

混凝土在硫酸镁腐蚀环境下的耐久性及室内大循环快速试验评估

李飞

第一署名单位：中国海洋大学海洋地球科学学院，山东 青岛 266100

第二署名单位：海南省海洋地质资源与环境重点实验室，海南 海口 570100

第三署名单位：海南省地质测试研究中心，海南 海口 570100

摘要：混凝土是现代建筑工程中的基础性建材之一，然而，它常常面临着来自不同环境条件的腐蚀挑战，其中硫酸镁腐蚀是一个极具破坏性的问题。本研究旨在通过室内大循环快速试验方法，深入研究混凝土在硫酸镁腐蚀环境下的耐久性，以及不同配合比和外掺量对其性能的影响。

为实现这一目标，研究首先置入混凝土试件于高浓度硫酸镁溶液中，模拟恶劣的环境条件。然后，通过监测混凝土的质量变化、超声波波速、电化学分析和钢筋腐蚀程度来全面评估混凝土的性能。与此同时，进行了微观分析，以揭示腐蚀机理和腐蚀产物，进一步理解了硫酸镁腐蚀的机理，这有助于更好地预防和修复混凝土腐蚀。

关键词：硫酸 / 硫酸盐环境；混凝土腐蚀；腐蚀特性；实验研究

Durability of Concrete in Magnesium Sulfate Corrosive Environments and Evaluation of Indoor Macrocycle Rapid Tests

Li Fei

First signing unit: School of Marine Geosciences, Ocean University of China, Shandong, Qingdao 266100

Second signing unit: Key Laboratory of Marine Geology, Resources and Environment of Hainan Province, Hainan, Haikou 570100

Third signing unit: Hainan Geological Testing Research Center, Hainan Haikou 570100

Abstract : Concrete is one of the basic building materials in modern construction projects, however, it often faces corrosion challenges from different environmental conditions, among which magnesium sulfate corrosion is a very destructive problem. The aim of this study is to investigate in depth the durability of concrete in Mg sulfate corrosive environments and the effects of different mixing ratios and external admixtures on its performance by means of an indoor macrocyclic rapid test method.

To achieve this goal, the study firstly placed concrete specimens in a high concentration of magnesium sulfate solution to simulate the harsh environmental conditions. Then, the performance of the concrete was comprehensively evaluated by monitoring the mass change of the concrete, ultrasonic wave velocity, electrochemical analysis, and the degree of reinforcement corrosion. Meanwhile, microscopic analyses were conducted to reveal the corrosion mechanism and corrosion products to further understand the mechanism of magnesium sulfate corrosion, which can help to better prevent and repair concrete corrosion.

Key words : sulfuric acid/sulfate environment; concrete corrosion; corrosion characteristics; experimental study

引言

混凝土是现代建筑工程中广泛使用的关键材料之一，然而，它在不同环境条件下可能会遭受各种腐蚀作用，对其耐久性提出了重大挑战。其中，硫酸镁腐蚀是混凝土结构长期暴露于高含硫酸盐和镁盐环境中所面临的主要问题之一。硫酸根离子和镁离子的侵蚀作用可能导致混凝土的质量下降、抗压强度减小以及钢筋腐蚀，从而威胁到结构的安全和可持续性。为了更好地理解混凝土在硫酸镁腐蚀环境下的耐久性，以及开发有效的保护和修复策略，探究不同混凝土配合比、外掺量和水胶比对混凝土的抗硫酸根离子和镁离子腐蚀性能的影响。不仅关注混凝土的质量变化和超声波波速的变化，还采用电化学分析来研究钢筋腐蚀程度，以全面评估混凝土的性能。通过对混凝土试件进行微观分析，探究腐蚀产物和腐蚀机理，以更深入地理解腐蚀过程。最终，为混凝土在硫酸镁腐蚀环境下的性能提供更详细的认识，为工程实践提供有价值的参考和指导。

一、试验设计

在考虑混凝土所处的自然环境的基础上，需要设计一个室内大循环试验模型，以进行腐蚀性能的加速试验。研究主要关注混凝土对硫酸根离子和镁离子的抗腐蚀性能。此外，由于氯盐主要腐蚀混凝土内部的钢筋，硫酸盐和氯盐可能会耦合并对混凝土和钢筋的腐蚀性产生更为复杂的影响。因此，可以采用电化学方法，通过分析钢筋的极化曲线来计算钢筋的腐蚀程度，以更全面地研究混凝土的耐久性。

