

硫酸盐侵蚀对纳米 SiO₂ 改性再生混凝土性能的影响

高嵩^{1,2}, 官尧尧¹, 班顺莉¹

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 青岛理工大学蓝色经济区工程建设与安全协同创新中心, 山东 青岛 266033)

摘要 目的 探究由纳米 SiO₂ 浸泡的再生粗骨料制备的再生混凝土对 SO₄²⁻ 的抗侵蚀性。方法 利用不同强度等级的再生粗骨料制备成改性再生混凝土, 将其浸泡在质量分数为 5% 的 Na₂SO₄ 溶液中, 侵蚀龄期满 30 d 后测试离子侵蚀前后再生混凝土的抗压强度和离子侵蚀浓度, 并通过显微硬度仪和扫描电镜对老骨料-老砂浆界面的微观性能分析。结果 在宏观和微观方面, 纳米 SiO₂ 改性对强度等级为 C30 的再生粗骨料(RCA30)改善效果最为显著, 再生混凝土经 5% 的 Na₂SO₄ 溶液浸泡 30d 后, 抗压强度值都略有增加, 老骨料-老砂浆界面显微硬度增高, 界面宽度降低。改性前老骨料-老砂浆界面有大量 S 元素富集; 改性后老骨料-老砂浆界面 S 元素富集程度明显减少。结论 由纳米 SiO₂ 浸泡强度等级为 C60 的再生粗骨料(Si-RCA60)制备的再生混凝土各层 SO₄²⁻ 含量最低, 具有较好的抗离子侵蚀性。

关键词 硫酸盐侵蚀; 改性; 纳米 SiO₂; 界面过渡区; 显微硬度

中图分类号 TU528 文献标志码 A

Effect of Sulfate Attack on Properties of Recycled Concrete Modified by Nano-SiO₂

GAO Song^{1,2}, GONG Yaoyao¹, BAN Shunli¹

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, China, 266033; 2. Collaborative Innovation Center of Engineering Construction and Safety in Shandong Blue Economic Zone, Qingdao Technological University, Qingdao, China, 266033)

Abstract: The purpose of this paper to explore the corrosion resistance of recycled concrete to SO₄²⁻ prepared from recycled coarse aggregates soaked with nano-SiO₂. Firstly, modified recycled concrete was prepared by coarse aggregate with different strength grades and soaked in 5% Na₂SO₄ solution for 30 days, then the compressive strength and ion erosion concentration of the

收稿日期: 2021-04-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978353)

作者简介: 高嵩(1975—), 男, 副教授, 博士, 主要从事新型建筑材料和再生混凝土方面研究。

recycled concrete before and after ion erosion were tested. And micro-performance of the interface between old aggregate and old mortar was analyzed by microhardness tester and scanning electron microscope. The results show that nano-SiO₂ soaking has the most significant improvement effect on RCA30. After being soaked in 5% Na₂SO₄ solution for 30 days, the compressive strength of all recycled concrete increases slightly, the microhardness of the interface between old aggregate and old mortar increases, and the interface width decreases; Before modification, a large amount of S element was enriched at the interface, after modification, the enrichment degree of S element at the interface is obviously reduced. Among which the recycled concrete prepared by Si-RCA60 has the lowest content of SO₄²⁻ in each layer, and has good resistance to ion erosion.

Key words: sulfate erosion; modification; nano-SiO₂; Interface transition zone; micro hardness

再生骨料是由建筑废料混凝土经过破碎、分拣、筛分等处理,满足一定强度要求的骨料颗粒,根据不同的粒径可以分为再生粗骨料和再生细骨料。由于再生粗骨料表面附着老砂浆,同时经过破碎后会产生微裂缝等缺陷影响再生粗骨料的强度,因此再生粗骨料需要进一步改性处理才能达到规定的强度要求。纳米材料因其优异的高活性性能,逐渐应用于混凝土材料中,目前广泛应用于混凝土中的纳米材料主要有纳米二氧化硅,纳米碳酸钙,纳米氧化铝,纳米三氧化二铁等^[1]。肖建庄等^[2]使用纳米 SiO₂ 对再生粗骨料预浸泡处理,发现再生粗骨料经改性后,表观密度和压碎指标基本不变,吸水率降低了 1.28%。李振东等^[3]在混凝土中掺入不同质量的纳米 SiO₂,发现纳米 SiO₂ 能够改善混凝土抗折、抗压强度,提高混凝土龄期的水化速度;B. B. Mukharjee 等^[4]研究纳米 SiO₂ 对再生粗骨料混凝土界面过渡区和力学性能的影响,掺入 3% 的纳米二氧化硅能够增强再生混凝土的强度,纳米 SiO₂ 填充了界面过渡区和 C-S-H 结构中的空隙并降低 Ca(OH)₂ 的含量。由于再生粗骨料表面附着的老砂浆,与普通混凝土相比,再生混凝土含有更为复杂的界面过渡区,并且界面区处富集着大量 Ca(OH)₂,其疏松多孔的性质为侵蚀介质的传输提供便利的条件^[5],纳米 SiO₂ 能够和混凝土内部的 Ca(OH)₂ 形成

