

硫酸盐和氯盐对砂浆宏微观力学性能的影响

吕国儿¹, 尚进¹, 黄珊珊¹, 李沙罡²

(1. 中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司, 浙江 杭州 311122; 2. 河海大学 港口海岸与近海工程学院, 江苏 南京 210024)

摘要: 盐湖和海水中富含的硫酸盐和氯盐会由外向内侵蚀混凝土结构。针对硫酸盐和氯盐侵蚀的不均匀特性, 通过开展不同侵蚀工况下的 X 射线衍射、抗压强度、劈裂抗拉强度和不同侵蚀深度的维氏硬度试验, 探究不同侵蚀程度下砂浆试样的物相组成和宏、微观力学性能的演变规律, 并改进 Logistic 函数建立维氏硬度评估模型。结果表明: 复合盐侵蚀下硫酸盐和氯盐的侵蚀产物减少; 复合盐侵蚀下维氏硬度沿深度的分布可分为上升段、下降段和稳定段 3 部分; 建立的评估模型能够准确描述硫酸盐和氯盐侵蚀下砂浆维氏硬度的分布规律; 维氏硬度可以用于分析不同侵蚀深度材料抗压性能的演变规律。研究成果可为混凝土结构的耐久性评估和修复提供参考。

关键词: 硫酸盐侵蚀; 氯盐侵蚀; 力学性能; 砂浆; 维氏硬度评估模型

中图分类号: TV432

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2024)02-159-08

Macro-and micro-mechanical properties of mortar under sulfate and chloride attack

LÜ Guoer¹, SHANG Jin¹, HUANG Shanshan¹, LI Shagang²

(1. PowerChina Huadong Engineering Corporation Limited, Hangzhou 311122, China; 2. College of Harbour, Coastal and Offshore Engineering, Hohai University, Nanjing 210024, China)

Abstract: Salt lakes and seawater contain a large amount of sulfates and chlorides, which can cause degradation of underwater concrete structures from the outer surface to the inner core. According to the heterogeneous corrosion characteristics of mortar under sulfate and chloride attack, a series of tests, including X-ray diffraction, compressive strength, splitting tensile strength and Vickers hardness tests, were conducted on samples exposed to different corrosion conditions to investigate the evolution of phase composition and macro-and micro-mechanical properties of mortar. A Vickers hardness evaluation model was developed by modifying Logistic function. The results revealed that the corrosion products of sulfate and chloride decreased under combined sulfate and chloride attack. Moreover, the distribution of Vickers hardness along depth under combined attack could be divided into three phases, namely, ascending, descending and stable phase. The proposed evaluation model accurately described the Vickers hardness distribution of mortar in sulfate and chloride environment. Additionally, Vickers hardness was shown to be effective in analyzing the evolution of compression resistance in different corrosion depths. The research findings could provide some reference for durability evaluation and restoration of concrete structures.

Key words: sulfate attack; chloride attack; mechanical property; mortar; Vickers hardness evaluation model

1 研究背景

盐湖和海水环境中含有大量的硫酸根离子和氯离子, 这两种离子均会侵蚀混凝土结构, 严重威胁结

构的使用寿命^[1-2]。硫酸根离子与水泥水化产物发生反应, 生成膨胀性产物钙矾石或石膏, 最初会降低孔隙率^[3], 但随后可能导致混凝土材料的膨胀、开裂和损伤^[4]。氯离子不仅会锈蚀钢筋, 还会与水泥

收稿日期: 2023-05-25; 修回日期: 2023-09-16

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51509081); 中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司科技立项(KY2021-XNY-02-05)

作者简介: 吕国儿(1984—), 男, 浙江丽水人, 硕士, 高级工程师, 研究方向为混凝土耐久性。

通讯作者: 尚进(1985—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 硕士, 正高级工程师, 研究方向为混凝土耐久性。

水化产物反应生成 Friedel 盐^[5]。硫酸盐和氯盐共同作用下的混凝土侵蚀规律较为复杂,硫酸盐的存在会降低氯离子的结合能力^[6];氯离子的存在则会延缓钙矾石和石膏的生成,减轻硫酸盐对混凝土的侵蚀损伤,且其浓度越高影响越显著^[7]。

现有研究大多通过标准试件抗压强度、劈裂抗拉强度等宏观力学性能的变化来评估硫酸盐和氯盐侵蚀对混凝土性能的影响。长期的硫酸盐侵蚀会导致混凝土力学性能严重劣化,并且该劣化过程受到硫酸盐浓度、温度、水灰比等多种因素的影响^[8-10]。相反,单独的氯盐侵蚀对混凝土力学性能的影响可以忽略不计^[11]。此外,大部分试验研究都发现氯盐能够抑制硫酸盐反应导致的力学损伤^[12-14]。

然而,已有研究表明盐溶液对混凝土的损伤并不是均匀的^[15],实验室试验得到的标准试件宏观力学性能劣化规律难以直接应用于实际工程。孙香花等^[16]采用纤维网格法计算硫酸盐和氯盐耦合作用下混凝土柱截面的应力,发现受侵蚀混凝土的截面应力随侵蚀深度的增加而增加。Liao 等^[17]指出硫酸盐对混凝土的侵蚀是一个渐进的过程,混凝土损伤程度沿侵蚀深度呈梯度分布。Santhanam 等^[18]通