研究的方法是选择不同配合比的混凝土试块，将它们长期浸泡在耦合溶液中，耦合溶液包括硫酸盐、氯盐和硫酸盐与氯盐的复合环境。然后，研究会定期测量混凝土试件的质量变化率和超声波波速。这些数据将帮助评估混凝土对硫酸根离子和镁离子的抗腐蚀性能。

通过长期浸泡试验，将深入研究混凝土试件在硫酸盐、氯盐及硫酸盐氯盐耦合等三种不同环境下的耐久性表现。在这些环境中，硫酸根离子和镁离子是主要的腐蚀因素，因此将以不同的配合比试块为对象，通过测定混凝土质量变化率和超声波波速的变化来评估混凝土对硫酸根离子和镁离子的抗腐蚀性。

(一) 混凝土试件的制备

根据配合比设计浇筑用于试验的混凝土试件，根据研究变量及试验方法的不同将其分为两种类型，分别为：100*100*100立方体混凝土试件（用于研究混凝土抗硫酸镁双因素腐蚀）；100*100*100立方体钢筋混凝土试件（用于采用电化学工作站的方法研究钢筋混凝土抗氯离子、硫酸根离子和镁离子的耦合腐蚀）。

(二) 试件的长期浸泡

模拟实际情况，配制出4种不同浓度的溶液，分别为：5000mg/L MgSO₄溶液；2000mg/L NaCl溶液+5000mg/L MgSO₄溶液；200mg/L NaCl溶液+5000mg/L MgSO₄溶液；20000mg/L NaCl溶液+5000mg/L MgSO₄溶液。

(三) 混凝土微观分析

对长期浸泡在腐蚀液中的混凝土试件进行压碎取样，通过SEM微观检测的方法观察其腐蚀产物，进一步分析腐蚀机理及腐蚀规律。

(四) 评价指标

目前我国的混凝土耐久性评价指标还没有统一，通常学者们会根据试验的具体情况选取不同的评价指标。本文采用混凝土中钢筋的腐蚀速率和腐蚀电流密度作为评价指标。

二、试验方法

1. 混凝土试件对硫酸根离子和镁离子的耐久性研究

对长期浸泡在5000mg/L硫酸镁溶液中的5种配比的混凝土试件进行无损检测，通过定期测量波速及质量变化研究其抗腐蚀性能，从而选出最优配比。

2. 钢筋混凝土试件多因素耦合作用下的电化学研究

将长期浸泡在4种不同腐蚀溶液中不同配比的钢筋混凝土试件进行电化学检测。每3个月进行一次数据采集工作。对于不同配

比的钢筋混凝土试件在硫酸根离子和镁离子双因素腐蚀液中的研究方面，在每次数据采集工作时，需将各配比试块置于5000mg/L的硫酸镁溶液中；对于不同配比的钢筋混凝土试件在氯离子、硫酸根离子和镁离子多因素耦合液中的腐蚀研究方面，在每次数据采集工作时，需将每种配比的试件分别置于5000mg/L的硫酸镁与2000mg/L氯化钠耦合液；5000mg/L的硫酸镁与200mg/L氯化钠耦合液；5000mg/L的硫酸镁与20000mg/L氯化钠耦合液中。在电化学测试开始前，应提前一个小时左右将试件从浸泡取出使其表面干燥，然后采用电化学工作站进行动电位扫描，获取极化曲线。通过对检测数据的分析得出氯离子、硫酸根离子和镁离子三因素耦合作用下钢筋混凝土的损伤规律。

三、正常腐蚀条件下钢筋混凝土腐蚀特性分析

(一) 不同水胶比的混凝土在硫酸盐双因素腐蚀环境中的变化规律

选取水胶比分别为0.25, 0.35, 0.45，掺和料均为30%的混凝土试件进行检测。

将3种不同水胶比、同一掺和料的混凝土试件长期浸泡于5000mg/L的硫酸镁溶液中，每隔30天更换一次浸泡液使其保持新鲜，每隔60天进行一次无损检测，检测的数据为超声波波速及试件的质量。

表1 试件编号

试件种类	水胶比	试件编号		
		10号	10号	12号
第一种	0.45			
第二种	0.25	24号	25号	26号
第三种	0.35	27号	28号	29号

