

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20230101003

文章编号: 1672-9331(2023)05-0115-11

引用格式: 兰素恋, 张红日, 李红明. 硫酸盐侵蚀下改性钢渣骨料混凝土性能研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(5): 115-125.

Citation: LAN Sulian, ZHANG Hongri, LI Hongming. Study on the properties of modified steel slag aggregate concrete under sulfate erosion[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(5): 115-125.

硫酸盐侵蚀下改性钢渣骨料混凝土性能研究

兰素恋^{1,2}, 张红日^{2,3}, 李红明^{2,3}

(1. 广西交通职业技术学院, 广西 南宁 530007; 2. 广西交通职业技术学院 广西道路与结构重点实验室, 广西 南宁 530007; 3. 广西交科集团有限公司, 广西 南宁 530007)

摘要:【目的】利用水泥-粉煤灰浆体对钢渣骨料表面进行改性, 探究改性钢渣骨料混凝土在硫酸盐侵蚀作用下宏观力学性能的演化规律及劣化机理。【方法】对改性钢渣骨料混凝土开展硫酸盐作用下的侵蚀试验, 得到了改性材料的质量损失率、动弹性模量及抗压强度等参数的演变规律, 并利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)技术探究硫酸盐侵蚀作用下改性钢渣骨料混凝土的微观特征。【结果】改性钢渣骨料混凝土质量和相对动弹性模量 随着侵蚀时间的增加均出现先提高后降低的趋势。侵蚀56 d时, 改性钢渣骨料混凝土的抗压强度比钢渣骨料混凝土和普通混凝土分别提高了5.7%、15.6%。改性钢渣被水泥-粉煤灰浆体包裹导致硫酸根离子难以侵入, 显著缓解了硫酸盐侵蚀过程中的损伤进程, 这使得改性钢渣骨料混凝土内部的侵蚀产物数量显著减少; 同时, 改性钢渣中的活性成分能够发生水化反应, 生成的水化产物有效填充于孔隙与裂纹中, 使改性钢渣骨料混凝土的抗侵蚀性能得到明显提高。【结论】水泥-粉煤灰浆体改性效果较好。改性钢渣骨料稳定性提高, 有效增强了改性钢渣骨料混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能。本研究可为改性钢渣的应用和推广提供参考。

关键词: 钢渣骨料混凝土; 改性钢渣; 硫酸盐侵蚀; 耐久性; 力学性能; 微观性能

中图分类号: TU528

文献标志码: A

0 引言

钢铁冶炼过程中会产生大量钢渣, 这不仅对环境造成了严重污染, 还导致了资源浪费^[1]。因此, 提高钢渣的利用率已经刻不容缓, 这也是我国碳达峰战略中的一项重要内容。

钢渣具有抗压强度高、耐磨性高等优点。近年来, 利用钢渣制备钢渣骨料混凝土已成为工程界和学术界关注的焦点^[2-5]。然而, 钢渣自身含有游离氧化钙等活性物质, 这导致混凝土安定性不良。因此, 许多学者对钢渣改性进行了研究。许丁斌^[6]研究表明, 经过表面改性后, 钢渣会形成致密膜层, 其可有效阻止水分浸入钢渣内部, 抑制钢

渣的体积膨胀, 从而提高钢渣的安定性和力学性能。CHEN等^[7]、吴少鹏等^[8]研究表明, 经过水化处理和有机硅浸泡改性后的钢渣骨料浸水膨胀率降低, 安定性得到有效改善。SABAPATHY等^[9]研究表明, 表面裹浆改性后的钢渣吸水率降低, 有效解决了体积膨胀问题; 当取代率为25%时, 改性钢渣骨料混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度显著提高。曹建宁等^[10]、曹静^[11]研究表明, 硅丙乳液改性后的钢渣对水泥稳定碎石改性钢渣混合料的抗压强度、劈裂抗拉强度等力学性能有积极作用。高颖等^[12-13]研究表明, 经过有机溶液浸泡改性处理后的钢渣可以提高改性钢渣沥青混凝土的水稳定性与抗开裂性能。杨质子等^[14]研究表明废轮胎胶粒改性钢渣骨料混凝土强度降低, 早期塑性开裂

收稿日期: 2023-01-01; 修回日期: 2023-04-20; 接受日期: 2023-05-20

基金项目: 2020年度第三批广西交通运输行业重点科技项目清单-科技成果推广项目; 崇左市科技计划项目(崇科FA2019008); 广西企茅公路建设有限公司研究项目(桂科AD19245014); 广西道路与结构重点实验室开放基金项目

通信作者: 张红日(1983—)(ORCID: 0000-0001-7907-9222), 男, 高级工程师, 主要从事地质、路基及岩土工程勘察等方面的设计与研究工作。E-mail: 253541461@qq.com

得到有效改善。

从上述研究可以看出,表面改性能有效改善钢渣的安定性。这是因为,改性后在钢渣表面形成涂层起到了很好的隔离水分、阻止水分侵入的作用,从而达到抑制f-CaO水化,钢渣体积膨胀的目的。与有机硅树脂和有机硅橡胶等有机改性材料相比,水泥浆体等无机改性材料具有成本低廉、易于操作、不会产生有毒气体、有利于产业化等一系列优势。

目前,我国改性钢渣骨料混凝土主要应用于道路工程中。随着国家“一带一路”倡议的提出,西部盐渍土地区道路建设项目迅速增加,这也使得以硫酸盐侵蚀为主的路面病害问题日益凸显^[15-17]。虽然众多学者对应用在道路工程中的改性钢渣骨料混凝土的性能开展了大量研究^[6-14],但这些研究主要集中在改性钢渣骨料混凝土的水稳定性和宏观性能方面,而对其抗硫酸盐侵蚀性能的研究仍然较为欠缺。

因此,本文对硫酸盐侵蚀环境下改性钢渣骨料混凝土的宏观性能演变规律、微观结构变化特征及劣化机理进行了研究。这些研究成果可以为改性钢渣骨料混凝土在实际工程中的应用和推广提供一定的理论依据。

1 试验

1.1 钢渣改性方案

由于我国尚未明确规定钢渣骨料的改性浆体比例,本文结合表面改性法的研究^[9-11],设定水灰比为0.3~0.6进行改性浆体的配合比研究。由于粉煤灰的细度比水泥的好,其可以提高水泥浆体的流动性,增强填充能力,因此设计了不同水灰比的水泥-粉煤灰浆体进行填充性和黏附性试验。表1列出了配合比和试验现象。