C-S-H 凝胶,起到填充孔隙和微裂缝的作用^[6]。为此,笔者通过纳米 SiO₂ 浸泡过的再生粗骨料制备再生混凝土,研究硫酸盐侵蚀对改性后的再生混凝土性能的影响。

1 试验

1.1 试验原料及配合比

再生粗骨料:分别制备强度等级为 C30、C60 的原始混凝土标准养护 28 d 后,通过颚式破碎机破碎、筛分获得,标记为 RCA30 和 RCA60,其粒径在 4.75 ~ 26.5 mm,符合《混凝土用再生粗骨料》(GB/T 25177—2010)的要求,颗粒级配如图 1 所示。

原始混凝土采用的水泥为山水集团 P·O 42.5 级普通硅酸盐水泥,粗骨料采用粒径为 5 ~ 25 mm 连续级配的花岗岩碎石,细骨料采用细度模数为 2.5 的青岛平度产的河砂,减水剂采用减水率为 25% 的聚羧酸高效减水剂,水采用自来水。原始混凝土配合比及 28 d 立方体抗压强度如表 1 所示。

水泥:采用的是阿尔博牌 52.5 级白色硅酸盐水泥;细骨料:采用细度模数为 2.5 的青岛平度产的河砂;减水剂:采用减水率为 25% 的聚羧酸高效减水剂;水:自来水。再生混凝土的配合比如表 2 所示。由于再生粗骨料表面的附着浆体为灰色,制备再生混凝土用到的是白水泥,因此可以清晰的辨别出界面区的边界(见图 2)。

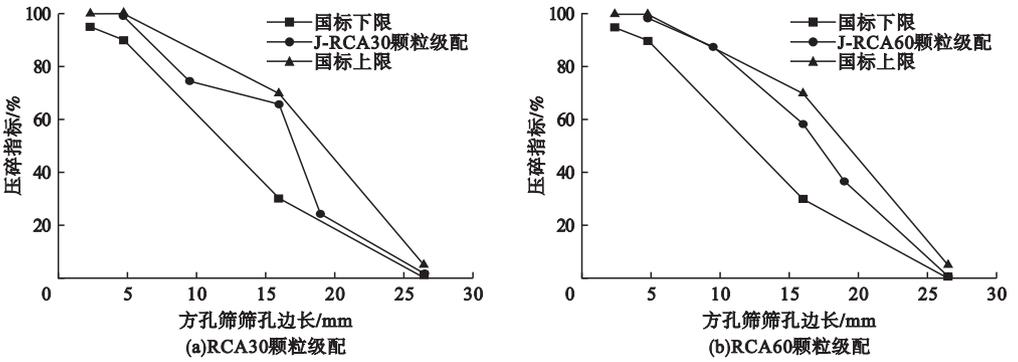


图 1 再生粗骨料颗粒级配

Fig. 1 Gradation of recycled coarse aggregate particles

表 1 原始混凝土配合比

Table 1 Original concrete mix ratio

强度等级	掺量/(kg·m ⁻³)			水灰比	w(减水剂)/%	28d 抗压强度/MPa
	水泥	细骨料	粗骨料			
C30	300	780	1 170	0.39	1	45.1
C60	527	672	1 000	0.31	1	65.3

