

DOI:10.11918/201909022

碳酸性侵蚀与 AAR 作用下纳米混凝土的耐久性

张茂花, 张文悦, 庞 略

(东北林业大学 土木工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 地铁混凝土处于地下空间, 容易受到地下水的碳酸性侵蚀; 碱集料反应 (AAR) 是一种严重的混凝土耐久性问题, 既难以发现又难以修补, 由两者共同作用引起的混凝土耐久性降低严重影响地铁隧道的正常使用. 为研究纳米材料对地铁混凝土在碳酸性侵蚀和 AAR 共同作用下耐久性的影响, 在普通混凝土中掺入适量纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 , 利用自行研制的碳酸性侵蚀试验箱进行试验, 采用碳酸性侵蚀深度、膨胀率和声速作为测试指标来评价纳米混凝土在碳酸性侵蚀和 AAR 共同作用下的耐久性. 试验结果表明: 掺入纳米颗粒后, 混凝土的膨胀率和侵蚀深度有了明显降低, 而声速有了明显提升, 说明纳米混凝土的耐久性优于普通混凝土; 在 182 d 龄期时, 掺量为 2% 的纳米 SiO_2 混凝土耐久性改善最明显, 侵蚀深度和膨胀率最小, 声速最大且声速下降幅度最小; 其次是掺量为 1% 的纳米 Fe_2O_3 混凝土. 由于纳米颗粒特殊的物理化学性质, 改善了混凝土内部的微观结构和孔溶液的化学组成, 使碳酸性侵蚀和碱集料反应共同作用下混凝土的耐久性得到了提高.

关键词: 地铁混凝土; 纳米颗粒; 碳酸性侵蚀; 碱集料反应; 共同作用; 耐久性

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2020)08-0169-07

Durability of concrete with nano-particles under combined action of aggressive CO_2 and alkali aggregate reaction

ZHANG Maohua, ZHANG Wen Yue, PANG Lue

(School of Civil Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Subway concrete is easy to be attacked by aggressive CO_2 in underground space, and alkali aggregate reaction (AAR) is a severe durability problem which is difficult to find and repair. Durability decrease of subway concrete caused by these two problems seriously affects the normal use of the subway tunnel. To investigate the impact of nano-particles on the durability of subway concrete under the combined action of aggressive CO_2 and AAR, two kinds of nano-particles (nano- SiO_2 and nano- Fe_2O_3) were respectively mixed into plain concrete to prepare concrete with nano-particles. Durability test was carried out by using a self-developed equipment, and erosion depth, expansion, and sonic velocity were selected as indices to evaluate the durability of the concrete with nano-particles under the combined action of aggressive CO_2 and AAR. Test results show that after mixed with nano-particles, the erosion depth and expansion of the concrete were decreased obviously, while the sonic velocity was increased significantly, which demonstrates that the durability of the concrete with nano-particles was better than that of plain concrete. At the age of 182 d, the concrete with 2% of nano- SiO_2 showed the best durability performance that the erosion depth and expansion were the smallest and the sonic velocity was the largest with least decrease, followed by the concrete with 1% of nano- Fe_2O_3 . The enhancement of durability was due to the special physical and chemical properties of the nano-particles which improved the microstructure of the concrete and the chemical composition in pore solution.

Keywords: subway concrete; nano-particles; aggressive CO_2 ; alkali aggregate reaction (AAR); combined action; durability

城市经济的快速发展使得城市人口大量集中, 公共交通的压力愈发明显. 城市地铁具有环保高效、

运载量大等优点, 极大地缓解了城市交通压力. 然而, 在地铁隧道衬砌外侧, 高水头压差 CO_2 气体富集条件下, 密闭空间很容易产生碳酸水溶液, 使混凝土受到碳酸性侵蚀. 碱集料反应对地铁混凝土的耐久性有严重危害, 且极难修复. 因此, 在地铁结构的设计过程中, 要充分考虑碳酸性侵蚀和碱集料反应对混凝土耐久性的影响.

收稿日期: 2019-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(51878130);

黑龙江省博士后科研启动金项目(LHB-Q13001);

中央高校基本科研业务费专项基金(2013CBQ02)

作者简介: 张茂花(1977—), 女, 教授, 博士生导师

通信作者: 张茂花, zmh7716@nefu.edu.cn

目前,国内外针对碳酸性侵蚀的报道相对较少,已有报道中一般还包括其他酸性气体(如 H_2S)^[1-2]. 碱集料反应的研究通常在高碱性的环境下进行,与地铁混凝土所处的酸性环境不符. 事实上,地铁隧道混凝土内部碱性较高,但是外部与酸性介质接触,且主要腐蚀来自于侵蚀性 CO_2 ,不包括其他酸性气体. 因此,本文充分考虑了地铁混凝土所处的环境特点,研究地铁混凝土在碳酸性侵蚀和碱集料反应共同作用下的耐久性.

纳米材料作为一种新兴的混凝土外掺料,已被证明可以有效提高混凝土的强度和耐久性^[3]. 本文将纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 加入地铁混凝土中,通过进行碱集料反应和碳酸性侵蚀共同作用下混凝土的耐久性试验,研究纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 对地铁混凝土耐久性的影响,并进行机理分析.