为了确保每个钢渣颗粒都能被均匀涂刷且不发生黏连,将钢渣骨料完全浸入改性浆体中,待表面完全包裹后取出,平铺并等待24 h,让改性浆体在钢渣表面凝固。在此过程中,要求改性浆体的流动性不能过大,否则在凝固过程中浆体会脱落,导致表面包裹不均匀;同时,黏附力也不能过大,否则会导致钢渣颗粒之间相互粘连。最终确定选

用5号配合比的改性浆体。在此配合比下,改性浆体具有较高的流动性和较强的黏附力,能够充分填充钢渣的孔隙并在其表面形成一层保护层。

表1 改性浆体配合比

Table 1 Mixture ratio of modified slurry

编号	水灰比	每m ³ 浆体中各物质的质量/kg			试验现象
		水	水泥	粉煤灰	
1	0.3	10	11.1	22.2	难以填充孔隙表面,黏附性强
2	0.3	10	8.3	25.0	
3	0.3	10	6.7	26.6	
4	0.5	10	6.7	13.3	填充性稍弱
5	0.5	10	5.0	15.0	有效填充孔隙,并具有黏附性
6	0.5	10	4.0	16.0	黏附性稍弱
7	0.6	10	5.5	11.1	过于稀释,可以填充孔隙,黏附性差
8	0.6	10	4.2	12.4	
9	0.6	10	3.3	13.3	

将制备好的复合浆体涂刷在钢渣骨料上,确保骨料与改性复合浆体充分混合,以便在钢渣骨料上形成适当的涂层。处理后的钢渣骨料在自然风干24 h后放入水箱中养护7 d,然后取出并在60℃的烘箱中烘干4 h,使其自然冷却至室温,最后用于制备混凝土材料。图1显示了钢渣骨料与改性钢渣骨料的形貌对比。



(a) 钢渣骨料

(b) 改性钢渣骨料

图1 钢渣改性前后形貌图

Fig. 1 Morphology of steel slag

1.2 材料与试件制备

试验采用的钢渣来自广西防城港某钢厂,已经陈化2年。根据《钢渣稳定性试验方法》(GB/T 24175—2009)^[18],我们对钢渣进行了浸水膨胀率测试和压蒸粉化率测试,同时对钢渣骨料进行了化学成分分析,分析结果如表2~4所示。结果显示,该钢渣安定性良好。

表2 浸水膨胀率

Table 2 Immersion expansion rate %

试件编号	浸水膨胀率	平均值	规范要求
J1	0.80	0.77	≤2.0
J2	0.75		
J3	0.76		

表3 压蒸粉化率

Table 3 Pressure steam pulverization rate %

试件编号	压蒸粉化率	平均值	规范要求
J1	1.60	1.64	≤5.9
J2	1.62		
J3	1.70		

表4 钢渣的成分及其质量分数

Table 4 Composition and mass fraction of steel slag %

$w(\text{CaO})$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$
39.86	20.67	20.45	6.77	3.98
$w(\text{f-CaO})$	其他	烧失量		
1.10	7.64	0.53		

试验所用水泥为安徽海螺水泥股份有限公司生产的P·O 42.5普通硅酸盐水泥。粉煤灰为Ⅱ级;采用粒径为5~25 mm的连续级配的碎石为粗骨料;采用河砂为细骨料,其细度模数为2.85,属于中砂;拌和水采用西安自来水。具体配合比如表5所示,其中,改性钢渣和钢渣骨料采用等体积取代法进行取代。

表5 改性钢渣骨料混凝土配合比设计

Table 5 Mix proportion design of modified steel slag aggregate concrete

参数	改性钢渣骨料混凝土(M-0)	钢渣骨料混凝土(M-1)	普通混凝土(M-2)
钢渣取代率/%	60	60	0
每m ³ 混凝土中各物质的质量/kg	水	237	237
	水泥	366	366
	粉煤灰	91	91
	细骨料	679	679
	粗骨料	391	977
kg	钢渣	0	0
	改性钢渣	627	0

基于本课题组已有研究成果,设置改性钢渣体积占粗骨料总体积的60%,换算成质量比后称重混合。为便于试验对比,制备了相同工况下没有钢渣的普通混凝土试件作为对照组。试件尺寸为100 mm×100 mm×100 mm立方体。将新拌混凝土入模,等待24 h成型后脱模,放入混凝土标准养护室(相对湿度≥95%,温度为20℃±2℃)养护28 d。

1.3 试验方法

试验方案以《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法标准》(GB/T 50082—2009)^[19]为基础,同时结合实际情况和相关学者的试验方案设计经验^[20-21]进行综合设计和优化。

具体试验方案如下:将试件放入硫酸钠溶液中浸泡58 h,然后取出并擦干表面,再放入烘箱中烘烤10 h;完成后,将试件取出并在室温下静置冷却4 h,然后重复上述步骤。总侵蚀时间为56 d,共进行19次干湿循环。为了使硫酸盐溶液对钢渣混凝土的侵蚀作用更加显著,加速侵蚀损伤进程以获取试验信息,我们在试验中采用质量分数为10%的硫酸钠溶液^[22-23]进行侵蚀。

动弹性模量试验采用LC-674动弹性模量测定仪进行试验,抗压强度试验采用YAW4306微机控制电液伺服压力试验机进行试验。在试验过程中,将试件成型面的侧面作为受压面,对受压面进行清理并涂抹适量的凡士林以减少摩擦。采用应力控制模式以0.3 kN/s的速度进行加载,直到试件破坏。

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)试验选用布鲁克D8分析仪进行试验,测试扫描角度为5~60°,扫描速度为10°/min。我们将钢渣骨料混凝土碎块研磨成粉末状作为试验样品,以此来进行测试。选用型号为TESCAN MIRA4的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察试验样品的微观结构,其加速电压为15 keV。钢渣骨料混凝土样品直径不超过1 cm,厚度小于1 cm,并对表面进行喷金处理。