表 2 再生混凝土配合比

Table 2 Recycled concretemix ratio

强度等级	掺量/(kg·m ⁻³)			水灰比	w(减水剂)/%
	水泥	细骨料	粗骨料		
C45	350	750	980	0.46	1

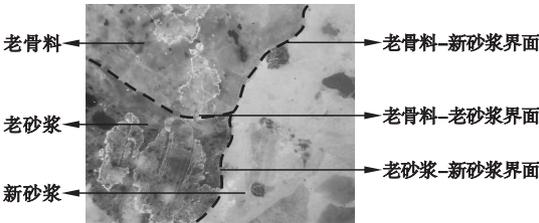


图 2 多重界面区示意图

Fig. 2 Schematic diagram of interface area

1.2 试验方法

1.2.1 再生粗骨料修复方式

试验采用宁波博华斯纳米科技有限公司生产的纳米二氧化硅胶体溶液,溶液中二氧化硅质量分数为30%,平均粒径为10 nm,呈碱性。采用自然浸泡的方式^[7]将再生粗骨料浸泡在质量分数为3%的纳米 SiO₂ 溶液中72 h,将其在自然状态下晒干,获取纳米 SiO₂ 浸泡改性处理的再生粗骨料,标记为 Si-RCA30 和 Si-RCA60。

1.2.2 再生混凝土离子浸泡机制

简单破碎和纳米 SiO₂ 浸泡处理的再生粗

骨料根据表 2 的配合比制备 100 mm × 100 mm × 100 mm 再生混凝土立方体试块,标准养护 28 d 后烘干至恒重,为保证侵蚀离子的一维传输,将再生混凝土试块的五个面用石蜡密封^[8],然后将试块浸泡在质量分数为5%的 Na₂SO₄ 溶液中30 d。每隔15 d 更换一次溶液,保证溶液的离子浓度不变^[9-10]。

1.2.3 再生混凝土测试方法

根据《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2016)分别测试再生混凝土在 SO₄²⁻ 侵蚀前后的抗压强度;通过混凝土分层磨粉机沿侵蚀面方向按每层 1 mm 的厚度磨取 SO₄²⁻ 侵蚀面 10 mm,通过比浊法^[11]来测定每层 SO₄²⁻ 的浓度。

由于试验是对再生粗骨料进行修复,纳米 SiO₂ 主要作用于老骨料-老砂浆界面,为此,试验通过显微硬度仪测试老骨料-老砂浆界面区的显微硬度,并定量表征界面区的宽度,结合扫描电镜对界面区进行微观性能的分析。试样

制备如下,利用双刀精密混凝土切割机将再生混凝土切取长宽高为100 mm × 100 mm × 10 mm的长方体试样,利用金相抛光机将其研磨、抛光,用以显微硬度的测试^[12-13],老骨料-老砂浆界面及打点实图如图3所示。利用金相

混凝土切割机切取10 mm × 10 mm × 10 mm 混凝土试样,保证待侧面包含老骨料-老砂浆界面,除待观测面外其余各面用石蜡密封,将试样喷金、抽真空后用以SEM测试。

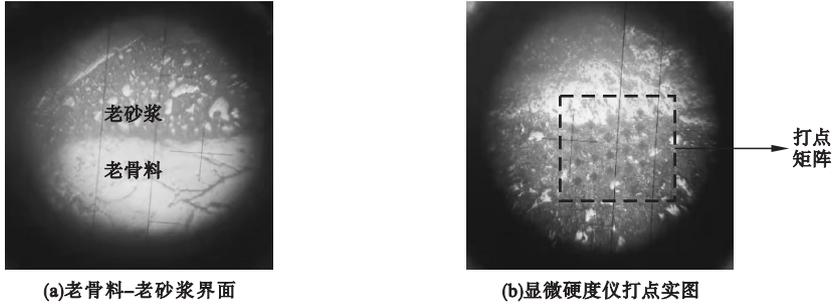


图3 显微硬度测试图

Fig. 3 Microhardness test chart

2 试验结果与分析

2.1 改性再生粗骨料的必要性

图4为RCA30制备的再生混凝土经Na₂SO₄溶液浸泡30 d后老骨料-老砂浆界面的面扫描图。由于老骨料采用的是花岗岩, Si元素含量较多,老砂浆由于水化作用含有较多的Ca元素,从图4(b)、(c)可知,矩形所框区域为老骨料-老砂浆界面。图中箭头方向为