1 试验概况

1.1 试验材料

1) 水泥:选用亚泰集团哈尔滨水泥有限公司生

产的天鹅牌 P. O42.5 普通硅酸盐水泥;

2) 细骨料:选用河砂,细度模数为 2.40,属中砂;

3) 粗骨料:选用 16~31.5 mm 和 5~25 mm 两种级配混掺而成的连续级配碎石;

4) 减水剂:选用 FDN 型奈系高效减水剂,通过试验确定其掺量;

5) 消泡剂:选用磷酸三丁酯作为消泡剂;

6) 碱溶液:为了加速碱集料反应的进程,依据 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法标准》中碱-骨料反应的试验方法,增加水泥中碱的质量分数;

7) 纳米材料:选用唐山曹妃甸泰弘晟达新材料有限公司生产的纳米 SiO_2 和上海巷田纳米材料有限公司生产的纳米 Fe_2O_3 ,其主要参数见表 1.

1.2 混凝土配合比

依据 JGJ 55—2011《普通混凝土配合比设计规程》,本试验混凝土设计强度等级为 C40. 水胶比为 0.45,砂率为 34%. 详细配合比见表 2.

表 1 纳米颗粒的性能指标
Tab. 1 Performance indices of nano-particles

种类	平均粒径/nm	表面性质	纯度/%	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	晶型	PH 值
纳米 SiO_2	20	亲水	99.5	640 ± 60	α	6~8
纳米 Fe_2O_3	50	亲水	99.9	60		

表 2 混凝土的配合比
Tab. 2 Mix proportions of concretes

混凝土种类	编号	水	水泥	粗集料	细集料	减水剂	消泡剂	纳米颗粒	NaOH
普通混凝土	PC	184.5	410.00	1 191.5	614	1.025	0.000	0.00	2.049
	NS05	184.5	407.95	1 191.5	614	1.025	0.041	2.05	2.040
纳米 SiO_2 混凝土	NS10	184.5	405.90	1 191.5	614	1.025	0.041	4.10	2.030
	NS20	184.5	401.80	1 191.5	614	1.025	0.041	8.20	2.009
	NS30	184.5	397.70	1 191.5	614	1.025	0.041	12.30	1.989
纳米 Fe_2O_3 混凝土	NF05	184.5	407.95	1 191.5	614	1.025	0.041	2.05	2.040
	NF10	184.5	405.90	1 191.5	614	1.025	0.041	4.10	2.030
	NF20	184.5	401.80	1 191.5	614	1.025	0.041	8.20	2.009
	NF30	184.5	397.70	1 191.5	614	1.025	0.041	12.30	1.989

1.3 试验方案

1.3.1 混凝土的抗压强度试验

参照 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》进行,试验中每组 3 个 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的立方体试块.

1.3.2 碳酸性侵蚀与碱集料反应共同作用下纳米混凝土耐久性试验

1) 试验方法:本次试验采用 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 的棱柱体试块,共 9 组,每组 6 块,其中 3 块用于测量膨胀率和声速,另外 3 块用于测量碳酸性侵蚀深度. 试块成型、标准养护完成后,放入碳酸性侵蚀试验箱. 综合碱集料反应和碳酸性侵蚀的试验

条件,侵蚀性 CO_2 的质量浓度维持在 $60 \sim 70\text{ mg/L}$; 由于碱集料反应速率较慢,在标准养护完成后,将试验温度先恒定至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 以加速碱集料反应,到达 28 d 的试验龄期后再将试验温度恒定至 $38\text{ }^\circ\text{C}$ 直至试验结束. 测试龄期分别为 3、7、14、28、56、91、126、182 d.

2) 试验测试指标

a) 侵蚀深度:参照 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》中碳化深度的测试方法进行碳酸性侵蚀深度的测量.

b) 膨胀率:标准养护完成后,先测量混凝土的基准长度 L_0 ,达到测试龄期 t 时,将试验箱内水温冷

却至室温,测量其长度 L_t ,按下式计算膨胀率,

$$\varepsilon_t = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100\%, \tag{1}$$

式中: ε_t 为试块在 $t(\text{d})$ 龄期的膨胀率,%; L_t 为试块在 $t(\text{d})$ 龄期的长度,mm; L_0 为试块的基准长度,mm.

c) 声速:声速能够反应混凝土的内部损伤情况,声速越大说明混凝土内部损伤越小,微观结构越密实.本试验采用超声波无损检测的方法,按下式计算声速:

$$v_t = \frac{L_t}{t_t}, \tag{2}$$

式中: v_t 为 $t(\text{d})$ 龄期的声速,km/s; t_t 为混凝土在 $t(\text{d})$ 龄期的声时,us.