过微观试验观察发现,硫酸盐侵蚀造成的微裂缝随着侵蚀深度的增加逐渐减少。已有研究虽然证实了盐侵蚀损伤是不均匀的,但仍缺乏对硫酸根离子和氯离子侵蚀下不同侵蚀深度处混凝土力学性能劣化的定量分析,严重制约了受盐侵蚀混凝土结构的损伤评估。

本研究通过对不同侵蚀时间和侵蚀溶液作用下的砂浆试样开展 X 射线衍射分析、抗压和劈裂抗拉强度试验、各侵蚀深度的维氏硬度试验,分析了不同侵蚀程度下物相组成和宏、微观力学性能的演变规律。同时,改进 Logistic 函数建立了硫酸盐和氯盐侵蚀下砂浆的维氏硬度评估模型,并在此基础上探究了宏、微观力学性能的关系,为硫酸盐和氯盐侵蚀下混凝土结构的耐久性评估和修复提供参考。

2 试验概况

2.1 试验材料

试验所用的水泥为海螺牌 PO42.5 级水泥,其表观密度为 $3\ 110\ \text{kg}/\text{m}^3$,化学与矿物组成如表 1 所示。所用的河砂为细度模数 2.6 的中砂。制备砂浆试件和侵蚀溶液所用的水为南京市自来水。

表 1 试验水泥化学与矿物组成

| 化学组成 | | | | | | | | 矿物组成 | | | | % |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|---|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | |
| 19.95 | 4.63 | 2.95 | 61.87 | 2.09 | 0.15 | 0.66 | 0.27 | 57.68 | 13.66 | 7.27 | 8.97 | |

2.2 试验设计

砂浆的水灰比为 0.55,灰砂比为 1:3。试样为 $70.7\ \text{mm} \times 70.7\ \text{mm} \times 70.7\ \text{mm}$ 的立方体,成型 24 h 后脱模,之后在饱和石灰水中养护 56 d。为确保试样相同深度的侵蚀是均匀的,用石蜡封住试样的四个面,留下一个对面进行硫酸盐和氯盐的一维侵蚀。选用分析纯无水氯化钠和无水硫酸钠制备侵蚀溶液,侵蚀时长分别为 0、150 和 360 d。为了研究氯离子浓度和硫酸根离子浓度的影响,试验共设置 6 组不同浓度的侵蚀溶液,其编号与相应的浓度如表 2 所示。

2.3 试验方案

养护结束后,将试样分为 6 组,每组 18 个试样,分别浸泡在不同浓度的硫酸盐和氯盐溶液中。浸泡 150 和 360 d 时,分别测量试样的维氏硬度、抗压强度、劈裂抗拉强度和物相组成。为确保侵蚀溶液浓度的稳定,每个月更换一次溶液。

表 2 侵蚀溶液种类与浓度

| 溶液编号 | NaCl 溶液浓度/% | Na ₂ SO ₄ 溶液浓度/% |
|-------------------|-------------|--|
| C ₀₊₀ | 0 | 0 |
| C ₀₊₅ | 0 | 5 |
| C ₅₊₀ | 5 | 0 |
| C ₅₊₅ | 5 | 5 |
| C ₅₊₁₀ | 5 | 10 |
| C ₁₀₊₅ | 10 | 5 |

注:编号 C 下标数字代表侵蚀溶液中 NaCl 和 Na₂SO₄ 的浓度。

2.4 试验方法

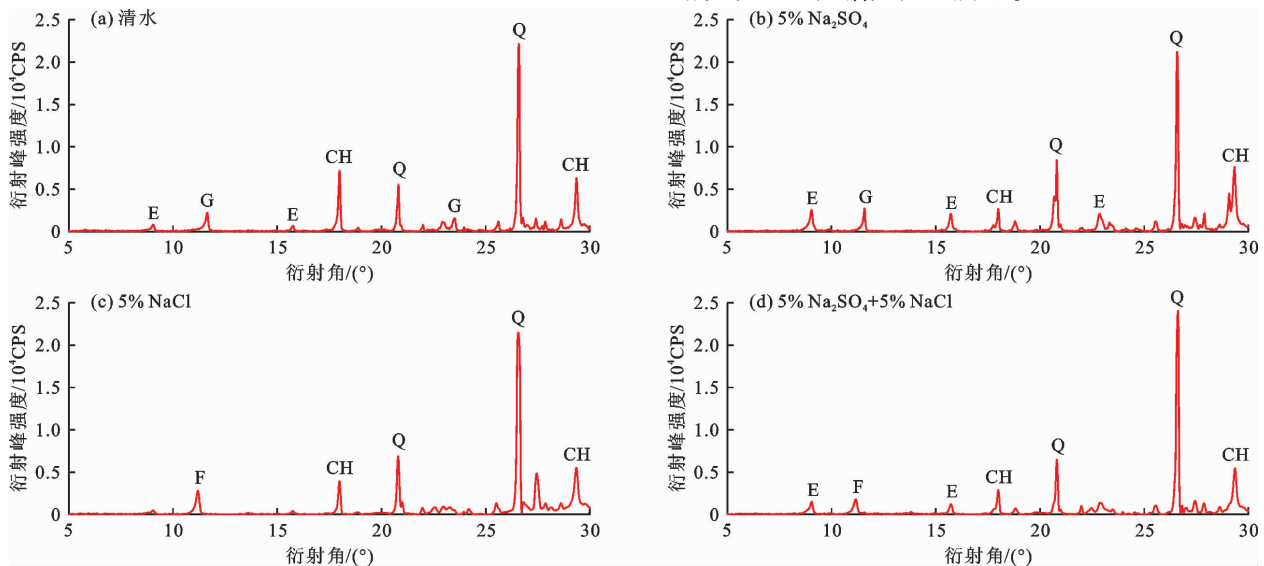
(1)维氏硬度。采用数字显微维氏硬度计测量不同溶液侵蚀后砂浆的维氏硬度。首先将试样从侵蚀溶液中取出,擦干表面;接着用切割机沿着试样侵蚀方向从暴露的表面切下并用环氧树脂密封;最后用砂纸打磨待测面,使其光滑。在打磨后的试样表面,沿侵蚀方向每隔 1 mm 测量 3 次维氏硬度并取