SO₄²⁻的侵蚀方向。从图4(d)可知,随着侵蚀深度的增加, S元素面扫描含量逐渐减少,这是由于随着侵蚀深度的增加,再生混凝土内部结构越来越致密,从而阻碍了SO₄²⁻离子的进一步传输。由图4(d)矩形所框区域可以看出,界面处由大量的S元素富集,进一步证明界面区疏松、多孔,侵蚀离子容易以此为通道侵蚀混凝土。为此需要对再生骨料进行修复,达到改善界面区的结构,提高再生混凝土的性能的目的。

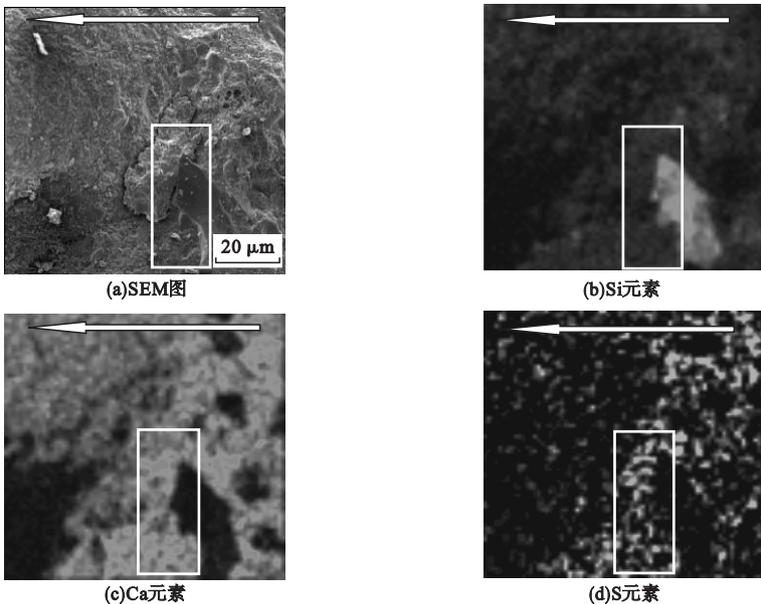


图4 侵蚀后老骨料-老砂浆界面区面扫描图

Fig. 4 Surface scan of the old aggregate-old mortar interface after erosion

2.2 改性再生粗骨料的基本物理性能指标

表3为再生粗骨料改性前后的基本物理性能指标。由表3可知,再生粗骨料经纳米 SiO₂ 浸泡后,压碎指标、吸水率和空隙率有所降低,表观密度增大。与改性前相比, Si-RCA30和 Si-RCA60 压碎指标分别降低

25.3%和23.8%,吸水率和空隙率则分别下降9.6%、10.0%和3.0%、5.4%,表观密度分别增加1.7%和0.2%,可以看出,纳米 SiO₂ 对压碎指标影响效果显著,且 Si-RCA60 表现出更优异的骨料性能。

表3 改性再生粗骨料基本性能指标

Table 3 Basic performance indexes of modified recycled coarse aggregate

再生粗骨料种类	压碎指标/%	吸水率/%	表观密度/(kg·m ⁻³)	空隙率/%
RCA30	13.27	5.82	2 477.17	50.61
Si-RCA30	9.91	5.27	2 519.57	49.08
RCA60	11.16	3.91	2 540.15	45.38
Si-RCA60	8.5	3.52	2 545.69	42.94