3) 试验设备:自主研发的混凝土碳酸性侵蚀试验箱(专利号: ZL 201820702354.4),用于碳酸性侵蚀试验. MG10085-1A 100×读数显微镜,用于测量混凝土碳酸性侵蚀深度. 量程为 500 mm 的数显游标卡尺,用于测量混凝土长度来计算膨胀率. RS-ST01C非金属超声波检测仪,用于测量混凝土的声时来计算声速.

2 试验结果

2.1 混凝土抗压强度的试验结果

混凝土 28 d 抗压强度见图 1. 掺入纳米颗粒后,混凝土 28 d 抗压强度有了明显的提高,且随着纳米颗粒掺量的不断增加,抗压强度呈现先增大后减小的趋势. 当纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 的掺量分别为 2% 和 1% 时,混凝土的抗压强度提高最显著,与普通混凝土相比,分别提高了 14.65% 和 12.03%.

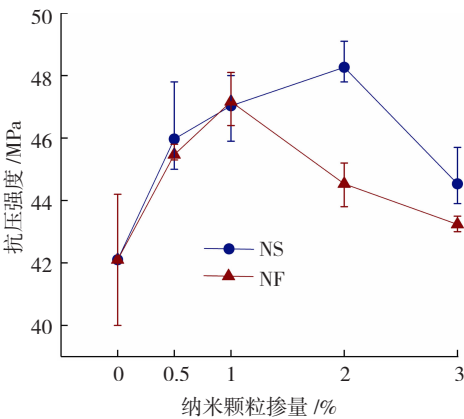


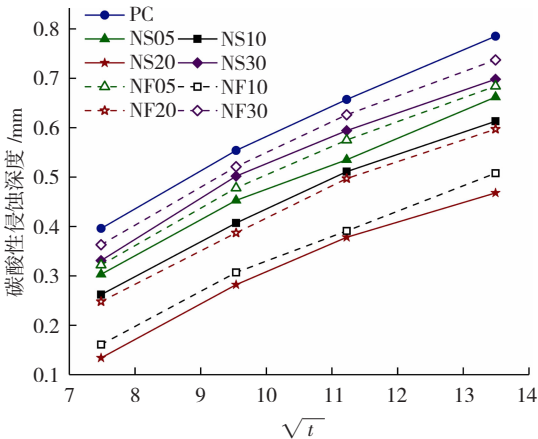
图 1 纳米混凝土的抗压强度

Fig. 1 Compressive strength of concrete with nano-particles

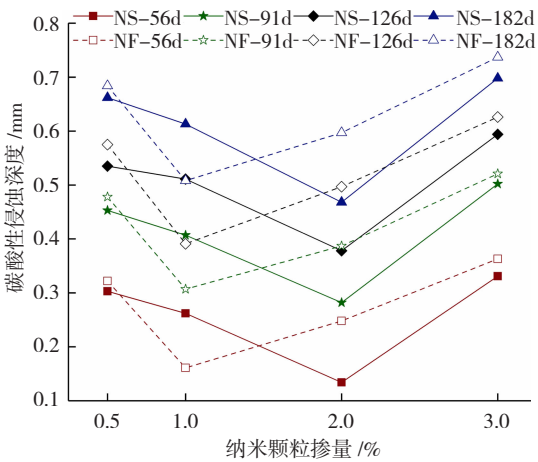
2.2 混凝土碳酸性侵蚀的试验结果

混凝土的碳酸性侵蚀深度随龄期和掺量的变化见图 2. 由于碱集料反应的速度较慢,前 28 d 设定水温为 70℃, CO_2 的溶解度较低,没有发生明显的碳

酸性侵蚀. 根据杨永凤^[4]的研究可知,混凝土的碳酸性侵蚀深度与时间的平方根呈线性关系,因此图 2(a)以龄期的平方根为横坐标进行分析. 掺加纳米颗粒后,混凝土在各个龄期的碳酸性侵蚀深度均有不同程度的下降,说明在混凝土中掺入纳米颗粒可以有效地减缓混凝土碳酸性侵蚀的速度;且当掺量为 2% 的纳米 SiO_2 混凝土和掺量为 1% 的纳米 Fe_2O_3 混凝土在各龄期的碳酸性侵蚀深度下降最为明显.



(a) 碳酸性侵蚀深度随龄期的变化



(b) 碳酸性侵蚀深度随纳米颗粒掺量的变化

图 2 纳米混凝土的碳酸性侵蚀深度

Fig. 2 Erosion depth of concrete with nano-particles

对本试验混凝土的侵蚀深度 (X_c) 与龄期的平方根($\sqrt{t}$) 进行线性拟合,拟合方程为 $X_c = a\sqrt{t} + b$,得到拟合参数 a 和 b 见表 3. 纳米混凝土的拟合参数 a 和 b 均小于普通混凝土. 拟合参数 a 的减小意味着纳米混凝土的侵蚀速度小于普通混凝土. 当纳米 SiO_2 掺量为 2% 时,拟合参数 a 最小,混凝土的碳酸性侵蚀速度最慢;其次是掺量为 1% 的纳米 Fe_2O_3 混凝土. 拟合参数 b 的减小意味着:随着龄期的增长,普通混凝土与纳米混凝土侵蚀深度的差值会逐渐增大,纳米颗粒的掺入可以有效减缓混凝土的碳酸性侵蚀速度.

