

纳米颗粒改性的粉煤灰混凝土的表面硫酸盐侵蚀研究

苏达·达斯纳莫西, 维斯马坦·维斯瓦卡玛, 拉马钱德兰·贾纳加萨拜, 维尼塔乌萨曼

所属单位: 印度纳米科学和纳米技术中心

摘要: 在混凝土与海水、沼泽水、地下水、污水和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, 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CaCO₃ (FAC) 以及纳米二氧化钛和纳米CaCO₃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。用粉煤灰替代部份水泥, 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Ca(OH)₂, 并减少有害的埃特灵石和石膏的发展可能性。

关键词: 硫酸盐侵蚀; 纳米颗粒; 混凝土; 粉煤灰

Investigation on Surface Sulfate Attack of Nanoparticle-modified Fly Ash Concrete

Sudha Dasnamoorthy, Vismanathan Vishwakarma, Ramachandran Janagasabai, Vinita Uthaman

Affiliation: Centre for Nanoscience and 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 Ca(OH)₂ and reducing the possibility of development of deleterious ettringite and gypsum.

Keywords: Sulfate attack; Nanoparticles; Concrete; Fly ash

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, 并对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。研究已经发现, 硫酸铵是最具破坏性的硫酸盐, 因为石灰和铵盐之间的反应会转化为石膏和释放出氨气。这一事件将导致混凝土的强度损失和内部开裂。

硫酸钠与C3A反应并产生原生的埃特灵石。硫酸盐侵蚀通过脱钙硅酸钙水合物来腐蚀胶凝物质,从而导致强度破坏。

暴露在硫酸盐下的水泥基系统的降解是硫酸盐通过孔隙系统运输的结果,与存在的水化产物相发生化学反应,由于膨胀反应产物的产生而产生应力,以及由于这些应力而导致的散装材料的机械反应(通常是剥落和开裂)。这个过程的一个组成部分都在混凝土的最终反应中发挥着独特的作用;改变与任何一个组成部分相关的材料属性,混凝土的性能就会发生巨大的变化。因此,"硫酸盐侵蚀"的实验室测试主要是基于将试样浸没在硫酸盐溶液中,然后测量一些物理特性,如膨胀,实际上是将所有这些机制都归结为一个测试。其结果是一个测试,描述了特定的混凝土在特定条件下的表现。如果现场条件不同,混凝土的性能也会不同。

钙矾石的形成是导致混凝土破坏和开裂的主要原因。水化过程中的胶凝产物,如水合硅酸钙和氢氧化钙,由于受到硫酸盐的侵蚀而被分解,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结剂(硅烟、纳米硅、粉煤灰)相比,普通混凝土的性能恶化了,而混合粘结剂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品进行的比较研究表明,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,通过在混凝土中加入沸石材料,大大改善了其孔隙率,从而提高了混凝土结构的耐久性。在干燥-湿润循环和弯曲负荷下,暴露在硫酸盐侵蚀下的混凝土的损害控制可以通过添加掺合物来改善。粉煤灰是有效的掺合料,在混凝土中作为水泥替代品使用,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,使用大量的粉煤灰(>40%),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耐硫酸盐;不过,与C级粉煤灰的三元混合物的掺合物功能良好。使用C级粉煤灰(有富含石灰的材料)可以自由水化,产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,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相对有帮助。F级粉煤灰利用可用数量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,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侵蚀性化

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降解特性。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了纳米颗粒,以实现两种材料的综合效果。

掺入辅助胶凝材料(SCM),如粉煤灰、稻壳灰、矿渣或纳米颗粒,如 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 CaCO_3 ,可以提高混凝土结构的整体强度、抗硫酸盐侵蚀和耐久性。关于在传统混凝土中使用 TiO_2 和 CaCO_3 纳米颗粒的研究报告很少。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。 CaCO_3 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。在一项涉及纳米 Fe_2O_3 颗粒混合混凝土的研究中,与没有纳米 Fe_2O_3 颗粒的混凝土相比,其抗压强度明显提高。研究发现,用纳米 Fe_2O_3 颗粒替代水泥的优势是最大限度的2.0%,平均颗粒尺寸为15纳米。

大多数研究报告了纳米颗粒与OPC结合时的优势,很少有工作尝试将OPC和矿物掺合物相结合。然而,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研究工作报告。因此,本研究的主要目的是通过单独使用 TiO_2 和 CaCO_3 的纳米颗粒以及其组合来克服粉煤灰混凝土的缺点,而获得的结果是暴露在3%硫酸铵和3%硫酸钠下的改性混凝土试样的硫酸盐侵蚀影响。

材料和测试方法

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。锐钛矿相 TiO_2 和 CaCO_3 的尺寸在100到600纳米之间,是商业级别的。这两种化学品是用球磨机磨成的纳米颗粒。混合设计和每种成分的细节已在前面公布。

总的成份是水泥、粉煤灰和纳米颗粒的混合物,重量为375公斤/立方米。OPC被粉煤灰取代了40wt%。我们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 TiO_2 纳米颗粒代替2wt%的OPC的FA)、FAC(用 CaCO_3 纳米颗粒代替2wt%的OPC的FA)和FATC(用1:1比例的 TiO_2 和 CaCO_3 纳米

颗粒代替2wt%的OPC的FA)。试样的尺寸为100×200毫米,所有的试样都在淡水箱中在±28℃下固化了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。

