

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.102



硝酸侵蚀衬砌喷射混凝土中性化过程及机理

王家滨¹, 牛荻涛², 何晖¹

(1. 西安工业大学 建筑工程学院, 西安 710021; 2. 西安建筑科技大学 土木工程学院;
西部绿色建筑国家重点实验室, 西安 710055)

摘要:以一般大气环境喷射混凝土永久衬砌长大公路隧道为工程背景,开展汽车尾气中氮氧化物对喷射混凝土衬砌结构中中性化过程及机理研究。以 pH 值为 2 的硝酸溶液为侵蚀介质,对喷射混凝土开展浸泡试验。以侵蚀喷射混凝土的物理力学性能及离子含量为表征指标,分析喷射混凝土中性化过程。采用 X 射线衍射、热分析及扫描电镜,分析及表征喷射混凝土中性化区的物相组成及微观形貌,研究喷射混凝土中性化发展过程及机理。结果表明,硝酸侵蚀喷射混凝土中性化演化过程可分为中和反应阶段、水化产物分解阶段、混凝土表面剥蚀等 3 个阶段。期间,喷射混凝土 pH 值逐渐下降,NO₃⁻ 含量升高。随着侵蚀的进行,水化硅酸钙及氢氧化钙的含量降低,硝酸钙、硝酸型水化铝酸钙及高岭石的相对含量增大,微观结构被破坏,中性化速度加快,物理力学性能降低。

关键词:隧道工程; 衬砌喷射混凝土; 硝酸侵蚀; 离子含量; 侵蚀机理

中图分类号: TU528.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2019)05-0115-10

Neutralization process and mechanism of nitric acid-exposed-lining shotcrete

Wang Jiabin¹, Niu Ditao², He Hui¹

(1. School of Civil & Architecture Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China; 2. College of Civil Engineering; National Key Laboratory of Green Building in West China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China)

Abstract: Neutralization process and mechanism of long highway tunnel shotcrete lining structure in general atmospheric environment which is contacted with nitrogen dioxide in automobile exhaust was analyzed. The neutralization experiment was carried out by nitric acid solution (pH = 2) immersion method. Neutralization process of shotcrete was examined via physical and mechanical properties, damage depth and pH value and nitrate ion content of shotcrete. Afterwards, the mineral phases composition and microscopic morphology of neutralization zone were characterized using XRD, TG-DSC and SEM, which investigated the neutralization mechanism of shotcrete. The durability deterioration process of nitric acid exposed shotcrete included three steps of neutralization reaction, hydration products decomposition, and aggregate spalling. The pH value of shotcrete decreased while nitrate ion content increased. With increase of

收稿日期: 2018-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(51590914); 陕西省自然科学基金(2018JQ5032); 陕西省教育厅自然科学研究专项(18JK0376); 西安工业大学校长基金(XAGDXJJ17019)

作者简介: 王家滨(1986-), 男, 博士, 主要从事混凝土结构耐久性研究, E-mail: wangjiabin@xatu.edu.cn.

Received: 2018-12-26

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51590914); Natural Science Foundation of Shanxi Province of China (No. 2018JQ5032); Natural Science Foundation of Shanxi Educational Committee (No. 18JK0376); Presidential Research Foundation of XATU (No. XAGDXJJ17019)

Author brief: Wang Jiabin (1986-), PhD, main research interest: concrete durability, E-mail: wangjiabin@xatu.edu.cn.

表 2 混凝土抗压强度及劈裂抗拉强度

Table 2 Compressive and splitting tensile strength MPa

配合比	抗压强度			劈裂抗拉强度		
	28 d	60 d	90 d	28 d	60 d	90 d
C43F10	40.14	54.22	57.34	6.68	4.07	4.52
S43F10	54.22	35.75	42.63	4.07	3.85	5.08
S43F10SF50	57.34	41.63	52.24	4.52	4.29	5.12

1.3 喷射混凝土试件制作

喷射混凝土制作采用干喷法,按照《岩土锚杆与喷射混凝土支护工程技术规范》(GB 50086 — 2015)中规定进行制作,混凝土大板尺寸为 1 000 mm ×

500 mm × 150 mm。

1)混凝土板在成型 3 h 后脱模,置于标养室中养护至 7 d。

2)将混凝土大板切割为 9 个 400 mm × 100 mm × 100 mm 的棱柱体(大板前后各切去 50 mm,左右切去 50 mm,上下切去 25 mm),继续标准养护至 28 d,在实验室内自然养护至 90 d。

