

文章编号:1674-2869(2009)07-0064-05

# 粉煤灰掺量对混凝土抗氯离子渗透性能的影响

王彩文

(中铁十二局集团有限公司,山西太原 0300024)

**摘要:**研究分析了粉煤灰掺量对混凝土抗氯离子渗透性的影响,并进行了电镜、X衍射和压汞测孔微观分析。结果表明:粉煤灰掺量对混凝土抗氯离子渗透性的影响随龄期不同而不同;7 d龄期时,随着粉煤灰掺量逐渐增加,混凝土的抗氯离子渗透性能逐渐降低;28 d、56 d龄期时,粉煤灰掺量小于40%时,随着粉煤灰掺量的增加混凝土的抗氯离子渗透性能逐渐增强,掺量超过40%后,电通量值有所增大。因此,40%的粉煤灰掺量是混凝土抗氯离子渗透的极限点。

**关键词:**粉煤灰掺量;混凝土抗氯离子渗透;影响机理

中图分类号:TU528

文献标识码:A

## 0 引言

混凝土的耐久性一直是研究者关注的热点问题,笔者也从不同侧面对此进行研究<sup>[1]</sup>。混凝土的耐久性在很大程度上取决于其密实性,传统上通常采用抗渗等级来表示混凝土的密实性能。大量研究表明:绝大多数高性能混凝土结构的破坏是由于氯离子侵入到混凝土钢筋表面,并达到一定临界浓度时引起的钢筋锈蚀所致,钢筋锈蚀使其与混凝土的粘结力下降,同时产生的膨胀使保护层开裂破坏,最终导致整个结构的破坏。抗氯离子渗透性成为评价高性能混凝土耐久性的一种有效的方法和指标,文献<sup>[2]</sup>已将其纳入混凝土配合比耐久性设计参数。混凝土中掺加粉煤灰后,混凝土的拌合物性能及力学性能均发生很大变化,分析其掺量对混凝土抗氯离子渗透性的影响,进行电镜、X衍射和压汞测孔微观分析,可以进一步了解粉煤灰对混凝土性能的影响,确定混凝土中粉煤灰掺量,对降低混凝土的成本,改善混凝土的性能起到重要作用。

## 1 试验材料和试验方法

### 1.1 试验材料

水泥:安徽怀宁海螺牌P. O32.5水泥;砂:金寨朝阳砂场Ⅱ区中砂;石:金寨隧道项目部石料场生产的5~31.5 mm碎石;粉煤灰:选用河南三门峡电厂的Ⅰ级粉煤灰;高效减水剂:聚羧酸高效减水剂。

### 1.2 试验方法

采用C30基准混凝土配合比, $m_{\text{水泥}}:m_{\text{砂}}:m_{\text{碎石}}:m_{\text{水}}:m_{\text{外加剂}}=380:704:1100:152:3.80$ 。按基准配合比分别掺不同掺量的粉煤灰成型试验所用试件。

混凝土抗氯离子渗透性测定方法主要有两类<sup>[3]</sup>:自然渗透法和加速渗透法。本研究采用加速渗透法中的ASTM C1202直流电量法,即电通量法。根据配合比成型150 mm×150 mm×150 mm的混凝土试件,标准养护,在规定的试验龄期前,对制备的试块进行钻芯取样,端面磨平,制成 $\phi 100$  mm×50 mm的圆柱体试件。试验前进行真空饱水,试验时在试件轴向施加60 V直流电压,试件的正、负极两测的试验槽内分别放置浓度为0.3 mol/dm<sup>3</sup> NaOH溶液和质量分数为3%的NaCl溶液。记录6 h内通过试件的总电量,来评价混凝土的抗氯离子渗透性,其评价分类如表1所示<sup>[3]</sup>。

