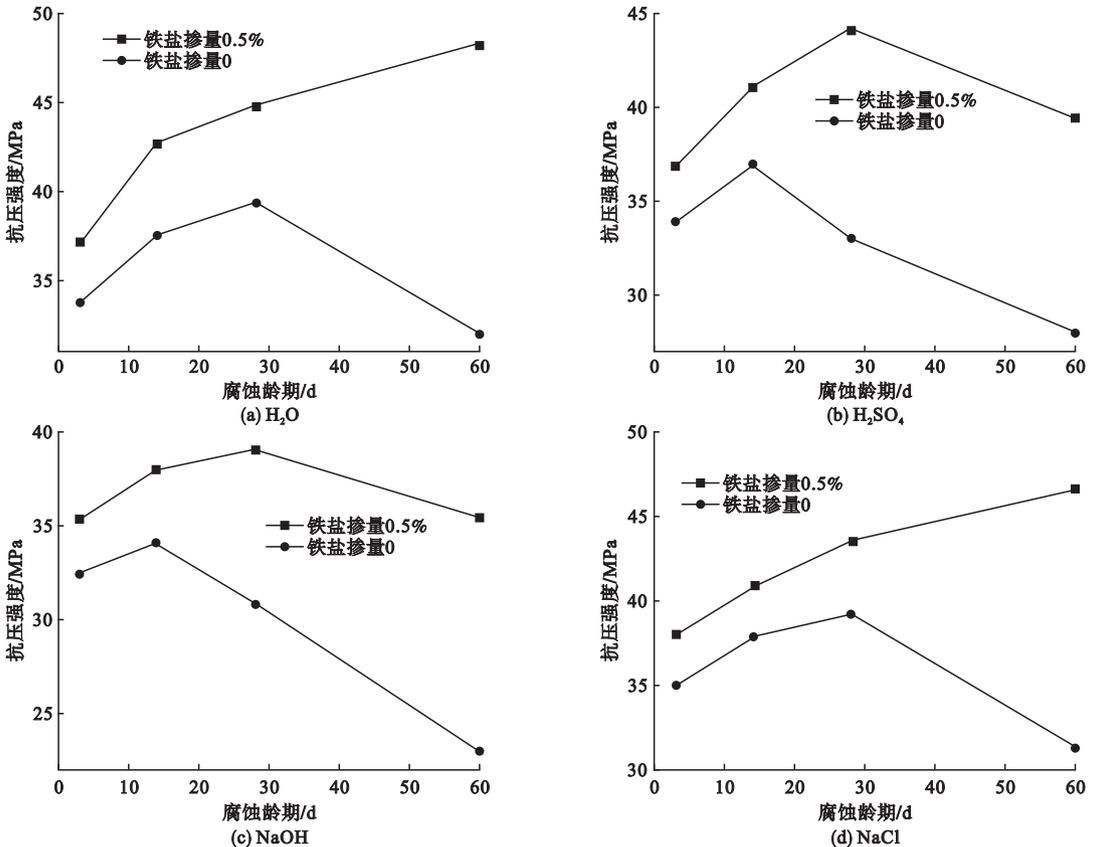


图 1 铁盐对磷酸镁混凝土抗压强度的影响

Fig. 1 Effect of ferric salt on compressive strength of magnesium phosphate concrete

2.1.2 铁盐对强度保留率的影响

表 2 为铁盐对四种不同腐蚀条件下磷酸镁混凝土试件强度保留率的影响结果.根据表 2 可知,相比于基准试件,在 5% NaCl 溶液和 H_2O 中,掺入 0.5% 铁盐的试件 60 d 强度保留率提高了 21.0% 以上;而在 10% NaOH 溶液和 10% H_2SO_4 溶液中,掺入 0.5% 铁盐试件的 60 d 强度保留率最高提升了 15.7%,说明铁盐可以有效提高磷酸镁混凝土在 5% NaCl 溶液和 H_2O 中的耐腐蚀性,而对于提高磷酸镁混凝土抵抗强酸和强碱腐蚀的能力不足.

