



集料预处理对砂浆抗氯离子性能的提升

陈 健

(烟台工程职业技术学院, 山东 烟台 264006)

摘要: 港口混凝土面临氯离子侵蚀问题。为评估集料预处理与瞬时荷载下砂浆的抗氯离子渗透性能, 将不同集料分别用矿粉和硅灰浆体包覆处理, 改善集料的粗糙程度, 并在瞬时荷载加载后测试样品的氯离子迁移系数。试验结果表明, 集料经预处理后, 界面性能得以改善, 预处理集料配制砂浆的抗氯离子渗透性能优于未处理集料, 且硅灰预处理效果优于矿粉; 荷载作用越大, 氯离子扩散系数越大, 荷载作用后的硅灰预处理集料对应的抗氯离子渗透性能最优。

关键词: 砂浆; 集料预处理; 瞬时荷载; 氯离子扩散系数; 矿物掺合料

中图分类号: TU 528; U 65

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2022)03-0044-06

Effect of aggregate pretreatment on chloride resistance of mortar

CHEN Jian

(Yantai Engineering & Technology College, Yantai 264006, China)

Abstract: Port concrete generally suffers from chloride diffusion. To evaluate the resistance of mortar to chloride diffusion under different instantaneous loads after aggregate pretreatment, we coat the aggregate with slag powder and silica fume slurry respectively to change the roughness of aggregate. We then test the chloride migration coefficient of samples after an instantaneous load. The experimental results show that the interface performance of the aggregate is improved after pretreatment. The chloride diffusion coefficient of the mortar prepared by the pretreated aggregate is lower than that of the untreated aggregate, and the coating effect of silica fume is superior to that of slag powder. A larger load leads to a higher chloride diffusion coefficient, which endows the silica fume-coated aggregate after loading with the best resistance to chloride diffusion.

Keywords: mortar; aggregate pretreatment; instantaneous load; chloride diffusion coefficient; mineral admixtures

海洋环境下的港口工程混凝土处于氯盐侵蚀环境, 氯离子侵蚀使得钢筋钝化膜破坏, 导致钢筋锈蚀膨胀, 混凝土开裂剥落, 最终造成港口混凝土结构失效。许多大型港口混凝土结构每年要付出大量的维修加固费用, 目的是保证其耐久性。同时港口混凝土常处于不同的荷载下, 为提高其耐久性, 需要对港口混凝土处于不同荷载水平下的抗氯离子渗透性能予以评估。

混凝土骨料表面存在界面过渡区(ITZ), ITZ的平均孔径和孔隙率高于水泥基体, 使得ITZ成为混凝土力学性能的薄弱环节和物质传输的快速

通道^[1-3]。高丽燕等^[4]研究发现, 对同一种混凝土, 受压区的氯离子扩散系数存在随荷载水平先减小再增加的趋势, 当荷载水平为60%时, 受拉区的氯离子扩散系数几乎是未加载时的2倍; 黎鹏平等^[5]通过试验发现, 混凝土内的氯离子渗透深度随应力水平的增加而增大; 付传清等^[6]开展了荷载和环境共同作用下混凝土中氯离子传输的试验研究, 认为混凝土局部应变与氯离子扩散系数的相关性较好, 能够反映荷载作用对氯盐传输的影响; 吴凯等^[7-8]研究改变集料体积和粒径使得ITZ体积含量改变, 可改善水泥基材料的孔结构和氯

离子的渗透性能。

为研究集料预处理与瞬时荷载共同作用下港口工程混凝土的抗氯离子渗透性能,采用矿粉和硅灰对集料进行包覆处理,只涉及到细集料配制的砂浆,并施加瞬时荷载,加载至对照试样极限荷载的60%和80%水平,保持10 min后卸载,然后进行非稳态氯离子迁移系数试验,研究集料表面预处理与瞬时荷载对砂浆抗氯离子渗透性能的共同作用。