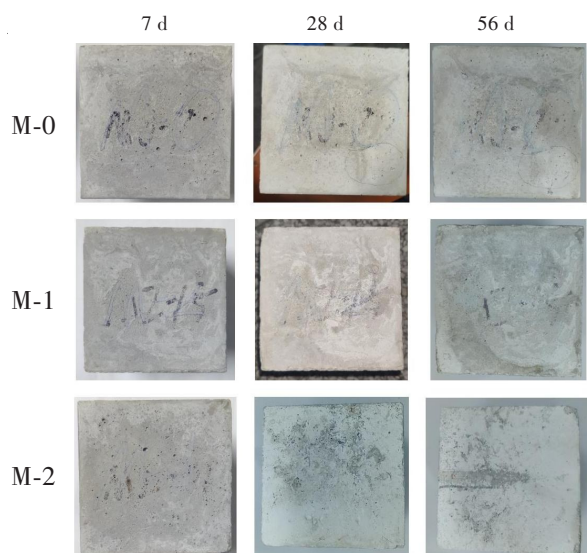
2 结果与讨论

2.1 表观劣化规律

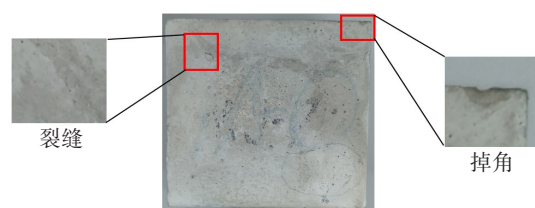
图2为硫酸盐侵蚀后钢渣骨料混凝土表观劣化过程图以及侵蚀56 d后各组试件表面原位放大图。从图2可以看出,各组混凝土在Na₂SO₄溶液侵蚀下,随着侵蚀时间的增加,其表观劣化程度不断加深。相较于未改性的钢渣骨料混凝土,改性钢渣骨料混凝土具有较好的抗侵蚀性能。

在侵蚀时间达到28 d时,改性钢渣骨料混凝土表面开始出现泛白现象,并出现细小砂浆颗粒

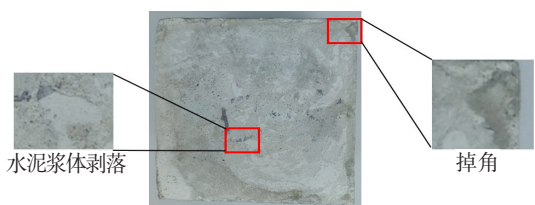
和白色颗粒,但边缘棱角完整,表面与棱角均未出现破坏。在侵蚀时间达到56 d时,改性钢渣骨料混凝土表面开始出现蚀坑并向外扩散,但表面水泥浆体并未出现脱落现象。相较于改性钢渣骨料混凝土,普通混凝土在侵蚀时间达到28 d时表面便出现了孔洞、蚀坑等现象,当侵蚀时间达到56 d时,普通混凝土表面开始出现沙化、掉角等现象,水泥浆体开始出现脱落现象。



(a) 表观劣化过程



(b) 侵蚀56 d时改性钢渣骨料混凝土



(c) 侵蚀56 d时钢渣骨料混凝土



(d) 侵蚀56 d时普通混凝土

图2 硫酸盐侵蚀下改性钢渣骨料混凝土表观劣化
Fig. 2 Apparent deterioration of modified steel slag aggregate concrete under sulfate attack

钢渣骨料混凝土的表观劣化程度介于改性钢渣骨料混凝土和普通混凝土之间,当侵蚀时间达到56 d时,改性钢渣骨料混凝土表观劣化程度相较于钢渣骨料混凝土有所改善,而普通混凝土的表观劣化程度最为严重。

出现上述现象的原因是:1) 侵蚀前期,硫酸根离子与试件表面的水泥浆体发生化学反应生成具有膨胀性的侵蚀产物。此外,干湿循环过程中会析出盐结晶,其填充在混凝土的表面孔洞内产生膨胀。双重膨胀作用导致试件表面逐渐出现裂纹和蚀坑。2) 侵蚀后期,随着大量硫酸根离子进入试件内部,水化产物逐渐被分解,削弱了浆体与骨料之间的黏结性,引起了水泥浆体剥落、掉角。3) 钢渣改性后表面被改性浆体均匀包裹并填充了孔隙,骨料吸水率降低,因此烘干过程中析出的盐结晶较少,这使得造成的膨胀损伤有所降低,因此减轻了改性钢渣骨料混凝土表观劣化程度。

2.2 质量损失率及相对动弹性模量变化规律

图3和图4分别为硫酸盐侵蚀下改性钢渣骨料混凝土的质量损失率和相对动弹性模量随侵蚀时间的变化曲线。从图3和图4可以看出,当侵蚀时间达到56 d时,改性钢渣与钢渣骨料混凝土质量损失率分别为-0.15%和0.39%,相对动弹性模量分别为106.6%和98.9%,改性钢渣骨料混凝土均优于钢渣骨料混凝土。

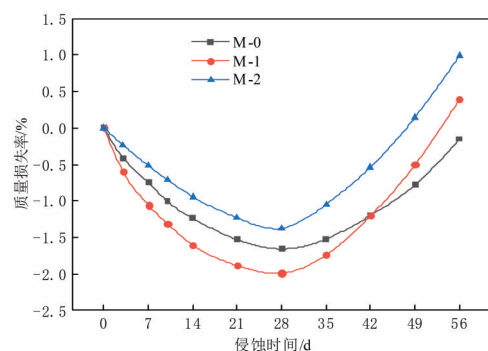


图3 混凝土质量损失率随侵蚀时间的变化曲线
Fig. 3 Variation curve of mass loss rate of concrete with erosion time

从图3可以看出,随着侵蚀时间的增加,各组试件质量损失率均呈先降低后提高的规律。在侵蚀42 d前,各混凝土的质量损失率均为负值,其绝对值由大到小依次为:钢渣骨料混凝土 M-1、改性钢渣骨料混凝土 M-0、普通混凝土 M-2。

出现这种现象的原因是:1)在侵蚀前期,侵蚀产物的生成和盐结晶的析出,使得试件质量增大,试件的质量损失率下降。28 d后随着侵蚀作用加剧,孔隙和裂纹逐渐扩展,同时表面水泥浆体剥落、掉角导致质量损失率进一步提高。2)钢渣骨料多孔吸水,烘干过程中容易析出盐结晶,填充在孔隙内,造成质量增加。然而,经过改性处理的钢渣表面的孔隙被浆体填充,形成了一层致密的保护膜,使得改性钢渣的吸水率降低,不易形成盐结晶。此外,该保护膜有效抑制了侵蚀溶液中的硫酸根离子进入改性钢渣内部,减少了侵蚀产物的生成。这些因素共同作用,使得在侵蚀42 d前,改性钢渣骨料混凝土的质量损失率绝对值比钢渣骨料混凝土的小。

