

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2015.04.011

玻璃粉对混凝土酸侵蚀性能的影响

倪成林¹, 谭红琳¹, 杨应湘¹, 向超¹, 陈志斌¹, 李选刚²

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明恒安丰混凝土有限公司, 云南 昆明 650200)

摘要: 采用试验方法, 研究了玻璃粉替代胶凝材料在不同掺量(0、5%、8%、15%)时对混凝土抗压强度和耐酸侵蚀性的影响。对比了各个试样在5% H_2SO_4 溶液和5% CH_3COOH 溶液中腐蚀28 d后的质量亏损和抗压强度损失, 并采用SEM分析了试样腐蚀后的表面形貌。结果表明, 玻璃粉有利于提高混凝土的耐 H_2SO_4 和 CH_3COOH 侵蚀性, 耐 CH_3COOH 侵蚀差于耐 H_2SO_4 腐蚀, H_2SO_4 侵蚀后的试样表面形成了大量石膏, CH_3COOH 侵蚀后试样表面疏松并出现了大量孔洞和裂纹。当玻璃粉掺量为8%时, 试样的耐 H_2SO_4 和 CH_3COOH 侵蚀性最佳。

关键词: 玻璃粉; 混凝土; CH_3COOH 侵蚀; H_2SO_4 侵蚀; 抗压强度损失; 质量亏损; 材料耐酸性性能

中图分类号: TU528.46

文献标志码: A

文章编号: 1000-1980(2015)04-0341-05

Influence of glass powder on acid corrosion resistance of concrete

NI Chenglin¹, TAN Honglin¹, YANG Yingxiang¹, XIANG Chao¹, CHEN Zhibin¹, LI Xuangang²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Henganfeng Concrete Co., Ltd., Kunming 650200, China)

Abstract: The influence of different amounts of glass powder substituting for cementitious materials (0, 5%, 8%, and 15% by weight) on the compressive strength and acid corrosion resistance of concrete was studied through experiments. The mass loss and compressive strength loss of various specimens were compared after corrosion in 5% H_2SO_4 solution and 5% CH_3COOH solution for 28 d. The morphology of the specimens after corrosion was analyzed using SEM. The results show that the addition of glass powder can improve the corrosion resistance of concrete to H_2SO_4 and CH_3COOH , and the resistance of concrete to CH_3COOH was worse than the resistance to H_2SO_4 . A great deal of gypsum formed on the surface of the specimens corroded by H_2SO_4 . The surface of specimens corroded by CH_3COOH became loose, with a large amount of pores and cracks. When the substitution amount of glass powder was 8%, the specimens showed the best corrosion resistance to H_2SO_4 and CH_3COOH .

Key words: glass powder; concrete; CH_3COOH corrosion; H_2SO_4 corrosion; compressive strength loss; mass loss; acid corrosion resistance of materials

混凝土材料是重要的土木工程材料之一, 它的发展影响着人们的生活条件。为了能更低成本地生产混凝土, 人们在不断地寻找来源丰富、价格低廉的原材料。近年来, 工业废料如粉煤灰^[1]、天然沸石粉^[2]、石灰石粉^[3]、微硅粉^[4]等被广泛用于混凝土中。据报道, 我国每年城市的废玻璃超过450万t, 这些废玻璃被重新利用的费用太高, 于是废玻璃的综合利用问题被广泛探索。目前, 废玻璃主要被用于替代混凝土的集料^[5], 但其会引起混凝土的膨胀开裂问题, 经过数十年的研究, 研究者们通过在混凝土中引入一定的空气^[6]、采用多孔玻璃^[7]、掺入高炉矿渣、粉煤灰、偏高岭^[6]和页岩^[8]等方式来避免玻璃集料混凝土的膨胀开

收稿日期: 2014-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(51262016)

