

纳米颗粒改性粉煤灰混凝土的表面硫酸盐侵蚀研究

苏达·卡纳加萨拜, 维斯瓦纳坦·维斯瓦卡玛

所属单位: 印度纳米技术中心

摘要: 在混凝土与海水、沼泽水、地下水、污水、淡水等相互作用的情况下, 混凝土结构的硫酸盐侵蚀是一个主要的耐久性问题。在这项研究中, 作者将粉煤灰 (FA) 和纳米颗粒等补充性胶凝材料一起加入到传统混凝土中, 旨在提高混凝土对硫酸盐渗透的抵抗力。这项工作的重点是了解用纳米颗粒改性的粉煤灰混凝土在表面硫酸盐侵蚀下的降解情况。作者制作了FA和用2wt%的纳米二氧化钛 (FAT)、纳米 CaCO_3 (FAC) 以及纳米二氧化钛和纳米 CaCO_3 的1:1比例 (FATC) 改性的混凝土混合物。试样在3%的硫酸铵和硫酸钠中暴露90天。本文对所有试样的劣化效应和微观结构特性的变化进行了比较研究。结果显示, 与FA混凝土相比, FAT、FAC和FATC混凝土在硫酸铵和硫酸钠溶液中已经变坏。用粉煤灰部分替代水泥, 减少了可自由使用的活性铝酸盐的数量。粉煤灰对游离石灰的消耗防止了与硫酸盐的反应。粉煤灰混凝土抗硫酸盐侵蚀的性能可以通过减少C3A含量来实现, 从而减少可用的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 并减少有害的埃特灵石和石膏的发展可能性。

关键词: 混凝土; 粉煤灰; 纳米颗粒; 硫酸盐侵蚀; 劣化

Investigation on surface sulfate attack of nanoparticle-modified fly ash concrete

Sudha Kanagasabai, Viswanathan Vishwakarma

Affiliation: Centre of Nanotechnology, India

Abstract: Sulfate attack on concrete structures is a major durability concern wherein concrete interacts with marine water, swamp water, groundwater, sewage water, freshwater, etc. In this study, the supplementary cementitious materials such as fly ash (FA) and nanoparticles are together incorporated into conventional concrete aiming to enhance the resistance of concrete against the penetration of sulfates. The present work is focused to understand the degradation in FA concrete modified with nanoparticles by surface sulfate attack. Concrete mix such as FA and FA modified with 2 wt% nano-TiO₂ (FAT), nano-CaCO₃ (FAC), and 1:1 ratio of nano-TiO₂ to nano-CaCO₃ (FATC) was fabricated. The specimens were exposed in 3% of ammonium and sodium sulfate for 90 days. The deterioration effects and changes in microstructural properties in all the specimens were comparatively studied. Results showed FAT, FAC, and FATC concrete have been deteriorated in ammonium and sodium sulfate solution compared with FA concrete. Partial replacement of cement with fly ash decreases the quantity of freely available reactive aluminates. Consumption of free lime by the fly ash prevents to react with sulfate. The enhanced properties of fly ash concrete against sulfate attack could be achieved with less C3A content thus reducing the available $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and reducing the possibility of development of deleterious ettringite and gypsum.

Keywords: Concrete; Fly ash; Nanoparticles; Sulfate attack; Deterioration

引言:

硫酸盐是海水、沼泽水、地下水或污水、淡水、发电厂等的主要破坏性离子之一。长期的硫酸盐侵蚀对材料的耐久性有影响, 并在许多工业部门造成巨大的经济损失。危险的硫酸盐, 如钙、钠、镁和铵, 是造成混

凝土结构膨胀、开裂、强度下降、渗透性增加和材料变形的原因。硫酸铵和硫酸钠是导致混凝土恶化的最具侵略性的盐类。已经发现, 硫酸铵是最具破坏性的硫酸盐。

当硫酸盐与水泥浆中的化合物 (如单质硫酸盐、硅酸盐和C-S-H凝胶) 发生反应时, 就会发生硫酸盐侵

蚀。反应产物可能包括ettringite、石膏和thaumasite。C-S-H凝胶的不稳定可能是该反应的另一个结果。当硫酸盐从周围环境中进入混凝土时,就会发生外部硫酸盐侵蚀。内部硫酸盐侵蚀发生在原始混合物中硫酸盐过量的情况下。延迟蚀变石的形成,即DEF,是内部硫酸盐侵蚀的一种形式,当混凝土内部温度超过70℃时,蒸汽养护和大体积混凝土就会发生这种情况。