平均值。测量时通过施加 4.9 N 的外力将锥角为 136° 的直角四棱锥压入试样表面,然后保持荷载 15 s。释放荷载后,试件表面留下典型的压痕。测量压痕两条对角线后根据公式(1)计算维氏硬度。

$$HV = \frac{P}{A} = 2P \frac{\sin 68^\circ}{l^2} \quad (1)$$

式中: HV 为维氏硬度,MPa; P 为外力荷载,N; A 为压痕面积,mm²; l 为压痕对角线的平均长度,mm。

(2) X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)。采用万能试验机将砂浆试样劈裂,取侵蚀面 5 mm 以内的样品置于无水乙醇中密封保存。在进行 X 射线衍射分析前将样品置于 40 °C 烘箱中烘干 24 h,



注:图中 E 为钙矾石; G 为石膏; Q 为石英; F 为 Friedel 盐; CH 为氢氧化钙。

图 1 不同溶液浸泡 360 d 砂浆试样的 XRD 图谱

从图 1(a) 可以观察到,未受侵蚀的砂浆试样中存在钙矾石、石膏、石英和氢氧化钙的衍射峰,其中石英主要来自于砂子细颗粒。对比图 1(a) 和图 1(b) 发现,受单一硫酸盐侵蚀的试样水泥水化产物氢氧化钙的衍射峰减弱而钙矾石的衍射峰增强。这说明硫酸根离子会与水泥水化产物发生反应,生成钙矾石^[3]。由图 1(c) 可知,试样在 5% NaCl 溶液中浸泡时,XRD 图谱中出现了 Friedel 盐的衍射峰。根据 Guo 等^[5] 的研究,Friedel 盐主要来自于水泥水化产物中铝酸盐对氯离子的化学吸附。对比图 1(b) 和图 1(d) 可知,复合盐溶液浸泡的砂浆试样相比于单一硫酸盐溶液浸泡的试样,钙矾石的衍射峰减弱,石膏的衍射峰消失,可以证明氯盐的存在抑制了硫酸盐侵蚀产物的生成。同时,复合盐溶液侵蚀下 Friedel 盐的衍射峰强度要小于单一氯盐溶液侵蚀的情况,说明硫酸盐的存在使得氯盐侵蚀产物的生

研磨过 75 μm 筛。之后在 Bruker AXS D8 衍射仪上用 Cu-Kα 射线在衍射角 5°~30° 之间以每分钟 6° 的速度进行测试。

(3) 力学性能试验。达到侵蚀时间后,从侵蚀溶液中取出试件并擦干表面。参照《水工混凝土试验规程》(SL/T 352—2020) 测定试件的抗压强度和劈裂抗拉强度。

3 结果分析与讨论

3.1 物相组成

不同硫酸盐和氯盐侵蚀溶液浸泡 360 d 时砂浆试样的 XRD 图谱如图 1 所示。

成量减小。

3.2 单一盐侵蚀对砂浆力学性能的影响

浸泡前砂浆抗压强度和劈裂抗拉强度分别为 34.37 和 4.23 MPa。清水、单一氯盐溶液和单一硫酸盐溶液浸泡 150 和 360 d 时砂浆抗压强度和劈裂抗拉强度如图 2 所示。

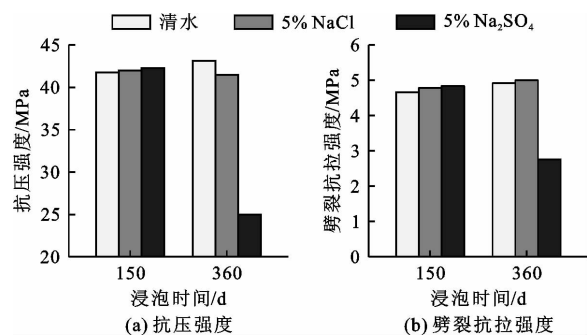


图 2 150 和 360 d 单一盐侵蚀对砂浆强度的影响

由图2可见,清水浸泡150 d时试样的抗压强度和劈裂抗拉强度均显著增长,但在150~360 d之间时试样的强度仅略有增长。这是因为随着时间的推移,水泥的水化逐渐减缓,材料强度的增长也相应变慢^[19]。与清水浸泡的试样类似,单一氯盐溶液浸泡的试样在360 d的浸泡中也出现了抗压强度和劈裂抗拉强度的增长。此外,由于氯离子对水泥水化的促进作用^[20],单一氯盐浸泡150 d时砂浆试样的抗压强度和劈裂抗拉强度略高于清水浸泡的试样。

