

基于正交试验的碱-硅酸反应复合抑制剂的研究

雷 蕾

(杨凌职业技术学院 水利工程学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 基于三元二次正交旋转组合试验,采用快速砂浆棒法,测定试件膨胀率以及强度,得到以膨胀率为因变量 Y 的回归方程,分析了三因子共同作用对碱-硅酸反应的抑制作用以及相互之间的交互作用。结果表明:使膨胀率降低到 0.1% 的粉煤灰掺量至少为 16%,膨胀率最低值 0.045% 相应的粉煤灰掺量为 26.8%;矿渣掺量变化时对碱-硅酸反应抑制效果变化程度不明显,但膨胀率均小于规定要求,矿渣粉掺量可控制在 20% ~ 30%;粉煤灰与矿渣、粉煤灰与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、矿渣与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 均对 ASR 膨胀率有正交互效应;得到其对碱-硅酸反应的影响规律及满足强度要求时的最佳因子组合,可为工程应用提供借鉴。

关键词: 碱-硅酸反应; 正交旋转设计; 复合抑制剂; 快速砂浆棒法; 最佳因子组合

中图分类号: TU528

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2017)05-0200-05

Research on compound inhibitor to Alkali-silicic acid reaction based on orthogonal experiment

LEI Lei

(Yangling Vocational & Technical College, Yangling 712100, China)

Abstract: Based on the ternary quadratic orthogonal rotation experiment, the fast mortar stick method was used to determine the expansion rate and strength of the specimens, and then the regression equation with the expansion rate as the dependent variable Y was obtained. The inhibition of alkali-silicic acid reaction and the interaction between them under three factors were analyzed. The results show that when the fly ash content is at least 16%, all the mortar specimens expansion rate can be reduced to 0.1%, and the minimum mortar specimens expansion rate of 0.045% appears when the fly ash content is 26.8%. When the slag content changes, the change degree of alkali-silicic acid reaction is not obvious, but the expansion rate is less than the specified requirement, and the slag powder content can be controlled at about 20% ~ 30%. Fly ash and slag, fly ash and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, slag and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ have positive effects on ASR expansion rate. The influence rule of alkali-silicic acid reaction and the best factor combination when satisfying the strength requirement are obtained, which can provide reference for engineering application.

Key words: Alkali-silica reaction (ASR); orthogonal rotation design; compound inhibitor; testing method of fast mortar stick; optimum combination

1 研究背景

碱-硅酸反应(以下简称 ASR)是最常见的混凝土碱-骨料反应类型,关注混凝土耐久性的研究者们都将其作为一个重要的研究方向。目前较为普遍的碱-集料抑制措施大致分为采用矿物外加剂,如粉煤灰、矿渣、硅粉等^[1-3];另外化学外加剂是一

种新的有效抑制 ASR 的措施,常见的包括锂盐、钙盐等^[4-6]等,除此之外,文献[7]中提到的 ASR 抑制方法还有纤维类,例如碳纤维、聚丙烯纤维等。但现有抑制方法中各自存在一些问题,如粉煤灰等矿物外加剂对 ASR 反应的抑制效果是公认的,但在较大掺量时会影响到混凝土结构的力学性能,比如造成混凝土强度降低;化学外加剂中效果最好的锂盐却

收稿日期:2017-04-08; 修回日期:2017-06-25

作者简介:雷 蕾(1983-),女,陕西西安人,硕士研究生,讲师,主要从事混凝土结构耐久性研究。

由于锂盐化合物较难获得而导致成本昂贵,很难用于工程实际,并且对化学外加剂的长期有效性仍然存在不同看法。

而关于复合抑制剂的研究并不多见,复合抑制剂是通过由两种或两种以上的材料作为抑制剂同时进行 ASR 的抑制,相互取长补短^[8-9],有效的复合抑制剂对 ASR 反应的抑制效果可以优于单一抑制剂,并且可以降低各自掺量。研究已表明,混凝土中掺加矿物混合料是抑制 ASR 的重要途径,而在化学外加剂方面,获取一种经济适用的材料来替代昂贵的锂盐进而在工程中推广就十分具有价值。