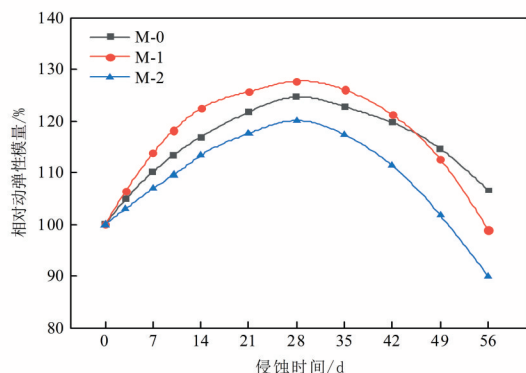


图4 混凝土相对动弹性模量随侵蚀时间的变化曲线
Fig. 4 Variation curve of relative dynamic elastic modulus of concrete with erosion time

从图4可以看出,当侵蚀时间达到56 d时,改性钢渣与钢渣骨料混凝土的相对动弹性模量分别为106.6%和98.9%,改性钢渣骨料混凝土均优于钢渣骨料混凝土。

出现这种现象的原因是:1)在改性过程中,改性浆体消耗了钢渣内部的f-CaO,这使得改性后钢渣骨料的安定性提高了。2)改性浆体有效抑制了侵蚀溶液中的硫酸根离子进入钢渣骨料内部发生反应生成侵蚀产物。这些因素共同作用,降低了侵蚀产物以及f-CaO水化后膨胀造成的内部损伤。在侵蚀56 d时,改性钢渣骨料混凝土的质量损失率和相对动弹性模量均比钢渣骨料混凝土的好。这说明改性浆体可以有效减少内部损伤,提高试件的抗侵蚀性能。

2.3 抗压强度变化规律

图5为混凝土抗压强度随侵蚀时间的变化曲线图。从图5可以看出,在硫酸盐未侵蚀前,钢渣骨料混凝土抗压强度最大,为38.8 MPa;普通混凝土抗压强度最小,为35.1 MPa;改性钢渣骨料混凝土抗压强度介于二者之间,为37.4 MPa,相较于普通混凝土提高了6.6%,相较于钢渣骨料混凝土降低了3.6%。随着侵蚀时间的增加,各组试件的抗压强度均呈先提高后降低的规律,在侵蚀42 d前,改性钢渣骨料混凝土的抗压强度比钢渣骨料混凝土的低。

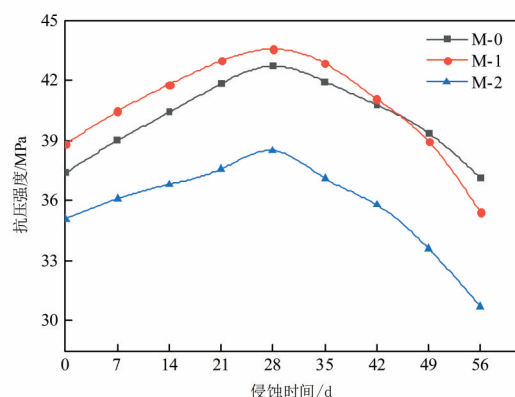


图5 混凝土抗压强度随侵蚀时间的变化曲线
Fig. 5 Variation curve of compressive strength of concrete with erosion time

出现这种现象的原因是:1)首先,钢渣骨料自身的强度普遍比天然骨料的大,这对于改性钢渣以及钢渣骨料混凝土的强度提升具有积极作用。其次,相较于天然碎石骨料,改性钢渣骨料和钢渣骨料含有硅酸三钙与硅酸二钙等活性物质,这些物质可以参与水化反应,促进了骨料周围物质的固结,使得改性钢渣和钢渣骨料混凝土具有致密、连续的过渡区。因此,M-0组和M-1组的抗压强度比M-3组的大。但通过改性,钢渣的水化活性有所降低,因此,在养护阶段改性钢渣生成的水化产物数量比钢渣骨料少,使得M-0组的抗压强度比M-1组的小。2)侵蚀前期,试件内部生成的侵蚀产物及盐结晶填充了混凝土的孔隙,起到了密实作用。各组试件抗压强度继续增大,直到28 d达到最大。3)侵蚀后期,改性浆体包裹住钢渣表面,降低了钢渣的水化效率,同时也抑制了硫酸根离子进入钢渣内部,使得侵蚀产物的数量减少。而

未改性钢渣可以继续进行水化反应,水化产物改善了混凝土结构内部的密实度。因此在侵蚀42 d前,改性钢渣骨料混凝土的抗压强度比钢渣骨料混凝土的小。

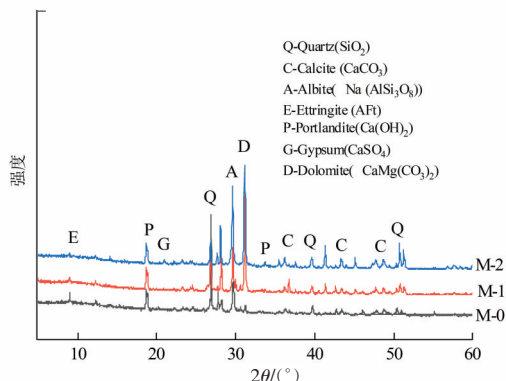
从图5可以看出,侵蚀56 d时,3种混凝土按其抗压强度由大到小排列,依次为M-0、M-1、M-2,抗压强度分别为37.1、35.4和30.7 MPa,改性钢渣骨料混凝土的抗压强度相较于钢渣骨料混凝土的提高了4.8%。

出现这种现象的原因是:1)在侵蚀后期,钢渣混凝土试件内部生成了大量石膏、钙矾石等具有膨胀性的侵蚀产物。这些产物体积增大,导致试件内部发生裂纹扩展和孔隙破坏,从而降低了试件的整体强度。另一方面,钢渣中的有害成分f-CaO与水发生反应生成氢氧化钙。这些产物也具有膨胀性,其体积增大对试件造成破坏。2)经过改性处理的钢渣表面被改性浆体包裹,有效地抑制了硫酸根离子侵入,减少了石膏、钙矾石等侵蚀产物的生成。同时,改性浆体也有效减缓了钢渣内部f-CaO等有害成分与水发生反应的速度。因此,改性钢渣混凝土在侵蚀56 d时的抗压强度比钢渣骨料混凝土的大,这说明对钢渣进行改性可以有效提高混凝土试件的耐久性。