如图所示，26号代表的混凝土水胶比为0.25，27号代表的混凝土水胶比为0.35，11号代表的混凝土水胶比为0.45，由图1可知，水胶比0.35和0.45的混凝土相对质量评价参数1在开始长期浸泡的180d内试件的相对质量都增大了，之后开始出现波动式的下降，然后分别在第270d和第330d又波动式的增大；水胶比为0.25的混凝土试块的相对质量评价参数1一直在1附近微小波动，并没有出现大的起伏。当浸泡到第600d时，水胶比0.35和0.45的混凝土相对质量评价参数w1分别增大至1.512和1.327，显示出混凝土试件的性能在增强；水胶比为0.25的混凝土试块的相对质量评价参数w1为0.9997，显示出混凝土试件的性能几乎没有发生明显变化，既没提高也没破坏。

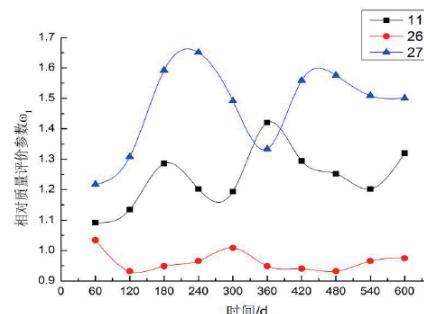


图1 相对质量评价参数

从以上三种曲线的变化可以看出,混凝土试件的相对质量评价参数 w_1 在浸泡初期都有所增大,但是随着浸泡时间的增加,将会出现减小的变化趋势,浸泡初期相对质量增大的原因应该是混凝土成型养护 28d 后,混凝土内部的水化反应并没有停止,经过一定时间反应结束后,浸泡时间继续增加,盐侵蚀作用将会成为腐蚀的主要影响因素,从而使得相对质量评价参数 w_1 增大趋势减缓,所以,将养护 28d 后的混凝土试件长期浸泡于硫酸镁腐蚀性溶液中,其性能在定的时间段内是增加的,这是正常的水化反应所导致的结果。

(二) 相对动弹模结果及分析

对长期浸泡于 5000mg/L 的硫酸镁溶液,配合比分别为 0.25, 0.35, 0.45, 外掺量均为 30% 的混凝土试件的相对动弹模评价参数 w_2 进行计算。

如图 2 所示,26 号代表的混凝土水胶比为 0.25, 27 号代表的混凝土水胶比为 0.35, 11 号代表的混凝土水胶比为 0.45。由图可知,水胶比 0.25 和 0.35 的混凝土相对动弹模评价参数 w_2 在开始长期浸泡的 180d 内都增大了,随后又开始下降,后期又出现了波动式增大;水胶比为 0.45 的混凝土试块的相对动弹模评价参数 w_2 前 120d 有微小增大,随后开始下降,当下降到第 330d 时又开始增大,出现了上下波动的变化。当变化到第 600d 时,水胶比为 0.25, 0.35 和 0.45 的混凝土相对动弹模评价参数 w_2 分别为 1.289, 1.534 和 1.033, 显示三种水胶比的混凝土试件的性能都在增强,其中水胶比为 0.35 的混凝土试件性能增加程度最大。

综上所述,试验结果表明混凝土的性能一直处于一个动态变化过程中,在长期浸泡初期可以看出耐久性性能的增强,一段时间之后,随着盐类侵蚀的影响变得更加明显,使得耐久性性能增加的速率下降。而曲线呈现波动式的发展趋势,应该是混凝土自身的微观非匀质性和实验操作以及外界环境的变化各种因素共同作用的结果。

(三) 腐蚀环境中变化规律

14 号代表的混凝土外掺量为 45%, 36 号代表的混凝土外掺量为 15%, 27 号代表的混凝土外掺量为 30%。由图可知,三种掺合料的混凝土相对质量评价参数 w_1 在前期均呈现一小段上升,当上升到一定的时间段后就开始下降,随后又上升,出现了波动。当浸泡到第 600 天时,三种掺合料的混凝土相对质量评价参数 w_1 分别为 1.476, 1.251 和 1.049, 显示出混凝土试件的性能在增强,其中外掺量为 30% 的混凝土试件的性能增强程度最大。