在5% Na_2SO_4 溶液中浸泡150 d时,砂浆试样的抗压强度和劈裂抗拉强度略高于清水浸泡的试样。这种现象的出现是因为在侵蚀初期,硫酸盐与水泥水化产物发生反应,生成钙矾石和石膏,填充了砂浆中的孔隙,从而提高了砂浆的密实性^[3]。在5% Na_2SO_4 溶液中浸泡360 d时,砂浆的抗压强度和劈裂抗拉强度均下降了超过40%。这是由于随着侵蚀时间的增加,硫酸盐反应生成了过量的钙矾石和石膏,对砂浆中的孔隙施加了膨胀压力,当膨胀压力超过材料的抗拉强度时,会导致材料开裂,使其强度大幅度下降^[4]。

3.3 复合盐侵蚀对砂浆力学性能的影响

复合盐侵蚀下砂浆的抗压强度和劈裂抗拉强度如图3所示。对比图2和图3可以看出,在5% $\text{NaCl} + 5\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡的砂浆试样,其150 d时的强度略低于浸泡在单一硫酸盐溶液中的试样,但在360 d时却显著高于浸泡在单一硫酸盐溶液中的试样。这说明氯盐的存在会抑制硫酸盐对材料的早期增强作用,但在后期却减轻了对材料的劣化作用。当复合盐溶液中的硫酸盐浓度从5%增加到10%时,150 d的强度略有增加,而360 d的强度明

显降低。增加复合盐溶液中硫酸盐的浓度可以加速硫酸盐侵蚀的进程,这和 Cheng 等^[21]在单一硫酸盐侵蚀试验中所观察到的侵蚀溶液浓度对混凝土抗压强度的影响规律相似,表明该复合浓度下氯盐并未改变硫酸盐对砂浆的劣化作用。当复合盐溶液中的氯盐浓度从5%增加到10%时,150 d的强度略有降低,而360 d的强度显著增加。由此可见,增加复合盐环境中氯盐的浓度能够有抑制硫酸盐对材料的劣化作用。

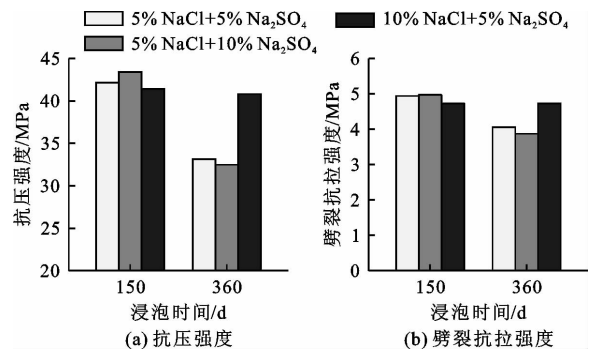


图3 150和360 d复合盐侵蚀对砂浆强度的影响

3.4 维氏硬度分布

3.4.1 氯盐浓度对砂浆维氏硬度的影响 氯盐浓度对侵蚀150和360 d时砂浆维氏硬度分布的影响如图4所示。从图4中可以看出,在清水中浸泡的砂浆,随着深度的增加,其维氏硬度先增加后保持稳定。随着浸泡时间的增加,增长段的深度增加,并且增长段各深度的维氏硬度减小。这与受钙析出作用的水泥基材料中固体钙含量沿深度分布的变化规律较为相似^[22],说明砂浆表层维氏硬度降低的主要原因是发生了钙溶蚀,水泥浆体中的氢氧化钙和CSH(cement silicate hydrogel)分解,从而导致材料性能下降。

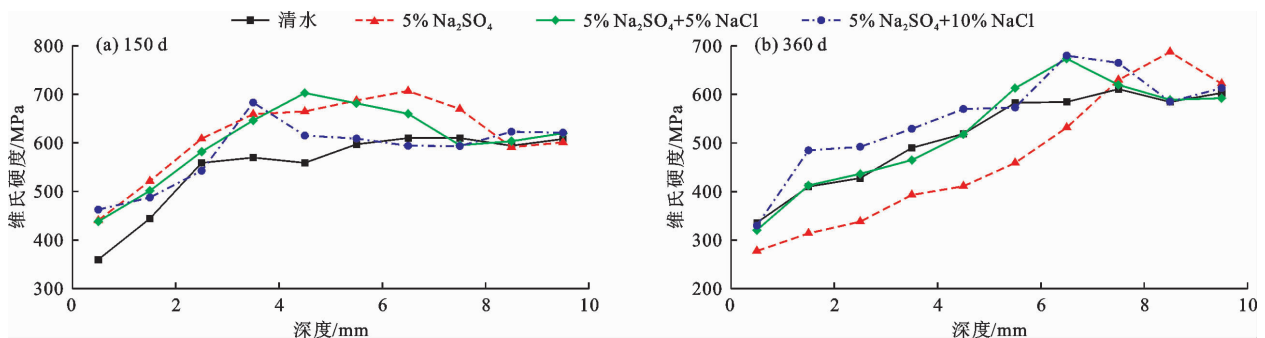


图4 侵蚀150和360 d氯盐浓度对砂浆维氏硬度分布的影响

当氯盐浓度为0时,试样主要是受到硫酸盐的侵蚀作用。此时,维氏硬度先增加后降低,并最终趋于稳定。且与清水组相比,增长段各深度的维氏硬度更大。这是因为反应生成的钙矾石起到了填充作