这些变化的类型或严重程度可能不同,但通常包括广泛的开裂、膨胀、水泥浆和骨料之间失去结合力、浆体成分的改变,单硫酸盐相转化为蚀变石,在后期阶段,形成石膏。必要的额外的钙是由水泥浆中的氢氧化钙和硅酸钙水合物提供的。这些变化的影响是混凝土强度的整体损失。

硫酸盐侵蚀通过使水合硅酸钙脱钙来腐蚀胶凝物质,从而导致强度破坏。Ettringite的形成是导致混凝土破坏和开裂的主要原因。在水化过程中,水泥产品,如水合硅酸钙和氢氧化钙,由于硫酸盐的侵蚀而分解,结果形成了潮解石,引发了混凝土的严重削弱和膨胀。与浸泡在5%硫酸铵溶液中的混合粘合剂(硅烟、纳米二氧化硅、粉煤灰)相比,普通混凝土的物理机械性能恶化,而混合粘合剂则提高了混凝土对这种化学侵蚀的抵抗力。对浸泡在两种浓度(0.1和0.2M)的硫酸铵和硫酸溶液中的普通砂浆样本的比较研究表明,对砂浆的抗性没有影响。保护混凝土免受有害的硫酸盐侵蚀的有效方法是通过使用矿物掺合物来降低混凝土的渗透性。

以前的研究表明,通过在混凝土中添加沸石材料,大大改善了其孔隙率,从而提高了混凝土结构的耐久性。混凝土在干燥-湿润循环和挠曲荷载下的损害控制可以通过添加外加剂来改善。粉煤灰是有效的掺合料,在混凝土中用作水泥替代品,以提高强度、抗硫酸盐侵蚀和耐久性。它是火力发电站的副产品。它的成本较低,使用大量(>40%)的粉煤灰,很容易获得所需的混凝土性能。波特兰水泥协会的报告是,使用F级粉煤灰可以增强抗硫酸盐的能力,而C级粉煤灰的效率较低,会增加混凝土结构的恶化。ASTM C 1012测试清楚地表明,与C级粉煤灰一起的二元组合不具有抗硫酸盐性;不过,与C级粉煤灰的三元混合的掺合物功能良好。使用C级粉煤灰(有富含石灰的材料)可以自由水化,产生Ca(OH)₂,从而增强对硫酸盐的攻击。F级粉煤灰对提高混凝土的抗硫酸盐能力有比较大的帮助。F级粉煤灰利用现有的Ca(OH)₂,防止与硫酸盐反应。粉煤灰与混凝土中的游离氢氧化钙和铝酸盐相反应,产生更多的C-S-H,可以减少混凝土的孔隙率,使混凝土不容易受到腐蚀性

化学品的影响。

另一项工作是评估粉煤灰改性混凝土的性能、耐久性和与普通混凝土相比的生物劣化特性。结果发现,粉煤灰混凝土出现了比普通混凝土更好的性能。然而,也有一些负面的报道,如水化速度慢、钙浸出、初始强度低、碳化深度高。因此,在本研究中,为了克服与粉煤灰一起存在的缺陷,在粉煤灰混凝土中加入纳米颗粒,以实现两种材料的综合效果。加入补充胶凝材料(SCM),如粉煤灰、稻壳灰和矿渣或纳米颗粒,如SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃和CaCO₃可以改善混凝土结构的整体强度、抗硫酸盐的能力和耐久性。关于在传统混凝土中使用纳米TiO₂和CaCO₃的研究报告非常少。据报道,纳米二氧化钛的组合可以改善填充效果、渗透性、工作性和水化率。CaCO₃纳米颗粒被认为可以作为水泥浆的异质核,从而使混凝土更加致密。大多数调查报告显示,当纳米颗粒与OPC结合时,它具有优势,很少有工作尝试将OPC和矿物掺合物结合。然而,目前还没有关于粉煤灰和纳米颗粒的凝聚效应及其在富含硫酸盐环境中的行为的重新搜索工作。因此,本研究的主要目的是通过单独使用TiO₂和CaCO₃的纳米颗粒以及其组合来克服粉煤灰混凝土的缺点。获得的结果是暴露在3%的硫酸铵和3%的硫酸钠下的改性混凝土试样的硫酸盐攻击的影响。