表 2 铁盐对磷酸镁混凝土强度保留率的影响

Table 2 Effect of ferric salt on strength retention rate of magnesium phosphate concrete

侵蚀溶液	铁盐掺量/%	强度保留率/%				浸泡后外观
		3 d	14 d	28 d	60 d	
H_2O	0	81.5	80.2	77.8	59.5	完整
	0.50	84.7	82.0	81.5	81.2	完整
10% H_2SO_4	0	82.5	77.3	66.1	51.7	局部脱落
	0.50	82.7	79.8	78.9	66.1	局部脱落
10% NaOH	0	77.5	72.8	60.9	43.8	局部脱落
	0.50	78.7	75.0	71.2	59.5	局部脱落
5% NaCl	0	83.7	80.5	76.6	56.4	完整
	0.50	83.6	81.0	79.3	77.4	完整

2.1.3 铁盐对体积稳定性的影响

铁盐对磷酸镁混凝土体积稳定性的影响见图2。从图中可以发现,与同龄期基准试件相比,掺入0.5%铁盐试件的体积膨胀率均有下降。表明在磷酸镁混凝土中加入铁盐可以减少在酸、碱、盐环境下的体积膨胀率,保

持其体积稳定性。综合铁盐对磷酸镁混凝土试件抗压强度和强度保留率的影响可知,铁盐能够改善磷酸镁混凝土耐水和氯盐腐蚀,但是对于磷酸镁混凝土耐酸、碱腐蚀性,虽然一定程度上有所提高,但并无根本改善。

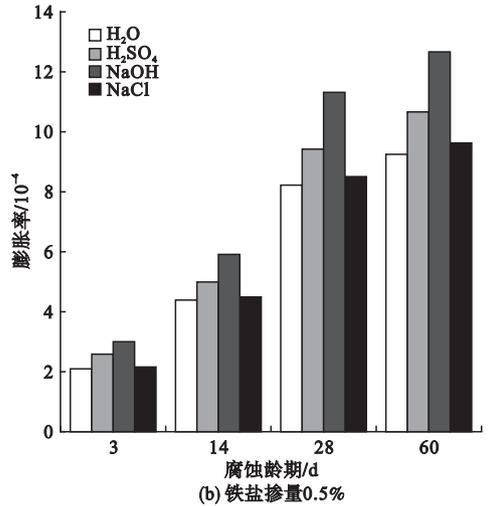
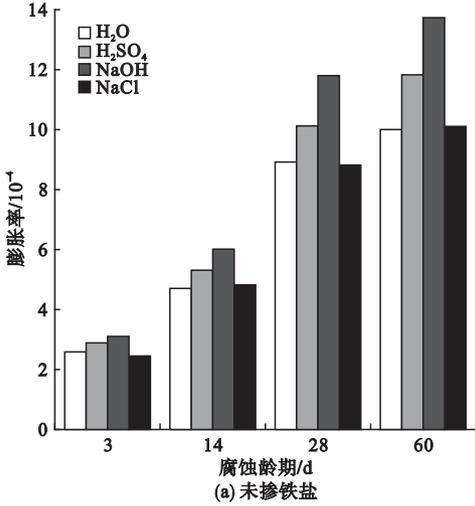


图2 铁盐对磷酸镁混凝土体积稳定性的影响

Fig. 2 Effect of ferric salt on volume stability of magnesium phosphate concrete

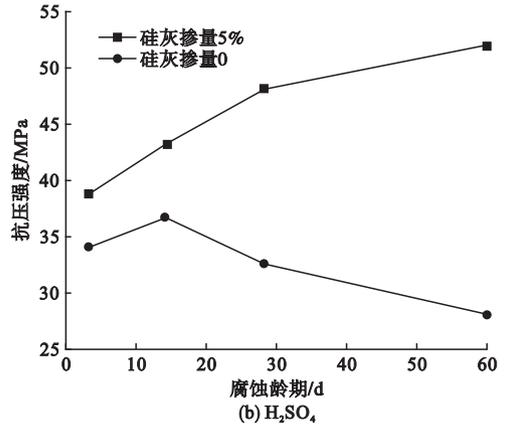
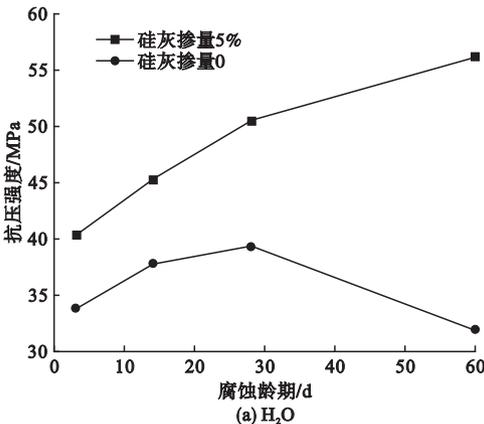
3 矿物掺合料对磷酸镁混凝土耐腐蚀性影响

