

文章编号: 1673-5196(2015)03-0135-05

镁水泥钢筋混凝土盐卤侵蚀下的耐久性试验

茅 华¹, 程千元², 董金美³, 华 龙⁴, 乔宏霞²

(1. 中铁一院集团 兰州铁道设计院有限公司, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州理工大学 甘肃省土木工程防灾减灾重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 3. 中国科学院盐湖资源与化学重点实验室, 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 4. 煤炭工业郑州设计研究院股份有限公司, 河南 郑州 450008)

摘要: 针对研发青海省格尔木市的察尔汗盐湖地区耐腐蚀混凝土研发的迫切要求, 结合察尔汗盐湖地区的实际情况, 设计盐卤侵蚀单因素试验条件, 通过相对质量、相对动弹性模量、裂缝与变形及钢筋的锈蚀情况来研究镁水泥钢筋混凝土在盐卤侵蚀单因素下的耐久性问题。通过研究发现: 经长期盐卤侵蚀试验后, 镁水泥混凝土性能未出现明显劣化; 镁水泥混凝土的抗腐蚀性能优越, 钢筋均存在一定程度的腐蚀。

关键词: 镁水泥; 混凝土; 相对质量; 相对动弹性模量; 变形; 裂缝; 耐久性

中图分类号: TU502; TU528.33 **文献标识码:** A

Experiment on durability of reinforced concrete with magnesium oxychloride cement subjected to bittern erosion

MAO Hua¹, CHENG Qian-yuan², DONG Jin-mei³, HUA Long⁴, QIAO Hong-xia²

(1. China Railway First Survey and Design Group, Lanzhou Railway Survey and Design Institute Co. Ltd., Lanzhou 730000, China; 2. Key Laboratory of Disaster Prevention and Mitigation in Civil Engineering of Gansu Province, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 3. Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 4. Zhengzhou Coal Industry Design and Research Institute Co. Ltd., Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Aimed at the urgent demand of development of anticorrosive concrete for the area of Chaerhan Salt Lake at Geermu, Qinghai and taking account of actual condition there, a single-factor experimental condition of bittern erosion is designed to study the durability problem of the magnesium cement reinforced concrete in case of bittern erosion by testing the relative mass, relative dynamic modulus of elasticity, cracks, deformation, and corrosion of reinforcing bar. It is found through the study that the concrete performance was not deteriorated after long bittern erosion and the corrosion resistance of magnesium cement concrete is superior and the deformability is consistent with ordinary concrete. The rusting of steel reinforcing bar in the magnesium cement concrete takes place to a certain extent as well.

Key words: magnesium oxychloride cement; concrete; relative mass; relative dynamic modulus of elasticity; deformation; cracks; durability

青海省境内盐渍土分布广泛, 盐渍土的存在对基础设施建设影响很大, 普通混凝土使用寿命甚至不到 1 a; 即便是对普通混凝土进行防护措施, 也收效甚微, 且成本大大提高。察尔汗盐湖地区为典型的盐渍土地区, 夏季太阳辐射强, 气候干燥, 降雨量小, 蒸发量大。由于混凝土受到盐湖地区盐卤侵蚀的作用, 因

此此地的混凝土耐久性问题就越来越受到人们的重视。选择在察尔汗盐湖地区进行混凝土耐久性研究更具有代表性。镁水泥^[1]是瑞典学者索瑞尔于 1867 年发明的一种凝胶材料, 由轻烧 MgO、MgCl₂ 和 H₂O 按照一定的比例调合而成。镁水泥硬化体^[2]主要由 5Mg(OH)₂ · MgCl₂ · 8H₂O (5 · 1 · 8 相)、3Mg(OH)₂ · MgCl₂ · 8H₂O (3 · 1 · 8 相) 和 Mg(OH)₂ 或残留的 MgO 组成 (常温下)。国内许多学者在镁水泥性能改良方面做了大量的研究工作。耐水性差是镁水泥当前突出的问题之一^[3-7]。通常通过在镁水泥中加入