3)将棱柱体试件切割成立方体(100 mm × 100 mm × 100 mm)。喷射混凝土大板制作过程如图 1 所示。

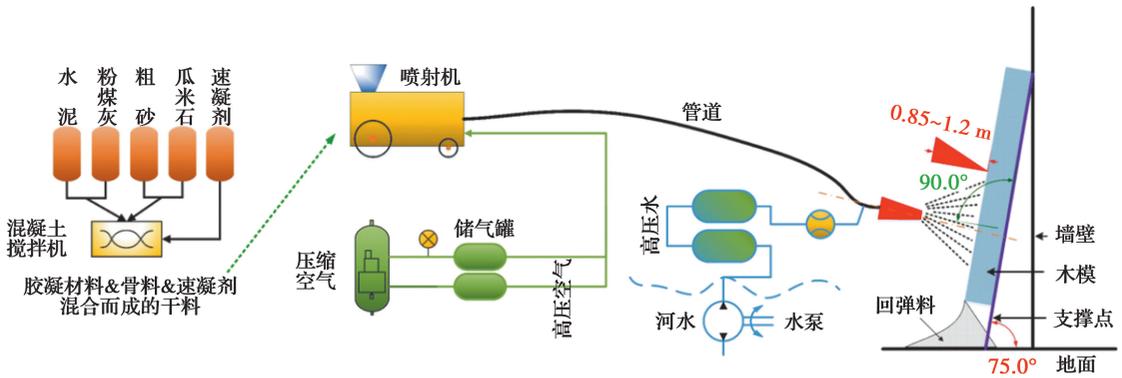


图 1 喷射混凝土大板制作过程

Fig. 1 Production process of shotcrete specimen.

1.4 试验方法

1.4.1 硝酸侵蚀喷射混凝土试验

试验方法:硝酸溶液浸泡法。

试验龄期:试验进行 6 个龄期,分别为浸泡 30、60、90、120、150、180 d。

侵蚀溶液:pH 值为 2 的硝酸溶液。经前期探索试验发现,pH 值为 1 时,混凝土侵蚀速度过快,pH 值为 3 时,混凝土侵蚀速度过慢。二者均无法在预计的试验龄期内得到可靠的实验数据。因此,试验

最终确定硝酸溶液 pH 值为 2。

测试内容:动弹性模量、质量、抗压强度、劈裂抗拉强度、损伤层厚度、混凝土 pH 值及硝酸根离子含量。

试验期间,每天测量浸泡溶液的 pH 值,使用浓硝酸(分析纯,AR)调整溶液 pH 值,使其稳定在 2.0 ± 0.2。同时,溶液每间隔一段时间更换一次(侵蚀 30 d 以内时,每 3 d 更换一次;侵蚀 30 d 以后,每 7 d 更换一次)。喷射混凝土耐久性试验所需试件种类及数量见表 3。

表 3 试验试件种类及数量

Table 3 Grouping and Number of Test Specimens

测试参数	试件尺寸	试件数量		
		C43F10	S43F10	S43F10SF50
动弹性模量	400 mm × 100 mm × 100 mm	3 个	3 个	3 个
质量	400 mm × 100 mm × 100 mm	3 个	3 个	3 个
抗压强度	100 mm × 100 mm × 100 mm	6 龄期 × 3 组 × 3 个	6 龄期 × 3 组 × 3 个	6 龄期 × 3 组 × 3 个
劈裂抗拉强度	100 mm × 100 mm × 100 mm	6 龄期 × 3 组 × 3 个	6 龄期 × 3 组 × 3 个	6 龄期 × 3 组 × 3 个
损伤厚度	400 mm × 100 mm × 100 mm	3 个	3 个	3 个
离子含量	100 mm × 100 mm × 100 mm	6 龄期 × 3 个	6 龄期 × 3 个	6 龄期 × 3 个

1.4.2 试验结果计算 混凝土相对动弹性模量测试采用超声波对测声时法进行测定(北京康科瑞NM-4B型非金属超声检测仪),结果按照式(1)计算。

$$E_{rd} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{t_{cn,i}^2}{t_{c0,i}^2} \right) \quad (1)$$

式中: E_{rd} 为硝酸侵蚀混凝土相对动弹性模量; $t_{cn,i}^2$ 为浸泡 n 天的第 i 个混凝土试件超声波对测声时, μs ; $t_{c0,i}^2$ 为第 i 个混凝土试件养护 90 d 的超声波对测声时, μs 。