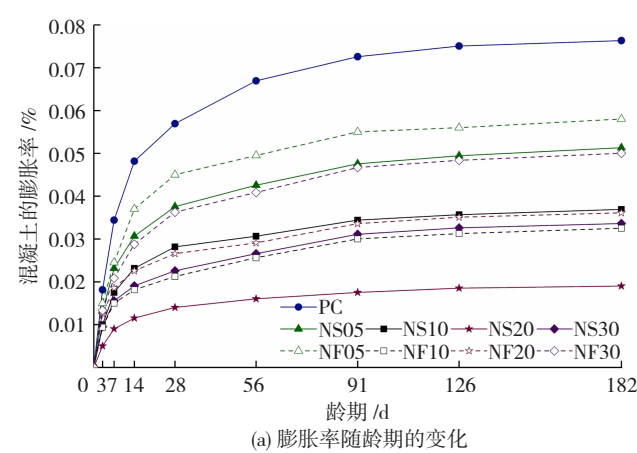
表 3 混凝土侵蚀深度的拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of erosion depth of concrete			
混凝土编号	拟合方程参数		相关系数 R
	a	b	
PC	64.37	-73.680	0.997 0
NS05	58.85	-125.860	0.996 5
NS10	58.52	-162.360	0.994 2
NS20	55.51	-263.720	0.990 0
NS30	60.40	-99.015	0.988 6
NF05	59.90	-110.290	0.993 6
NF10	57.07	-253.780	0.996 0
NF20	58.48	-177.960	0.994 6
NF30	62.10	-86.210	0.994 0

2.3 混凝土碱集料反应的试验结果

2.3.1 膨胀率

混凝土的膨胀率随龄期和纳米颗粒掺量的变化关系见图 3。所有混凝土的膨胀率随龄期的增长而



不断增大,试验前期增长速度较快,后期增长趋于平缓.掺入纳米颗粒后,混凝土的膨胀率均有不同程度的减小,这说明,掺入纳米颗粒可以缓解由于碱集料反应所引起的混凝土膨胀.

纳米混凝土的膨胀率随纳米颗粒掺量的增加也呈现先减小后增大的趋势.纳米 SiO₂ 和纳米 Fe₂O₃ 对碱集料反应引起的膨胀缓解效果分别为: NS20 > NS30 > NS10 > NS05 和 NF10 > NF20 > NF30 > NF05.

2.3.2 声速

混凝土的声速随龄期和纳米颗粒掺量的变化关系见图 4. 纳米混凝土的初始声速均大于普通混凝土,这说明在混凝土中掺入纳米颗粒可以改善混凝土的孔结构,使混凝土变得更加密实. 其中掺量为 2% 的纳米 SiO₂ 混凝土的初始声速最大;其次是掺量为 1% 的纳米 Fe₂O₃ 混凝土的初始声速.

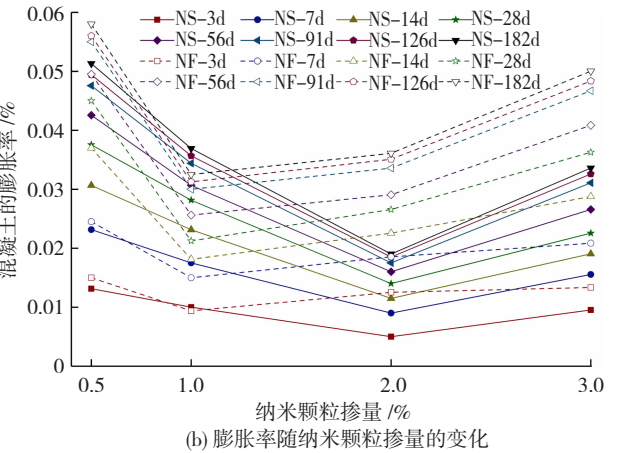


图 3 纳米混凝土的膨胀率
Fig.3 Expansion of concrete with nano-particles

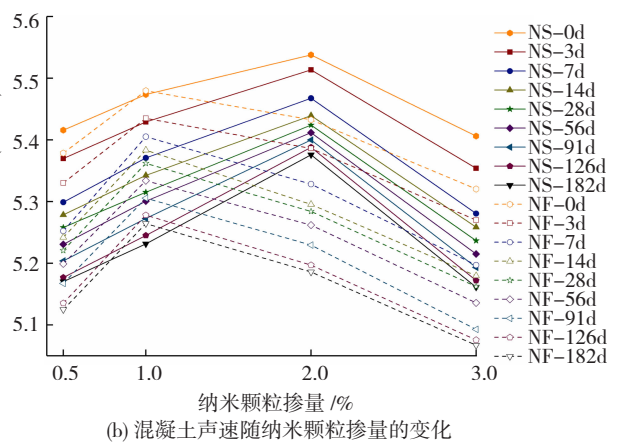
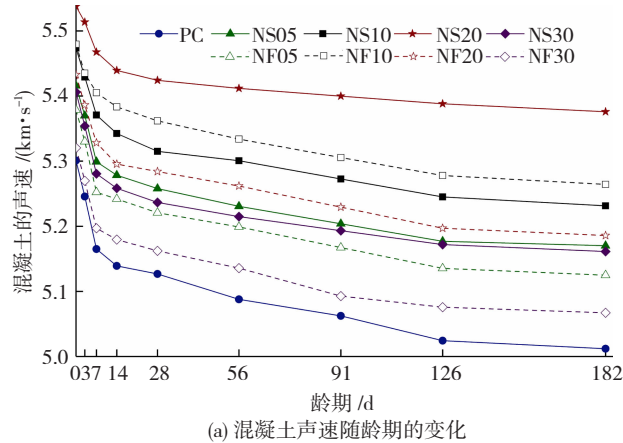