试样制备

使用普通波特兰水泥(43级)和硅质F级粉煤灰作为粘合剂材料。在混合设计中使用了尺寸为20毫米和12.5毫米的黑花岗岩作为粗骨料,以及最大尺寸为4.75毫米的碎沙和河沙作为细骨料。磺化萘甲醛(SNF)、Supaplast HP[S]具有高减水能力,被用作符合ASTM C-494 G型标准(ASTM C494-2017)的外加剂。饮用水被用于搅拌混凝土的混合物。锐钛矿阶段的二氧化钛(TTP,喀拉拉邦)和CaCO₃(Aranthanghi化学品,泰米尔纳德邦)的尺寸范围为100至600纳米,是商业等级。这两种化学品通过球磨机(SPEX 8000M-双高能球磨机,230V/50Hz)进行精细研磨,以获得纳米颗粒。混合设计和每种成分的细节已在之前的研究发表。总的成分是水泥石、粉煤灰和纳米颗粒的混合物,为375公斤/立方米。OPC被粉煤灰取代了40wt%。制作了四种不同类型的混凝土试样,即FA(用粉煤灰代替40wt%的OPC)、FAT(用TiO₂纳米颗粒代替2wt%的OPC的FA)、FAC(用CaCO₃纳米颗粒代替2wt%的OPC的FA)和FATC(用1:1比例的TiO₂和CaCO₃纳米颗粒代替2wt%的OPC的FA)。混凝土试样的混合设计在表1中给出。试样的尺寸为100×200毫米,所有的试样都在淡水箱中在±28℃下

养护了28天。

暴露条件

所有的圆柱形试样在固化28天后用混凝土切割机(台锯混凝土切割机, Darien Electric Madras)切割成 10×100 毫米。为了达到光滑的表面,用80粒度的碳化硅抛光纸对试样进行抛光。每个试样(FA、FAT、FAC和FATC)的重复组被暴露在含有1000毫升3%(质量百分比)的硫酸铵(pH范围9-11)和3%(质量百分比)的硫酸钠(pH范围9-11)溶液的丙烯酸罐中。90天后提取这些样品进行暴露后分析。

结果和讨论

硫酸铵劣化

FA和FAT混凝土试样的厚度和直径都没有损失。FAC和FATC混凝土试样的厚度损失分别为0.2mm和0.23mm。对于FAC和FATC混凝土试样,直径损失分别为0.2毫米和0.12毫米。暴露在3%硫酸铵溶液中的FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样的重量损失分析显示,重量损失按FA > FAC > FATC > FAT的顺序增加。FA混凝土的失重最小(1.76%),FAT的失重更大(2.52%)。从结果中可以清楚地看到,与FAT、FAC和FATC相比,FA混凝土试样的抗硫酸铵能力更强。因此,侵蚀性离子在FA混凝土中的渗透率很低。然而,在这项研究中,在纳米颗粒改性的试样上发现了不利影响,这可能不是由于混凝土试样的孔隙大小或渗透性造成的。

矿物学和微观结构表征研究

未暴露的FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样的XRD图案与暴露在3%硫酸铵溶液中的所有试样进行了比较。在28天固化的试样(未暴露)中观察到了C-S-H峰,但是当暴露在3%的硫酸铵溶液中90天时,一些C-S-H峰消失了。在所有的FA、FAT、FAC和FATC暴露的混凝土试样上都观察到了更多的方解石和ettringite峰。FAT试样在 2θ 值为 50.4° 时显示了SiO₂(石英)峰的存在。这些SiO₂可能松散地结合在FAT试样的表面,并进一步浸出,这是重量减少的原因。在其他试样的石英中,没有发现峰值,导致其他试样的重量减少较少。与FAC、FATC和FAT相比, 2θ 值为 64.1° 的方解石强度在FA试样中更大,因为它不允许材料的浸出。暴露在3%的硫酸铵溶液中90天的FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样的FESEM图像显示,FAC和FATC混凝土试样的表面显示出针状的ettringite晶体。在FAT和FATC试样中都观察到了类似通道的结构。然而,在所有的试样中,FA试样的方解石比较密集,而且在这些试样上没有形成其他试样中所看到的针状的埃特利石。