作者简介: 倪成林(1988—), 男, 江西南昌人, 硕士, 主要从事混凝土材料研究。E-mail: ncl2011@163.com

通信作者: 谭红琳, 副教授。E-mail: tanhllkm911@gmail.com

裂。然而,废玻璃研磨成不同细度的玻璃粉用于替代水泥作为胶凝材料方面的研究还很有限^[8]。水泥是混凝土的主要胶凝材料,据 2011 年的不完全统计,全球水泥年产量超过 28 亿 t,并且以每年 4 亿 t 的量逐渐增加^[9]。因此,若废玻璃经研磨后用于部分替代水泥,不仅可以降低水泥生产成本,还可以充分利用废弃物。玻璃粉被用于部分替代水泥作为胶凝材料归因于其含有 SiO₂、Al₂O₃ 和 CaO 等成分。玻璃粉用于生产水泥时,人们最关心的是玻璃中的碱金属成分对水泥性能的影响,Xie 等^[10]发现加入玻璃粉能降低 C₃S 成分,并形成 NC₈A₃,从而减少混凝土凝结时间,并且碱金属成分不会影响水泥的性能。因此,玻璃粉也能用于部分替代水泥作为胶凝材料用于混凝土中。据报道^[11-12],玻璃粉替代水泥用于混凝土中会降低混凝土的抗压强度,尤其是早期抗压强度。强度和耐久性能是混凝土的基本性能指标,目前,玻璃粉用于混凝土后的耐久性能研究主要集中在碱集料反应、抗冻性能及硫酸盐侵蚀^[9,13],而酸侵蚀方面的研究有限。玻璃粉的活性能改变混凝土的密实性,从而影响混凝土的耐酸侵蚀性。在大气、与建筑物接触的土壤、污水和海洋等环境中,均存在无机酸和有机酸物质,我国城市中 90% 以上的河流都受到严重的污染,所以关于混凝土腐蚀性能的研究也是有必要的。笔者试验中采用了激光粒度仪分析了玻璃粉和水泥的粒径分布,从腐蚀和未腐蚀的混凝土试样块表面取下砂浆,并采用 SEM 和 EDS 分析了样品表面在酸蚀前后的微观形貌和成分。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用水泥级别为 42.5R,采用拉法基瑞安水泥有限公司生产的水泥,水泥的比表面积为 345 m²/kg。采用的砂含水率在 7% 以下,细度模数为 2.8。粗集料采用碎石,直径为 5~20 mm。玻璃粉采用玻璃回收研磨后制备成的粉体,比表面积为 400 m²/kg。胶凝材料的粒径分布见图 1,主要成分(质量分数)见表 1。减水剂采用水剂萘系高效减水剂。

1.2 配合比

混凝土配合比(质量浓度)见表 2。玻璃粉替代水泥量为胶凝材料总质量的 5%、8%、15%,相应的试样编号分别为 G5、G8、G15。减水剂用量为胶凝材料质量的 2.5% 到 3.0%,减水剂含水率为 75%,减水效果为 18.5%。养护条件:温度为 (20±2)℃,相对湿度 95%。

1.3 腐蚀试验

在试验中,混凝土试样尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm,抗压强度的测试周期分别为 7 d、28 d、56 d。腐蚀试验用的混凝土试样在养护 28 d 后分别放入 5% H₂SO₄ 溶液和 5% CH₃COOH 溶液中腐蚀,每种试样浸 3 个样品,样品被全部浸没在酸溶液中,溶液与试块的体积比为 15:8。酸浸周期为 7 d、14 d、28 d。酸溶液每 7 天更换 1 次,7 d 内 5% H₂SO₄ 溶液的 pH 变化范围为 1.0~4.5,而 5% CH₃COOH 溶液的 pH 变化范围为 2.5~5.5。样品在放入酸溶液前,从养护室取出擦干表面水分,试块内部还处于水饱和状态,此时称其质量(记为 w_1),达到酸浸周期后取出样品用自来水冲洗并轻轻擦掉表面腐蚀物,并擦干表面水分后再称其质量(记为 w_2),然后根据式(1)计算不同腐蚀周期下试样的质量亏损(记为 m_{loss})。