用^[23],可以在一定程度上抵消钙析出的影响。当浸泡时间从150 d增加到360 d时,增长段的深度增加,且各深度的维氏硬度显著减小。Duan 等^[23]在硫酸盐侵蚀水泥浆体的试验中也观察到,随着侵蚀

时间的增加,水泥浆体表面的维氏硬度逐渐减小,这说明硫酸盐反应导致的微裂缝使得维氏硬度减小。此外,在增长段的大部分深度,维氏硬度远小于清水组,可见硫酸盐对材料的劣化比单纯钙析出更严重。

随着浸蚀溶液中氯盐浓度的增大,维氏硬度增长段的深度减小,这与复合盐环境下硫酸根离子侵蚀深度的变化规律相近。随着侵蚀溶液中氯盐浓度的增加,硫酸根离子的侵蚀深度也相应减小^[24]。然而,相较于离子浓度,维氏硬度能更直观地反映盐侵蚀下材料局部力学性能的变化。此外,在浸泡 150 d 时,氯离子浓度的增加会使得增长段各深度的维氏硬度减小;而在浸泡 360 d 时,氯离子浓度的增加会使得增长段各深度的维氏硬度增大。这主要是因为氯离子会抑制硫酸盐反应产物的生成,在 150 d 时

减弱其对孔隙的填充和对硬度的增强作用;在 360 d 时减弱其引起的材料开裂和对硬度的降低作用。

3.4.2 硫酸盐浓度对砂浆维氏硬度影响 硫酸盐浓度对侵蚀 150 和 360 d 时砂浆维氏硬度分布的影响如图 5 所示。当硫酸盐浓度为 0 时,试样主要是受到氯盐的侵蚀作用。在这种情况下,随着深度的增加,砂浆的维氏硬度表现出先增加后趋于稳定的趋势,与清水环境中观察到的规律基本一致。当浸泡时间从 150 d 增加到 360 d 时,浸泡在这一溶液中的试样同样出现了增长段深度的增加和各深度维氏硬度的减小。这与 Li 等^[25]在试验中观察到的氯盐侵蚀前后混凝土表层维氏硬度的变化规律相似,维氏硬度的降低主要是因为钙析出导致表层水泥浆体分解,材料性能降低。

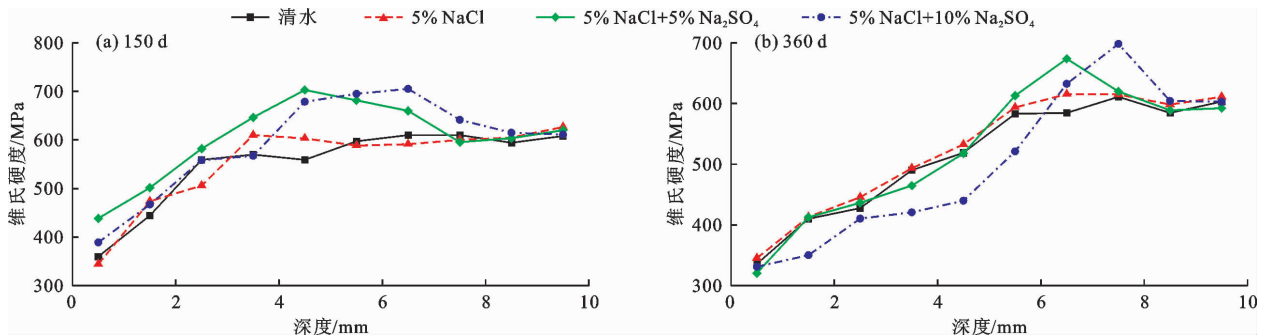


图 5 侵蚀 150 和 360 d 硫酸盐浓度对砂浆维氏硬度分布的影响

随着浸泡溶液中硫酸盐浓度的提高,砂浆维氏硬度增长段的深度亦随之增加。150 d 时浸泡在 5% NaCl + 10% Na₂SO₄ 溶液中的试样增长段各深度的维氏硬度均高于浸泡在 5% NaCl 溶液中的试样。然而,到了 360 d 时,同样是在 5% NaCl + 10% Na₂SO₄ 溶液中浸泡的试样,在其增长段的大部分深度上,维氏硬度却显著低于浸泡在 5% NaCl 溶液中的试样。根据 Li 等^[24]的试验结果,侵蚀溶液中硫酸盐浓度越高,砂浆内部硫酸根离子的侵蚀深度越大,并且各深度总硫酸根离子浓度也更高。因此,可以推断随着侵蚀溶液中硫酸盐浓度的增加,表层各深度的硫酸盐反应加剧,从而导致材料的硬度降低。