硫酸钠侵蚀的恶化

暴露在3%硫酸钠溶液中90天的FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样的pH值退化和尺寸减少情况显示,除FATC外,所有试件的pH值在90天后都有所下降。据观察,FAT、FAC和FATC试样的厚度有明显的损失。然而,FA混凝土试样在厚度和直径上都没有塌陷。暴露在3%硫酸溶液中90天的FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样的重量损失百分比显示,与纳米颗粒改性的FA混凝土相比,FA(1.46%)混凝土试样的重量损失百分比非常小。与其他混合物相比,FAT(2.87%)被发现额外的重量损失。与其他试样相比,FA混凝土试样显示出更强的抗硫酸盐的能力。

矿物学和微观结构表征研究

未暴露的FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样的XRD图案与所有在3%的硫酸钠溶液中放置90天的试样进行了比较。在硫酸盐侵蚀过程中,石膏和ettringite是最容易降解的材料。在暴露于硫酸钠后,所有的试样上都观察到石膏($2\theta=23.91^\circ$ 和 29.7°)、方解石($2\theta=39.7^\circ$ 和 42.7°)和埃特利石($2\theta=36.8^\circ$)等降解峰的主导地位。然而,与FA相比,FAT、FAC和FATC混凝土试样上的石膏和ettringite的强度更高。在FA试样中,在 2θ 值为 64.1° 时观察到额外的方解石峰,这保护了试样不受浸蚀。在FAT试样中,SiO₂峰的强度在 2θ 值为 50.3° 时更大,这是该试样重量损失更大的原因。

FESEM分析表明,与FAT、FAC和FATC相比,FA混凝土试样在3%的硫酸钠溶液中暴露90天,具有更强的抗硫酸盐侵蚀能力。FAT的表面显示出更多的空隙,表明对硫酸盐侵蚀的敏感性增强。FAC试样显示出更多排列整齐的石膏晶体,表明该试样更容易受到侵蚀性硫酸盐离子的影响。在硫酸钠溶液的影响下,FATC试样也显示出短的尖状晶体形成。密集的方解石结构存在于粉煤灰试样的表面,不允许任何材料从混凝土中浸出。在这项研究中,我们制造了粉煤灰(FA)混凝土和用2wt%的纳米二氧化钛(FAT)、纳米碳酸钙(FAC)以及纳米二氧化钛和纳米碳酸钙比例为1:1的FA(FATC)调制的FA混凝土。

我们早期的研究表明,与FA相比,FAT、FAC和FATC混凝土试样在硫酸环境中的抵抗力有所提高。为了了解用纳米颗粒改性的FA混凝土对硫酸盐侵蚀的抗变质能力,将试样暴露在两种不同的硫酸盐溶液中,即3%的硫酸铵和硫酸钠溶液,持续90天。通过XRD和FESEM分析,比较研究了FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样在这两种溶液中的劣化效果,如pH值、厚度、硬度和失

重百分比以及微观结构特性的变化。FAT、FAC和FATC混凝土试样的pH值降低表明,低pH值对石膏的形成有重要影响,并促进了石膏晶体的生长。粉煤灰等掺合料对硫酸铝和硫酸钠溶液都有抗硫酸盐作用,因为它与氢氧化钙反应,使其无法与硫酸盐反应。与FA混凝土试样相比,FAT、FAC和FATC的重量损失更高。XRD分析表明,在纳米颗粒改性的混凝土中存在埃特灵石和石膏峰是外层脱落的原因。硫酸钠与硅酸盐、单硫酸盐和C3A反应,形成石膏和ettringite,从而引发混凝土的膨胀、开裂和恶化。硫酸盐侵蚀的第一种也是最常见的形式是硫酸盐离子与水泥浆中的氢氧化钙和铝酸三钙水合物发生反应,导致石膏和大量的埃特灵石的形成。