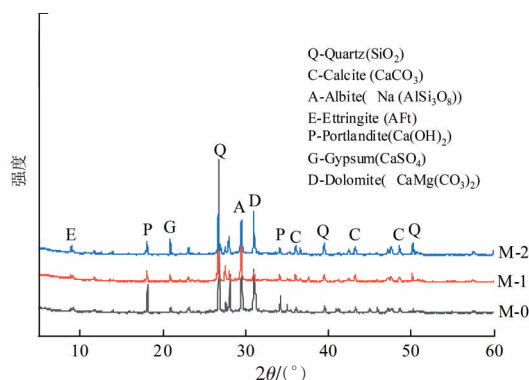
2.4 硫酸盐侵蚀下改性钢渣骨料混凝土物相变化

图6为硫酸盐侵蚀28、56 d时混凝土的X射线衍射分析图。XRD分析样品采用的是细磨改性钢渣骨料混凝土,可以根据其衍射峰的高度与宽度对各类产物的生成量进行对比分析。

从图6可以看出,硫酸盐侵蚀后改性钢渣骨料混凝土在X射线衍射图谱中存在几个较明显的衍射峰。可根据其对应的特征角度比对分析得出物



(a) 侵蚀28 d时X射线衍射分析图



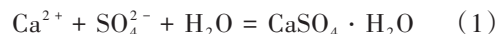
(b) 侵蚀56 d时X射线衍射分析图

图6 硫酸盐侵蚀下混凝土X射线衍射分析图

Fig. 6 X-ray diffraction analysis of concrete under sulfate attack

相,这些衍射峰分别是 $9.23^\circ(2\theta)$ 的AFt(钙矾石), $18.15^\circ(2\theta)$ 、 $34.12^\circ(2\theta)$ 的氢氧化钙晶体, $20.97^\circ(2\theta)$ 的Gypsum(石膏), $26.76^\circ(2\theta)$ 的 SiO_2 (二氧化硅), $29.46^\circ(2\theta)$ 的Albite(钠长石),和 $31.10^\circ(2\theta)$ 的Dolomite(钙镁碳酸盐),其中, SiO_2 是细骨料的主要成分。

由图6可知,侵蚀28 d时改性钢渣和钢渣骨料混凝土中生成了少量钙矾石,此时并没有石膏生成。当侵蚀56 d时改性钢渣骨料混凝土试件中出现较弱石膏衍射峰,且钙矾石含量显著增加。钢渣骨料混凝土和普通混凝土中石膏衍射峰显著提高,此时钙矾石与氢氧化钙特征峰降低。分析其原因:1)在侵蚀28 d时硫酸根离子与钢渣及水泥中的氢氧化钙和水化铝酸钙反应生成钙矾石,此时侵蚀产物以钙矾石为主,其体积增大造成内部裂纹扩展;2)在侵蚀56 d时,由于试件表面已经存在大量裂纹和孔隙,硫酸根离子通过裂纹和孔隙侵入试件内部,孔隙中溶液离子浓度足够高时会与钙离子反应,如式(1):



式(1)的反应生成石膏。该反应的持续进行消耗了大量氢氧化钙,导致孔隙内的溶液碱性降低,当溶液pH值较低时,钙矾石不能稳定存在,会发生分解,导致钙矾石含量降低,所以在侵蚀后期以生成石膏为主。3)石膏的膨胀性使得自身体积增大,从而破坏试件内部孔隙、裂纹,造成水泥浆体与骨料黏结力降低,强度下降。由于改性浆体在钢渣骨料表面形成保护层,硫酸根离子难以侵入钢渣骨料与其直接发生反应生成石膏与钙矾石。

因此,由侵蚀产物膨胀性导致的内部破坏程度降低。宏观上表现为侵蚀56 d后改性钢渣骨料混凝土质量损失率与相对动弹性模量均优于钢渣骨料混凝土和普通混凝土的,这与图3~图4表现出的趋势相一致。这也表明改性后钢渣骨料混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力有所提高。

2.5 硫酸盐侵蚀下改性钢渣骨料混凝土的微观结构

为了进一步探究改性钢渣骨料混凝土在硫酸盐侵蚀下的损伤劣化机理,对硫酸盐侵蚀下改性钢渣骨料混凝土内部进行了扫描电镜试验。限于篇幅,本文给出改性钢渣骨料混凝土、钢渣骨料混凝土与普通混凝土在硫酸钠溶液中侵蚀28、56 d的扫描电镜结果,如图7~8所示,放大倍数均为10 000倍。

如图7所示,图中片状物质为氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)^[26-27]。可以看出,改性钢渣骨料混凝土在侵蚀时间达到28 d时内部片状六边形氢氧化钙完整地交错堆积在水泥石上;钢渣骨料混凝土和

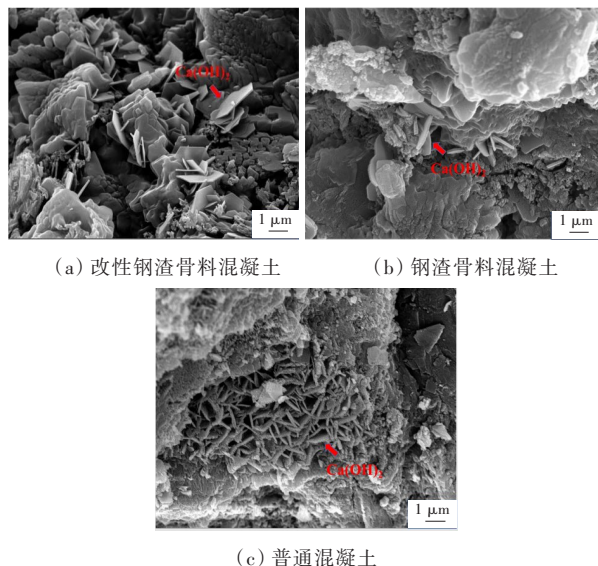
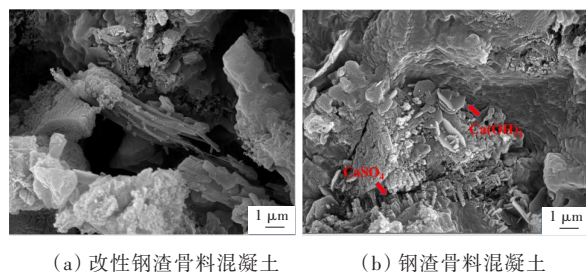