接触前和接触后的研究

pH值测量

不同混凝土试样(FA、FAT、FAC和FATC)的表面pH值在暴露于碱性介质之前和之后使用平面电极pH计进行测量。每种混合物的三个试样被分析,从混凝土表面的不同地方测量至少五个读数以得到pH值的平均值。

尺寸测量

FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样的厚度和直径在暴露前后都用数字游标测量。尺寸的损失表明了粉煤灰混凝土的恶化。

重量损失研究

在硫酸钠和硫酸铵溶液中研究了用纳米颗粒改性的FA和FA混凝土的重量损失。90天后将混凝土试样从玻璃罐中取出,清洗并干燥24小时,用数字天平测量试样重量。

结果和讨论

硫酸铵的恶化

在3%的硫酸铵溶液中浸泡后,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。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,在纳米粒子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图案与所有暴露于3%硫酸铵溶液的试样进行了比较。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钙矾石峰。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。与FAC、FATC和FAT相比,2θ值为64.1°的方解石形成强度在FA试样中更大,因为它不允许物质的浸出。

FAC和FATC混凝土试样的表面显示出针状的埃特莱石晶体。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见到的针状蚀变石。

硫酸钠侵蚀变质

除FATC外,所有试样的pH值在90天后都有所下降。据观察,FAT、FAC和FATC试样的厚度都有明显的损失。然而,FA混凝土试样在厚度和直径上都没有塌陷。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侵蚀能力。

矿物学和微观结构特征研究。未暴露的FA、FAT、FAC和FATC混凝土试样的XRD图案与所有暴露在3%硫酸钠溶液中90天的试样进行了比较。在硫酸盐侵蚀过程中,石膏和钙矾石是最大的降解物质。暴露在硫酸钠溶液中后,所有试样上都观察到了石膏(2θ=23.91°和29.7°)、方解石(2θ=39.7°和42.7°)和埃特灵石(2θ=36.8°)等降解峰的主导作用。然而,与FA相比,FAT、FAC和FATC混凝土试样上的石膏和钙矾石的强度更高。在FA试样中,在2θ值为64.1°时观察到了额外的方解石峰,它保护了试样不受浸蚀。在FAT试样中,SiO₂峰的强度在2θ值50.3°处更高,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试样显示了更多的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试样也显示出短尖状晶体的形成。密集的方解石结构遍布于FA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)改性的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耐受性,本研究将试件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、直径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,在纳米粒子改性的混凝土中存在埃特灵石和石膏峰,这是导致外层脱落的原因。

硫酸钠与硅酸盐、单硫酸盐和C3A反应,形成石膏和埃特灵石,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,从而形成石膏和大量的埃特灵石。

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,因此,减少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攻击。纳米CaCO₃的加入可以使C3A的水化速度增加,形成碳铝酸盐化合物。事实上,当硫酸盐来自环境时,C3A的含量与抗硫酸盐侵蚀有关。当C3A与来自外部侵蚀性环境的硫酸盐接触时,它变得不稳定,并形成埃特灵石,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,纳米粒子改性的FA混凝土更容易受到硫酸盐的侵蚀。因此,限制在富含硫酸盐环境中使用的混凝土结构中的C3A含量是很重要的。FESEM分析显示,由于FA波兹兰反应,该试样的孔隙非常少,没有促进渗透性。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

当暴露在含有硫酸盐的环境中时,混凝土结构中会出现硫酸盐侵蚀。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、尺寸和重量损失都是最小的。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,而

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。这一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影响,并计划进行长期研究。

参考文献:

- [1]Ghafoori N, Najimi M, Diawara H, et al. 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*, 2015; 78: 85-91.
- [2]Haynes H, Bassuoni MT. Physical salt attack on concrete. *Concr Int* 33:38 - 42 Helmuth R (1987) Fly ash in cement and concrete, Portland Cement Association. *J Cem Concr Res* 2011; 30: 201 - 204.
- [3]Hooton RD. Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance of sulfate attack, freezing and thawing, and alkali silica reactivity. *ACI Mater J* 1993; 90: 143 - 151.
- [4]Jianming G, Zhenxin Y, Luguang S, et al. Durability of concrete exposed to sulfate attack under flexural loading and drying - wetting cycles. *Constr Build Mater* 2013; 39: 33 - 38.
- [5]Qing Y, Zenan Z, Deyu K, et al. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement pastes as compared with silica fume. *Constr Build Mater* 2007; 21: 539 - 545.
- [6]Ramachandran D, George RP, Vishwakarma V, et al. Strength and durability studies of fly ash concrete in sea water environments compared with normal and superplasticizer concrete. *KSCE J Civ Eng* 2017; 21: 1 - 9.
- [7]Rangan VB. Low-calcium, fly-ash-based geopolymer concrete. Chapter 26, *Concrete construction engineering handbook* Sato T, Beaudoin JJ (2011) Effect of nano-CaCO₃ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials. *Adv Cem Res* 2008; 23: 33 - 43.
- [8]Sudha U, George RP, Vishwakarma V, et al. Surface modification of fly ash concrete through nanophase incorporation for enhanced chemical deterioration resistance. *J Bio Tribo Corros* 2018; 4: 1 - 10.
- [9]Winter NB. Understanding cement: an introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete 2009; 182.
- [10]Yazdi NA, Arefi MR, Mollaahmadi E, et al. To study the effect of adding Fe₂O₃ nanoparticles on the morphology properties and microstructure of cement mortar. *Life Sci J* 2011; 8(4): 550 - 554.