硅灰颗粒比较细,可以填充到混凝土颗粒的空隙中,同时与碱性原材料氧化镁反应生成胶凝物,从而提高混凝土力学性能指标及其耐久性^[11]。笔者分别制备不掺加硅灰的基准试件和掺入5%硅灰的混凝土试件,置

于4种溶液中进行腐蚀,以研究硅灰对磷酸镁混凝土耐腐蚀性影响。

3.1 硅灰对抗压强度的影响

硅灰对磷酸镁混凝土抗压强度的影响见图3。从图中可以看出,相比未掺入硅灰的基准试件,掺入5%硅灰试件的抗压强度随着龄期的增长呈上升趋势,且后期并未发生强度倒缩现象。说明掺入硅灰后,有利于提高磷



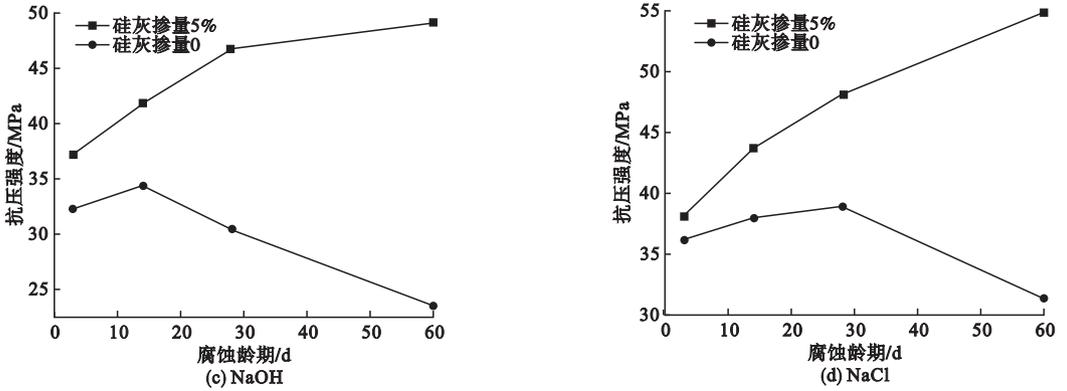


图3 硅灰对磷酸镁混凝土抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of silica fume on compressive strength of magnesium phosphate concrete

酸镁混凝土在酸、碱、盐腐蚀环境下的强度。以腐蚀性较强的10% NaOH溶液为例,基准试件14 d后强度产生倒缩,60 d强度倒缩至24.1 MPa。当硅灰掺量为5%时,试件28 d和60 d的抗压强度分别为38.2 MPa和39.2 MPa,与基准试件相比,抗压强度分别提高了24.0%和62.6%。

3.2 硅灰对强度保留率的影响

硅灰对磷酸镁混凝土强度保留率的影响结果见表3。从表中可知,随着龄期的发展,掺加5%硅灰的磷酸镁混凝土试件在10% NaOH溶液中强度保留率最低,10% H₂SO₄溶液次之,5% NaCl溶液和H₂O大致相同。随着硅灰的掺入,磷酸镁混凝土的强度保留率出现明显变化,10% NaOH溶液中28 d强度保留率由基准试件的60.9%提高到68.7%,60 d的强度保留率43.8%提高到66.8%;10% H₂SO₄溶液中60 d的强度保留

率较基准试件提高了23.5%。说明掺入硅灰可以显著改善磷酸镁混凝土的耐腐蚀性。

表3 硅灰对磷酸镁混凝土强度保留率的影响

Table 3 Effect of silica fume on strength retention rate of magnesium phosphate concrete

侵蚀溶液	硅灰掺量/%	强度保留率/%				浸泡后外观
		3 d	14 d	28 d	60 d	
H ₂ O	0	81.5	80.2	77.8	59.5	完整
	5.0	86.0	82.7	81.1	80.5	完整
10% H ₂ SO ₄	0	82.5	77.3	66.1	51.7	局部脱落
	5.0	84.8	78.4	76.6	75.2	表面软化
10% NaOH	0	77.5	72.8	60.9	43.8	局部脱落
	5.0	77.8	71.4	68.7	66.8	表面软化
5% NaCl	0	83.7	80.5	76.6	56.4	完整
	5.0	84.4	80.9	78.9	78.3	完整