收稿日期: 2014-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(51168031, 51468039), 甘肃省自然科学基金(1310RJZA051), 中国科学院盐湖资源与化学重点实验室开放基金(KLSLRC-KF-13-DX-1)

作者简介: 茅 华(1964-), 女, 北京人, 高级工程师。

Cl⁻ 捕捉剂、低温稻壳灰、粉煤灰、硅藻土、硅灰石尾矿、磷酸及磷酸盐或脲醛树脂复合外加剂等来改善镁水泥制品的耐水性,也有采用表面涂层及浸渍处理来改善其耐水性^[8]。镁水泥耐水性差的问题已经大大改善,镁水泥钢筋腐蚀也是目前面临的主要问题之一。氯离子是一种极强的去钝化剂,一定条件下其浓度达到临界值钢筋就会去钝化而腐蚀,镁水泥对钢筋的腐蚀速率比普通硅酸盐水泥对钢筋的腐蚀速率要高 5 倍^[9]。目前,国内外对于开展镁水泥钢筋腐蚀的研究工作数量非常有限,对涂层防腐材料则取得了很大的进步,如改性环氧树脂涂层、达克罗涂层及磷酸铬涂层等,新技术层出不穷,为镁水泥钢筋混凝土的研究工作提供了新的突破口^[10]。镁水泥自身具有弱碱性,能够有效抵抗盐卤腐蚀,而国内外对于镁水泥的研究,仅仅局限于非承重构件。在大力推进建筑节能的大环境下,又因西部盐湖地区耐腐蚀混凝土研发的迫切要求,镁水泥及其制品的发展及应用具有巨大的潜力。

1 试验

1.1 试验原材料

氧化镁采用轻烧氧化镁,出自河北邢台市兴达环保科技有限公司,米黄色,粉末状,活性为 60%,主要化学成分见表 1。工业氯化镁,产自青海格尔木铁源钾镁有限公司,常温下保存,一般为晶体状态,化学式为 MgCl₂ · 6H₂O,白色,片状,主要化学成分见表 2。减水剂采用庆阳科盾建设工程质量检测中心提供的 KD 蔡系高效减水剂(有效提高镁水泥混凝土和易性)。粉煤灰为兰州某电厂燃烧产物(改善镁水泥混凝土耐水性),铁灰色粉末,比重 1.65,主要化学成分见表 3。

表 1 轻烧氧化镁化学成分(质量分数)

Tab. 1 Chemical composition of light calcined magnesia (mass friction) %

MgO	CaO	Fe	其它
90	2.5	1.0	6.5

表 2 工业氯化镁化学成分(质量分数)

Tab. 2 Chemical composition of industrial magnesium chloride (mass friction) %

MgCl ₂ · 6H ₂ O	SO ₄ ²⁻	K 和 Na	CaCl ₂	其它
97	0.2	0.7	0.2	1.9

表 3 粉煤灰化学成分(质量分数)

Tab. 3 Chemical composition of fly ash (mass friction) %

Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	S	P
11.20	40.50	22.90	2.37	1.43	0.15	0.076

粗集料石子采用兰州华陇商砼公司提供细石,属于连续级配,性能指标合格。细集料砂子采用兰州水阜河砂,级配良好,属于 II 区中砂。配制氯化镁溶液及实验室中盐卤溶液所用的水均采用蒸馏水。钢筋均为 HPB235 钢筋, $f_y = 210 \text{ N/mm}^2$; 其中纵向受力钢筋用 $\phi 10$, 两端箍筋用 $\phi 6$ 。为研究钢筋的防腐问题,在钢筋上分别静电喷涂达克罗涂料、磷酸盐涂料、环氧树脂等进行界面防腐处理。