使用粉煤灰等补充性胶凝材料降低了C3A的含量,导致硫酸盐侵蚀的风险降低,从而降低了形成有害的埃特灵石和石膏的可能性。硫酸盐侵蚀主要归因于水泥中存在更多的C3A含量。C3A主要负责外部硫酸盐侵蚀。添加纳米CaCO₃可以使C3A的水化率增加,形成碳铝酸盐化合物。事实上,当硫酸盐来自环境时,C3A含量与抗硫酸盐的能力有关。当C3A与来自外部侵蚀性环境的硫酸盐接触时,会变得不稳定,并形成ettringite,导致膨胀和强烈的材料降解。与FA混凝土试样相比,由于纳米颗粒的加入,纳米颗粒改性的FA混凝土试样会有更多的C3A。因此,与FA混凝土试样相比,纳米颗粒改性的FA混凝土更容易受到硫酸盐的侵蚀。因此,在富含硫酸盐的环境中使用的混凝土结构中限制C3A含量是很重要的。FESEM分析显示,由于FA的波兹佐兰反应,孔隙非常少,这对试样的渗透性没有影响。据报道,具有细孔结构的混凝土很容易受到盐的侵蚀。由于含有纳米二氧化硅的混凝土通常具有细小的孔隙结构,它可能对盐的侵蚀很敏感。

结论

当混凝土结构被置于含硫酸盐的环境中时,会发现硫酸盐侵蚀。本研究表明,当暴露在硫酸铵和硫酸钠溶液中时,用纳米颗粒改性的混凝土结构对硫酸盐侵蚀的抵抗力比FA混凝土低。与FAT、FAC和FATC相比,发现FA混凝土试样的pH值下降、尺寸和重量损失都最小。矿物学和微观结构的研究也证实了FA混凝土试样具有优越的性能。因此,可以得出结论,用纳米颗粒改性的FA

混凝土不适合在富含硫酸盐的环境中使用,FA是抗硫酸盐侵蚀的更好的试样。尽管这是一项短期研究,但分析结果表明,用纳米颗粒改性的粉煤灰混凝土在富含硫酸盐的环境中是不可取的。这个结论将有助于研究人员进行他们的工作,研究暴露在各种环境中的混凝土结构的硫酸盐侵蚀的影响,并计划进行长期的研究。

参考文献:

- [1]Bilodeau A, Sivasundaram V, Painter KE, Malhotra VM (1994) Durability of concrete incorporating high volumes of fly ash. U.S. ACI Mater J 91:3 - 12.
- [2]Faiz UA, Shaikh S, Supit WM (2014) Mechanical and durability properties of high-volume fly ash (HVFA) concrete containing calcium carbonate (CaCO₃) nanoparticles. Constr Build Mater 70:309 - 321.
- [3]Ferraris CF, Stutzman PE and Snyder KA (2006) Sulfate resistance of concrete: a new approach. PCA R&D Serial No. 2486. Published by PCA without copyright, Illinois, USA
- [4]Fraay ALA, Bijen JM, De Haan YM (1989) The reaction of fly ash in concrete a critical examination. Cem Concr Res 19:235 - 246.
- [5]Gao J, Yu Z, Song L, Wang T, Wei S (2013) Durability of concrete exposed to sulfate attack under flexural loading and drying - wetting cycles. Constr Build Mater 39:33 - 38.
- [6]Ghafoori N, Najimi M, Diawara H, Islam MS (2015) Effects of class F fly ash on sulfate resistance of Type V Portland cement concretes under continuous and interrupted sulfate exposures. Construction and Building Materials, 78, pp.85-91.
- [7]Haynes H, Bassuoni MT (2011) Physical salt attack on concrete. Concr Int 33:38 - 42.
- [8]Nie Q, Zhou C, Shu X, He Q, Huang B (2014) Chemical, mechanical, and durability properties of concrete with local mineral admixtures under sulfate environment in Northwest China. Materials 7:3772 - 3785.
- [9]Papadakis VG (2002) Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. Cem Concr Res 30:291 - 299.