1 试验

1.1 原材料

1)水泥。试验所用的胶凝材料为小野田P·II型52.5硅酸盐水泥,其化学组成、矿物组成和物理性质如表1~2所示。

表1 原材料的化学组成

原材料	质量百分比/%					
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	LOI
水泥	18.73	63.12	1.02	4.94	3.99	8.20
钢渣	12.40	43.60	5.64	1.81	28.80	7.75
矿粉	34.40	39.50	5.84	14.90	0.39	4.97
硅灰	91.70	1.68	1.8	1.00	0.9	2.92

表2 硅酸盐水泥矿物组成及物理性质

矿物成分质量百分比/%				比表面积/	表观密度/
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	(m ² ·kg ⁻¹)	(t·m ⁻³)
66.92	3.22	6.34	12.14	397	3 163

2)集料。试验采用普通集料和钢渣集料,表观密度分别为2.633和3.495 t/m³,其物理形貌见图1,集料筛分数据见表3。所用钢渣为灰黑色颗粒,其化学组成见表1。相对于普通集料,钢渣集料表面有较多的棱角,较为粗糙。钢渣集料经过筛分后重新调整级配,使2种集料粒径分布曲线高度吻合。集料粒径分布曲线见图2。



a) 普通集料



b) 钢渣集料

图1 集料物理形貌

表3 集料筛分数据

粒径范围/mm	筛余率/%	
	普通集料	钢渣集料
5~10	0.10	0.10
2.5~5.0	8.50	8.80
1.25~2.50	19.05	20.10
0.63~1.25	30.25	31.60
0.315~0.630	32.10	30.20
0.160~0.315	8.15	8.50

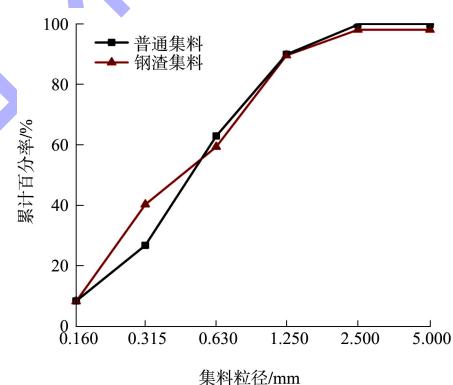
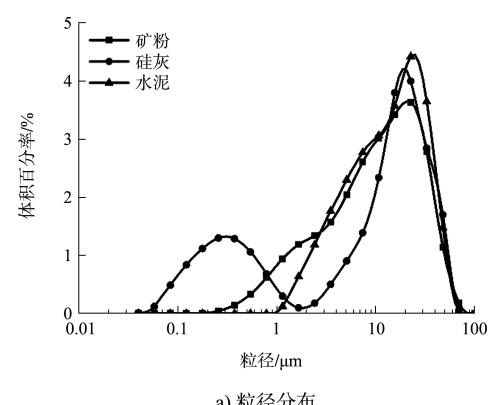


图2 集料粒径累计分布

3)包覆材料。
①矿粉:为白色粉末,表观密度为2.652 t/m³,比表面积为0.45 m²/g,粒径分布见图3;
②硅灰:为灰色超细无定型粉末,表观密度为2.253 t/m³,比表面积为22 m²/g,粒径分布见图3。



a) 粒径分布

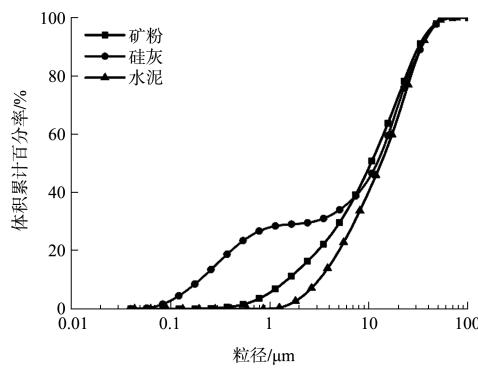


图 3 包覆材料和水泥粒径分布

4) 其他试剂。试验所用酒精、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaCl 、 AgNO_3 等药品均由国药提供，级别为分析纯。

1.2 试验配合比

在固定集料体积掺量(总体积分数为 45%)下研究集料表面处理及不同集料对砂浆抗氯离子渗透能力的影响。试验水灰比为 0.35，编号中 NA 代表普通集料，SS 代表钢渣集料，S 代表矿粉，SF 代表硅灰，浆体包覆厚度为 15 μm 。普通集料砂浆配合比见表 4。