图7 硫酸盐侵蚀28 d时混凝土微观结构

Fig. 7 The microstructure of concrete at 28 days of sulfate attack



(c) 普通混凝土

图8 硫酸盐侵蚀56 d时混凝土微观结构

Fig. 8 The microstructure of concrete at 56 days of sulfate attack

普通混凝土中存在少量氢氧化钙,其中普通混凝土中的氢氧化钙疏松多孔。

出现这种现象的原因是:水泥和钢渣发生水化反应后会生成氢氧化钙,氢氧化钙稳定性差,在侵蚀过程中与硫酸根离子反应首先遭到侵蚀。由于改性钢渣骨料降低了硫酸根离子的侵入,在微观结构上表现为氢氧化钙表面完整且数量较多,这与X射线衍射分析结果相一致;对于普通混凝土,其内部密实度低,易受硫酸根离子侵蚀,硫酸根离子与钙离子反应生成石膏,降低了试件内部氢氧化钙数量。

如图8所示,图中生成了大量水化产物与侵蚀产物,相关专家学者在进行硫酸盐侵蚀混凝土微观结构分析时也观察到了类似物质^[28-29],经过对比具有显著特征的物质形态,发现图8中白色部分为水化反应生成的胶凝体,短柱状物质为石膏(CaSO_4)。可以看出,改性钢渣骨料混凝土在侵蚀时间达到56 d时内部很少有钙矾石和石膏等侵蚀产物,而钢渣骨料混凝土内部短柱状石膏却十分密集地堆积在一起,没有出现明显的裂纹。普通混凝土内部有明显的裂纹出现,在裂纹内部及周边均发现堆积的短柱状石膏。

出现这种现象的原因是:1) 改性后钢渣骨料表面的改性浆体与水泥浆体物相接近,因此养护过程中界面过渡区孔隙裂纹较少,从而减少了硫酸根离子的侵入,使得内部硫酸根离子浓度较低,难以生成石膏。这说明改性后钢渣骨料可以有效抵抗硫酸根离子侵入,从而提高试件抗侵蚀能力。2) 钢渣混凝土和普通混凝土在界面过渡区存在更大的孔隙、裂纹,硫酸根离子会更加容易通过这些孔隙、裂纹侵入,同时钙离子也会更容易通过这些空间。在此处金属阳离子与硫酸根离子发生反应

生成侵蚀产物石膏。大量石膏存在于骨料与水泥浆体界面处会破坏二者间的黏结性,使得受侵蚀层逐渐酥松、剥落,在宏观力学性能方面表现为质量损失率提高、相对动弹性模量和抗压强度降低。这与宏观力学性能试验显示的规律相一致。

3 结论

本文通过宏观力学试验和微观性能分析,研究了硫酸盐侵蚀作用下改性钢渣骨料混凝土的宏观力学性能演化规律以及微观劣化机理。主要研究结论如下:

1) 在硫酸盐侵蚀过程中,改性钢渣骨料混凝土的质量损失率呈现出先降低后升高的趋势,相对动弹性模量变化规律则与之相反。当侵蚀时间达到56 d时,改性钢渣骨料混凝土质量损失率相比钢渣骨料混凝土的降低了0.54%,而相对动弹性模量则提高了7.8%。

2) 在强度方面,当侵蚀时间达到56 d时,改性钢渣骨料混凝土抗压强度比钢渣骨料混凝土和普通混凝土分别提高了5.7%、15.6%,这表明改性钢渣骨料混凝土抗侵蚀性能得到了明显提高。

3) 在微观结构方面,改性钢渣骨料具有水化活性,生成的水化产物填充了孔隙与裂纹,同时外表的改性浆体抑制了硫酸根离子侵蚀,在微观结构上表现为氢氧化钙表面完整且数量较多。侵蚀时间达到56 d时改性钢渣骨料混凝土中钙矾石和石膏等侵蚀产物最少,内部劣化程度最低,表明改性钢渣骨料对混凝土耐久性起到了积极作用。

[参考文献]

- [1] 李亚东,徐征,张汉平,等.综合利用视角下冶金工业固体废物钢渣的处理[J].化工设计通讯,2021,47(12):149-150. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6490.2021.12.075.
- LI Yadong, XU Zheng, ZHANG Hanping, et al. Treatment of metallurgical solid waste steel slag from the perspective of comprehensive utilization [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(12): 149-150. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6490.2021.12.075.
- [2] 刘明金,柯望,李闯民.掺钢渣沥青混合料AC-13配合比优化设计[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2021,18(1):24-32. DOI: 10.19951/j.cnki.csldgxbzkb.2021.01.004.
- LIU Mingjin, KE Wang, LI Chuangmin. Optimization design of mixture ratio of AC-13 asphalt mixture mixed with steel slag [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2021, 18(1): 24-32. DOI: 10.19951/j.cnki.csldgxbzkb.2021.01.004.
- [3] 贺希茂,葛序尧,张波.钢渣骨料混凝土基本力学性能研究[J].建筑科学,2023,39(3):37-43. DOI: 10.13614/j.cnki.11-1962/tu.2023.03.006.
- HE Ximao, GE Xuyao, ZHANG Bo. Study on basic mechanical properties of steel slag aggregate concrete [J]. Building Science, 2023, 39(3): 37-43. DOI: 10.13614/j.cnki.11-1962/tu.2023.03.006.
- [4] 刘娜,黄士周,杨三强,等.管廊工程钢渣配重混凝土材料设计与结构受力仿真分析[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2017,14(2):26-32. DOI: 10.3969/j.issn.1005-8249.2016.01.015.
- LIU Na, HUANG Shizhou, YANG Sanqiang, et al. Utility tunnel engineering steel slag weight concrete material design and the structure simulation analysis [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2017, 14(2): 26-32. DOI: 10.3969/j.issn.1005-8249.2016.01.015.
- [5] 薛刚,赵玉杰,周海峰,等.钢渣粗骨料混凝土单轴受压应力-应变关系试验研究[J].工程力学,2022,39(5):86-95.
- XUE Gang, ZHAO Yujie, ZHOU Haifeng, et al. Experimental study on mechanical properties and constitutive relationship of steel slag aggregate reinforced concrete [J]. Engineering Mechanics, 2022, 39(5): 86-95.
- [6] 许丁斌.钢渣沥青混合料的材料及性能研究[D].南京:东南大学,2018.
- XU Dingbin. Study on materials and properties of steel slag asphalt mixture [D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [7] CHEN Z W, WU S P, XIAO Y, et al. Effect of hydration and silicone resin on basic oxygen furnace slag and its asphalt mixture [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 392-400. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.09.041.
- [8] 吴少鹏,崔培德,谢君,等.钢渣集料膨胀抑制方法及混合料体积稳定性研究现状[J].中国公路学报,2021,34(10):166-179. DOI: 10.3969/j.issn.1001-7372.2021.10.014.
- WU Shaopeng, CUI Peide, XIE Jun, et al. Expansive inhibition method of steel slag aggregate and volume stability of mixture: a review [J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 34(10): 166-179. DOI: 10.3969/j.issn.1001-7372.2021.10.014.
- [9] SABAPATHY Y K, BALASUBRAMANIAN V B,