3.5 维氏硬度评估模型

由于钙溶蚀作用下维氏硬度随深度的分布近似呈 S 型,杨虎等^[26]曾采用 Logistic 函数来描述维氏硬度随深度的变化规律,见公式(2)。

$$HV(x) = \frac{HV_0 - HV_1}{1 + (x/x_0)^r} + HV_1 \quad (2)$$

式中: $HV(x)$ 为深度 x 处的维氏硬度,MPa; HV_1 为试样表面的维氏硬度,MPa; HV_0 为试样内部未溶蚀区域的维氏硬度,MPa; x 为试样溶蚀方向的深度,

mm; x_0 为控制增长段深度的模型参数,mm; r 为控制维氏硬度随深度变化速率的模型参数。

在本研究中,清水和单一氯盐溶液浸泡下砂浆维氏硬度随深度的变化主要是由钙溶蚀引起的,由图 6 可知 Logistic 函数可以很好地评估这两种环境下砂浆维氏硬度的分布规律。然而,单一硫酸盐和硫酸盐 + 氯盐复合溶液浸泡下,砂浆同时受到钙溶蚀和硫酸盐反应的作用,在其内部一定深度范围内存在增强区,此时 Logistic 函数无法准确地描述砂浆维氏硬度沿深度的变化。

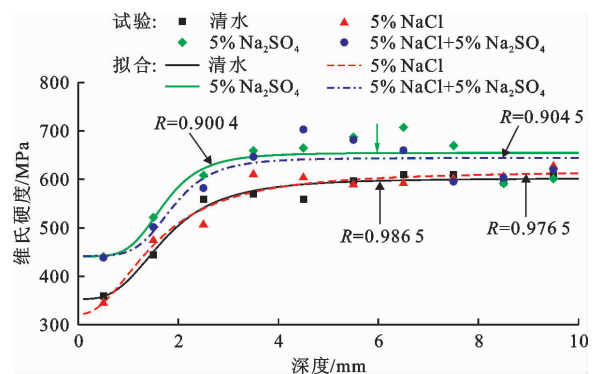


图 6 Logistic 函数对 150 d 砂浆维氏硬度分布的拟合结果

对于浸泡在单一硫酸盐溶液及复合盐溶液中的试样,由图 4 和图 5 可以看出砂浆维氏硬度随深度先增加后减小,之后保持稳定。

根据试验结果对 Logistic 函数进行修正,以维氏硬度最大值所在深度为界,将砂浆分为强侵蚀区和弱侵蚀区,用分段函数来描述所在区域的维氏硬度分布,见公式(3)。

$$HV(x) = \begin{cases} \frac{HV_2 - HV_1}{1 + (x/x_1)^p} + HV_1 & (x \leq x_d) \\ \frac{HV_0 - HV_2}{1 + (x/x_2)^q} + HV_2 & (x > x_d) \end{cases} \quad (3)$$

式中: HV_2 为试样的名义最大维氏硬度,MPa; x_d 为维氏硬度最大值所在深度,mm,当 $x \leq x_d$ 时为强侵蚀区,当 $x > x_d$ 时为弱侵蚀区; x_1 和 x_2 分别为控制

增长段和下降段深度的模型参数,mm; p 和 q 为控制维氏硬度随深度变化速率的模型参数。

采用公式(3)对单一硫酸盐和复合盐侵蚀下试样的维氏硬度分布进行回归分析,不同深度的模拟值和试验值如图 7 所示,不同侵蚀时间、不同溶液的模型参数如表 3 所示。分析结果表明修正后的公式能够较好地反映维氏硬度随深度的变化规律。

由表 3 可以看出,所有工况的相关系数均大于 0.94,表明提出的维氏硬度评估模型能够较准确地描述单一硫酸盐和复合盐侵蚀下砂浆内维氏硬度的分布情况;150 d 时随氯盐浓度的增加 p 值减小,而 360 d 时随氯盐浓度的增加 p 值增大,这说明维氏硬度随深度的增长速率在侵蚀早期随氯盐浓度的增加而增大,在侵蚀后期随氯盐浓度的增加而减小。