1.2 试验方案

镁水泥混凝土配合比设计目前无相关经验可以借鉴,因此参照 JGJ 55—2011《普通混凝土配合比设计规程》中 C30 混凝土的要求,试件采用的配合比及分组编号如表 4、5 所示。氯化镁溶液浓度为 23%,浸泡溶液主要参照表 6 配制,其中包含的主要侵蚀离子为 SO₄²⁻、Cl⁻; 考虑最不利因素,取最大值。将砂子、石子、氧化镁、粉煤灰按配合比混合在一起,拌制 1 min, 然后加入配制好的卤水,拌制 3 min, 采用 500 mm × 100 mm × 75 mm 立方体试模,装模、振实,24 h 后脱模,空气中养护,试验室温度为 (20 ± 2) °C, 养护 28 d。然后在配制好的盐卤溶液中进行长期浸泡,每隔 60 d 更换 1 次浸泡

表 4 镁水泥钢筋混凝土配合比

Tab. 4 Mixing proportion of magnesium oxychloride cement reinforced concrete

氧化镁 /kg	减水剂 /kg	粉煤灰 /kg	砂子 /kg	石子 /kg	氯化镁溶液/L	坍落度 /mm
315	57	57	710	1 060	195	45

表 5 镁水泥钢筋混凝土试件分组及编号

Tab. 5 Grouping and numbering of magnesium oxychloride cement reinforced concrete

试验条件	涂层编号	试件编号
实验室中长期浸泡	达-1	CQJP1
	达-2	CQJP2
	磷-1	CQJP3
	环-1	CQJP4

表 6 青海察尔汗盐湖卤水主要腐蚀离子

Tab. 6 Main corrosive ions in brine of Chaerhan Salt Lake (mg/L)

成分	最大值	最小值	平均值
Na ⁺	108 200	270	68 360.5
K ⁺	16 610	20	5 977.78
Mg ²⁺	94 420	2 110	35 129.7
Ca ²⁺	51 860	140	4 241
Cl ⁻	365 080	124 360	204 209
SO ₄ ²⁻	37 440	20	22 290
HCO ₃ ⁻	470	120	127.4
CO ₃ ²⁻	1 480	130	171.6
总含量	555.06 g	50 g	321.3 g
pH	7.90	4.60	6.89

溶液,共浸泡 300 d,并测定试件的质量及相对动弹性模量^[11].

2 盐卤侵蚀单因素条件下试验结果与分析

经过长期盐卤侵蚀试验,试件的质量将发生变化;随着混凝土内部裂缝开展和混凝土密实程度的变化,其相对动弹性模量也随之发生变化,而且混凝土强度也会不断变化,这都在一定程度上反映了混凝土的损伤破坏程度.目前镁水泥钢筋混凝土的研究尚不完善,对于镁水泥混凝土耐久性的影响还没有统一的试验方法和评定标准^[12].因此,参考 GB 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法标准》,选用相对质量 W_r 、相对动弹性模量 E_r 作为混凝土耐久性的评价指标,设计相对质量评价参数 ω_1 和相对动弹性模量评价参数 ω_2 两个耐久性评价参数^[13].

相对质量评价参数 ω_1 计算公式如下:

$$\omega_1 = \frac{W_r - 0.95}{0.05} \quad (1)$$

其中, $\omega_1 > 1$ 时,相对质量比基准值增加; $0 \leq \omega_1 \leq 1$ 时,相对质量比基准值降低,未达到破坏; $\omega_1 < 0$ 时,相对质量低于 95%,达到破坏.

相对动弹性模量评价参数 ω_2 计算公式如下.

$$\omega_2 = \frac{E_r - 0.60}{0.40} \quad (2)$$

其中, $\omega_2 > 1$ 时,相对动弹性模量比基准值增加; $0 \leq \omega_2 \leq 1$ 时,相对动弹性模量比基准值降低,未达到破坏; $\omega_2 < 0$ 时,相对动弹性模量低于 60%,达到破坏.

2.1 相对质量评价参数结果与分析

试件经过盐溶液中的浸泡,受到盐卤的侵蚀作用,其相对质量评价参数随着时间增长的情况如图 1 所示.