众所周知,粉煤灰等掺合料对 ASR 有非常好的延缓及抑制效用,这些矿物中都含有较多的 Al^{3+} ,各类型研究中 Al^{3+} 抑制混凝土 ASR 的相关研究较少, Al^{3+} 延缓 ASR 机制可试着从下面的角度进行解释^[10]:混凝土结构中加入一定的 Al^{3+} ,此时 ASR 反应产物不再是碱硅凝胶,而生成了新的产物铝硅酸盐凝胶,其组成和结构更为复杂。此种新产物在一定条件下可生成沸石类物质,在此过程中会吸收若干碱离子,因而减少了结构的碱的含量,对 ASR 反应的发展产生了较强的抑制作用^[11-12]。另外,在掺加了 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 后,反应产物碱硅凝胶的产生量大为降低,混凝土内部膨胀量大为减少,从而 ASR 反应被抑制。

综上所述,本研究选择粉煤灰和矿渣两种工程中最常见的矿物掺合料,同时选择分析纯 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,通过试验研究该3种外加剂复合对 ASR 的抑制效果;另外,由于在以往的 ASR 抑制剂研究中,添加抑制剂后对构件实际强度的影响研究较少,因此本文研究中还同时检测了构件的抗压强度,得到满足强度要求下的构件膨胀率最低时的因素组合,可供实际工程人员参考。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

水泥:宝鸡众喜水泥有限公司生产的众喜 42.5 P. O 水泥,经火焰光度法测定水泥碱含量为 0.93% (以 Na_2O 计),属高碱水泥。

骨料:渭河砂,表观密度 $\rho = 2\,630\text{ kg/m}^3$,细度模数 $M_x = 2.82$;江苏盐城的高活性石英玻璃砂,筛分好备用。

采取 95% 非活性的渭河砂石骨料与 5% 高活性的石英砂组合后按 DL/T 5151 - 2014《水工混凝土砂石骨料试验规程》“抑制骨料碱活性效能试验”^[13]中规定级配组合成试验用砂。

粉煤灰:陕西正元Ⅱ级灰。主要化学成分 SiO_2 占比 43.7%, Al_2O_3 占比 27.4%, Fe_2O_3 占比 17.7%, 烧失量 0.2%, 需水比 90%, 45 μm 筛筛余 9%。

矿渣粉:主要化学成分 SiO_2 占比 35.4%, Al_2O_3 占比 14.6%, CaO 占比 36.9%, MgO 占比 9.8%, 烧失量 0.2%, 总碱量 0.55%。

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:西安化学试剂厂,分析纯。

根据试验规程中要求,标准对比 B0 试件每组材料配比为:水泥:砂(渭河砂 + 石英砂):水 = 400: 900 (845 + 50): 850。

2.2 试验方案

2.2.1 试验方法 试验按照 DL/T 5151 - 2014《水工混凝土砂石骨料规程》“骨料碱活性检验(快速砂浆棒法)”进行,为了研究矿渣、粉煤灰、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 因子共同对 ASR 的抑制效应,研究采用三元二次正交旋转组合设计,该设计具有试验组数少、计算简单并且回归系数间的相关性被消除的优点,试验设计的旋转性还克服了随试验点在因子空间的位置不同而表现出较大差异的干扰。

2.2.2 试验安排 本次共设计 23 个试验点,与一组掺加高活性石英玻璃砂未掺抑制剂的对比试件 B0 进行膨胀率及混凝土强度对比,每个试验点两组试件,第 1 组 3 个试件测试膨胀率,第 2 组 3 个强度试件,测量指标为 3、7、14 d 膨胀率及 28 d 混凝土强度。

3 试验结果与分析

3.1 试验结果

将每个试验点的两组试件分别测试规定龄期的膨胀率及 28 d 强度,并计算出试件的 14 d 膨胀率降低率列于下表 1。

按照试验统计分析^[14]原理,采用 DPS 数据分析软件^[15],对试件 14d 龄期的膨胀率做回归分析,建立的回归方程为:

$$Y = 0.0546 - 0.0234Z_1 - 0.02Z_1Z_2 - 0.014Z_1Z_3 - 0.013Z_2Z_3 + 0.01157Z_1^2 - 0.014Z_3^2 \quad (1)$$