表 4 普通集料与钢渣集料砂浆配合比

编号	集料体积掺量/%	设计包覆厚度/ μm	水泥/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	集料/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)		水/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
				普通集料	钢渣集料	
NA-45	45	0	825.6	1 184.9	-	289.0
NA-S15	45	15	825.6	1 184.9	-	289.0
NA-SF15	45	15	825.6	1 184.9	-	289.0
SS-45	45	0	825.6	-	1 572.8	289.0
SS-S15	45	15	825.6	-	1 572.8	289.0
SS-SF15	45	15	825.6	-	1 572.8	289.0

1.3 试验方法

1.3.1 集料预处理

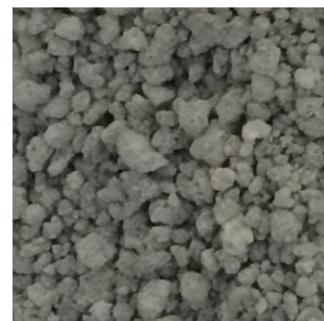
预处理单位质量普通集料和钢渣集料包覆材料用量配比见表 5。首先，将称量好的掺合料加入盛有酒精的烧杯中，用玻璃棒初步搅拌均匀后形成掺合料包覆浆体，再用保鲜膜封闭烧杯口，放入超声仪中超声 1 h。然后，将掺合料浆体与称量好的集料一同加入砂浆搅拌机中慢搅 60 s、快搅 90 s，使掺合料浆体均匀分布在集料表面。最后，将表面包覆有掺合料浆体的集料在阴凉处晾干。包覆层为 15 μm 的矿粉和硅灰颗粒如图 4 所示。

表 5 单位质量集料包覆材料用量

包覆材料	设计浆壳厚度/ μm	普通集料用量/ $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	钢渣集料用量/ $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
矿粉	15	133.1	100.3
硅灰	15	113.1	85.2



a) 矿粉



b) 硅灰

图 4 包覆后的集料

1.3.2 样品制备与养护

按照表4中砂浆的设计配合比，准确称取水泥、水和(包覆的)集料的质量，采用机械搅拌将试样各组分均匀混合。然后把新拌砂浆装入 $\phi 100\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ (直径×高度)的试模中，通过振动台振捣成型试件。带模试样在 $(20 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $(95 \pm 5)\%$ 养护室中放置24 h后拆模，继续养护到指定龄期进行相关试验。

1.3.3 氯离子渗透性能测试

采用非稳态迁移法(RCM法)研究氯离子在水泥基材料中的传输过程。利用外加电场的作用使试件外部的氯离子向试件内部迁移，设备示意见图5，氯离子入侵深度测量过程如图6所示。

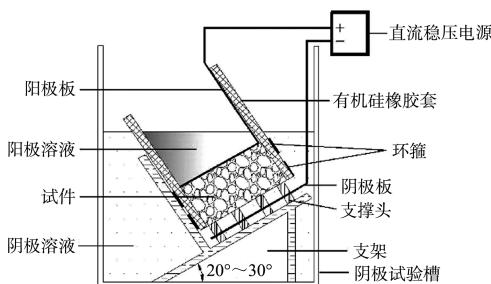


图5 设备示意

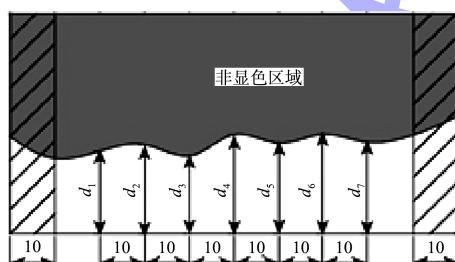


图6 快速氯离子迁移试验 (单位: mm)

试验所用试块的龄期为56 d，测试前所有试块浸泡在饱和 Ca(OH)_2 溶液中。测试时通过外加直流电压加速氯离子从10%NaCl溶液中迁移进入试块。通电结束后，将试块沿径向劈开并在断面均匀喷涂0.1 mol/L AgNO_3 溶液，并测量氯离子入侵深度。