图 4 纳米混凝土的声速

Fig.4 Sonic velocity of concrete with nano-particles

试验开始后,混凝土的声速随龄期的增长而不断下降,试验前期混凝土声速下降地较快,随着龄期的继续增加,混凝土声速的下降趋势逐渐趋于平缓.这说明在试验前期由于碱集料反应而造成混凝土内部损伤的速率较快;随着龄期的不断增加,由于碱集料反应速率逐渐减小,其内部损伤速率也逐渐减小.

当纳米 SiO₂ 掺量为 2% 时,混凝土在各龄期的声速最大;其次是掺量为 1% 的纳米 Fe₂O₃ 混凝土;且两者在试验过程中声速减小的趋势也最缓慢. 在 182 d 龄期时,与普通混凝土相比,掺量为 2% 的纳米 SiO₂ 混凝土和掺量为 1% 的纳米 Fe₂O₃ 的声速下降幅度更低. 这说明,即使受到碱集料反应的影响,

纳米混凝土依然可以维持自身相对密实的孔结构.

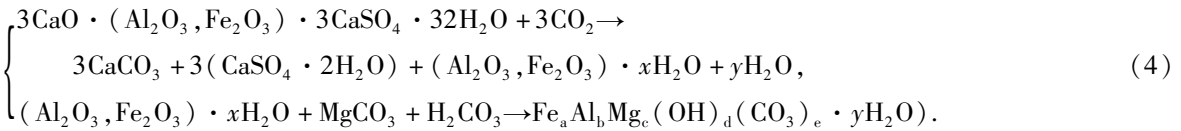
混凝土的声速随纳米颗粒掺量的增加呈现先增大后减小的趋势,纳米 SiO₂ 和纳米 Fe₂O₃ 缓解混凝土内部损伤的效果分别为: NS20 > NS10 > NS05 > NS30 和 NF10 > NF20 > NF05 > NF30.

根据强度和耐久性试验结果可知,纳米 SiO₂ 和纳米 Fe₂O₃ 的最优掺量分别为 2% 和 1%.

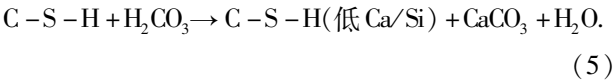
3 碳酸性侵蚀和 AAR 共同作用下混凝土的耐久性改善机理

3.1 混凝土的碳酸性侵蚀机理

地下水中的侵蚀性 CO₂ 不断腐蚀混凝土中的



随着钙矾石的逐渐消耗, C-S-H 中的 Ca²⁺ 也会被溶出, 生成低 Ca/Si 的 C-S-H 凝胶.

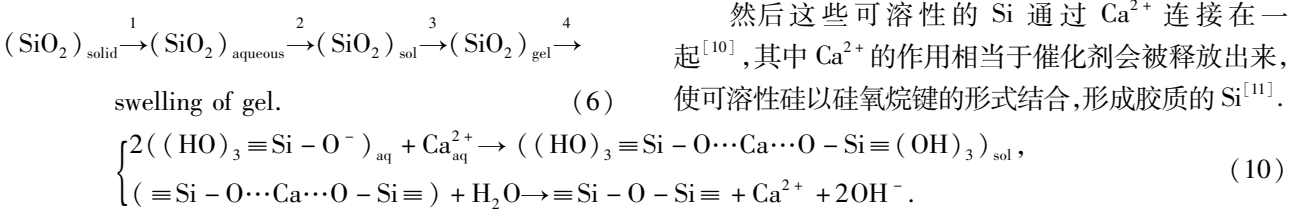


化学反应从混凝土的表层向内部持续进行, 导致混凝土内的 Ca 元素逐渐流失, 造成混凝土的质量损失, 形成较多的孔洞^[7], 进而影响混凝土的耐久性.

因此, 在侵蚀性 CO₂ 质量浓度确定的情况下, 影响混凝土碳酸性侵蚀的决定性因素是碳酸水的扩散速度, 较难分解水化产物中的 Ca 与易分解的 Ca(OH)₂ 结晶和孔溶液中 Ca²⁺ 的比例.

3.2 混凝土的 AAR 机理

碱集料反应的过程可归纳为 4 个步骤^[8]: ①不稳定 Si 的溶解; ②纳米级别的 Si 溶胶的形成; ③Si 溶胶的凝胶作用; ④Si 凝胶吸水膨胀.