混凝土质量损失率按照式(2)计算。

$$W_N = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_{n,i} - m_{0,i}}{m_{0,i}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_N 为硝酸侵蚀混凝土试件质量损失率; $m_{n,i}$ 为浸泡 n 天的第 i 个混凝土试件质量, kg ; $m_{0,i}$ 为第 i 个混凝土试件初始质量, kg 。

混凝土相对抗压强度和劈裂抗拉强度损失率按式(3)计算。

$$F_N = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left[\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{f_{cc(st),0,ji} - f_{cc(st),n,ji}}{f_{cc(st),0,ji}} \right) \right] \times 100\% \quad (3)$$

式中: F_N 为硝酸侵蚀混凝土强度损失率; $f_{cc(st),n,ji}$ 为浸泡 n 天的第 j 组第 i 个混凝土抗压或劈裂抗拉强度, MPa ; $f_{cc(st),0,ji}$ 为第 j 组第 i 个混凝土试件抗压或劈裂抗拉强度, MPa 。

混凝土损伤厚度测试以文献[16]中的方法进行,损伤厚度按式(4)计算。

$$h_f = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{t_{0,i} V_{1,i} V_{2,i}}{2 \sqrt{V_{2,i}^2 - V_{1,i}^2}} \right) \quad (4)$$

式中: h_f 为混凝土损伤层厚度, mm ; $V_{1,i}$ 为超声波在损伤第 i 个混凝土试件中传播速度, $\text{mm}/\mu\text{s}$; $V_{2,i}$ 为超声波在第 i 个未损伤混凝土试件中的传播速度, $\text{mm}/\mu\text{s}$; $t_{0,i}$ 为第 i 个混凝土试件斜率 $1/V_{2,i}$ 的直线外推到测距是 0 时的声时, μs 。

1.4.3 孔溶液 pH 值和硝酸根离子测试 试验采用 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 立方体试件,使用环氧树脂将试件的喷射面、底面及 3 个切割面进行密封,只保留 1 个切割面作为侵蚀面。

1)采用数控混凝土取粉机沿侵蚀面向内进行分层取粉(1~10 mm 处每 1 mm 为 1 层,11~20 mm 处每 2 mm 为 1 层)。

2)将粉末过 0.1 mm 方孔筛,取筛下粉末进行烘干($105 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h)。取 10 g 粉末置于三角烧瓶中,加入 200 mL 蒸馏水,震荡 5 min 后静置 24 h。

3)采用电位法,测试混凝土 pH 值及硝酸根离子浓度(上海雷磁,PXSJ-216F 型离子计),然后按式(5)换算为 NO_3^- 含量。

4)试验共进行 3 次,取三者的平均值为该层混凝土中硝酸根离子的含量。

$$W = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{62 \text{ g/mol} \times 10^{-\text{pX}_i} \text{ mol/L} \times 0.2 \text{ L}}{10 \text{ g}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

式中: W 为混凝土中硝酸根离子占混凝土质量百分比,精确至 0.001%; pX_i 为第 i 个混凝土中试件浸出溶液的 NO_3^- 离子摩尔浓度, mol/L 。

1.4.4 微观结构表征 为研究硝酸侵蚀喷射混凝土的耐久性能退化机理,采用 X 射线衍射(Empyrean 系列 X 射线衍射仪,荷兰 PANalytical)、热分析(TGA/DSCII 型综合热分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司)和扫描电镜(S4800 型冷场发射扫描电镜,日本日立),对喷射混凝土侵蚀产物的矿物组成、含量及微观形貌进行表征。其中,X 射线衍射及热分析试样为粉末,沿试件侵蚀面向内取第 2~3 mm 处的粉末并过 0.1 mm 方孔筛,取筛下物进行分析。微观形貌样品取自测试完抗压强度的试件,采用镊子剥取第 2~3 mm 之间的砂浆薄片。微观测试样品均放置在含有干燥剂的封口袋内,并用氮气在密封的广口瓶中保存,防止样品受潮和发生碳化。