3.3 硅灰对体积稳定性的影响

硅灰对磷酸镁混凝土体积稳定性的影响见图4。

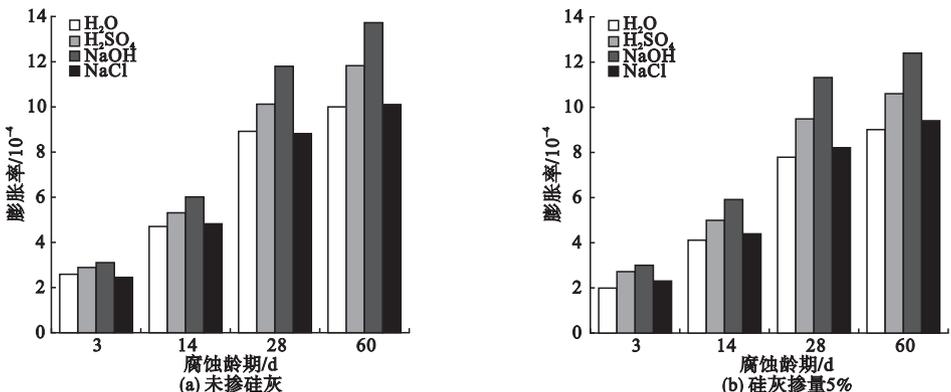


图4 硅灰对磷酸镁混凝土体积稳定性的影响

Fig. 4 Effect of silica fume on volume stability of magnesium phosphate concrete

从图中可以看出,与未掺入硅灰的基准试件相比,掺入硅灰试件的体积膨胀率增长幅度明显降低.说明硅灰能够抑制磷酸镁混凝土在腐蚀环境下的体积膨胀.磷酸镁混凝土由于材料自身特性^[12-17],导致硬化体内部孔隙率较大;而侵蚀介质会随水进入磷酸镁混凝土内部,使其吸水膨胀,同时,对其水化产物进行腐蚀,使其由高强度密实体逐步转变为松散体.而硅灰为光滑高强球状纳米级小颗粒,既可在水化反应之初增加原材料之间的流动性,使其反应更充分,提高整体结构强度,又可以填充磷酸镁混凝土内部的毛细孔道,增强防侵蚀能力.

4 聚丙烯纤维对磷酸镁混凝土耐腐蚀性的影响

聚丙烯纤维能够显著改善混凝土脆性大、抗裂性差等缺陷^[18-23],笔者在磷酸镁混凝土中外掺0、0.9%的聚丙烯纤维制备试件,

放入不同侵蚀溶液内进行腐蚀,研究聚丙烯纤维掺量对磷酸镁混凝土耐腐蚀性的影响.

4.1 聚丙烯纤维对抗压强度的影响

聚丙烯纤维掺量对磷酸镁混凝土抗压强度的影响见图5.由图可知,加入0.9%的聚丙烯纤维后磷酸镁混凝土试件强度有了显著提高,并且后期发展稳定,相比于未掺入聚丙烯纤维的试件,其28 d抗压强度增加5.0 MPa以上,60 d抗压强度增加13.4 MPa以上.说明在磷酸镁混凝土中掺入聚丙烯纤维可以提高其在腐蚀环境下的强度.

4.2 聚丙烯纤维对强度保留率的影响

聚丙烯纤维对磷酸镁混凝土强度保留率的影响结果见表4.可以看出,聚丙烯纤维在后期有效地控制了试件强度保留率的衰减,试件60 d强度保留率的最大值为87.3%,且腐蚀过后试件表面依旧完整,并未出现基准试件局部脱落的现象.说明聚丙烯纤维能够改善磷酸镁混凝土耐腐蚀性.