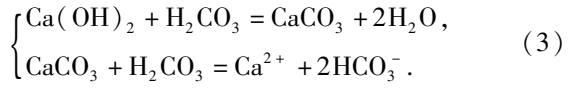
随后胶质的 Si 不断聚集形成 Si 凝胶^[8], 最后在潮湿的环境下, Si 凝胶会发生膨胀影响混凝土的耐久性.

也就是说碱集料反应的发生必须具备 4 个条件: ①集料中存在活性 SiO₂; ②界面过渡区溶液中 OH⁻ 的摩尔分数足够高; ③界面过渡区溶液中有足够的 Ca²⁺; ④有足够的水能够迁移到集料附近.

3.3 碳酸性侵蚀和 AAR 共同作用下纳米混凝土的耐久性改善机理

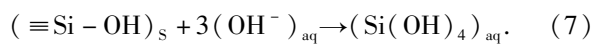
在碳酸性侵蚀和碱集料反应共同作用下, 纳米

水化产物, 水化产物溶解的先后顺序为 Ca(OH)₂, 单硫型水化硫铝酸钙 (AFm 相水化产物的一种), 三硫型水化硫铝酸钙 (AFt 相水化产物的一种), 水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶^[5]. 侵蚀性 CO₂ 首先消耗孔溶液中的 Ca²⁺, 使得水化产物中溶解度最大的 Ca(OH)₂ 优先溶解, 来补充孔溶液中 Ca²⁺.

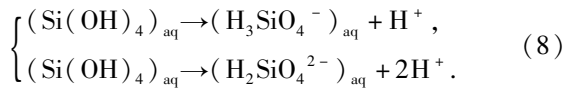


如果环境中为流动的水, Ca(HCO₃)₂ 会被水流带走, 反应会不断进行, 并导致硬化水泥浆体内的钙矾石 (Aft 相) 也会逐渐被碳酸化, 通过一系列化学反应最终生成铁铝镁碱式碳酸盐^[6].

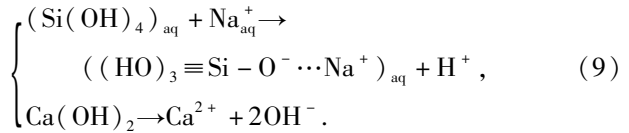
详细反应过程为: 首先集料中的活性 SiO₂ 在 OH⁻ 的作用下被分解成可溶性的 (Si(OH)₄)_{aq}.



在高碱性的环境下 Si(OH)₄ 发生电离作用, 生成溶解度较高的离子 (H₃SiO₄⁻, H₂SiO₄²⁻)^[9], 导致孔溶液的碱性降低, 反应式为



与此同时, 孔溶液中的碱性阳离子 (比如 Na⁺) 也会与 (Si(OH)₄)_{aq} 发生离子交换, 进一步降低孔溶液的碱度, 导致硬化水泥浆体内的 Ca(OH)₂ 溶解, 来维持孔溶液中的碱度^[8].



然后这些可溶性的 Si 通过 Ca²⁺ 连接在一起^[10], 其中 Ca²⁺ 的作用相当于催化剂会被释放出来, 使可溶性硅以硅氧烷键的形式结合, 形成胶质的 Si^[11].

颗粒改善混凝土耐久性主要体现在对混凝土的微观结构和孔溶液的化学组成的影响. 本次试验所选两种纳米颗粒在改善机理上既有相同点又存在差异性, 其中相同点主要体现在对混凝土微观结构上的改善, 差异性主要体现在对孔溶液化学组成的影响.

1) 从混凝土的微观结构出发, 水泥的水化过程可以看作是水泥和水所占的空间逐渐被水化产物占据的过程^[12]. 一般认为水泥完全水化所需的水灰比为 0.32 甚至更小^[5, 12], 其余的自由水和毛细水所

占据的空间最终会形成孔隙,而孔隙的大小和数量取决于水泥颗粒之间最初的距离和水泥的水化程度. 纳米混凝土耐久性的改善机理为以下几点:

a) 由于纳米颗粒具有超高的比表面积以及表面亲水性,在水泥混合物溶解于拌合用水时,一部分水被吸附在纳米颗粒表面^[13]. 因此,水化水泥颗粒之间以及集料表面的水减少,导致未水化水泥颗粒之间的距离以及集料表面水膜的厚度减小. 最终,形成更加致密的水泥石和界面过渡区来减少混凝土的孔隙率,使混凝土内部的水分迁移以及 CO_2 扩散速度变慢.