表1 电通量及其对混凝土渗透性的分类

Table 1 Categorizing of electric flux and concrete penetrative property

导电量/C	>4000	2000~4000	1000~2000	100~1000	<100
氯离子渗透性	高	中	低	很低	忽略

扫描电镜试样的制备:按基准配合比分别掺不同掺量的粉煤灰拌制混凝土并制成2 cm×2 cm×2 cm试件,成型时把石子取出。脱模后标准养护到规定龄期时取出,浸入无水酒精中终止水化,供扫描电镜项目测试用。X衍射和压汞测孔试件在规定的龄期时取出后也要浸入无水酒精中终止水化。

收稿日期:2009-03-17

作者简介:王彩文(1966-),女,山西太原人,高级工程师,研究方向:工程试验检测。

## 2 试验结果分析

### 2.1 粉煤灰掺量对混凝土电通量的影响

在其他条件不变的情况下,成型了粉煤灰掺量为0~50%(质量分数,下同)的混凝土试件,试验配合比参数及试验结果如图1所示。

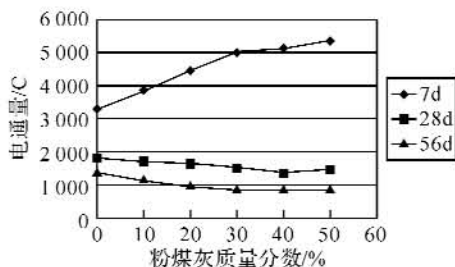


图1 不同龄期混凝土电通量与粉煤灰掺量关系曲线

Fig. 1 Relation curve of concrete electric flux with different age and fly ash adding volume

从图1可以看出,粉煤灰掺量对混凝土电通量的影响随着龄期的不同而有不同的变化规律。7 d龄期时,随着粉煤灰掺量的增加电通量逐渐增加,混凝土的抗氯离子渗透性能逐渐降低,28 d、56 d龄期时,粉煤灰掺量40%以前,随着粉煤灰掺量的增加电通量逐渐降低,混凝土的抗氯离子渗透性能逐渐增强。掺量超过40%后,电通量值有所增大。因此,40%的粉煤灰掺量不仅是混凝土抗压强度指标的拐点,也是耐久性指标的极限点。这主要是由于粉煤灰的火山灰效应和密实填充效应。随着龄期的不断延长,粉煤灰的火山灰效应开始逐渐显现,粉煤灰与水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,使混凝土中水化产物增多,混凝土固化氯离子的能力提高;同时,混凝土中氢氧化钙晶体含量降低,尺寸减小,取向度下降,浆骨界面间 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 富集的程度减小,界面“薄弱”的属性得以改善;再由于粉煤灰火山灰反应消耗毛细孔隙中的水分,水化产物占居原充水空间,导致浆体中大孔含量减小,毛细孔径进一步细化,浆体总孔隙率降低,混凝土更为密实。而当粉煤灰掺量超过40%以后,由于粉煤灰掺量较大,二次水化反应进行得比较缓慢,混凝土中还有大量未水化的粉煤灰颗粒,混凝土内部结构不够密实,因此混凝土的抗渗透性能降低,电通量增大,但比不掺粉煤灰的混凝土其抗渗透性能仍有所提高。