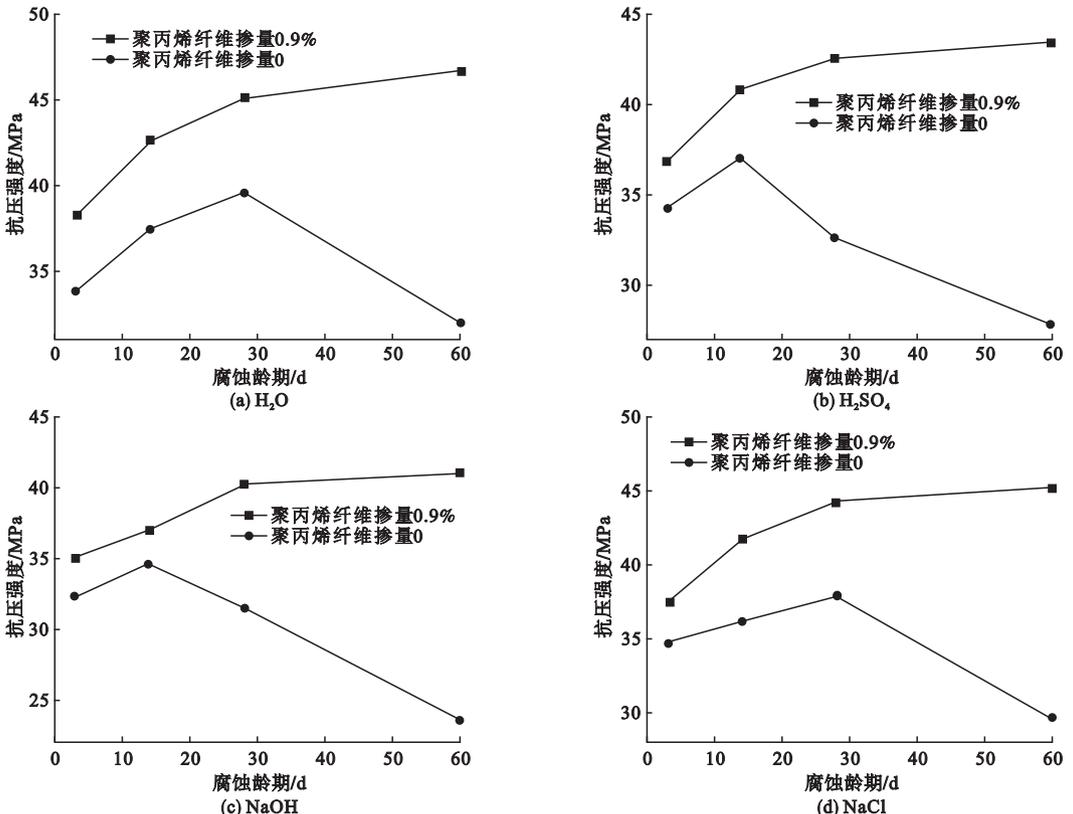


图5 聚丙烯纤维掺量对磷酸镁混凝土抗压强度的影响

Fig. 5 Effect of polypropylene fiber on compressive strength of magnesium phosphate concrete

表4 聚丙烯纤维对磷酸镁混凝土强度保留率的影响

Table 4 Effect of polypropylene fiber on strength retention rate of magnesium phosphate concrete

侵蚀溶液	聚丙烯纤维掺量/%	强度保留率/%				浸泡后外观
		3 d	14 d	28 d	60 d	
H ₂ O	0	81.5	80.2	77.8	59.5	完整
	0.9	97.4	94.4	91.6	87.3	完整
10% H ₂ SO ₄	0	82.5	77.3	66.1	51.7	局部脱落
	0.9	93.9	89.3	86.0	83.6	完整
10% NaOH	0	77.5	72.8	60.9	43.8	局部脱落
	0.9	89.1	83.9	80.7	78.6	完整
5% NaCl	0	83.7	80.5	76.6	56.4	完整
	0.9	95.6	91.9	88.7	86.2	完整

4.3 聚丙烯纤维对体积稳定性的影响

聚丙烯纤维对磷酸镁混凝土体积稳定性的影响见图6。从图中可以看出,与基准试件相比,掺加0.9%聚丙烯纤维的混凝土试件膨胀率减小了 2.1×10^{-4} 以上,在10% NaOH