氯离子扩散系数可以采用经验公式^[9]计算：

$$D_{\text{RCM}} = 20.872 \times 10^{-6} \frac{Th(x_d - a\sqrt{x_d})}{t} \quad (1)$$

$$a = 3.338 \times 10^{-3} \sqrt{Th} \quad (2)$$

式中： D_{RCM} 为RCM法测定的混凝土氯离子扩散系数(m^2/s)； T 为阳极溶液的初始温度和最终温度的平均值(K)； h 为试件厚度(m)； x_d 为氯离子渗透深度的平均值，精确到0.1 mm； t 为试验持续时间(h)； a 为辅助变量。

正常情况下取每组3个试件的算术平均值作为该组试件的氯离子迁移系数测定值。若任一个测量值与中值差值超过15%，则取中值；若有2个测量值与中值差值超过15%，则该组试验无效。

1.3.4 瞬时荷载下氯离子渗透性能测试

根据混凝土力学性能及抗氯离子渗透性能试验结果，选取若干组56 d龄期试样，试件为 $\phi 100\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 圆柱试样，加载强度为对照试样NA-45破坏强度的60%和80%(NA-45的56 d极限荷载为69 MPa)。分散裂纹制备时，将试件置于压力机上，受压面为 $\phi 100\text{ mm}$ 圆形上下表面，压力机缓慢分别加载至41.4 MPa(60%)和55.2 MPa(80%)，并在该荷载值下保持10 min后卸载。将未加载试样、加载至41.4 MPa和55.2 MPa的试样分别进行非稳态氯离子迁移试验。

2 试验结果与分析

2.1 集料预处理对氯离子抗渗透性能的影响

从图7可以发现，对集料进行掺合料浆体包覆后，与未包覆相比，氯离子扩散系数明显降低。普通集料经矿粉和硅灰处理后，氯离子扩散系数分别下降了57.2%和97.1%；钢渣集料经矿粉和硅灰处理后，氯离子扩散系数分别下降了53.4%和96.9%。

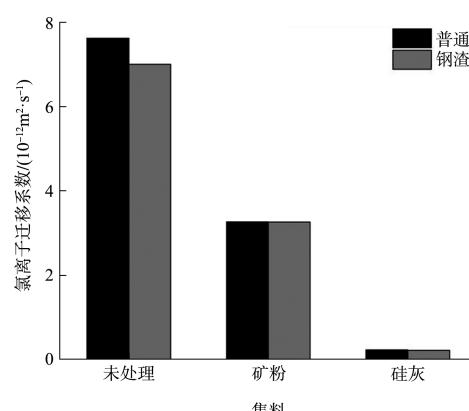


图7 集料包覆处理对氯离子渗透性能的影响

矿粉和硅灰对集料包覆后，氯离子渗透能力明显下降，表明矿粉和硅灰在集料表面包覆后，改善了集料的粗糙度，掺合料可以填充在集料表面附近水泥颗粒间的空隙，改善集料表面区域颗粒的堆积状态，降低边壁效应对混凝土 ITZ 形成中颗粒初始堆积状态的不利影响。

集料预处理可降低集料表面的有效水胶比，矿粉和硅灰具有二次水化效应，利用集料表面水膜的水分，生成水化产物 C-S-H 填补了原 ITZ 的部分孔隙，使 ITZ 变得致密，因而整体氯离子扩散系数下降。与矿粉相比，硅灰粒径更小，对空隙的填充效果更优，并且较小的粒径使得硅灰的比表面积更大，能与水分充分接触反应，硅灰也使得 ITZ 的厚度减小^[10]，两种效果相叠加使硅灰改善效果更优。

2.2 瞬时荷载下砂浆的抗氯离子渗透性能

瞬时荷载对砂浆氯离子迁移系数的影响见图 8。从图 8 可以看出，加 41.4 和 55.2 MPa 荷载的普通集料砂浆比未加载试样氯离子迁移系数均有一定程度的增大，且随着荷载的增大，氯离子迁移系数逐渐变大。钢渣集料也表现出相同的规律。