式中: Z_1 、 Z_2 、 Z_3 分别为粉煤灰、矿渣、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的因素水平取值。

对方程进行拟合度检验:

$$F_{\text{fit}} = 2.95 < F_{0.05}(5, 8) = 3.69$$

检验结果表明模型拟合是合适的。

从试验结果得出的膨胀率降低到 0.1% 以下各因素掺量组合见表 2,抗压强度最高值组合见表 3:

表 1 多因素抑制碱骨料反应试验结果

试验序号		Z_1	Z_2	Z_3	膨胀率/%			14d 膨胀率	28d 强度/
		粉煤灰	矿渣	$Al_2(SO_4)_3$	3 d	7 d	14 d	降低率/%	MPa
mc	1	1	1	1	-0.082	-0.075	-0.012	102.1	9.5
	2	1	1	-1	-0.156	-0.087	-0.008	101.4	10.1
	3	1	-1	1	-0.044	-0.018	0.026	95.5	12.3
	4	1	-1	-1	-0.022	0.028	0.045	92.1	12.8
	5	-1	1	1	0.004	0.031	0.078	86.4	10.9
	6	-1	1	-1	0.059	0.089	0.094	83.6	11.7
	7	-1	-1	1	0.037	0.057	0.103	82.0	16.2
	8	-1	-1	-1	0.023	0.040	0.09	84.3	18.9
mr	9	1.682	0	0	0.001	0.027	0.059	89.7	13.3
	10	-1.682	0	0	0.026	0.044	0.116	79.8	16.8
	11	0	1.682	0	-0.019	-0.014	0.028	95.1	13.1
	12	0	-1.682	0	-0.007	0.029	0.058	89.8	17.6
	13	0	0	1.682	-0.036	-0.015	0.011	98.1	15.2
	14	0	0	-1.682	-0.118	-0.087	0.021	96.3	15.7
m0	15	0	0	0	-0.015	0.003	0.037	93.5	15.0
	16	0	0	0	0.046	0.036	0.058	89.9	15.9
	17	0	0	0	0.014	0.037	0.061	89.3	14.6
	18	0	0	0	0.009	0.033	0.071	87.7	15.2
	19	0	0	0	-0.022	0.007	0.044	92.3	14.4
	20	0	0	0	0.017	0.018	0.049	91.4	14.2
	21	0	0	0	0.010	0.026	0.078	86.4	13.9
	22	0	0	0	0.140	0.077	0.071	87.6	15.3
	23	0	0	0	0.025	0.025	0.046	91.9	14.8
	对照组	B0			0.073	0.112	0.383		14.6

注: Z_1 各因子水平为 1(25%), -1(15%), 1.682(28.4%), -1.682(11.6%), 0(20%);
 Z_2 各因子水平为 1(35%), -1(25%), 1.682(38.4%), -1.682(21.6%), 0(30%);
 Z_3 各因子水平为 1(4%), -1(2%), 1.682(4.68%), -1.682(1.32%), 0(3%)

表 2 膨胀率降低到 0.1% 以下因素水平组合

Z_1	Z_2	Z_3	Y
-1	-1	1	0.103

表 3 抗压强度最高值因素水平组合

Z_1	Z_2	Z_3	强度/MPa
-1	-1	-1	18.9

3.2 数据分析

3.2.1 单因子效应分析 分别将膨胀率方程中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 任意两个因素固定在 0 水平上可以得到下列子方程:(将 Z_2 、 Z_3 固定为 0 得到以 Z_1 为变量的方程(2),以 Z_1 、 Z_2 固定为 0 得到以 Z_3 为变量的方程(3))。

$$Y = 0.0546 - 0.0234Z_1 + 0.01157Z_1^2 \quad (2)$$

$$Y = 0.0546 - 0.014Z_3^2 \quad (3)$$

分别对方程(2)、(3) 求导,得到各单因素方程的极值点,记为 z^* 。取 $Z_j(j = 1, 3)$ 为 $\pm 1.682, \pm 1, 0$ 及 Z_j^* 水平,可以计算出膨胀率 Y 值见表 4。