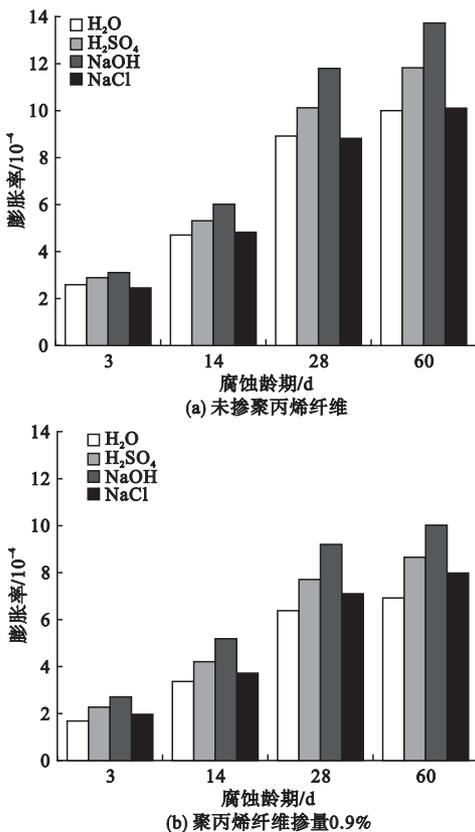


图6 聚丙烯纤维对磷酸镁混凝土体积稳定性的影响

Fig. 6 Effect of polypropylene fiber on volume stability of magnesium phosphate concrete

溶液和10% H₂SO₄溶液中腐蚀的试件60 d体积膨胀率为基准试件的72.9%和73.7%。说明掺入聚丙烯纤维能够保证磷酸镁混凝土在腐蚀环境下获得较好的体积稳定性。

聚丙烯纤维能够改善磷酸镁混凝土的耐腐蚀性能主要有以下原因:①聚丙烯纤维在磷酸镁混凝土中能够对裂缝的产生和发展起到约束作用,减小缝隙的宽度,提升材料的抗渗性,有效阻止侵蚀介质对其内部的腐蚀,从而使磷酸镁混凝土具有良好的体积稳定性。②聚丙烯纤维在磷酸镁混凝土内部形成一种乱向支撑体系,抑制骨料的离析,改善硬化体结构,使其强度更高,具有更好的耐腐蚀性能。

5 结论

(1)磷酸镁混凝土在水和氯盐溶液中的耐腐蚀性能较好,但在酸性、碱性溶液中耐腐蚀性能较差。

(2)掺入0.9%的聚丙烯纤维大大改善了磷酸镁混凝土耐腐蚀性能,不同腐蚀条件下,试件60 d的体积膨胀率的最大值由同龄期基准试件的 13.7×10^{-4} 降低至 10×10^{-4} ,试件60 d强度保留率均在78.6%以上,且后期试件均未有明显损坏迹象。

(3)磷酸镁混凝土耐腐蚀性强弱与在腐蚀环境下水化产物的含量有关。通过长期对磷酸镁混凝土腐蚀试验过程发现,10% NaOH溶液对磷酸镁混凝土腐蚀较为严重,主要原因是水化产物被NaOH溶液与空气中CO₂反应生成的碳酸钠结晶涨裂。另外一个原因是强碱环境下水化产物不稳定,致使材料强度下降。而10% H₂SO₄、5% NaCl、淡水对磷酸镁混凝土腐蚀机理大致相同,即在酸性溶液环境下,水化产物含量不足,基体孔隙率增大,强度下降,而且溶液酸性越强,混凝土强度下降幅度越大。