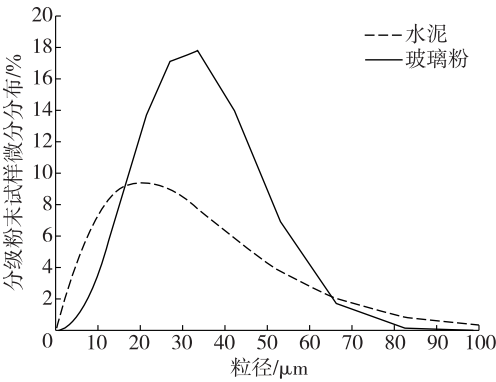


图 1 胶凝材料的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of cementitious materials

表 1 胶凝材料的主要成分

Table 1 Main components of cementitious materials %							
胶凝材料	$w(\text{Si})$	$w(\text{O})$	$w(\text{Ca})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Na})$	$w(\text{Mg})$	$w(\text{C})$
玻璃粉	18.59	67.47	4.09	7.86	0.58	0.40	—
水泥	7.78	59.39	29.30	2.81	—	—	0.73

表 2 混凝土配合比

Table 2 Mix proportions of concrete kg/m ³			
试样编号	水泥	微硅粉	减水剂
OPC	500	0	15.0
G5	475	25	14.0
G8	460	40	12.5
G15	425	75	12.5

注:OPC 表示基准试样。4 种试样中,砂含量(质量浓度,以下同)皆为 538 kg/m³,碎石含量皆为 1000 kg/m³,水胶比皆为 0.4。

$$m_{\text{loss}} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

标准养护 28 d 样品的抗压强度即为腐蚀前的抗压强度(记为 s_1)。标准养护 28 d 的样品,在酸浸到 28 d 后,清洗擦掉表面腐蚀物,擦干后测抗压强度,所得结果即为侵蚀后的抗压强度(记为 s_2)。根据式(2)可计算样品腐蚀 28 d 后的抗压强度损失 s_{loss} 。

$$s_{\text{loss}} = \frac{s_1 - s_2}{s_1} \times 100\% \quad (2)$$

2 试验结果与讨论

2.1 混凝土抗压强度

图 2 表示玻璃粉对混凝土抗压强度的影响,从图 2 可以看出,加入玻璃粉不利于提高混凝土 7 d 早期强度,这与 Schwarz 等^[11-12]的研究结果一致。与 OPC 相比,试样 G5、G8、G15 的 28 d 抗压强度分别提高了 26.53%、23.79%、6.84%,56 d 抗压强度分别提高了 25.03%、14.44%、8.32%。以上结果归因于玻璃粉的火山灰效应在 28~56 d 之间^[9]。从图 2 还可以看出,在玻璃粉掺量为 5%~15% 范围内,混凝土 28 d 和 56 d 抗压强度随着玻璃粉含量的增加而降低^[14]。总之,在保证抗压强度条件下,为了最大效率地利用玻璃粉,玻璃粉的掺量不宜超过胶凝材料总量的 15%。

2.2 酸侵蚀

2.2.1 H_2SO_4 和 CH_3COOH 侵蚀后试样的质量亏损

图 3 是不同替代量的玻璃粉混凝土在 5% H_2SO_4 溶液中被侵蚀 7 d、14 d、28 d 后的质量亏损情况。从图 3 中可以看出,玻璃粉替代胶凝材料总量的 5% 和 8% 时,试样质量亏损都比 OPC 的小。这是因为水泥用量少,降低了水泥水化产生的氢氧化钙含量,并且玻璃粉的火山灰反应会消耗掉部分氢氧化钙,减少了被侵蚀的氢氧化钙含量^[13]。15% 玻璃粉掺量时,在 14 d 和 28 d 侵蚀期后,其质量亏损略小于 OPC 试样。这可能是因为掺入过量的玻璃粉导致了混凝土中小孔隙的粗化。从图 3 中还可以看出,玻璃粉替代胶凝材料总量的 8% 时,混凝土在 5% H_2SO_4 侵蚀下质量亏损最小。仅从混凝土质量亏损来看,玻璃粉掺量为 8% 时,其耐硫酸侵蚀性最好。