从以上三条曲线的变化可以看出,混凝土试件的相对质量评价参数 w_1 在浸泡初期都有所增大,但是随着浸泡时间的增加,将会出现减小的变化趋势,浸泡初期相对质量增大的原因是混凝土成型养护 28d 后,内部的水化反应并未完全停止,当反应完成后,随着浸泡时间的增加,相对质量评价参数 w_1 的增大程度会因盐类

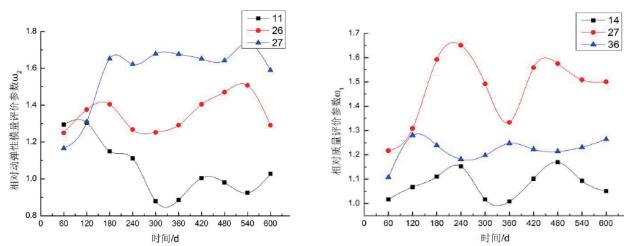


图 2 三种配合比的相对动弹模量评价参数

的侵蚀作用而减弱,所以将养护 28d 后的混凝土试件长期浸泡于硫酸镁腐蚀性溶液中,其性能在定的时间段内是增加的,这是正常的水化反应所导致的结果。

如图 4 所示,14 号代表的混凝土外掺量为 45%, 36 号代表的混凝土外掺量为 15%, 27 号代表的混凝土外掺量为 30%。由图可知,外掺量为 30% 的混凝土相对质量评价参数 w_2 在前期呈现增大趋势,当增大到 180d 时出现了相对平稳的趋势,没有出现较大幅度的波动;外掺量为 15% 和 45% 的混凝土相对质量评价参数 w_2 前 240d 无明显的变化,从第 240d 开始出现了下降趋势。当浸泡到第 600 天时,外掺量为 30% 的混凝土相对质量评价参数 w_2 为 1.512, 外掺量为 15% 和 45% 的混凝土相对质量评价参数 w_2 分别为 0.845 和 0.834, 说明外掺量为 30% 的混凝土试件的性能在增强,而外掺量为 15% 和 45% 的混凝土试件性能开始下降。

由以上长期浸泡实验结果的分析可以看到,虽然可以通过 600d 的实验数据初步评价得出水胶比为 0.35, 外掺量为 30% 的混凝土试件为抗硫酸根离子和镁离子腐蚀性能最好的配比。但是由于当时工程的耐久性要求为 100 年,且由上图可以看出水胶比为 0.25, 外掺量为 30% 的混凝土试件和水胶比为 0.45, 外掺量为 30% 的混凝土试件虽然混凝土损伤程度评价参数未一直等于 1, 但它们均在 0.9~1 之间波动,并且现在也不能预测它们以后的变化趋势,所以通过长期浸泡试验得出的水胶比为 0.35, 外掺量为 30% 为抗氯离子和硫酸根离子最好的混凝土配比并不具有很强的说服力。因此基于长期浸泡环境变化慢、变化周期长、损伤程度不明显、不利于室内的快速试验等缺点,有必要根据当时所处的实际环境,设计出一个变化周期更短,损伤效果更为明显的室内快速试验模型。

四、加速腐蚀条件下钢筋混凝土腐蚀特性分析

(一) 实验参数校正

将试验混凝土试件置于 5000mg/L 硫酸镁溶液中,配比为 0.25 (30%), 0.35 (30%), 0.35 (15%), 0.35 (45%), 0.45 (30%), 分别比较不同水胶比 (0.25, 0.35, 0.45,) 及不同外掺量 (15%, 30%, 45%) 混凝土的抗硫酸根离子和镁离子腐蚀性能。

将 3 种不同水胶比、同一掺和料的混凝土试件连续进行室内大循环快速试验,每隔 7 天对混凝土的质量及超声波波速进行检测记录。

(二) 结果分析

如图 5 所示,26 号代表的混凝土水胶比为 0.25, 27 号代表的混凝土水胶比为 0.35, 11 号代表的混凝土水胶比为 0.45, 由图可知,三种水胶比的混凝土试件在前 42d 的混凝土相对质量评价参数 w_1 均保持相对稳定,没有出现较明显的波动,然后开始下降,到