### 2.2 粉煤灰掺量对混凝土抗氯离子渗透性的微观分析

#### 2.2.1 电镜分析

a. 40%粉煤灰掺量混凝土7 d、14 d、28 d、56 d SEM图,分别如图2~5所示。

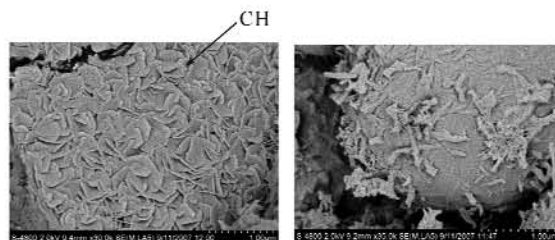


图2 粉煤灰掺量40%混凝土7 d SEM图

Fig. 2 7 d SEM picture of concrete with 40% adding volume of fly ash

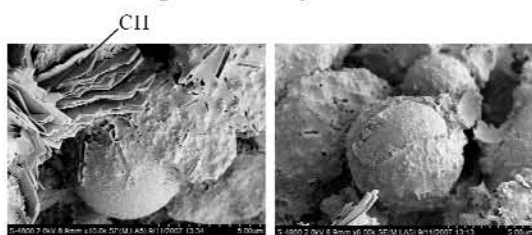


图3 粉煤灰掺量40%混凝土14 d SEM图

Fig. 3 14 d SEM picture of concrete with 40% adding volume of fly ash

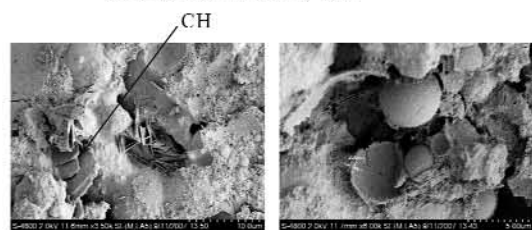


图4 粉煤灰掺量40%混凝土28 d SEM图

Fig. 4 28 d SEM picture of concrete with 40% adding volume of fly ash

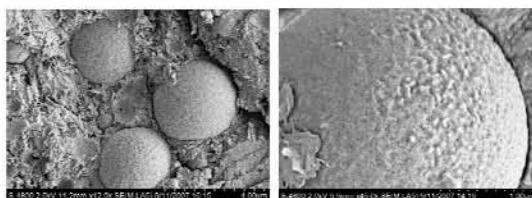


图5 粉煤灰掺量40%混凝土56 d SEM图

Fig. 5 56 d SEM picture of concrete with 40% adding volume of fly ash

图2~5清晰反应了水泥水化过程中粉煤灰的变化情况以及粉煤灰对混凝土性能的影响。图2表明,在7 d龄期时,混凝土中还存在一定量的氢氧化钙,粉煤灰表面开始参与反应,表面上有少量水化产物;图3表明,在14 d龄期时,粉煤灰表面水化程度加大,部分水化产物以外壳的形式开始剥落分散在混凝土中;图4表明,在28 d龄期时,混凝土中距离粉煤灰玻璃体较远处仍残留有少量氢氧化钙,粉煤灰表面已全部参与水化反应,水化产物数量明显增加并以外壳形式全部剥落分散于混凝土中,混凝土的密实程度提高;图5表明,在56 d龄期时,绝大部分粉煤灰参与水化反应,反应产物分散在混凝土中,混凝土的密实程度进一步

提高,对于粉煤灰颗粒,在颗粒表面反应完成水化产物剥落后,颗粒表面周围还存在有氢氧化钙的条件下又继续发生水化反应,但由于此时混凝土中氢氧化钙已大部分消耗掉,生成的水化产物也较少。

b. 0~50%粉煤灰掺量 56 d 界面 SEM 图,分别如图 6~11 所示。比较分析可知,掺入粉煤灰后,界面处的微结构发生了很大的变化, $\text{Ca}(\text{OH})_2$  数量减少,孔隙率降低,提高了结构的密实程度。