参考文献

[1] 贾磊,尹红宇,荀勇. 腐蚀环境中磷酸镁水泥

- 基 TRC 约束钢筋混凝土柱黏结性能试验研究[J]. 混凝土,2017(6):36-394.
(JIA Lei, YIN Hongyu, XUN Yong. Bond behavior of RC column confined by magnesiaphosphate cement based TRC in corrosion environment[J]. Concrete,2017(6):36-39.)
- [2] 陈兵, 雒亚莉, 王菁. 磷酸镁水泥性能试验研究[J]. 水泥,2010(7):14-18.
(CHEN Bing, LUO Yali, WANG Jing. Study on performance of magnesium phosphate cement [J]. Cement,2010(7):14-18.)
- [3] CHANDRAWAT M P S, YADAV R N. Effect of aluminum phosphate as admixture on oxychloride cement [J]. Bull. Mater. Sci., 2000,23(1):69-72.
- [4] DENG Dehua, ZHANG Chuanmei. The effect of acuminate minerals on the Phases in magnesium oxychloride cements [J]. Cement and concrete research,2006(26):1203-1211.
- [5] 俞家欢, 闫林伟, 卢俊萍, 等. 磷酸盐快补材料的耐腐蚀试验[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2017,33(5):890-897.
(YU Jiahuan, YAN Linwei, LU Junping, et al. Experimental research of corrosion resistance on phosphate rapid repairing materials [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science),2017,33(5):890-897.)
- [6] 李九苏, 王宇文, 张文勃. 磷酸镁水泥混凝土耐久性试验研究[J]. 硅酸盐通报,2014,33(10):2666-2671.
(LI Jiusu, WANG Yuwen, ZHANG Wenbo. Experimental study on durability of magnesium phosphate cement concrete [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society,2014,33(10):2666-2671.)
- [7] 毛敏. 磷酸镁水泥耐水性机理与改性研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
(MAO Min. Research on mechanism and improvement of water resistance of manganese phosphate cement [D]. Chongqing: Chongqing University,2012.)
- [8] 王立新, 李家和, 耿林. 矿渣粉对高强混凝土性能的影响研究[J]. 低温建筑技术,2010,32(11):4-5.
(WANG Lixin, LI Jiahe, GENG Lin. Influence of slag powder on properties of high strength concrete [J]. Low temperature architecture technology,2010,32(11):4-5.)
- [9] 连亚明, 陈超, 龚明子, 等. 石粉硅灰复掺对水泥胶砂流动性及强度的影响[J]. 商品混凝土,2015(1):40-42.
(LIAN Yaming, CHEN Chao, GONG Mingzi, et al. Research on stone powder and silica fume on cement mortar fluidity and strength [J]. Commercial concrete,2015(1):40-42.)
- [10] 孙鑫鹏, 李益进, 尹健, 等. 酸雨对桥梁用 C50 高强混凝土侵蚀性能影响分析[J]. 混凝土与水泥制品,2010(1):9-12.
(SUN Xinpeng, LI Yijin, YIN Jian, et al. properties analysis of anti-corrosion of acid rain of bridge C50 high strength concrete [J]. China concrete and cement products,2010(1):9-12.)
- [11] SHANNAG M J, HUSSEIN A S. Sulfate resistance of high-performance concrete [J]. Cement and concrete composites,2003,25(3).
- [12] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Mechanism of sulfate attack; a fresh look [J]. Cement and concrete research,2003,33(3).
- [13] 商洪峰, 邹世会. 改性聚丙烯纤维混凝土抗裂性能的研究 [J]. 山西建筑,2015,41(2):94-95.
(SHANG Hongfeng, ZOU Shihui. Study of the anti-cracking performance of concrete with modified PP fiber [J]. Shanxi architecture,2015,41(2):94-95.)
- [14] ZHANG Peng, LI Qingfu. Effect of polypropylene fiber on durability of concrete composite containing fly ash and silica fume [J]. Composites part B: engineering,2013,45(1):1587-1594.
- [15] PIERRE K, GRÉGOIRE C, CHRISTOPHE G. High-temperature behaviour of HPC with polypropylene fibres [J]. Cement and concrete research,2001,31(10):1487-1499.
- [16] LI J, ZHANG W, CAO Y. Laboratory evaluation of magnesium phosphate cement paste and mortar for rapid repair of cement concrete pavement [J]. Construction & building materials,2014,58(4):122-128.
- [17] CHANG Y, SHI C, YANG N, et al. Research progresses on durability of magnesium phosphate cement based materials [J]. Journal of the Chinese ceramic society,2014,42(4):486-493.
- [18] YANG Q, ZHU B, WU X. Characteristics and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete [J]. Materials and structures,2000,33(4):229-234.
- [19] FU W Q, ZHANG C W, SUN L, et al. Experimental investigation of a base isolation system incorporating MR dampers with the high-order single step control algorithm [J]. Applied sciences,2017(4):344.
- [20] ZHANG C W, LI L Y, OU J P. Swinging motion control of suspended structures: principles and applications [J]. Structural control and health monitoring,2010,17(5):549-562.
- [21] XU H B, ZHANG C W, LI H, et al. Real-time hybrid simulation approach for performance validation of structural active control systems; A linear motor actuator based active mass driver case study [J]. Structural control and health monitoring,2014,21(4):574-589.
- [22] CHUNG K L, LI Y S, ZHANG C W. Broadband artistic antenna array composed of circularly-polarized wang-shaped patch elements [J]. AEUE-international journal of electronics and communications,2017,74:116-122.
- [23] XUE Q C, ZHANG J C, HE J, et al. Control performance and robustness of pounding tuned mass damper for vibration reduction in SDOF structure [J]. Shock and vibration,2016(2):1-15.