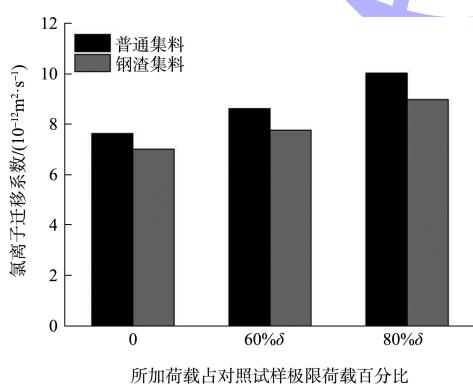


图 8 瞬时荷载对氯离子迁移系数的影响

在荷载作用下，集料和水泥基体由于弹性模量不同，造成变形不一致，ITZ 成为应力集中区域，微裂纹在 ITZ 率先产生，再逐步扩展到基体中。在受到较大荷载作用时，微裂纹逐渐增多并开始扩展，甚至逐渐相互贯通。80% 荷载水平下试样的裂纹多于 60% 荷载水平，贯通的裂纹为氯离子传输提供了快速通道，使混凝土在受到较大荷载作用后抗氯离子渗透性能随荷载增大而逐渐

下降。

2.3 集料预处理与荷载作用后氯离子传输行为分析

瞬时荷载作用对不同包覆材料砂浆氯离子迁移系数的影响见图 9。从图 9a) 可以发现，加 60% 和 80% 极限荷载的普通集料砂浆均表现为硅灰包覆集料配制的砂浆氯离子迁移系数最小，矿粉包覆集料配制砂浆的氯离子迁移系数次之，未处理集料的氯离子迁移系数最大，钢渣集料砂浆也表现出相同的规律。

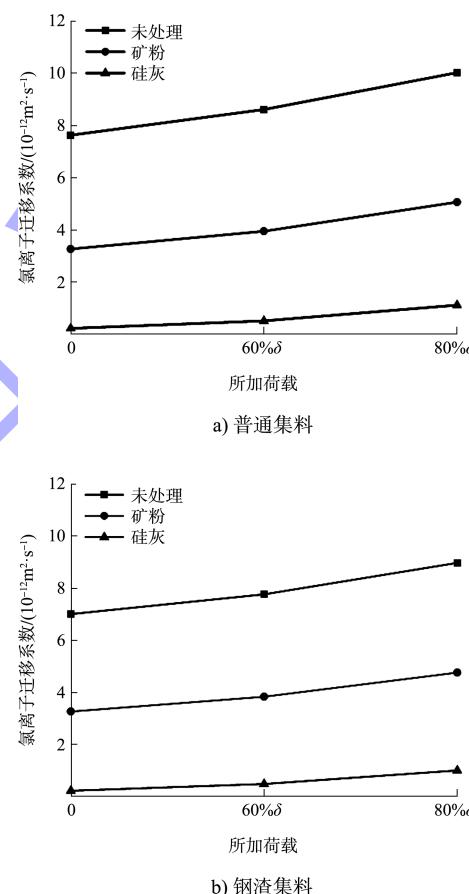


图 9 包覆材料与瞬时荷载作用对氯离子迁移系数的影响

瞬时荷载下氯离子迁移系数变化如图 10 所示，即使硅灰处理的砂浆(NA-SF15、SS-SF15)在荷载作用后氯离子的迁移系数仍保持最低，但因荷载水平导致氯离子迁移系数的增幅却最为明显。在 80% 极限荷载下，NA-SF15 和 SS-SF15 的氯离子迁移系数是未加载下的 362% 和 395%；在 60% 极限荷载下，NA-SF15 和 SS-SF15 的迁移系数是未加载下的 120% 和 128%。矿粉处理试样对应为 NA-S15 和 SS-S15，NA-S15 在 60%、80% 极

限荷载下氯离子迁移系数上升为 17.6% 和 46.0%，SS-S15 在 60%、80% 极限荷载下氯离子迁移系数上升为 20.9% 和 55.1%。未处理普通集料试样的氯离子迁移系数增幅分别为 10.8% 和 28.1%，钢渣集料为 12.9% 和 31.4%。