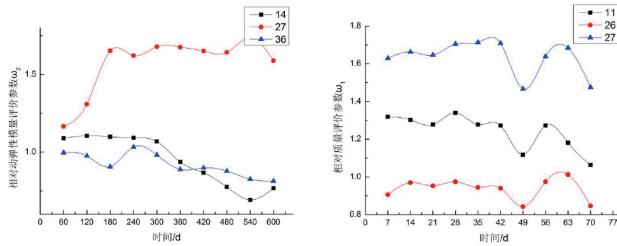


图 4 三种配合比的相对动弹模量评价参数

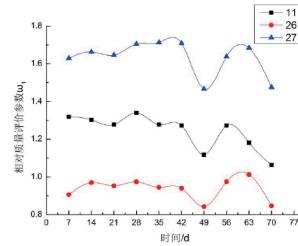


图 5 三种配合比试件的相对质量评价参数

第49d时混凝土相对质量评价参数1分别下降到了1.498, 1.132和0.846, 随后又出现了上升和波动, 到第70d时, 混凝土相对质量评价参数1分别为1.496, 1.084和0.852。显示出水胶比为0.25和0.35的混凝土性能还有所提高, 而水胶比为0.45的混凝土性能已经出现了下降, 试件发生了轻微损伤, 但并未完全破坏。

对长期浸泡于5000mg/L的硫酸镁溶液, 进行室内大循环快速试验的配合比分别为0.25, 0.35, 0.45, 外掺量均为30%的混凝土试件的相对动弹模评价参数w2进行计算, 三种配合比试件的相对动弹模评价参数w2的变化如图所示。

如图6所示, 26号代表的混凝土水胶比为0.25, 27号代表的混凝土水胶比为0.35, 11号代表的混凝土水胶比为0.45, 由图可知, 水胶比0.25和0.35的混凝土相对动弹模评价参数w2在室内大循环开始的21d内都增大了, 随后便开始下降, 虽然后期也出现了微小波动, 但一直处于下降趋势; 而水胶比为0.45的混凝土试块的相对动弹模评价参数w2前14d下降, 随后开始升高, 到第21d时达到最高, 然后就一直处于下降趋势, 其间也出现了轻微的波动。当变化到第70d时, 水胶比为0.25, 0.35和0.45的混凝土相对动弹模评价参数w2分别为0.472, 0.623和0.446, 显示三种水胶比的混凝土试件的性能都在下降, 试件遭到了一定的损伤, 其中水胶比为0.35的混凝土试件的相对动弹模评价参数w2的曲线一直处于另外两条的上方, 表明水胶比为0.35的混凝土的性能在三者中相对最好。

(三) 混凝土损伤程度参数评价

如图所示, 水胶比为0.35, 外掺量为30%的混凝土试件和水胶比为0.25, 外掺量为30%的混凝土试件损伤程度评价参数在前42d均近似于1, 其他三种配比的混凝土试件均呈现下降趋势且都降到了0.5附近; 从第42d开始, 水胶比为0.25, 外掺量为30%的混凝土试件损伤程度评价参数开始迅速下降, 而水胶比为0.35, 外掺量为30%的混凝土试件的损伤程度评价参数是从第49d开始的, 且在所有的室内大循环快速试验期间, 水胶比为0.35, 外掺量为30%的混凝土试件的损伤程度评价参数的曲线一直处于其余四种配比混凝土试件的损伤程度评价参数曲线的上方, 表明水胶比为0.35, 外掺量为30%的混凝土配比抗硫酸根离子和镁离子的腐蚀性能是最好的。水胶比为0.35, 外掺量为15%和45%的混凝土试件的损伤程度评价参数在第70天时已达到负值, 说明其已破坏。

五、实验结论

在硫酸镁腐蚀环境下, 外掺量对混凝土性能的影响显著, 明显大于水胶比的影响。因此, 在混凝土工程中, 选取合适的外掺量对提高抗硫酸根离子和镁离子腐蚀性能至关重要。

通过对混凝土试件的相对质量评价参数、相对动弹模评价参数以及损伤程度评价参数的综合分析, 初步确定水胶比为0.35, 外掺量为30%的混凝土配合比在抵抗硫酸根离子和镁离子腐蚀方面表现最佳。

长期浸泡环境对混凝土性能的影响变化较为缓慢, 周期较长, 不利于快速试验。相比之下, 室内大循环快速试验能够更快、更短周期地模拟混凝土的腐蚀情况, 使混凝土的损伤程度更加明显, 因此更有利与室内试验的进行。