表 4 单因素膨胀率效应分析

膨胀率	因子水平					
	-1.682	-1	0	1	1.682	z^*
y_1	0.1266	0.0901	0.0546	0.0431	0.0481	0.0450
y_2	0.0550	0.0546	0.0546	0.0546	0.0546	0.0546
y_3	0.0149	0.0410	0.0546	0.0406	0.0149	

以试件膨胀率 Y 为纵坐标,因子水平分别取 $\pm 1.682, \pm 1, 0$ 及 Z_j^* 水平,作出各单因素对膨胀率的效应曲线,如图 1。

由图 1 可以看出,粉煤灰(Z_1)对抑制 ASR 的

效果最为显著,曲线(即膨胀率 Y)一直在呈下降趋势,在1水平时 Y 仅为0.043,达到最低值;同时从-1水平开始, Y 值均在规范要求0.1%以下;矿渣(Z_2)在各水平下的对 Y 值也都在0.1%下,满足要求,并且因子水平增减对其 Y 值几乎无影响; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Z_3)曲线对应 Y 值先增大而后减小,极值出现在0水平处。

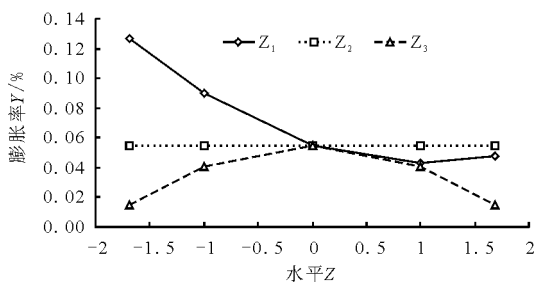


图1 各单因素对膨胀率的效应曲线

3.2.2 双因子共同作用效应分析

(1) Z_1 与 Z_2 对14 d膨胀率共同作用分析。同理可计算当 Z_3 为0水平时 Z_1 、 Z_2 各水平取值下膨胀率 Y 的大小,即取 $Z_3 = 0$,将 Z_1 、 Z_2 各水平带入公式(1)中,计算出膨胀率 Y 值,列于表5。

表5 粉煤灰与矿渣(Z_1Z_2)交互效应分析

水平	-1.682	-1	0	1	1.682
-1.682	0.07018	0.05593	0.0546	0.07641	0.10881
-1	0.09311	0.06957	0.0546	0.06277	0.08584
0	0.12670	0.08957	0.0546	0.04277	0.05224
1	0.16033	0.10961	0.0546	0.02277	0.01864
1.682	0.18321	0.12322	0.0546	0.00913	-0.00430

绘制粉煤灰(Z_1)与矿渣(Z_2)的共同作用效应三维曲面图,如图2。

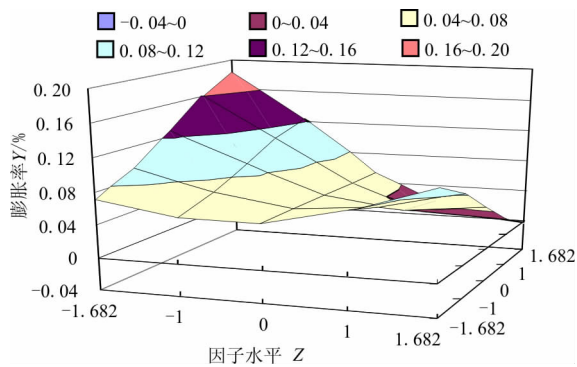


图2 粉煤灰与矿渣(Z_1Z_2)共同作用效应

由图2可以看出, Z_1 与 Z_2 对试件膨胀率 Y 是存在交互效应的,但当 Z_1 取0水平时, Z_2 用量发生变化时, Z_1 对ASR的抑制效应基本不变,表明此时二

者之间几乎不存在交互作用。当 Z_1 取-1.682水平时, Y 值普遍较大,表明此时ASR反应显著,且当 Z_2 掺量增加, Y 值随之上升;而当 Z_1 取0,1,1.682水平时,此时 Z_2 掺量再增加,可以看到 Y 值会有一个大