2.3 再生混凝土宏观性能分析

图5为再生混凝土在 SO₄²⁻ 侵蚀前后的抗压强度。

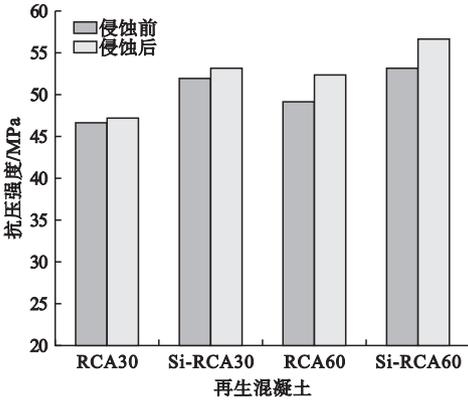


图5 再生混凝土抗压强度

Fig. 5 Recycled concrete compressive strength

从图5可知, RCA30 经纳米 SiO₂ 溶液浸泡后,改性再生混凝土抗压强度增加11.1%。 RCA60 经纳米 SiO₂ 溶液浸泡后,抗压强度增加8.4%。由抗压强度结果来看,纳米 SiO₂ 对再生混凝土改性效果明显,其中,对低强度等级再生粗骨料的修复效果更为显著,这是因为低强度等级再生粗骨料 RCA30 表面附着老砂浆有更多的孔洞,孔洞中富集的纳米 SiO₂ 会进一步的进入到再生混凝土拌合物中,与水化产物 C-H 反应生成 C-S-H,使再生混凝土内部结构更为致密。

经 Na₂SO₄ 溶液浸泡 30d 的再生混凝土的抗压强度较浸泡前略有提高,分别由 RCA30、Si-RCA30、RCA60、Si-RCA60 制备的再生混凝土浸泡后,抗压强度分别增加了1.1%、2.3%、6.7%、6.4%。这是因为 Na₂SO₄ 溶液浸泡时间较短, SO₄²⁻ 与再生混凝土中的水化产物反应生成具有膨胀性的 AFt^[14], 填充混凝土内部孔隙,使再生混凝土抗压强得到增强。

图6为 SO₄²⁻ 在再生混凝土中随侵蚀深度的质量分数变化。

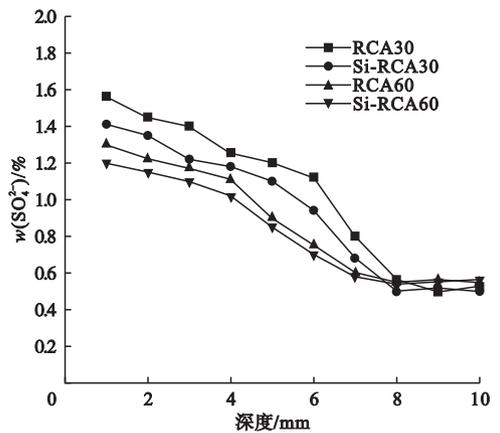


图6 各层 SO₄²⁻ 质量分数

Fig. 6 SO₄²⁻ mass fraction in each layer

由图6可知,分别由 RCA30、Si-RCA30、RCA60、Si-RCA60 制备的再生混凝土各层中的 SO₄²⁻ 质量分数依次降低,说明这4种再

生混凝土抑制 SO_4^{2-} 侵蚀的效果依次增强,由 Si-RCA60 制备的再生混凝土抗离子侵蚀效果最好,是因为由高强度等级再生粗骨料制备的再生混凝土内部结构更为密实,界面处孔隙和微裂缝较少,同时纳米 SiO_2 会与界面处富集的 C-H 反应,生成致密的 C-S-H 填充界面区的裂纹,从而阻碍侵蚀离子在的将

进一步传输。

2.4 再生混凝土界面过渡区显微硬度分析

利用显微硬度仪对再生混凝土浸泡前后的老骨料-老砂浆界面进行显微硬度的测试,测试结果如图7所示。从图7(a)、(b)可知, SO_4^{2-} 侵蚀前,与 RCA30 制备再生混凝土相比, Si-RCA30 制备再生混凝土界面处的显