- SHIVA SHANKARI N, et al. Experimental investigation of surface modified EOF steel slag as coarse aggregate in concrete [J]. Journal of King Saud University (Engineering Sciences), 2017, 29(4): 388-393. DOI: 10.1016/j.jksues.2016.07.002.
- [10] 曹建宁, 高颖, 白良义. 表面改性处理对钢渣及其混合料性能影响研究[J]. 公路交通技术, 2022, 38(2): 1-6. DOI: 10.13607/j.cnki.gljt.2022.02.001.
- CAO Jianning, GAO Ying, BAI Liangyi. Effect of surface modification on properties of steel slag and its mixture [J]. Technology of Highway and Transport, 2022, 38(2): 1-6. DOI: 10.13607/j.cnki.gljt.2022.02.001.
- [11] 曹静. 钢渣表面改性对沥青混合料疲劳耐久性的影响[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(2): 32-35, 44. DOI: 10.3969/j.issn.1001-702X.2020.02.008.
- CAO Jing. Effect of surface modification of steel slag on fatigue durability of asphalt mixture [J]. New Building Materials, 2020, 47(2): 32-35, 44. DOI: 10.3969/j.issn.1001-702X.2020.02.008.
- [12] 高颖, 陈萌, 王长龙. 改性钢渣-沥青混合料性能及机理研究[J/OL]. 材料导报. [2023-10-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20230407.1320.009.html>.
- GAO Ying, CHEN Meng, WANG Changlong. Study on properties and mechanism of modified Steel slag-asphalt mixture [J/OL]. Materials Review. [2023-10-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20230407.1320.009.html>.
- [13] 高颖, 王伟赫, 李彦苍, 等. 聚合物预浸改性钢渣及其混合料的力学性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(10): 1101-1108. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2022.10.015.
- GAO Ying, WANG Weihe, LI Yancang, et al. Mechanical properties of polymer prepreg modified steel slag and its mixture [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10): 1101-1108. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2022.10.015.
- [14] 杨质子, 赵亮, 刘纯林, 等. 废弃轮胎胶粒改性钢渣混凝土体积变形研究[J]. 施工技术, 2015, 44(15): 59-62. DOI: 10.3969/j.issn.1671-7872.2013.03.010.
- YANG Zhizi, ZHAO Liang, LIU Chunlin, et al. The volume deformation of scrap tire particles modified steel slag concrete [J]. Construction Technology, 2015, 44(15): 59-62. DOI: 10.3969/j.issn.1671-7872.2013.03.010.
- [15] 马艳霞, 裴思凡, 郭佳庆. 硫酸盐渍土地区粉煤灰混凝土力学性能试验研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2022, 19(1): 64-72. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.01.008.
- MA Yanxia, NIE Sifan, GUO Jiaqing. Experimental research on mechanical properties of fly ash concrete in sulfate saline soil area [J]. Journal of Changsha University of Science and Technology (Natural Science), 2022, 19(1): 64-72. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.01.008.
- [16] 谢宇晨, 翁兴中, 张俊. 盐渍土地区道面混凝土盐冻侵蚀研究[J]. 公路交通科技, 2017, 34(4): 25-31. DOI: 10.3969/j.issn.1002-0268.2017.04.004.
- XIE Yuchen, WENG Xingzhong, ZHANG Jun, et al. Study on salt frost erosion of pavement concrete in salty soil area [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2017, 34(4): 25-31. DOI: 10.3969/j.issn.1002-0268.2017.04.004.
- [17] 乔宏霞, 朱彬荣, 陈丁山. 西宁盐渍土地区混凝土劣化机理试验研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2017, 25(4): 805-815. DOI: 10.16058/j.issn.1005-0930.2017.04.015.
- QIAO Hongxia, ZHU Binrong, CHEN Dingshan. Experimental study of the deterioration mechanism of concrete in Xining saline soil area [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2017, 25(4): 805-815. DOI: 10.16058/j.issn.1005-0930.2017.04.015.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 钢渣稳定性试验方法: GB/T 24175—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for stability of steel slag: GB/T 24175—2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test methods of long-term performance and durability of ordinary concrete: GB/T 50082—2009 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009.
- [20] 吴晓杰, 张跃博. 硫酸盐侵蚀-干湿循环作用对混凝土力学性能与微结构的影响[J]. 混凝土, 2021(10): 10-13. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2021.10.003.
- WU Xiaojie, ZHANG Yuebo. Study on the sulfate erosion and dry-wet cycling effects on the mechanical performance and microstructure of concrete [J]. Concrete, 2021(10): 10-13. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2021.10.003.
- [21] 郭玉柱, 王起才, 谢智刚, 等. 低温-干湿循环耦合作用下水泥砂浆抗硫酸盐侵蚀试验研究[J]. 建筑科学, 2018, 34(1): 62-67. DOI: 10.13614/j.cnki.11-1962/tu.2018.01.011.