幅降低。
(2) Z_1 与 Z_3 对14 d膨胀率共同作用分析。同理可计算当 Z_2 为0水平时 Z_1 、 Z_3 各水平取值下膨胀率 Y 的大小,即取 $Z_2 = 0$,将 Z_1 、 Z_3 各水平带入公式(1)中,计算出膨胀率 Y 值,列于表6。

表6 粉煤灰与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Z_1Z_3)交互效应分析

水平	-1.682	-1	0	1	1.682
-1.682	0.04761	0.02646	0.01509	0.03572	0.04781
-1	0.08923	0.06157	0.04062	0.04277	0.05740
0	0.12671	0.08957	0.05463	0.04277	0.04790
1	0.13625	0.08957	0.04060	0.01477	0.01043
1.682	0.12662	0.07347	0.01500	-0.02008	-0.03122

绘制粉煤灰(Z_1)与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Z_1Z_3)的共同作用效应三维曲面图,如图3。

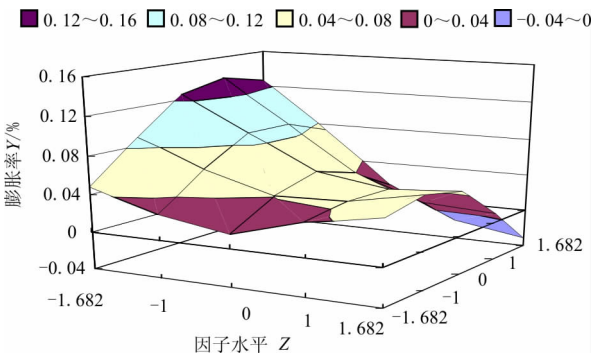


图3 粉煤灰与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Z_1Z_3)共同作用效应

由图3可看出,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 取负水平时,膨胀率 Y 随着粉煤灰掺量的增多先降后升; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 取0水平及以上时,膨胀率 Y 值随粉煤灰掺量的增加而显著减小。

(3) 矿渣与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对膨胀率共同作用效应。计算当 Z_1 为0水平时 Z_2 、 Z_3 各水平取值下膨胀率 Y 的大小,即取 $Z_1 = 0$,将 Z_2 、 Z_3 各水平带入公式(1)中,计算出膨胀率 Y 值,列于表7。

表7 矿渣与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Z_2Z_3)交互效应分析

水平	-1.682	-1	0	1	1.682
-1.682	-0.02180	-0.00687	0.01506	0.03687	0.05179
-1	0.01871	0.02759	0.04060	0.05362	0.06248
0	0.05464	0.05460	0.05460	0.05460	0.05460
1	0.06253	0.05362	0.04060	0.02761	0.01869
1.682	0.05183	0.03687	0.01507	-0.00687	-0.02178

绘制矿渣 (Z_2) 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Z_3) 的共同作用效应三维曲面图,如图 4。

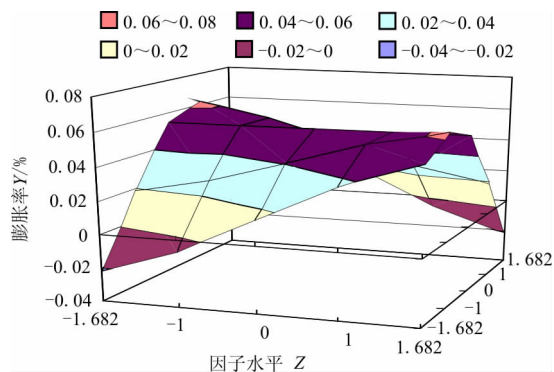


图 4 矿渣与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Z_2Z_3) 共同作用效应

由图 4 可以看出,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 取 0 水平时,基本不存在两因子间的交互影响。当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 0 水平以下,矿渣掺量的变化对 Y 值变化是正相关的;当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 0 水平以上,矿渣掺量的增大会使得 Y 值降低。