b) 由于纳米颗粒的小尺寸,导致纳米颗粒处于一种热力学不稳定的状态,具有较高的活性^[14-15]; 且随着颗粒尺寸的减小,在纳米颗粒表面存在着很多不规则的原子“台阶”,增大了纳米颗粒化学反应的接触面积^[16]. 因此,纳米颗粒较高的表面能和化学活性能够促进水泥水化程度,生成更多的 C-S-H 凝胶以及其他水化产物(如钙矾石等). 最终,如果纳米颗粒很好地分散在水泥浆中,作为“晶核”将水化产物紧紧地连接在一起并形成一个网状结构. 由于水化反应生成了更多的 C-S-H 凝胶等水化产物,导致更多的水存在于水化硅酸钙凝胶的层间或者以化学结合的形式与水化产物形成一个整体^[12],最终能够形成毛细孔的自由水所占据的空间减小,改善了混凝土的孔结构.

c) 纳米颗粒可以填充到混凝土内部的微小孔隙当中去,特别是在界面过渡区^[17],会减小孔溶液中的碱离子与集料的接触面积以及毛细孔中水分的迁移,同时也可以减缓碳酸性侵蚀的速度^[4].

综上所述,掺入纳米颗粒后,纳米颗粒的小尺寸效应和表面效应作为纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 的共性因素能够改善混凝土的孔结构,使混凝土更加密实. 从水泥混合物的溶解到水化,更多的自由水通过物理吸附和化学结合等方式转化为非自由水. 因此,混凝土内部的毛细水的质量分数减少,最终使混凝土的毛细孔无论在数量上还是在体积上都又明显的降低从而减缓了混凝土内部水分的迁移和侵蚀性 CO_2 的扩散. 这也是在掺加纳米颗粒后,混凝土的初始声速会有提升(图 4(a))的主要原因之一.

2) 从混凝土孔溶液的化学组成分析,纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 改善混凝土耐久性的差异性在于:

a) 水泥水化过程中,C-S-H 凝胶的生成会伴随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的释放,这不仅可以提供碱集料反应所必需的 OH^- 和 Ca^{2+} ,还会导致混凝土 PH 值升高. 在 PH 较高的情况下, OH^- 会促进集料中活性 SiO_2 的溶解^[9],同时 Ca^{2+} 提供了一种类似催化剂的作

用,将溶解的硅连接起来形成胶质的硅^[18-19](式(10)). 由于纳米 SiO_2 具有火山灰活性,可以消耗一部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,生成额外的 C-S-H 凝胶. 在没有足够多 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的情况下,带负电荷的 $(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)_{\text{aq}}$ 和 $(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})_{\text{aq}}$ 会因为静电排斥而无法聚集在一起形成胶质的 Si. 在这种情况下, SiO_2 的溶解速度会变慢,直到 $(\text{Si}(\text{OH})_4)_{\text{aq}}$ 达到其溶解度后,集料中 SiO_2 的溶解便会停止^[11, 20]. 即便发生了碱集料反应,在缺少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的情况下,混凝土几乎不会产生膨胀^[21]. 另外,随着孔溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 摩尔分数的降低,C-S-H 凝胶中的 Ca/Si 也会随之降低,这种低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶吸附碱性离子的能力较高,导致孔溶液中缺乏足够的 Ca^{2+} 和 OH^- 离子从而减缓了碱集料反应.

b) 纳米 Fe_2O_3 虽然不具有火山灰活性^[22],但是纳米 Fe_2O_3 具有很强的吸附性^[23],会不断地将孔溶液中 Ca^{2+} 吸附在其周围,形成许多富钙的球形水化产物,最终团聚在一起形成了致密的块状水化产物,使孔溶液中 Ca^{2+} 的摩尔分数降低;另外,由于混凝土中的 AFm 相和 AFt 相水化产物是由于水化产物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体中的 Ca^{2+} 被 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 置换形成^[5],因此纳米 Fe_2O_3 有可能促进 AFm 相和 AFt 相水化产物的形成,导致易分解到孔溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 减少. 因此,掺入纳米 Fe_2O_3 后,孔溶液中碱集料反应所必需的 Ca^{2+} 和补充孔溶液 Ca^{2+} 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的质量减少,从而减缓了碱集料反应的发生.

对于碳酸性侵蚀,上文提到水化产物溶解的先后顺序为^[5]: $\text{Ca}(\text{OH})_2$,单硫型水化硫铝酸钙(AFm 相水化产物的一种),三硫型水化硫铝酸钙(AFt 相水化产物的一种),水化 C-S-H 凝胶. 由于纳米 SiO_2 的火山灰活性,使相对比较易溶解的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化成难溶解的 C-S-H 凝胶,而 Fe_2O_3 则会使 Ca^{2+} 转化为上文所提到球状水化产物或者 AFm 相和 AFt 相水化产物,减缓了 Ca^{2+} 的流失速度,从而降低了混凝土碳酸性侵蚀的速度.

综上所述,纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 分别通过其火山灰活性和强烈的吸附性、与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的交换作用,降低了孔溶液中 Ca^{2+} 的摩尔分数,使更多的 Ca^{2+} 形成水化产物来改善在碱集料反应和碳酸性侵蚀共同作用下混凝土的耐久性.

4 结 论

1) 纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 可以不同程度提高地铁混凝土的抗压强度,同时可不同程度抑制碱集

料反应和碳酸性侵蚀的速度. 当纳米 SiO₂ 和纳米 Fe₂O₃ 的掺量分别为 2% 和 1% 时,混凝土的强度和耐久性提高最明显.