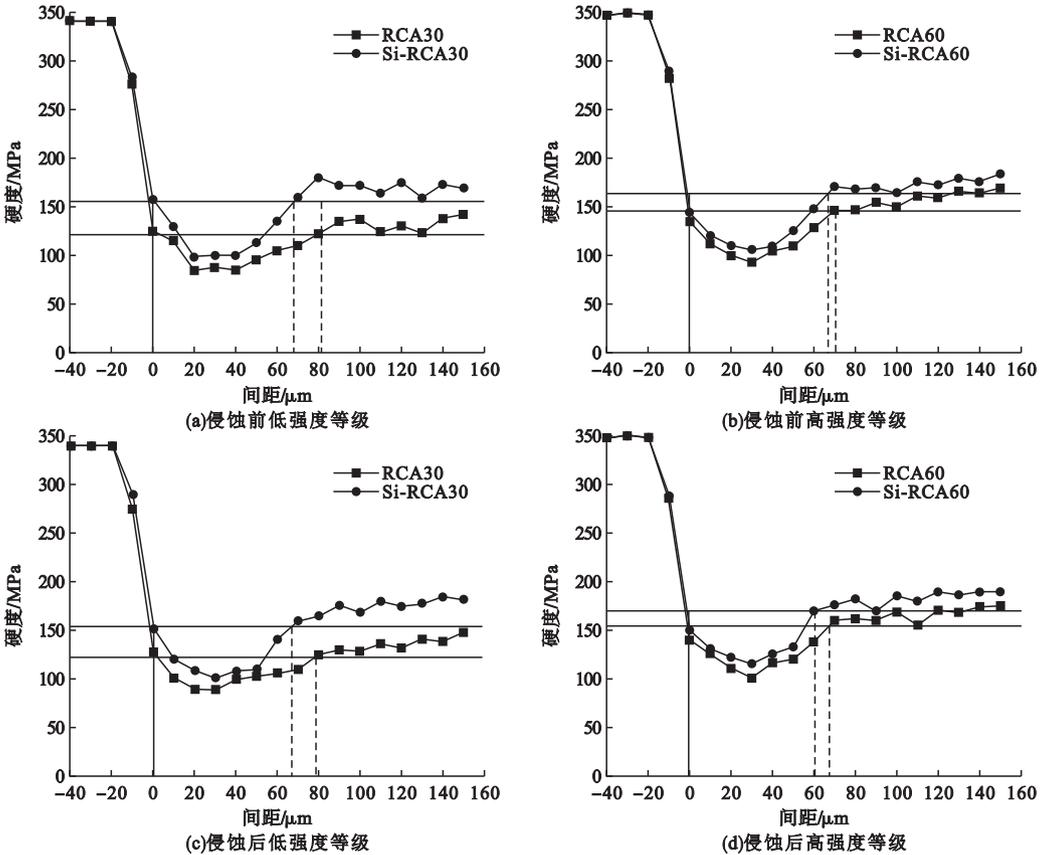


图7 侵蚀前后 RCA 老骨料-老砂浆界面区显微硬度

Fig. 7 Microhardness of RCA old aggregate-old mortar interface before and after erosion

微硬度值约由 84.1 ~ 122 MPa 变为 98.4 ~ 158 MPa, 硬度值增加 17% ~ 29.5%, 界面区宽度由 81 μm 变为 69 μm , 宽度减小 14.8%; 与 RCA60 制备再生混凝土相比, Si-RCA60 制备再生混凝土界面处的显微硬度值约由 93.6 ~ 147 MPa 变为 106.1 ~ 168 MPa, 硬度值增加 13.3% ~ 14.3%, 界面区宽度由 70 μm 变为 67 μm , 宽度减小 4.3%, 由此结果可知, 对于低强度等级的再生粗骨料, 纳米 SiO_2 溶液浸泡对老骨料-老砂浆界面有更为显著的改性效果, 这与纳米

SiO_2 对抗压强度的影响表现出同样的趋势。由图 7(c)、(d) 可知, SO_4^{2-} 侵蚀后, Si-RCA60 制备再生混凝土老骨料-老砂浆界面显微硬度值最大, 界面区宽度最小, 与其抗压强度值最大和有较好的抗离子侵蚀性的宏观性能相对应。对比图 7(a)、(c) 可知, Na_2SO_4 溶液浸泡 30 d 后, RCA30 制备的再生混凝土老骨料-老砂浆界面的显微硬度值由 84.1 ~ 122 MPa 变为 89.3 ~ 125.3 MPa, 增加 6.2% ~ 2.7%, 界面区宽度由 81 μm 变为 79 μm , 减少 2.5%; Si-

RCA30 制备的再生混凝土老骨料-老砂浆界面的显微硬度值由 98.4 ~ 159 MPa 变为 101.3 ~ 161 MPa, 增加约 2.9% ~ 1.3%, 界面区宽度约 69 μm 变为 68 μm, 减少 1.4%, 由此可知在 SO₄²⁻ 侵蚀 30 d 时, 老骨料-老砂浆界面的性能有所改善, 这主要是因为界面区处有大量的 C-H 和 C-S-H 富集, SO₄²⁻ 能够与其反应生成 AFt, 从而使疏松的界面区变得更为致密。