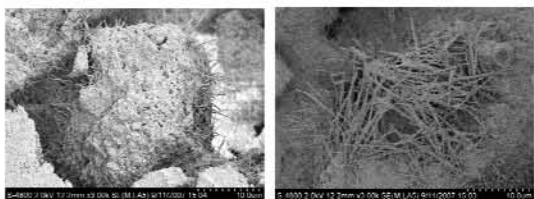


图 6 粉煤灰掺量 0% 界面 SEM 图

Fig. 6 Interface SEM picture of fly ash with 0% adding volume

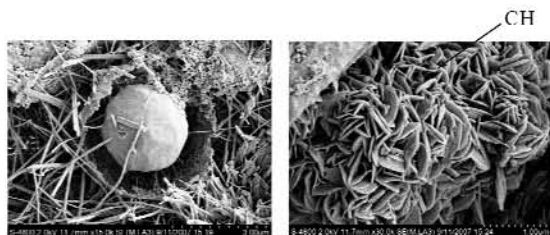


图 7 粉煤灰掺量 10% 界面 SEM 图

Fig. 7 Interface SEM picture of fly ash with 10% adding volume

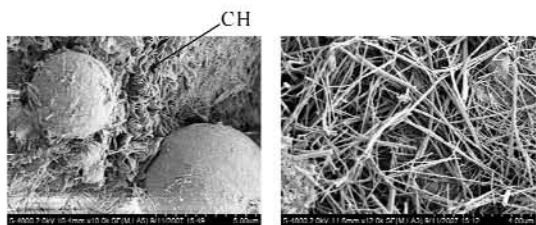


图 8 粉煤灰掺量 20% 界面 SEM 图

Fig. 8 Interface SEM picture of fly ash with 20% adding volume

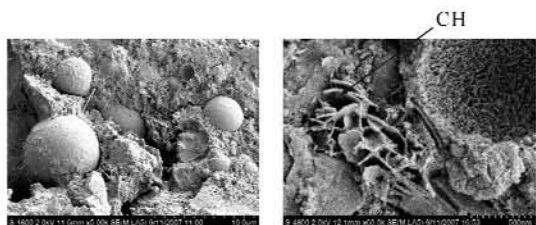


图 9 粉煤灰掺量 30% 界面 SEM 图

Fig. 9 Interface SEM picture of fly ash with 30% adding volume

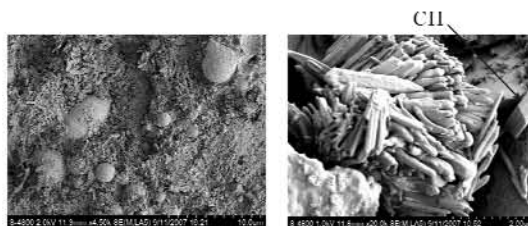


图 10 粉煤灰掺量 40% 界面 SEM 图

Fig. 10 Interface SEM picture of fly ash with 40% adding volume

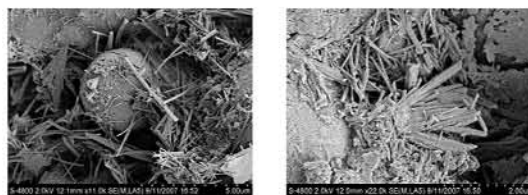
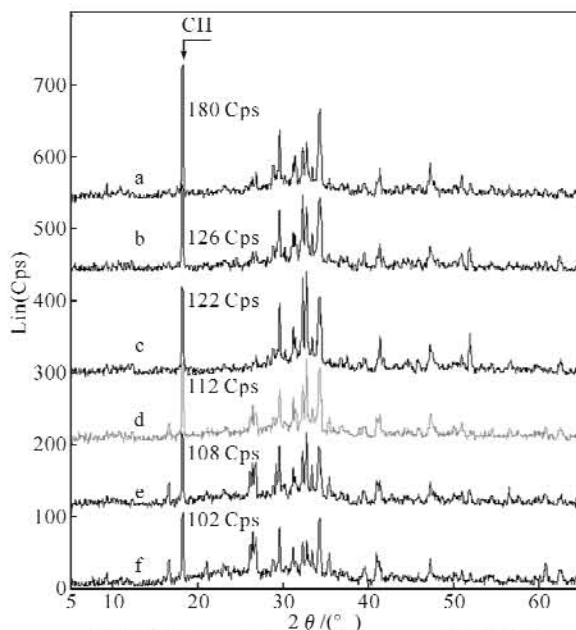


图 11 粉煤灰掺量 50% 界面 SEM 图

Fig. 11 Interface SEM picture of fly ash with 40% adding volume

## 2.2.2 X-衍射分析

针对不同粉煤灰掺量混凝土进行了 X-衍射分析,着重分析了水化过程中氢氧化钙的变化,试验结果分别如图 12、图 13 所示。



a. 粉煤灰掺量 0%; b. 粉煤灰掺量 10%; c. 粉煤灰掺量 20%; d. 粉煤灰掺量 30%; e. 粉煤灰掺量 40%; f. 粉煤灰掺量 50%