- GUO Yuzhu, WANG Qicai, XIE Zhigang, et al. Research on sulfate anti-sulfate erosion of cement mortar under low temperature dry-wet circulation coupling [J]. Building Science, 2018, 34 (1) : 62-67. DOI:10.13614/j.cnki.11-1962/tu.2018.01.011.
- [22] 甘磊,冯先伟,沈振中,等.硫酸盐溶液干湿循环作用下玄武岩纤维混凝土强度演化模型[J].东南大学学报(自然科学版),2022,52(4):720-729. DOI:10.3969/j.issn.1001-0505.2022.04.013.
- GAN Lei, FENG Xianwei, SHEN Zhenzhong, et al. Strength evolution model of basalt fiber reinforced concrete under dry-wet cycles of sulfate solutions [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2022, 52 (4) : 720-729. DOI: 10.3969/j.issn.1001-0505.2022.04.013.
- [23] 姚贤华,冯忠居,管俊峰,等.不同掺合料对盐碱腐蚀条件下干湿循环后混凝土性能的影响[J].工业建筑,2018,48(3):6-10,30. DOI:10.13204/j.gybz201803002.
- YAO Xianhua, FENG Zhongju, GUAN Junfeng, et al. Influences of different admixtures on characteristics of concrete after drying-wetting cycle under the saline corrosion [J]. Industrial Construction, 2018, 48 (3) : 6-10,30. DOI:10.13204/j.gybz201803002.
- [24] 李斌,力乙鹏,王晨霞,等.水淬钢渣混凝土应力-应变全曲线试验研究[J].建筑结构学报,2019,40(8):163-169. DOI:10.14006/j.jzjgxb.2017.0815.
- LI Bin, LI Yipeng, WANG Chenxia, et al. Experimental study on stress-strain curve of granulated steel slag concrete [J]. Journal of Building Structures, 2019, 40 (8):163-169. DOI:10.14006/j.jzjgxb.2017.0815.
- [25] 于峰,张扬,王旭良,等.全集料钢渣混凝土抗压强度试验研究[J].应用基础与工程科学学报,2018,26(4):854-862. DOI:10.16058/j.issn.1005-0930.2018.04.015.
- YU Feng, ZHANG Yang, WANG Xuliang, et al. Experimental study on compressive strength of full steel slag aggregate concrete [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2018, 26 (4) : 854-862. DOI: 10.16058/j.issn.1005-0930.2018.04.015.
- [26] 姜磊,牛荻涛.硫酸盐侵蚀作用下混凝土损伤层与微观研究[J].硅酸盐通报,2015,34(12):3462-3467. DOI:10.1007/s11771-014-2482-6.
- JIANG Lei, NIU Ditao. Damage layer and microscopic analysis of concrete under sulfate attack [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34 (12) : 3462-3467. DOI:10.1007/s11771-014-2482-6.
- [27] 田威,高芳芳,贺礼.高温后碳纳米管混凝土力学性能及微观结构变化[J].浙江大学学报(工学版),2022,56(11):2280-2289. DOI:10.3785/j.issn.1008-973X.2022.11.019.
- TIAN Wei, GAO Fangfang, HE Li. Variation of mechanical property and meso structure of MWCNTs concrete exposed to high temperature [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2022, 56 (11) : 2280-2289. DOI: 10.3785/j.issn.1008-973X.2022.11.019.
- [28] 高润东.复杂环境下混凝土硫酸盐侵蚀微:宏观劣化规律研究[D].北京:清华大学,2010.
- GAO Rundong. Study on micro-macro deterioration law of sulfate erosion of concrete in complex environment [D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [29] 甘磊,吴健,沈振中,等.硫酸盐和干湿循环作用下玄武岩纤维混凝土劣化规律[J].土木工程学报,2021,54(11):37-46. DOI:10.3321/j.issn.0454-5648.2008.04.009.
- GAN Lei, WU Jian, SHEN Zhenzhong, et al. Deterioration law of basalt fiber reinforced concrete under sulfate attack and dry-wet cycle [J]. China Civil Engineering Journal, 2021, 54 (11) : 37-46. DOI: 10.3321/j.issn:0454-5648.2008.04.009.

Study on the properties of modified steel slag aggregate concrete under sulfate erosion

LAN Sulian^{1,2}, ZHANG Hongri^{2,3}, LI Hongming^{2,3}

(1. Guangxi Transport Vocational and Technical College, Nanning 530007, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Road and Structure, Guangxi Transport Vocational and Technical College, Nanning 530007, China; 3. Guangxi Transportation Science and Technology Group Co., Ltd., Nanning 530007, China)

Abstract: [Purposes] The surface of steel slag aggregate was modified by cement-fly ash composite slurry. The evolution law and deterioration mechanism of macroscopic mechanical properties of modified steel slag aggregate concrete under sulfate were then investigated. [Methods] The corrosion test of modified steel slag aggregate concrete under sulfate action was carried out, the evolution laws of the mass loss rate, dynamic elastic modulus and compressive strength of the modified materials were revealed. The microscopic characteristics of modified steel slag aggregate concrete under sulfate attack were explored by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). [Findings] The quality and dynamic elastic modulus of modified steel slag aggregate concrete increased first and then decreased with the erosion time. Compared with steel slag aggregate concrete and ordinary concrete, the compressive strength of modified steel slag aggregate concrete increased by 5.7% and 15.6% respectively at 56 d. The modified steel slag is wrapped by cement-fly ash slurry, alleviating the damage process in the process of sulfate attack. The internal erosion products of the modified steel slag aggregate concrete was significantly reduced. At the same time, the modified steel slag contains active components that can undergo hydration reaction, the pores and cracks will be effectively filled by the hydration products generated. Hence, the corrosion resistance of the modified steel slag aggregate concrete is significantly improved. [Conclusions] The performance of steel slag aggregate concrete can be modified by the cement-fly ash slurry, and the stability is improved, the sulphate resistance performance was effectively enhanced. The research can provide a reference for the application and promotion of modified steel slag.

Key words: steel slag aggregate concrete; modified steel slag; sulfate erosion; durability; mechanical property; micro performance

Manuscript received: 2023-01-01; **revised:** 2023-04-20; **accepted:** 2023-05-20

Foundation item: The third batch of key scientific and technological projects in Guangxi's transportation industry in 2020 scientific and technological achievements promotion project; Chongzuo Science and technology planning project (Chongke FA2019008); Guangxi Qimao Highway Construction Co., Ltd. project (Guike AD19245014); Guangxi Key Laboratory of Roads and Structures Open Fund

Corresponding author: ZHANG Hongri (1983—) (ORCID:0000-0001-7907-9222), male, senior engineer, mainly engaged in the design and research of geology, subgrade and geotechnical engineering investigation. E-mail: 253541461@qq.com

(责任编辑:赵冰;校对:石月珍;英文编辑:陈璐)