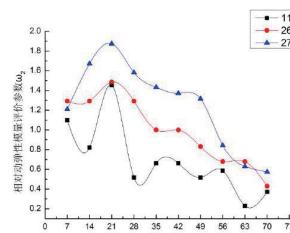


图6 三种配合比的相对动弹模评价参数

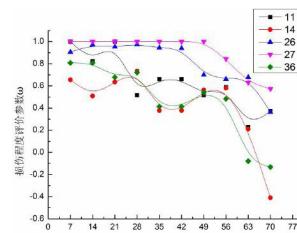


图7 快速试验条件下混凝土损伤程度评价参数

六、研究启示

这项研究对混凝土在硫酸镁腐蚀环境下的耐久性进行了深入的探讨, 从而提供了一些重要的研究启示和工程应用价值:

耐久性评估方法的改进。本研究采用了室内大循环模型进行加速试验, 为评估混凝土的耐久性提供了一种有效的方法。这种方法可以更快速地模拟实际环境中的腐蚀过程, 为混凝土工程的性能评估提供了更灵活的手段。

考虑多种环境因素。研究中考虑了硫酸盐、氯盐和硫酸盐氯盐复合环境对混凝土的影响, 这更贴近实际工程中可能遇到的多种腐蚀因素。这有助于工程师更全面地评估混凝土结构的性能和耐久性。

配合比的重要性。研究结果表明, 混凝土的配合比对其抗腐蚀性能有重要影响。不同的配合比可能导致不同的性能表现, 因此在混凝土工程中选择合适的配合比是至关重要的。

电化学分析的应用。电化学分析方法在评估混凝土腐蚀性能方面具有潜在的价值。通过分析钢筋的极化曲线, 可以更准确地了解钢筋的腐蚀程度, 从而提供更可靠的数据支持工程决策。

可持续性考虑。混凝土在不同环境中的性能研究有助于推动混凝土工程的可持续性。通过更好地理解混凝土的性能, 工程师可以设计更耐久、更可靠的结构, 减少维护和修复的需求, 从而降低环境和经济成本。

参考文献

- [1] 何文正, 徐林生. 复合侵蚀环境中钢筋混凝土偏压构件腐蚀劣化试验 [J]. 人民长江, 2021, 52(09):209-215.
- [2] 张成琳, 刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展 [J]. 材料导报, 2022, 36(01):69-77.
- [3] 李刊, 魏智强, 乔宏霞, 路承功, 郭健, 黄尚攀. 耦合盐溶液环境下钢筋/混凝土Weibull耐久性寿命预测方法 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(07):2370-2382.
- [4] 刘赫, 刘俊博, 朱子蒙, 赵雅宏, 王志钢, 犀立新, 宋靖尧, 张鹏. 混凝土腐蚀减薄对钢筋混凝土管节承载性能影响 [J]. 土木工程与管理学报, 2022, 39(04):62-69+75.
- [5] 尚明刚, 张云升, 何忠茂, 乔宏霞, 薛翠真. 盐渍土环境下钢筋混凝土恒电流加速锈蚀试验及可靠性分析 [J]. 建筑材料学报, 2022, 25(07):751-759.
- [6] 王旭杰, 王申华, 陈建斌, 蒋建红, 黎鹏, 吴田. 基于微波反射法的输变电钢筋混凝土腐蚀检测 [J]. 浙江电力, 2022, 41(04):62-67.
- [7] 蒋琼明, 农忠霖. 海工混凝土结构现场暴露试验综述 [J]. 科学技术与工程, 2022, 22(09):3425-3440.
- [8] 冯鹏, 胡家宇, 陈春超, 宋倩, 韦华, 葛津宇. 环境因素对江苏沿海输变电钢筋混凝土的劣化机制分析 [J]. 水利水电技术 (中英文), 2022, 53(S1):448-454.
- [9] 张利锋, 林上顺, 陶志蕾, 张朝阳, 江星. 跨海大桥 RC 桥墩防腐蚀研究进展 [J]. 水利与建筑工程学报, 2022, 20(01):177-183.
- [10] 肖培胜, 章春明. 三元前驱体车间钢筋混凝土地坪的腐蚀与防护 [J]. 全面腐蚀控制, 2022, 36(01):155-159.