图 12 不同粉煤灰掺量混凝土 7 d 龄期 X-衍射图

Fig. 12 X- diffraction figure of concrete at the age of 7days with different fly ash adding volume

图 12、13 分别为粉煤灰掺量 0~50% 混凝土 7 d、56 d X-衍射图,试验结果表明在同一龄期时,随着粉煤灰掺量的增加,氢氧化钙 X 衍射峰值逐渐

降低,说明混凝土中的氢氧化钙数量逐渐减少,参与反应的粉煤灰数量逐渐增加;对于同一粉煤灰掺量的混凝土,56 d 龄期时 X-衍射峰值明显低于 7 d 龄期时 X 衍射峰值,随着龄期的增长,混凝土中氢氧化钙数量逐渐减少,消耗掉的氢氧化钙用于激发粉煤灰的火山灰效应,混凝土中水化产物逐渐增多,混凝土的密实程度提高.

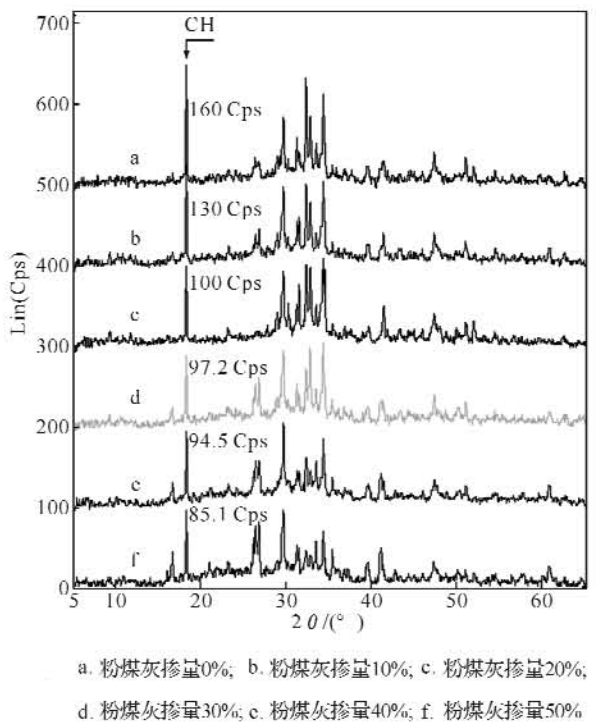


图 13 不同粉煤灰掺量混凝土 56d 龄期 X-衍射图  
Fig. 13 X- diffraction figure of concrete at the age of 56 days with different fly ash adding volume

2.2.3 压汞测孔分析

针对 0%、30%、40% 粉煤灰掺量的水泥石分别在 7 d、14 d、28 d、56 d 四个龄期进行了压汞测孔分析试验,孔径分布对比分析试验结果如表 2 所示.

由表 2 可以看出,同一龄期的混凝土,随着粉煤灰掺量的增加,混凝土的孔隙率逐渐减小,中值孔径逐渐减小,有害孔逐渐减少,无害孔逐渐增加;同一粉煤灰掺量的混凝土,随着龄期的增长,混凝土的孔隙率逐渐降低,有害孔逐渐减少,无害孔逐渐增加.因此混凝土宏观表现为随着粉煤灰掺量的增加混凝土的密实程度提高,抗氯离子渗透能力提高.