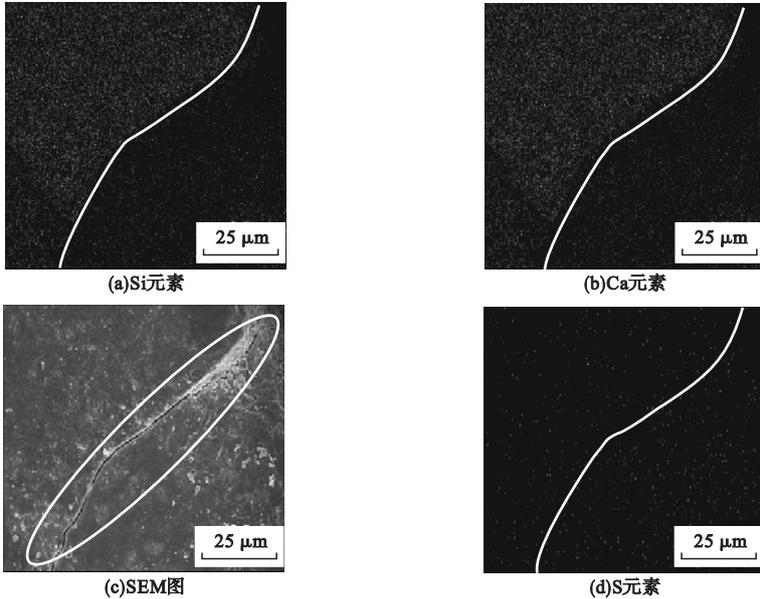


图 8 改性再生混凝土老骨料-老砂浆面扫描图

Fig. 8 Scanning diagram of old aggregate-old mortar surface of modified recycled concrete

由图 8(a)、(b) 中 Si 元素和 Ca 元素的分布可知, 曲线左侧为老骨料, 右侧为老砂浆, 图 8(c) 中椭圆所框区域为老骨料-老砂浆界面过渡区。由图(c)可知, 界面过渡区处比较疏松, 骨料与砂浆基体之间存在明显的裂缝。由图 8(d) 可知, S 元素主要分布于界面过渡区与老砂浆基体, 与改性前(见图 4)相比, S 元素在界面过渡区的处的富集程度明显减少, 进一步验证浸泡龄期为 30 d 时, 通过纳米 SiO₂ 溶液改性处理的再生混凝土具有较好抗 SO₄²⁻ 侵蚀性。

3 结 论

(1) 未改性前, 老骨料-老砂浆界面处有大量的 S 元素富集, 说明界面过渡区是侵

对比图 7(b)、(d), 由 RCA60 和 Si-RCA60 制备的再生混凝土经 Na₂SO₄ 溶液浸泡后, 老界面-老砂浆界面区的显微硬度值和界面区宽度变化趋势同 RCA30 和 Si-RCA30 的一致。

2.5 改性后再生混凝土界面过渡区微观分析

图 8 为利用 Si-RCA30 制备的再生混凝土浸泡 30 d 后老骨料-老砂浆界面的面扫描图。

蚀介质的主要通道, 对再生粗骨料修复以改善再生混凝土的性能是必要的。

(2) 再生粗骨料经 3% 浓度的纳米 SiO₂ 溶液浸泡处理后, 制备的再生混凝土抗压强度明显增加, RCA30 经纳米 SiO₂ 溶液浸泡后, 改性再生混凝土抗压强度增加 11.1%; RCA60 经纳米 SiO₂ 溶液浸泡后, 抗压强度增加 8.4%; 再生混凝土经 5% 的 Na₂SO₄ 溶液浸泡 30d 后, 抗压强度都略有增加; Si-RCA60 制备的再生混凝土各层 SO₄²⁻ 含量最低, 具有较好的抗离子侵蚀性。

(3) 对于低强度等级 RCA30, 纳米 SiO₂ 溶液浸泡对老骨料-老砂浆界面有更为显著的改性效果, 改性后界面区的显微硬度值增加 17% ~ 29.5%, 宽度减小 14.8%, 这与

RCA30 改性前后制备的再生混凝土抗压强度变化率大的试验结果相符。

(4) 再生混凝土经纳米 SiO_2 改性后, S 元素主要分布于老骨料-老砂浆界面与砂浆基体, 但界面过渡区处的 S 元素富集程度明显减少, 可见, 浸泡龄期为 30 d 时, 纳米 SiO_2 溶液改性处理的再生混凝土具有较好的抗 SO_4^{2-} 侵蚀性。