图 4 是玻璃粉掺量对混凝土在 5% CH_3COOH 侵蚀后的影响。从图 4 可以看出,在 7 d、14 d、28 d 侵蚀周期下,相比于基准试样 OPC,掺入玻璃粉降低了混凝土的质量亏损,而且其质量亏损随着玻璃粉掺量的增加而降低,仅仅从质量亏损方面来看,说明玻璃粉能提高混凝土的耐醋酸侵蚀性,而且这种提高作用在 28 d 酸浸周期时更明显。这是因为在 14 d 后玻璃粉的火山灰反应开始了^[10],消耗了水化产物氢氧化钙,形成水化硅酸钙。

对比图 3 和图 4 可以看出,相同侵蚀周期下,玻璃粉混凝土在 H_2SO_4 侵蚀后的质量亏损比在 CH_3COOH 侵蚀后小,而且质量亏损值的差距在 28 d 酸浸期时更大。从质量亏损比较,说明相同质量浓度条件下,对玻璃粉混凝土而言,醋酸侵蚀程度比硫酸侵蚀大。

2.2.2 H_2SO_4 和 CH_3COOH 腐蚀后试样的抗压强度损失

试验结果表明,OPC、G5、G8、G15 在 5% H_2SO_4 溶液中酸浸 28 d 后的抗压强度分别损失了 16.60%、

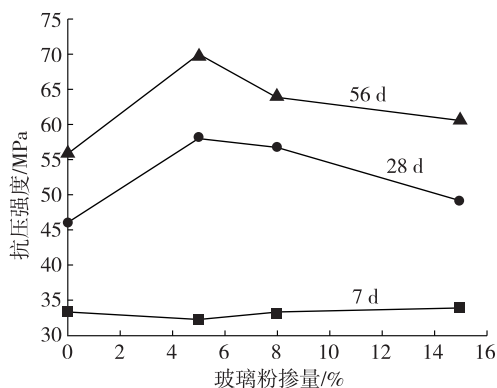


图 2 玻璃粉对混凝土抗压强度的影响

Fig. 2 Influence of glass powder on compressive strength of concrete

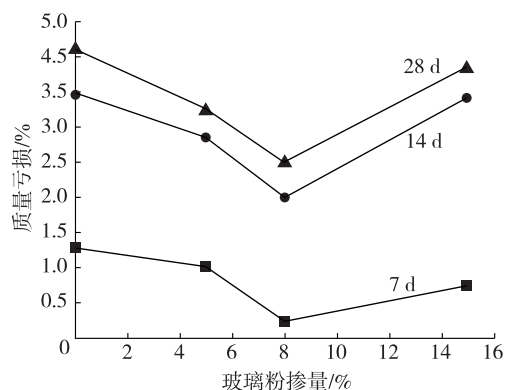


图 3 玻璃粉混凝土在 5% H_2SO_4 溶液中浸 7 d、14 d、28 d 后的质量亏损

Fig. 3 Mass losses of glass powder concrete after corrosion in 5% H_2SO_4 solution for 7 d, 14 d, and 28 d

15.70%、2.84%、4.26%。可以看出,玻璃粉掺量为 5% 时,与 OPC 相比,试样的抗压强度损失降低得不明显;玻璃粉掺量超过 8% 后,混凝土被侵蚀 28 d 后的强度是侵蚀前的 90% 以上,此时强度损失最小。试验结果还表明,玻璃粉掺量为 8% 时,其质量亏损最小,所以玻璃粉掺量为 8% 时混凝土的耐硫酸侵蚀性能最佳。

试验结果表明,OPC、G5、G8、G15 在 5% CH_3COOH 溶液中酸浸 28 d 后的抗压强度损失分别为 52.9%、41.94%、33.12%、34.58%。可以看出,掺入玻璃粉后混凝土强度损失比较大,但相比于 OPC,其强度损失有所降低,说明掺入玻璃粉能在一定程度上提高混凝土的耐醋酸侵蚀性。试验结果还表明:玻璃粉掺量为 8% 时混凝土的强度损失最小;混凝土质量亏损随着玻璃粉掺量的增加而降低,要提高混凝土耐醋酸腐蚀性,其玻璃粉掺量不应低于 8%。为了保证混凝土的强度和耐醋酸侵蚀性,玻璃粉掺量 8% 较适宜。