表 2 各种水泥石的孔隙率与孔径分布  
Table 2 Porosity and aperture distributing of various cement stones

编号	孔隙率 /%	中值孔 径/nm	孔径分布 /%			
			<20 nm	20~100 nm	100~200 nm	>200 nm
0#7 d	26.40	47.1	61.23	23.03	5.78	9.95
0#14 d	24.93	33.3	71.26	20.17	2.19	6.37
0#28 d	23.57	28.7	75.23	18.62	1.81	4.34
0#56 d	21.16	17.8	84.21	10.38	1.46	3.95
3#7 d	25.26	43.8	63.73	22.97	4.83	8.48
3#14 d	23.79	32.0	72.66	20.33	2.29	4.71
3#28 d	23.29	29.6	76.86	18.17	1.30	3.67
3#56 d	21.03	19.0	83.53	11.14	1.25	4.07
4#7 d	23.85	25.2	72.11	20.92	2.69	4.29
4#14 d	24.54	24.2	74.92	19.65	1.50	3.93
4#28 d	23.06	29.4	76.69	19.45	1.04	2.81
4#56 d	21.46	21.5	79.60	15.05	1.21	4.14

注:0#、3#、4# 砼试件的粉煤灰掺量分别为 0、30%、40%.

3 结 语

a. 粉煤灰掺量对混凝土抗氯离子渗透性的影响:7 d 龄期时,随着粉煤灰掺量的增加电通量逐渐增加,混凝土的抗氯离子渗透性能逐渐降低;28 d、56 d 龄期时,粉煤灰掺量 40% 以前,随着粉煤灰掺量的增加电通量逐渐降低,混凝土的抗氯离子渗透性能逐渐增强,掺量超过 40% 后,电通量值有所增大.因此,40% 的粉煤灰掺量是混凝土抗氯离子渗透的极限点.

b. 粉煤灰掺量对混凝土抗氯离子渗透性能的影响机理主要是掺入粉煤灰后,界面处的微结构发生了很大的变化,Ca(OH)<sub>2</sub> 数量减少,孔隙率降低,有害孔逐渐减少,无害孔逐渐增加,提高了结构的密实程度.对抗氯离子渗透性表现为随着粉煤灰掺量的增加,电通量降低,混凝土的抗氯离子渗透性增强.

参考文献:

[1] 王彩文. 成型压力和浸泡时间对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的影响[J]. 武汉工程大学学报,2009,31(5): 48-30.  
[2] 铁道部. 铁建设[2005]157 号,铁路混凝土结构耐久性设计暂行规定[S]. 北京:中国铁道出版社,2005.  
[3] 姚燕,王玲,田培. 高性能混凝土[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

## Influence of added volume of fly ash on anti-chloride penetrative property of concrete

WANG Cai-wen

(China Railway 12th Bureau Group CO., LTD, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** A series of experiment were conducted to analyze the influence of adding volume of fly ash on the anti chloride penetrative property of concrete by micro analysis of electronic microscope, diffraction and pressing hydrargyrum. the effect of adding volume of fly ash on anti-chloride penetrative property of concrete changed with the age of concrete. the anti-chloride penetrative property of concrete decreased gradually with the gradually increase of fly ash at the age of 7 d, and at the age of 28 d and 56 d, anti chloride penetrative property of concrete is enlarged with the adding volume of fly ash below 40%, and electric flux increased when adding volume is over 40%. Hence, adding volume of fly ash of 40% is the high-point for the anti-chloride penetrative property.

**Key words:** adding volume of fly ash; anti-penetrative property of concrete; influence mechanism

本文编辑: 萧 宁



(上接第 63 页)

## Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate

HUANG Jun, LIU Qing, WU Bi-yao

(School of Materials Science and Engineering of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The atomic transfer radical polymerization of the methyl methacrylate was studied. The benzyl chloride and CuCl/bpy were selected as the initiator and catalyst, respectively. The active polymerization was determined by gravimetric method and GPC, etc., and the polymethyl methacrylate (PMMA) was characterized by infra-red spectrum. In the polymerization process, with the extension of reaction time, the average polymer molecular weight and monomer conversion increased linearly and the molecular-weight distribution was narrow (the distribution exponent reached 1.46). This shows that the polymerization of the study has the characteristics of active radical polymerization.

**Key words:** methyl methacrylate; active radical; atomic transfer radical polymerization

本文编辑: 萧 宁