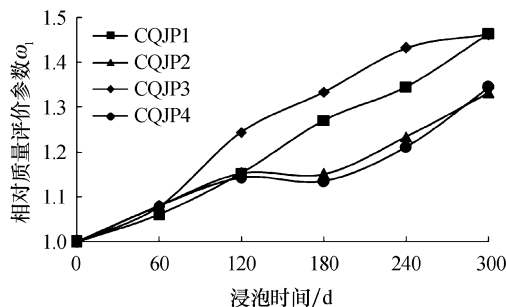


图 1 盐卤侵蚀单因素下相对质量评价参数 ω_1

Fig. 1 Evaluation parameters (ω_1) of relative mass under bitter erosion with single factor

由图 1 可见,经历盐溶液的侵蚀后,试件相对质量评价参数 ω_1 一直 > 1 ,其变化趋势均为逐渐上升,

说明试件的质量随着浸泡时间的增长不断增大.

镁水泥混凝土试件水化反应初期, MgO 和 $MgCl_2$ 先在溶液中形成 $Mg(OH)_2$,然后再析出 $3 \cdot 1 \cdot 8$ 相和 $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相.在这个过程中,加入粉煤灰会使 MgO 颗粒更加分散,形成的晶体更加微细,从而相互之间联系更加密实^[14].在生成物中, $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相是比较稳定的一种络合物,它是针状晶体,相互搭接形成一种多微孔毛毡状.水化过程中不断生成的 $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相凝胶体相互挤密并填充晶体间的缝隙.当试件在盐溶液中浸泡时,镁水泥混凝土中残余的 MgO 继续发生反应, $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相凝胶体进一步产生,镁水泥混凝土的质量不断增加.

2.2 相对动弹性模量评价参数结果与分析

1) 长度方向(500 mm)相对动弹性模量.由图 2 可见,试件经过盐卤侵蚀的作用,其长度方向的相对动弹性模量评价参数 ω_2 一直 > 1 ,并且呈不断增大的趋势,说明试件长度方向的相对动弹性模量在 300 d 的盐卤溶液浸泡下不断增大.

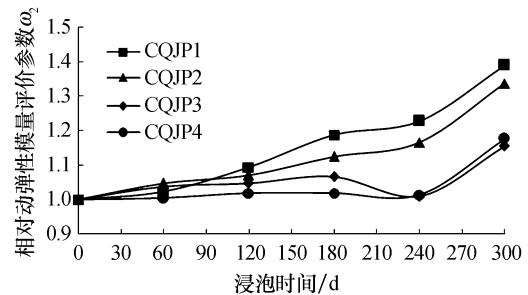


图 2 盐卤侵蚀单因素下长度方向相对动弹性模量评价参数 ω_2

Fig. 2 Evaluation parameter (ω_2) of relative dynamic modulus of longitudinal elasticity under bitter erosion with single factor

2) 宽度方向(75 mm)相对动弹性模量.由图 3 可见,试件经过盐卤侵蚀的作用,其宽度方向的相对动弹性模量评价参数 ω_2 也一直 > 1 ,其变化趋势与长度方向一致,说明试件宽度方向的相对动弹性模量在 300 d 的盐卤溶液浸泡下也不断增大,混凝土并未劣化.

对比分析图 2、3 两个方向的相对动弹性模量评价参数 ω_2 变化情况.在盐卤侵蚀的单因素作用下,无论长度方向还是宽度方向,试件的相对动弹性模量评价参数在 300 d 内一直 > 1 ,说明混凝土相对动弹性模量一直处于增大的状态.相对动弹性模量增大的原因主要是由于混凝土养护 28 d 后其水化反应不完全,强度没有完全发展;随着其在盐卤溶液中时间的增长,水化反应仍在不断进行,其相对动弹性模量随之不断增大.随着浸泡天数的增加,水化反应