除此之外使膨胀率降低到最低值的因子组合的强度不一定是最高的,因此在实际工程中要考虑同时满足膨胀率和抗压强度两个指标的因素组合。

4 结 论

研究根据正交试验结果得到以砂浆试件 14 d 膨胀率为因变量 Y 的模型式,对各因子单独效应和多因子共同作用效果进行分析,得出粉煤灰、矿渣及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分别对 ASR 的抑制作用以及三者之间的共同影响作用。结论如下:

(1)通过单因子分析,可知粉煤灰 (Z_1) 对抑制 ASR 的效果最为显著,曲线(即膨胀率 Y)随掺量增加一直在呈下降趋势,使膨胀率降低到 0.1% 的粉煤灰掺量至少为 16%,最低值 0.045% 出现在粉煤灰掺量为 26.8%,其用量水平持续上升时,对碱-硅酸反应抑制效果变化程度不大,且都低于规定的 0.1% 要求;矿渣 (Z_2) 掺量变化时,对 Y 值影响不显著,但膨胀率均小于规定要求,根据试验中所表现出来的情况,掺入矿渣粉时,掺量可控制在 20% ~ 30% 左右,若矿渣粉掺量再增大,砂浆棒拆模时易产生破坏; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Z_3) 曲线对应 Y 值先增大而后减小,极值出现在 0 水平处。

(2)粉煤灰与矿渣、粉煤灰与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、矿渣与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 均对 ASR 膨胀率有正交互效应,表现为当粉煤灰取 0 水平以上时,矿渣用量加大可使膨胀率 Y 随之明显降低;而当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 取 0 水平及以上时,膨胀率 Y 值随着粉煤灰或矿渣用量的增加而明显降低。

(3)膨胀率降低到 0.1% 以下各因素掺量水平为粉煤灰 15%、矿渣 25%、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 4%;抗压强度最高值各因素掺量水平为粉煤灰 15%、矿渣 25%、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 2%。

参考文献:

- [1] 杨华全,李鹏翔,陈霞. 水工混凝土碱骨料反应研究综述[J]. 长江科学院院报, 2014,31(10):58-62.
- [2] 杨冬鹏. 粉煤灰对微膨胀碱活性骨料混凝土的影响[J]. 金属矿山,2016(3):180-184.
- [3] 刘彬,邓敏,莫立武. 粉煤灰抑制碱硅酸反应膨胀的机理研究[J]. 混凝土,2011,33(9):19-22.
- [4] 张海超,邓敏,宋晓明,等. LiNO_3 对硅质集料和白云质集料膨胀性的抑制作用[J]. 混凝土,2012,34(11):60-63.
- [5] 卢佳林,邓敏,莫立武. LiNO_3 抑制碱硅酸反应的效果及作用机理[J]. 混凝土,2012,34(9):19-22.
- [6] 李光伟,周麒雯. 锂盐高效减水剂抑制骨料 ASR 的试验研究[J]. 水利水电科技进展,2011,31(2):74-76+80.
- [7] 刘晨霞,陈改新,纪国晋,等. 骨料碱活性及碱-骨料反应抑制有效性试验研究[J]. 混凝土,2014,36(11):103-106.
- [8] 封孝信,刘刚,元文斌. 粉煤灰与 LiOH 的复合对碱硅酸反应的影响[J]. 混凝土,2014,36(6):59-61.
- [9] 许修超. 多因素作用下混凝土碱硅酸反应机理研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2014.
- [10] 刘刚,封孝信,刘志刚. Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对混凝土中碱-硅酸反应的影响[J]. 混凝土,2015,37(3):14-17.
- [11] 贾援. Al^{3+} 对碱硅酸凝胶膨胀性的影响[D]. 唐山:河北联合大学,2013.
- [12] 刘刚. 含铝物质对混凝土中碱-硅酸反应抑制作用的研究[D]. 唐山:河北联合大学,2014.
- [13] 国家能源局. DL/T 5151-2014 水工混凝土砂石骨料试验规程[S]. 北京:中国电力出版社,2014.
- [14] 袁志发,周静芋. 试验设计与分析[M]. 北京:高等教育出版社,2000.
- [15] 唐启义,冯明光. 实用统计分析及其 DPS 数据处理系统[M]. 北京:科学出版社,2002.