2) 掺入纳米颗粒后,混凝土微观的结构发生了明显的变化,形成孔隙的自由水质量分数降低,水化产物数量的增多,都会导致混凝土内部固体颗粒与孔隙的体积比增大,使混凝土变得更加密实,从而阻碍了碱集料反应的水分迁移和碳酸性侵蚀 CO₂ 的扩散速度.

3) 掺入纳米 SiO₂ 和纳米 Fe₂O₃ 后,混凝土孔溶液中的化学组成也发生了明显的变化,纳米 SiO₂ 引起的二次水化会消耗掉一部分 Ca(OH)₂,而纳米 Fe₂O₃ 会将一部 Ca²⁺ 吸附在其周围并且有可能促进 AFm 相和 AFt 相水化产物的形成. 这不仅使碱集料反应所必需的 Ca²⁺ 摩尔分数降低,同时使混凝土中易被 CO₂ 侵蚀的 Ca 元素减少,难以被分解的 C-S-H, AFm 相和 AFt 相水化产物增多,从而提高了混凝土在碱集料反应与碳酸性侵蚀共同作用下的耐久性.

参考文献

[1] ZHANG Liwei, DZOMBAK D A, NAKLES D V, et al. Characterization of pozzolan-amended wellbore cement exposed to CO₂ and H₂S gas mixture under geologic carbon storage conditions [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 19: 358. DOI: 10.1016/j.ijggc.2013.09.004

[2] ZHANG Liwei, DZOMBAK D A, NAKLES D V, et al. Effect of exposure environment on the interactions between acid gas (H₂S and CO₂) and pozzolan-amended wellbore cement under acid gas co-sequestration conditions[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 27: 309. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.06.030

[3] 张茂花. 纳米路面混凝土的全寿命性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007

ZHANG Maohua. Life-cycle performance of nano-pavement concrete[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007

[4] 杨永凤. 广州地铁抗碳酸水侵蚀的关键因素研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016

YANG Yongfeng. Study on the crucial influence factors of erosion resistance of Guangzhou metro concrete in carbonic water [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016

[5] TAYLOR H F W. Cement chemistry [M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997: 157, 381

[6] 郭高峰. 侵蚀性 CO₂ 对水泥基材料的腐蚀特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012

GUO Gaofeng. Study on corrosion characters of cement-based materials in aggressive CO₂ environment [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012

[7] HAGA K, SHIBATA M, HIRONAGA M, et al. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(5): 943. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.001

[8] RAJABIPOUR F, GIANNINI E, DUNANT C, et al. Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 76: 130. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.024

[9] SJÖBERG S. Silica in aqueous environments[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 196: 51. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00562-5

[10] ILLER P K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1979: 577.

[11] GABORIAUD F, NONAT A, CHAUMONT D. Aggregation and gel formation in basic silico-calco-alkaline solutions studied: A SAXS, SANS, and ELS study [J]. Journal of Physical Chemistry B Materials Surfaces Interfaces & Biophysical, 1999, 103: 5775

[12] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Microstructure, properties, and materials[M]. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Company, Inc, 2006: 32, 34

[13] SENFF L, HOTZA D, REPETTE W L, et al. Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(8): 1432. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.01.012

[14] YE Qing, ZHANG Zenan, KONG Deyu, et al. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(3): 539. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001

[15] 刘立军. 纳米 CaCO₃ 钢纤维复合增强混凝土韧性的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009

LIU Lijun. Study on increasing the toughness of cement concrete by using nano-CaCO₃/steel fiber composite [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009

[16] LI Hui, ZHANG Maohua, OU Jinping. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement[J]. Wear, 2006, 260(11/12): 1262. DOI: 10.1016/j.wear.2005.08.006

[17] NAJIGIVI A, KHALOO A, ZAD A I, et al. Investigating the effects of using different types of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 54: 52. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.04.035

[18] BOEHM H P. Book review: The chemistry of silica. solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. R. K. Iler[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1980, 19(3): 230

[19] GABORIAUD F, CHAUMONT D, NONAT A, et al. Study of the influence of alkaline ions (Li, Na and K) on the structure of the silicate entities in silico alkaline sol and on the formation of the silico-calco-alkaline gel [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13(1/2/3): 353. DOI: 10.1023/A:1008644405473

[20] GLASSER L S D, KATAOKA N. The chemistry of ‘alkali-aggregate’ reaction[J]. Cement and Concrete Research, 1981, 11(1): 1

[21] THOMAS M D A. The role of calcium in alkali-silica reaction[J]. Materials Science of Concrete (Sidney Diamond Symposium), 1998 (special volume): 325

[22] 肖会刚. 添加超细粒材料智能混凝土的制备工艺及多功能特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002

XIAO Huigang. Study on fabrication and multi-properties of smart concrete with nanophase additives[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2002

[23] 王国田. 纳米氧化铁的制备及应用研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2009

WANG Guotian. Research on preparation and application of nano-iron oxide flocculants [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2009