通过对比掺玻璃粉后混凝土的抗压强度、质量亏损和抗压强度损失情况,表明玻璃粉掺量为 8% 时混凝土的耐硫酸和醋酸侵蚀性都最佳,且混凝土抗压强度也得到了提高,所以 8% 掺量为最佳掺量。

2.3 SEM 和 EDS 分析

图 5 是试样 G8 在酸浸前后的 SEM 形貌。图 5(a) 是试样在酸浸前表面比较密实的形貌。图 5(b) 是试样在 5% CH_3COOH 溶液中酸浸 28 d 后的表面形貌,混凝土表面疏松而且存在大的孔洞和裂纹,这是因为水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CH_3COOH 反应生成易溶于水的 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,导致腐蚀孔越来越大。图 5(c) 是试样在 5% H_2SO_4 溶液中酸浸 28 d 后的表面形貌,无大的孔隙且比较密实,表面形成一层白色硫酸盐覆盖层,成分为石膏。

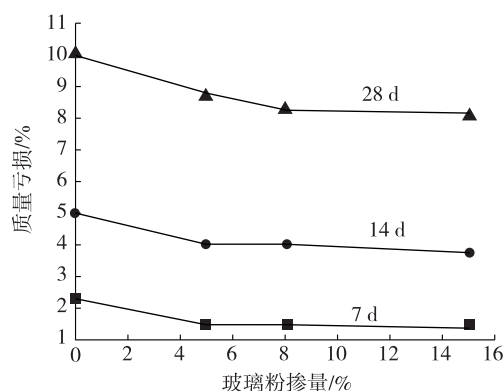
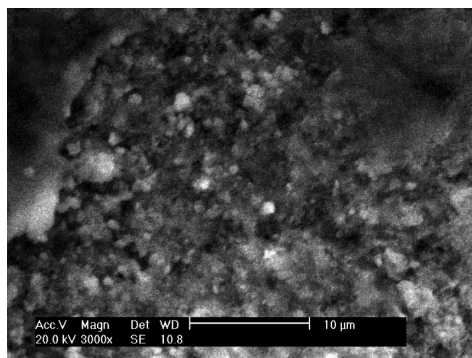
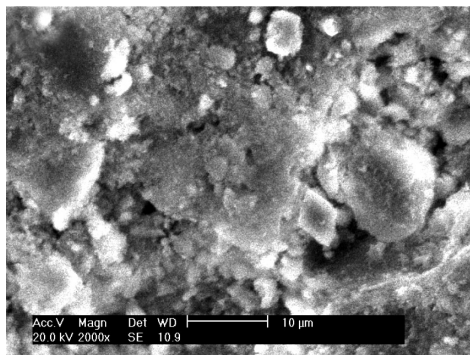


图 4 玻璃粉混凝土在 5% CH_3COOH 溶液中腐蚀 7 d、14 d、28 d 后的质量亏损

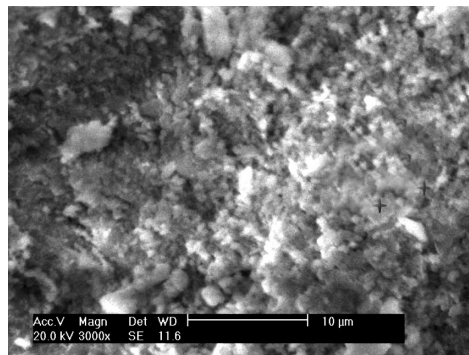
Fig. 4 Mass losses of glass power concrete after corrosion in 5% CH_3COOH solution for 7 d, 14 d, and 28 d