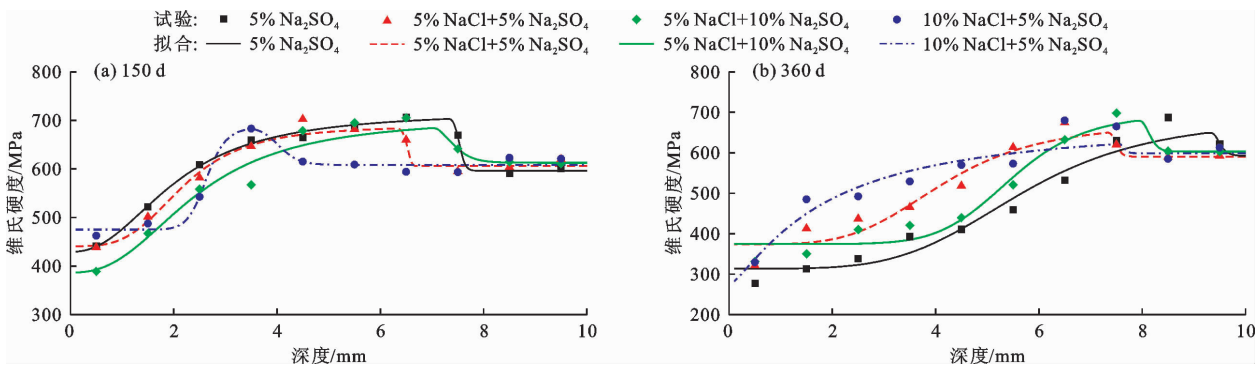


图 7 硫酸盐和复合盐侵蚀 150 和 360 d 的砂浆维氏硬度模拟值和试验值

表 3 砂浆维氏硬度分布模型参数

| 侵蚀时间/d | 溶液编号 | HV_2 /MPa | x_0 /mm | x_1 /mm | x_2 /mm | p | q | R |
|--------|------------|-------------|-----------|-----------|-----------|--------|---------|---------|
| 150 | C_{0+5} | 717.82 | 7.42 | 2.05 | 7.52 | -2.30 | -160.74 | 0.997 3 |
| | C_{5+5} | 689.06 | 6.47 | 2.19 | 6.51 | -3.53 | -517.63 | 0.987 8 |
| | C_{5+10} | 705.66 | 7.08 | 2.44 | 7.33 | -2.49 | -36.21 | 0.978 2 |
| | C_{10+5} | 686.58 | 3.51 | 2.64 | 4.04 | -14.26 | -21.75 | 0.986 0 |
| 360 | C_{0+5} | 687.47 | 9.38 | 5.68 | 9.43 | -4.45 | -107.53 | 0.980 4 |
| | C_{5+5} | 673.74 | 7.41 | 4.15 | 7.47 | -4.30 | -144.29 | 0.966 4 |
| | C_{5+10} | 698.26 | 7.99 | 5.47 | 8.12 | -7.56 | -95.73 | 0.979 7 |
| | C_{10+5} | 680.02 | 7.60 | 1.84 | 7.56 | -1.27 | -179.82 | 0.946 6 |

假设同一侵蚀深度砂浆试样的维氏硬度相同,则整个断面的平均维氏硬度可通过对公式(3)积分求解得到。

$$\overline{HV} = \frac{\int_0^{x_t} HV(x) dx}{x_t} \quad (4)$$

式中: \overline{HV} 为试样的平均维氏硬度,MPa, x_t 为试样侵蚀方向的总长度,mm。

图 8 为受硫酸盐和氯盐侵蚀的水泥基材料平均维氏硬度与抗压强度的关系。所用数据来自本文的试验以及 Yang 等^[27]和 Xiong 等^[28]测得的单一氯盐和单一硫酸盐侵蚀下水泥基材料的抗压强度与不同深度的维氏硬度。由图 8 可以看出,根据本文和文献中试验数据计算得到的平均维氏硬度和抗压强度呈线性相关,并且相关性显著。这表明试样断面的平均维氏硬度与试样的抗压强度之间存在直接关

联。因此,维氏硬度可以作为一种评估盐侵蚀下不同深度材料抗压性能的指标。

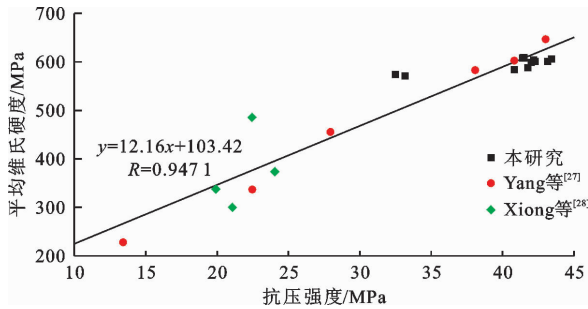


图8 水泥基材料平均维氏硬度与抗压强度的关系

4 结 论

(1)与单一硫酸盐溶液相比,氯盐的存在抑制了复合盐溶液侵蚀150 d时砂浆强度的增长和侵蚀360 d时砂浆强度的降低。与单一氯盐溶液相比,硫酸盐的存在促进了复合盐溶液侵蚀150 d时砂浆强度的增长和侵蚀360 d时砂浆强度的降低;与单一盐侵蚀相比,复合盐侵蚀下硫酸盐和氯盐的侵蚀产物均减少。

(2)清水和单一氯盐溶液浸泡下砂浆维氏硬度沿深度的分布包括2个部分(上升段和稳定段);单一硫酸盐和复合盐溶液浸泡下砂浆维氏硬度沿深度的分布包括3个部分(上升段、下降段和稳定段)。与单一硫酸盐溶液相比,复合盐溶液中氯盐的存在减小了砂浆维氏硬度上升段的深度;与单一氯盐溶液相比,复合盐溶液中硫酸盐的存在增加了砂浆维氏硬度上升段的深度。

(3)清水和单一氯盐侵蚀下砂浆维氏硬度的分布满足Logistic函数,单一硫酸盐和复合盐侵蚀下砂浆维氏硬度的分布满足修正的Logistic函数,提出的维氏硬度评估模型能够准确描述氯盐和硫酸盐侵蚀下砂浆维氏硬度的分布规律。

(4)试样断面的平均维氏硬度与试样的抗压强度线性相关,维氏硬度可用于分析硫酸盐和氯盐侵蚀下不同侵蚀深度水泥基材料抗压性能的演变规律。

参考文献:

- [1] SUN Dandan, CAO Zhenjie, HUANG Changfu, et al. Degradation of concrete in marine environment under coupled chloride and sulfate attack: a numerical and experimental study[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 17: e01218.
- [2] 刘宏伟,孙彦广,李威翰,等.盐湖地区高性能混凝土耐久性与其使用寿命预测方法研究[J]. *中国建筑金属结构*, 2020(6):63-65.
- [3] YU Xiaotong, CHEN Da, FENG Jiarui, et al. Behavior of mortar exposed to different exposure conditions of sulfate attack[J]. *Ocean Engineering*, 2018, 157: 1-12.
- [4] WANG Hailong, CHEN Zhiwei, LI Hedong, et al. Numerical simulation of external sulphate attack in concrete considering coupled chemo-diffusion-mechanical effect [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 292: 123325.
- [5] GUO Jinjun, XIA Xing, WANG Kun, et al. Multi-scale model investigating the effects of pore structure and drying - wet-ting cycles on diffusion in concrete [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 140: 105086.
- [6] RAN Bo, OMIKRINE - METALSSI O, FEN - CHONG T, et al. Pore crystallization and expansion of cement pastes in sulfate solutions with and without chlorides [J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 166: 107099.
- [7] METALSSI O O, TOUHAMI R R, BARBERON R, et al. Understanding the degradation mechanisms of cement-based systems in combined chloride - sulfate attack [J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 164: 107065.
- [8] ZOU Dujian, QIN Shanshan, LIU Tiejun, et al. Experimental and numerical study of the effects of solution concentration and temperature on concrete under external sulfate attack [J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 139: 106284.
- [9] LI Xiaoyu, YU Xiaotong, ZHAO Yazhou, et al. Effect of initial curing period on the behavior of mortar under sulfate attack [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 326: 126852.
- [10] CHENG Hanbin, LIU Tiejun, ZOU Dujian, et al. Compressive strength assessment of sulfate-attacked concrete by using sulfate ions distributions [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 293: 123550.
- [11] DU Jianmin, TANG Zhenyu, LI Guo, et al. Key inhibitory mechanism of external chloride ions on concrete sulfate attack [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 225: 611-619.
- [12] LIU Qingfeng, SHEN Xiaohan, SAVIJA B, et al. Numerical study of interactive ingress of calcium leaching, chloride transport and multi-ions coupling in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 165: 107072.
- [13] SUN Hongfang, LIU Shuqin, CAO Kun, et al. Degradation mechanism of cement mortar exposed to combined sulfate - chloride attack under cyclic wetting - drying condition [J]. *Materials and Structures*, 2021, 54(4): 138.
- [14] WU Jiang, WEI Jiangxiong, HUANG Haoliang, et al. Effect of multiple ions on the degradation in concrete subjected to sulfate attack [J]. *Construction and Building*

- Materials, 2020, 259: 119846.
- [15] YU Yuguo, GAO Wei, FENG Yuan, et al. On the competitive antagonism effect in combined chloride - sulfate attack: a numerical exploration[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 144: 106406.
- [16] 孙香花,王佳林,左晓宝,等. 荷载-环境耦合作用下钢筋混凝土柱退化过程分析[J]. 南京理工大学学报, 2018,42(2):133-141.
- [17] LIAO Kaixing, ZHANG Yunpeng, ZHANG Weiping, et al. Modeling constitutive relationship of sulfate-attacked concrete[J]. Construction and Building Materials, 2020, 260: 119902.
- [18] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look: part 1: summary of experimental results [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(6): 915-921.
- [19] LI Pengfei, JIANG Zhengshi, AN Xuehui, et al. Time-dependent retardation effect of epoxy latexes on cement hydration: experiments and multi-component hydration model[J]. Construction and Building Materials, 2022, 320: 126282.
- [20] CAO Yuanzhang, GUO Liping, CHEN Bo, et al. Effect of pre-introduced sodium chloride on cement hydration process[J]. Advances in Cement Research, 2021, 33(12): 526-539.
- [21] CHENG Hanbin, LIU Tiejun, ZOU Dujian, et al. Compressive strength assessment of sulfate-attacked concrete by using sulfate ions distributions[J]. Construction and Building Materials, 2021, 293: 123550.
- [22] WAN Keshu, LI Yan, SUN Wei. Experimental and modelling research of the accelerated calcium leaching of cement paste in ammonium nitrate solution[J]. Construction and Building Materials, 2013, 40: 832-846.
- [23] DUAN Ping, YAN Chunjie, ZHOU Wei. Influence of partial replacement of fly ash by metakaolin on mechanical properties and microstructure of fly ash geopolymer paste exposed to sulfate attack [J]. Ceramics International, 2016, 42(2, Part B): 3504-3517.
- [24] LI Shagang, YU Xiaotong, ZHOU Wentao, et al. Strength assessment of cement-based materials under marine conditions subjected to sulfate and chloride attack based on ion distributions[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2023, 11(6): 1210.
- [25] LI Tianyu, LIU Xiaoyan, ZHANG Yumei, et al. Preparation of sea water sea sand high performance concrete (SHPC) and serving performance study in marine environment[J]. Construction and Building Materials, 2020, 254: 119114.
- [26] 杨虎,蒋林华,张研,等. 基于等效维氏硬度的溶蚀混凝土抗压强度预测模型[C]//中国土木工程学会混凝土与预应力混凝土分会混凝土耐久性专业委员会. 第八届全国混凝土耐久性学术交流会论文集,2012:193-206.
- [27] YANG Hu, JIANG Linhua, ZHANG Yan, et al. Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments[J]. Construction and Building Materials, 2012, 29: 88-96.
- [28] XIONG Chuansheng, JIANG Linhua, XU Yi, et al. Deterioration of pastes exposed to leaching, external sulfate attack and the dual actions[J]. Construction and Building Materials, 2016, 116: 52-62.

倡导绿色生活
让我们拒绝水污染