2 喷射混凝土中性化

2.1 物理力学性能

硝酸侵蚀混凝土的物理力学性能如表 4 所示。在侵蚀初期,C43F10 相对动弹性模量损失率及质量损失率最大,S43F10SF50 最小。随着侵蚀反应深入,喷射混凝土动弹性模量损失率及质量损失率逐渐增大,且逐渐超过 C43F10。侵蚀龄期 180 d 时,喷射混凝土相对动弹性模量损失率及质量损失率远大于 C43F10。对于相对抗压强度及劈裂抗拉强度,S43F10 下降最快,其次为 C43F10,而 S43F10SF50 下降相对较慢。

C43F10 在振捣成型过程中,浆体上浮骨料下沉,表面形成一定厚度的水胶比稍大且粉煤灰含量较高的浮浆层,水硬化后毛细孔较混凝土内部含量高。在硝酸侵蚀初期,浮浆层快速与硝酸反应形成酥松的侵蚀产物层,造成早期相对动弹性模量损失率偏大。由于 C43F10 内部密实度高,硝酸扩散受阻,因此,侵蚀龄期 60 d 后,C43F10 相对动弹性模量损失率增长减小。随着 C43F10 表面浮浆层结

构的持续劣化和内部侵蚀不断进行,质量及强度损失率持续增大。

S43F10 抗酸侵蚀性能较差,其原因是:1)在速凝剂作用下,喷射混凝土水硬化速度快,水化产物晶体较为粗大且结晶度稍差,内部存在较多微孔。2)混凝土在喷射过程中不可避免引入气泡,使其孔隙率较大。因此,对比 C43F10,喷射混凝土具有不同的微观结构和孔结构,即孔隙率较大,独立微气孔含量高。在侵蚀过程中,硝酸通过毛细孔向内部快

速扩散,物理力学性能快速下降。

S43F10SF50 抗硝酸侵蚀性能较 S43F10 高,但提升不明显。由于钢纤维活性强,与硝酸反应速度大于混凝土。生成的硝酸铁等物质部分填充在钢纤维-混凝土界面中,将钢纤维包裹,氧化反应速度减慢。另一方面,未被氧化的钢纤维在喷射混凝土中形成桥连作用以及钢纤维对喷射混凝土表面的约束作用,因此,S43F10SF50 相对动弹性模量和质量变化率下降速度稍慢于 S43F10。

表 4 硝酸侵蚀后试件物理力学性能变化

Table 4 Physical and mechanical properties of specimen under nitric acid corrosion

侵蚀龄期/d	相对动弹性模量损失率/%			质量损失率/%			相对抗压强度损失率/%			相对劈裂抗拉强度损失率/%		
	模筑	普喷	喷钢	模筑	普喷	喷钢	模筑	普喷	喷钢	模筑	普喷	喷钢
30	3.2	2.5	2.2	1.6	0.5	0.5	3.6	4.5	1.5	3.3	4.4	2.0
60	3.5	3.9	3.1	3.5	3.5	2.9	9.3	10.2	4.3	5.8	10.1	4.6
90	4.3	5.6	5.2	4.7	4.9	4.2	15.2	16.5	6.1	10.6	13.7	8.3
120	5.2	7.5	6.3	5.3	5.9	4.8	22.4	24.1	11.9	14.8	19.9	12.6
150	5.8	9.3	8.5	6.1	7.5	5.9	30.6	32.6	17.3	22.0	26.2	16.6
180	6.9	12.2	10.8	8.7	9.9	8.6	41.7	46.1	25.7	30.8	35.2	20.5

注:“模筑”为 C43F10;“普喷”为 S43F10;“钢喷”为 S43F10SF50。

2.2 混凝土损伤厚度

硝酸侵蚀混凝土损伤厚度如图 2 所示。随着侵蚀龄期增加,混凝土损伤厚度增大。侵蚀龄期小于 60 d 时,损伤厚度从大到小依次为: S43F10 > S43F10SF50 > C43F10。随着侵蚀进行, S43F10SF50 损伤厚度逐渐增大并超过 S43F10,且二者之间的差值逐渐增大。喷射混凝土损伤厚度较大是其内部独特的孔结构所致。硝酸通过喷射混凝土中的气孔和毛细连通孔,向其内部快速扩散并发生化学反应,造成混凝土损伤厚度快速增大。而对于 S43F10SF50,钢纤维在侵蚀早期被氧化形成硝酸铁等物质填充在纤维-混凝土界面中,减缓反应进行。随着硝酸铁向溶液中逐渐溶出,钢纤维被侵蚀