(a) 未酸浸



(b) 5% CH_3COOH 酸浸后



(c) 5% H_2SO_4 酸浸后

图 5 试样 G8 酸浸 28 d 后的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphology of specimen G8 after corrosion in acid for 28 d

3 结 论

a. 掺入玻璃粉不能提高混凝土早期强度,但能提高其后期强度,玻璃粉的替代量为胶凝材料质量的5%、8%、15%时,混凝土抗压强度随着玻璃粉掺量的增加而降低。

b. 在5% H_2SO_4 溶液中酸浸28d后,玻璃粉替代胶凝材料总量超过8%后,混凝土被侵蚀28d后的强度是侵蚀前的90%以上,而且玻璃粉替代胶凝材料总量的8%时,混凝土在5% H_2SO_4 侵蚀下质量亏损和抗压强度损失最小。掺入玻璃粉能提高混凝土的耐5% H_2SO_4 侵蚀性,8%掺量时耐硫酸侵蚀性最好。

c. 在5% CH_3COOH 溶液中酸浸28d后,掺入玻璃粉降低了混凝土的质量亏损,而且其质量亏损随着玻璃粉掺量的增加而降低。掺入玻璃粉后混凝土强度损失仍比较大,但相比于OPC,其强度损失却降低了,且8%掺量时混凝土的强度损失最小。掺入玻璃粉能在一定程度上提高混凝土的耐醋酸侵蚀性。

d. 玻璃粉替代胶凝材料总量的8%时是最佳掺量,此掺量下混凝土的耐硫酸和醋酸侵蚀性都最佳,而且抗压强度也比较理想。醋酸侵蚀程度比硫酸侵蚀大。醋酸是溶出性侵蚀,侵蚀后生成了可溶性盐 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 而流失,导致腐蚀孔越来越大,而强酸硫酸侵蚀形成了微溶物 CaSO_4 ,堵住了腐蚀孔。

参考文献:

- [1] MANGAT P S, KHATIB J M. Influence of fly ash, silica fume and slag on sulphate resistance of concrete [J]. ACI Materials Journal, 1993, 92(5): 524-552.
- [2] ALI D, REZA R, AHMADI B, et al. Influence of exposure temperature on chloride diffusion in concretes incorporating silica fume or natural zeolite [J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 393-399.
- [3] SENHADJI Y, ESCADEILLAS G, MOULI M, et al. Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar [J]. Powder Technology, 2014, 254: 314-323.
- [4] KHAN M I, SIDDIQUE R. Utilization of silica fume in concrete: review of durability properties [J]. Resource, Conservation and Recycling, 2011, 57: 30-35.
- [5] POON C S, CHAN D. Effects of contaminants on the properties of concrete paving blocks prepared with recycled concrete aggregates [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21: 164-175.
- [6] SHI Caijun, ZHENG Keren. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 52: 234-247.
- [7] DUCMAN V, MLADENOVIC A, SUPUT J S. Lightweight aggregate based on waste glass and its alkali-silica reactivity [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(2): 223-226.
- [8] SHI Caijun, WU Yanzhong, RIEFLER C, et al. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(5): 987-993.
- [9] MATOS A M, SOUSA-COUTINHO J. Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement [J]. Construction and Building Materials, 2012, 36: 205-215.
- [10] XIE Z, XI Y. Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of portland cement [J]. Materials and Structures, 2002, 35(8): 510-515.
- [11] SCHWARZ N, NEITHALAT N. Influence of a fine glass powder on cement hydration: comparison to fly ash and modeling the degree of hydration [J]. Cement and Concrete Composite, 2008, 30(4): 429-436.
- [12] SCHWARZ N, CAM H, NEITHALATH N. Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash [J]. Cement and Concrete Composite, 2008, 30(6): 486-496.
- [13] SAHMARAN M, KASAP O, DURU K, et al. Effects of mix composition and water-cement ratio on the sulfate resistance of blended cements [J]. Cement and Concrete Composite, 2007, 29(3): 159-167.
- [14] IDIR R, CYR M, TAGNIT-HAMOU A. Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet [J]. Cement and Concrete Composite, 2011, 33(1): 19-29.