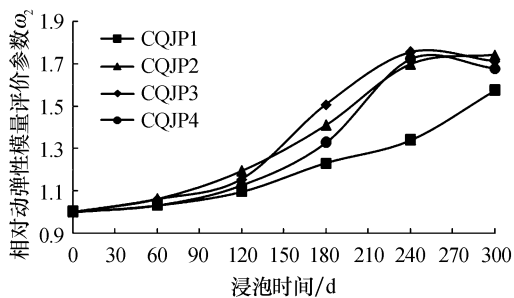


图 3 盐卤侵蚀单因素下宽度方向相对动弹性模量评价参数 ω_2

Fig. 3 Evaluation parameter (ω_2) of relative dynamic modulus of traverse elasticity under bittern erosion with single factor

逐渐完成,盐卤侵蚀作用不断增大,故其相对动弹性模量逐渐稳定.

3 盐卤侵蚀试验后试件在加载作用下的裂缝与变形

参考 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》,对试件进行三分点分级加载,从而确定其在各级荷载作用下的裂缝和变形情况.通过分配梁将荷载对称地加到试件上,在跨中形成 150 mm 纯弯段.在梁的支座边 L1、L2 及跨中 L3 处各布置百分表,测量梁的挠度及位移变化.每加载 1 次荷载后持续 10 min,然后进行数据采集.在每一级荷载作用下,对梁的主要弯曲裂缝宽度及 3 个测点的相对位置进行观测和记录.装置示意图见图 4.

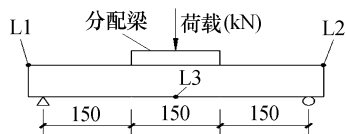


图 4 三分点加载试验示意图

Fig. 4 Multi dimensional loading

经过几次试验,发现起始阶段试件的裂缝开展情况与变形情况均较小,故试验过程中前几次每级加载均相差 10 kN;当荷载加载到 50 kN 时,裂缝与变形变化均比较明显,故每级加载相差 5 kN.最终每组试验所加的荷载级别分别为 10、20、30、40、50、55、60、65 kN.当试件加载到 65 kN 时,主要裂缝的宽度普遍达到 1 mm 以上,故停止加载.

3.1 裂缝

由图 5 可见,试件裂缝的宽度随着荷载增大呈现逐渐增大的趋势.

3.2 变形

由图 5 可知,L1、L2 位于试件距离支座 25 mm

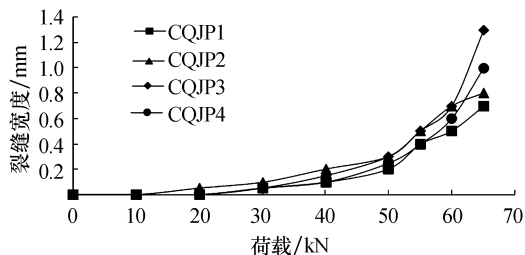


图 5 荷载作用下混凝土裂缝进展

Fig. 5 Concrete crack progression under loading

的上部位置,当试件受到荷载作用时,其相对位移一定是向上变化,与荷载的作用方向相反.为了更加精确地表示试件的变形,利用负号来表示 L1、L2 处的相对位移变化方向.L3 位于试件的中点位置下部,即试件纯弯曲的中点位置,当试件受到荷载作用时,其相对位移向下发生变化,与所加荷载的作用方向相同,故 L3 处的相对位移为正值.

1) L1 处相对位移变化情况(图 6).

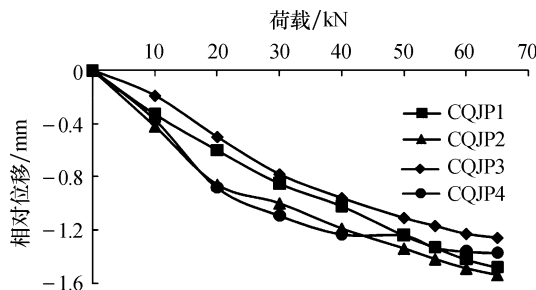


图 6 荷载作用下 L1 处相对位移变化

Fig. 6 Variation of relative displacement at L1 under loading

2) L2 处相对位移变化情况(图 7).