并在喷射混凝土中形成孔道。硝酸通过孔道快速扩散并在试件内部形成二维侵蚀状态,损伤厚度快速增大。

2.3 混凝土离子含量变化

为了研究硝酸侵蚀喷射混凝土的过程,采用固液萃取法和电位法,对侵蚀混凝土 pH 值和 NO_3^- 含量进行逐层测试,结果示于图 3。硝酸侵蚀混凝土 pH 值随着深度增大而增大, NO_3^- 含量随深度先增大后减小,同深度处, pH 值随龄期增大而减小, NO_3^- 含量逐渐增大。

2.3.1 侵蚀龄期影响

1)混凝土的 pH 值 硝酸侵蚀混凝土的 pH 值快速降低,但随着深度增大, pH 值逐渐增大,继而稳定在 12.2~12.4 之间。混凝土与硝酸接触发生侵蚀反应,形成可溶性中性盐。侵蚀初期,混凝土中含有大量碱性矿物并能够维持 pH 值稳定。随着反应进行,混凝土表层碱性水化产物逐渐被反应,生成高溶解度的硝酸钙,试件表面孔隙率增大,硝酸扩散加快,推动侵蚀界面不断向混凝土内部迁移,使混凝土的 pH 值快速降低且中性化区加大。当深度大于 10 mm,混凝土内部尚未被侵蚀且密实度高, H^+ 扩散阻力增大,含量快速降低,侵蚀反应减慢,直至停

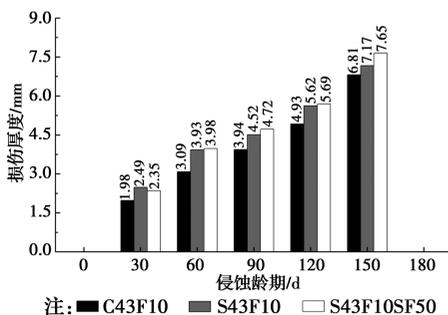


图 2 混凝土试件损伤层厚度

Fig. 2 Damage depth of concrete specimens

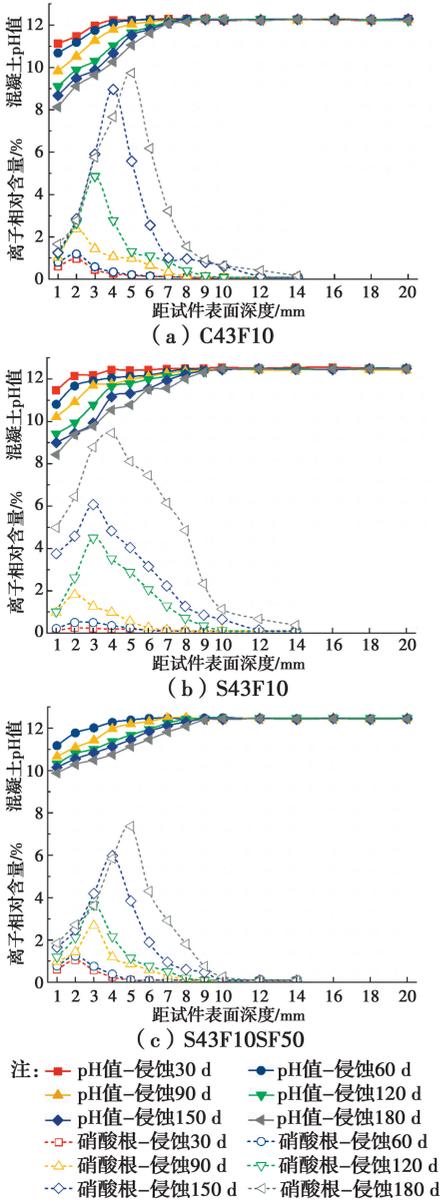


图3 硝酸侵蚀混凝土离子含量变化
Fig. 3 Ions content of concrete specimen with nitric acid corrosion

止。因此, pH 值变化曲线中存在两部分, 分别为 pH 值变动区和 pH 值稳定区。在变动区中, pH 值剧烈变化, 逐渐增大; 在稳定区中, pH 值稳定在一定范围内, 微弱波动。

2) 硝酸根离子含量 混凝土中 NO_3^- 含量随浸泡龄期增大, 并随着深度先增大后减小, 含量峰值位置深度增大, 峰值后离子含量迅速降低, 最终维持在 $(0.09 \pm 0.01)\%$ 。这是由于混凝土表层被侵蚀后形成黄白色海绵状侵蚀产物层(图 4), 水泥浆体剥落, 结构酥松。在侵蚀前区, H^+ 与水化产物反应消耗 OH^- 而使 Ca^{2+} 含量增大, 为了使孔溶液呈电中性,