参考文献

- [1] 曹方良. 纳米材料对超高性能混凝土强度的影响研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
(CAO Fangliang. Study on the effects of nano-materials on the strength of ultra high performance concrete [D]. Changsha: Hunan University, 2012.)
- [2] 肖建庄, 李标, 张凯建, 等. 纳米二氧化硅改性再生混凝土的单轴受压动态力学性能[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2021, 49(1): 30-39.
(XIAO Jianzhuang, LI Biao, ZHANG Kaijian, et al. Dynamic mechanical properties of nano-silica modified recycled aggregate concrete under uniaxial compression [J]. Journal of tongji university (natural sciences), 2021, 49(1): 30-39.)
- [3] 李振东, 孟丹, 王智鹏, 等. 纳米二氧化硅改性混凝土宏观性能及微观调控机理分析[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(7): 2145-2153.
(LI Zhendong, MENG Dan, WANG Zhipeng, et al. Analysis on macroscopic property and microscopical control mechanism of nano-SiO₂ modified concrete [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2020, 39(7): 2145-2153.)
- [4] MUKHARJEE B B, BARAI S V. Statistical techniques to analyze properties of nano-engineered concrete using recycled coarse aggregates [J]. Journal of cleaner production, 2014, 83(15): 273-285.
- [5] YUE G B, MA Z M, LIU M, et al. Damage behavior of the multiple ITZs in recycled aggregate concrete subjected to aggressive ion environment [J]. Construction and building materials, 2020, 245: 118419.
- [6] THOMAS J J, JENJINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement [J]. The journal of physical chemistry C, 2009, 113(11): 4327-4334.
- [7] 闫洪生. 纳米 SiO_2 强化再生粗骨料混凝土力学性能的试验研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2017.
(YAN Hongsheng. Experimental study on mechanical properties of recycled coarse aggregate concrete strengthened with nano SiO₂ [D]. Qingdao: Qingdao University of Technological, 2017.)
- [8] MIN H, SUI L, XING F, et al. An effective transport model of sulfate attack in concrete [J]. Construction and building materials, 2019, 216: 365-378.
- [9] 王忠星, 李秋义, 曹瑜斌, 等. 硫酸盐侵蚀对再生混凝土多重界面显微结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(2): 443-448.
(WANG Zhongxing, LI Qiuyi, CAO Yubin, et al. Effect of sulfate erosion on multiple interface microstructure of recycled concrete [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2017, 36(2): 443-448.)
- [10] 李秋义, 王忠星, 岳公冰, 等. 氯盐侵蚀对再生混凝土多重界面显微结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 27-32.
(LI Qiuyi, WANG Zhongxing, YUE Gongbing, et al. Effect of chlorine salt erosion on multiple interface microstructure of recycled concrete [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2017, 36(1): 27-32.)
- [11] 曹杰荣, 金祖权, 王鹏刚. 海洋环境下混凝土的硫酸盐腐蚀机理[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(1): 104-109.
(CAO Jierong, JIN Zuquan, WANG Penggang. Sulfate corrosion of concrete exposed to marine environment [J]. Journal of civil and environmental engineering (chinese and english), 2019, 41(1): 104-109.)
- [12] 曹瑜斌, 李秋义, 王忠星, 等. 显微硬度分析在再生混凝土多重界面结构中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8): 2678-2682.
(CAO Yubin, LI Qiuyi, WANG Zhongxing, et al. Reconstruction technique and application of multi interface structure model of recycled concrete [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2017, 36(8): 2678-2682.)
- [13] 李秋义, 李倩倩, 岳公冰, 等. 碳化作用对再生混凝土界面显微结构的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2017, 33(4): 629-636.
(LI Qiuyi, LI Qianqian, YUE Gongbing, et al. Effect of carbonation on the interfacial microstructure of recycled concrete [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2017, 33(4): 629-636.)
- [14] ZHANG H R, JI T, LIU H. Performance evolution of recycled aggregate concrete (RAC) exposed to external sulfate attacks under full-soaking and dry-wet cycling conditions [J]. Construction and building materials, 2020, 248: 118675.
(责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)