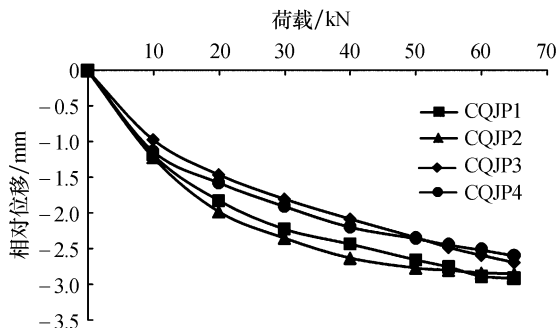


图 7 荷载作用下 L2 处相对位移变化情况

Fig. 7 Variation of relative displacement at L2 under loading

分析比较 L1 和 L2 处,发现其都在分级加载的初始阶段变化较大;当荷载加到一定阶段后,其相对位移变化趋势明显有所减小.出现这种现象的原因主要是在加载的初期,试件的混凝土主要处于弹性变形阶段,故随着荷载增大其位移逐渐变大;当荷载加到一定阶段时,混凝土进入弹塑性变形阶段,故其相对位移变化趋势会变小.

3) L3 处相对位移变化情况(图 8)。

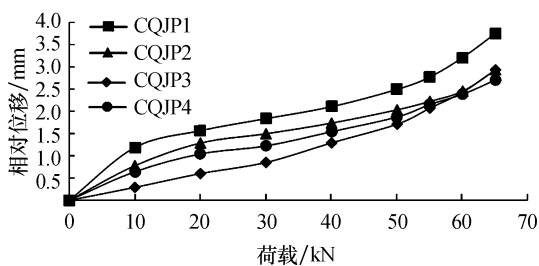


图 8 荷载作用下 L3 处相对位移变化情况

Fig. 8 Variation of relative displacement at L3 under loading

由图 8 可见, L3 处的相对位移一直为正值, 且一直呈现不断增大的趋势。

综上所述, 镁水泥钢筋混凝土试件在短期荷载的作用下, 其变形情况呈现逐渐增大的趋势。

4 钢筋锈蚀

在试件破坏后, 从每种不同涂层的钢筋上截取一段钢筋试样, 然后利用这些试样测定钢筋的锈蚀率。截取试样后刮去钢筋上的混凝土, 先称取其初始质量, 然后用 10% 的盐酸溶液对钢筋进行酸洗, 将锈蚀产物洗去后用清水漂洗干净; 将其擦干, 在干燥器中存放至少 4 h。对每根钢筋称重(精确至 0.1 mg), 并计算钢筋锈蚀失重率。在酸洗钢筋过程中, 应在酸溶液中放入 2 根尺寸相同的同类无锈钢筋作为基准校正。

钢筋锈蚀失重率按照式(3)计算。

$$L_m = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: L_m 为钢筋锈蚀失重率, %, 精确至 10^{-2} ; m_0 为钢筋未酸洗前初始质量, g; m 为锈蚀钢筋经过酸洗处理后的质量, g。

经试验计算, 3 种涂层的钢筋锈蚀情况见表 7。

表 7 3 种涂层钢筋锈蚀情况

Tab. 7 Reinforcement rustiness in 3 kinds of coated concrete

防腐涂层	初始质量 m_0 /mg	酸洗后质量 m /mg	失重率 L_m /%
达克罗	55 456.1	55 299.5	0.28
磷酸铬	42 584.1	42 394.6	0.45
环氧树脂	47 196.8	47 157.4	0.08