NO_3^- 向混凝土内部迁移。随着混凝土内部密实度增大, NO_3^- 扩散受阻, 并在侵蚀前后区界限处发生聚集, 从而形成含量峰值, 而在峰值后 NO_3^- 含量快速降低, 并接近于零。因此, NO_3^- 含量分布曲线分为上升区、下降区和稳定区 3 部分。

另外, 侵蚀初期, 混凝土侵蚀区范围小, 表面相对密实, NO_3^- 扩散速度慢。因此, 浸泡龄期小于 60 d 时, 混凝土中 NO_3^- 含量低且增长率小。侵蚀中后期, 混凝土表面结构疏松, NO_3^- 持续向试件内部扩散, 故 NO_3^- 含量随深度增大而增大, 且含量峰值逐渐向内层迁移。

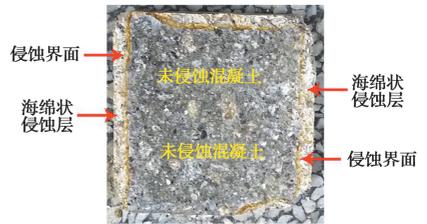


图4 被侵蚀喷射混凝土表面形成海绵状侵蚀产物层
Fig. 4 Spongy corrosion products layer on the surface of corroded shotcrete

2.3.2 试件成型方式影响

1) 混凝土 pH 值 从图 3(a)、(b)可以看出, 模筑混凝土的 pH 值低于喷射混凝土, 但差值较小。浸泡龄期为 180 d 时, 模筑混凝土表层 pH 值为 8.13, 而普通喷射混凝土为 8.43, 差值仅为 0.3。模筑混凝土 pH 值下降速度稍快是模筑混凝土表面高孔隙率及高水胶比浮浆层造成的; 而喷射混凝土的 pH 值下降速度快是其内部含有较多微孔造成的。由于模筑混凝土内部密实度高, 离子扩散受阻, pH 值随着深度的增加快速增大。喷射混凝土内、外部孔结构分布一致, 导致 H^+ 扩散阻力小。因此, 喷射混凝土 pH 值变动区较模筑混凝土大。

2) 硝酸根离子含量 从图 3(a)、(b)可以看出, 模筑混凝土中硝酸根离子含量大于喷射混凝土。浸泡龄期为 180 d 时, 模筑混凝土 NO_3^- 峰值含量为 9.73%, 普通喷射混凝土为 9.45%, 差值仅为 0.28%, 其原因与 pH 值变化规律相同。另外, 模筑混凝土 NO_3^- 含量峰值位置较喷射混凝土大, 离子含量增大及减小速度显著快于喷射混凝土。

2.3.3 钢纤维影响 从图 3(b)、(c)可以看出, 喷射钢纤维混凝土的 pH 值随侵蚀龄期的增加, 下降幅度较慢。同侵蚀龄期, 喷射钢纤维混凝土的 pH

值大于普通喷射混凝土。侵蚀龄期为 180 d 时,喷射钢纤维混凝土表面 pH 值为 9.88,而普通喷射混凝土为 8.43。另外,钢纤维喷射混凝土的 pH 值变动区范围为 9 mm,较普通喷射混凝土的 10 mm 窄。

喷射钢纤维混凝土 NO_3^- 含量显著小于普通喷射混凝土。侵蚀龄期为 180 d 时,喷射钢纤维混凝土 NO_3^- 峰值含量为 7.34%,仅为同侵蚀龄期普通喷射混凝土的 77.98%。但是,喷射钢纤维混凝土 NO_3^- 含量峰值距试件表面 5 mm,大于普通喷射混凝土的 4 mm。钢纤维在喷射混凝土中呈三维分布,降低了混凝土在水硬化过程中化学收缩和干缩裂缝的形成和发展,改善了孔结构,提升了密实度,因此,钢纤维喷射混凝土 NO_3^- 含量低。但在侵蚀过程中,钢纤维逐渐被硝酸氧化溶解,在混凝土中留下孔道,使喷射钢纤维混凝土 NO_3^- 含量峰值位置较深^[17]。