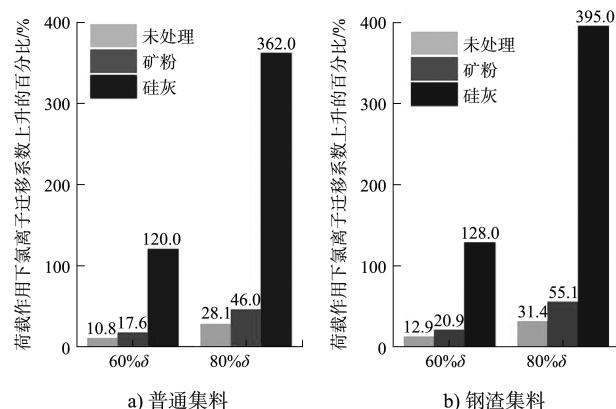


图 10 瞬时荷载作用对氯离子迁移系数的影响

试样在承受荷载后，氯离子扩散系数上升。从图 9 可以看出，每组集料对应的氯离子扩散系数是大致平行且均匀上升的，每组集料的氯离子扩散系数增幅相近，说明荷载对砂浆试样孔隙结构的破坏大致相当；只是硅灰试样的氯离子迁移系数初始值较低，差值相同时硅灰组的增幅较大。所以在同等荷载水平下，硅灰预处理的集料砂浆具有最优的抗氯离子渗透性能。

3 结论

1) 对集料进行包覆预处理可以降低氯离子迁移系数，硅灰对抗氯离子渗透性能的提升作用较矿粉明显，并且进行包覆处理可以消除普通集料和钢渣集料对应砂浆氯离子迁移系数的差异。

2) 在受到较大荷载作用后，砂浆抗氯离子性能会降低，下降幅度随荷载的增大逐渐变大；钢渣集料砂浆抗氯离子性能降幅小于普通集料砂浆。

3) 在受到较大荷载作用后，预处理集料配制

砂浆抗氯离子渗透性能优于未处理集料砂浆，且硅灰包覆效果优于矿粉；但硅灰处理试样经荷载作用后抗氯离子渗透性能的降幅最大，矿粉包覆集料次之，未处理集料的降幅最小；无论有无施加荷载，选用硅灰对集料进行预处理可以使抗氯离子渗透性能显著提升。

参考文献：

- [1] WU K, LONG J F, Han H, et al. Role of ITZ in the degradation process of blended cement concrete under magnesium sulfate attack [J]. Journal of materials in civil engineering, 2020, 32(9) : 04020235.
- [2] WU K, XU L L, GEERT S, et al. Influence of the interfacial transition zone and interconnection on chloride migration of portland cement mortar[J]. Journal of advanced concrete technology, 2015, 13(3) : 169-177.
- [3] WU K, HAN H, XU L L, et al. Supported ITZ modification efficiencies via surface coating nanoparticles on aggregate and its influence on properties [J]. Materials, 2019, 12(21) : 35-41.
- [4] 高丽燕, 万小梅, 任心波. 持续荷载下混凝土的氯离子扩散性能研究 [J]. 混凝土与水泥制品, 2012(4) : 21-25.
- [5] 黎鹏平, 熊建波, 王胜年. 恒定荷载对海工高性能混凝土抗氯离子渗透性能的影响 [J]. 水运工程, 2015(3) : 93-98.
- [6] 付传清, 屠一军, 金贤玉, 等. 荷载和环境共同作用下混凝土中氯离子传输的试验研究 [J]. 水力学报, 2016, 47(5) : 674-684.
- [7] 吴凯, 施惠生, 徐玲琳, 等. 矿物掺合料调控界面过渡区微结构对混凝土力学性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5) : 623-630.
- [8] 吴凯, 施惠生, DE SCHUTTER G, 等. 集料对氯离子在水泥基材料中自由扩散性质的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11) : 1514-1520.
- [9] 水利部水利水电规划设计总院. 水工混凝土试验规程: SL 352—2020[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2006.
- [10] NEERKA V, BÍL P, HRBEK V, et al. Impact of silica fume, fly ash, and metakaolin on the thickness and strength of the ITZ in concrete[J]. Cement and concrete composites, 2019(5) : 252-262.

(本文编辑 郭雪珍)