由表 7 中钢筋锈蚀失重率可见, 3 种防腐涂层钢筋的防腐效果依次为: 环氧树脂、达克罗、磷酸铬。

5 结论

1) 镁水泥钢筋混凝土的相对质量评价参数 ω_1 和相对动弹性模量评价参数 ω_2 总的变化趋势相同, 在 300 d 的长期浸泡过程中, ω_1 和 ω_2 值均一直 > 1 。

起始阶段均呈现增大趋势, 说明镁水泥钢筋混凝土在盐卤溶液中的水化作用大于侵蚀作用, 故其性能不断增强。最后阶段, ω_1 和 ω_2 的值均趋于稳定, 说明镁水泥钢筋混凝土的盐卤侵蚀作用增强, 后期混凝土的性能不再增长。比较镁水泥钢筋混凝土 ω_1 和 ω_2 的值可以看出, ω_2 的值(特别是宽度方向)能更加灵敏地评价混凝土性能的变化, 因此应当综合考虑 ω_1 和 ω_2 。

2) 由于试验结束时镁水泥钢筋混凝土并未出现损伤, 因此对其施加短期荷载。由其裂缝开展及变形情况可见, 变形情况呈现逐渐增大的趋势, 经过长期的盐卤侵蚀试验后, 镁水泥钢筋混凝土的性能并未出现明显劣化。因此, 镁水泥混凝土在盐湖地区的耐久性明显优于普通混凝土。

3) 由盐卤侵蚀单因素试验条件下试件的钢筋锈蚀检测可知, 防腐涂层的防腐蚀效果: 环氧树脂 $>$ 达克罗 $>$ 磷酸铬。

参考文献:

- [1] 余红发. 氯氧镁水泥及其应用 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1993: 365-367.
- [2] MAZURANIC C, BILLINSKI H, MATKOVIC B. Reaction-products in the system $MgCl_2-NaOH-H_2O$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1982, 65(10): 523-526.
- [3] 曹明莉, 唐尔卓, 王立久. Cl^- 离子捕捉剂对氯氧镁水泥改性实验研究 [J]. 水泥技术, 2010(6): 40-45.
- [4] 李智广, 许珂敬. 低温稻壳灰改性氯氧镁水泥性能研究 [J]. 新型建筑材料, 2010(11): 15-17.
- [5] 周 梅. 粉煤灰对氯氧镁水泥制品改性的试验研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2005(5): 29-32.
- [6] 关丽丽, 魏智强. 硅灰石尾矿对氯氧镁水泥改性的试验研究 [J]. 科技创新与应用, 2012(21): 110.
- [7] 邓德华, 张传镁. 可溶性磷酸盐改善氯氧镁水泥耐水性的研究 [J]. 华南建设学院西院学报, 1999(9): 21-29.
- [8] 黄汝强, 熊光晶. 环氧树脂涂层对氯氧镁水泥浸水后强度的影响 [J]. 建筑技术开发, 2006, 33(7): 75-76.
- [9] 李成栋, 余红发. A_3 钢在 $MgCl_2$ 溶液中腐蚀行为研究 [J]. 盐湖研究, 2010(9): 58-61.
- [10] 马 壮, 黄圣玲, 李智超, 等. 达克罗技术近期研究进展 [J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11(6): 16-21.
- [11] 刘 尧, 乔宏霞, 周茗如, 等. $MgCl_2$ 溶液浓度对镁水泥混凝土优选配比强度的影响 [J]. 盐湖研究, 2011, 19(4): 43-48.
- [12] 乔宏霞, 刘 尧, 周茗如, 等. 改性氯氧镁水泥砂石改性混凝土强度的试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2012(6): 636-640.
- [13] 乔宏霞, 刘 尧, 周茗如, 等. 氯氧镁水泥钢筋混凝土轴压构件力学性能 [J]. 煤炭学报, 2013, 38(2): 337-342.
- [14] 乔宏霞, 刘 尧, 周茗如, 等. 辅助凝胶材料改善混凝土微观结构的研究 [J]. 兰州理工大学学报, 2006, 32(3): 126-129.