3 喷射混凝土中性化过程及机理

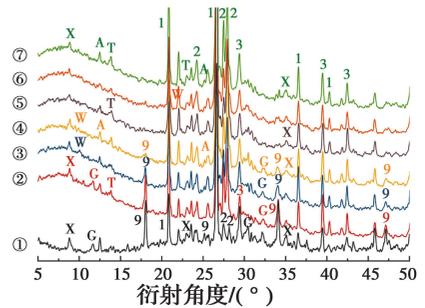
3.1 中性化区物相组成分析

图 5 所示为硝酸侵蚀 C43F10 及 S43F10 中性化区 XRD 图谱(深度 2 mm 处)。未侵蚀混凝土主要矿物组成包含钙矾石(Aft)、硅灰石、羟钙石、石英、长石、方解石。其中,钙矾石、硅灰石(水化硅酸钙 C—S—H 最终产物)、羟钙石及长石(水化钙铝黄长石 C—A—S—H 或水化硅铝酸钠 N—A—S—H 后期产物)属于水化产物矿物;石英及方解石属于骨料矿物,来源于砂和卵石。

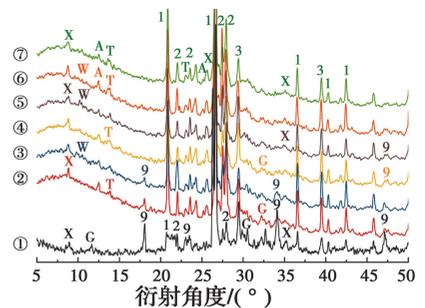
混凝土与硝酸接触后,溶液中 H^+ 和 NO_3^- 首先与混凝土中氢氧化钙发生化学反应,生成硝酸钙,因此,XRD 图谱中羟钙石衍射峰强度逐渐降低直至消失。与此同时,钙硝石(硝酸钙)衍射峰出现但峰值强度较低,这是由于钙硝石溶解度高所致。随着侵蚀的进行,羟钙石及硅灰石衍射峰消失,但出现高岭石及硝酸型水化氮铝酸钙(NO_3^- -AFm)衍射峰。高岭石的出现是因为长石矿物在酸性环境下发生类风化作用而形成, NO_3^- -AFm 是因为 Aft 中的硫酸根被硝酸根取代而形成。但随着混凝土 pH 值降低,Aft 及 NO_3^- -AFm 稳定度降低而分解。因此,Aft 衍射峰强度减弱, NO_3^- -AFm 衍射峰消失。

另外,喷射混凝土中羟钙石衍射峰强度减弱并在龄期 150 d 时消失,而模筑混凝土在侵蚀 30 d 时羟钙石衍射峰强度几乎没有降低,但在后期,强度快

速减弱,至龄期 90 d 时基本消失。硝酸侵蚀 180 d 时,模筑混凝土中 Aft、高岭石及钙硝石衍射峰强度略大于喷射混凝土。 NO_3^- -AFm 衍射峰出现均在侵蚀 60 d 时,但喷射混凝土在侵蚀 180 d 时消失,晚于模筑混凝土的 120 d,说明模筑混凝土的 pH 值降低较喷射混凝土快,硝酸根离子较喷射混凝土高。



(a) C43F10



(b) S43F10

注:1-石英; 2-长石; 3-方解石; 9-羟钙石(氢氧化钙); A-高岭石; G-硅灰石; X-钙矾石(Aft); T-钙硝石; W-水化氮铝酸钙(NO_3^- -AFm)
①未侵蚀试件; ②侵蚀龄期30 d; ③侵蚀龄期60 d;
④侵蚀龄期90 d; ⑤侵蚀龄期120 d; ⑥侵蚀龄期150 d;
⑦侵蚀龄期180 d

图 5 硝酸侵蚀混凝土试件 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of nitric acid corrosion concrete specimens

3.2 中性化区物相相对含量

图 6 所示为硝酸侵蚀普通喷射混凝土的热分析图谱。图谱中存在多处吸热峰,与《无机非金属材料图谱手册》^[18]中标准图谱进行对比,60~100 °C 是 C—S—H 凝胶及 Aft 脱去结合水吸热峰,145 °C 为单硫型水化硫铝酸钙 AFm 脱去结合水吸热峰,400~450 °C 为羟钙石分解吸热峰,550~590 °C 是高岭石羟基逸出吸热峰,650~750 °C 为方解石分解吸热峰。采用厂家附带软件对热分析图谱进行分析,得出相应物相的相对含量,如图 7 所示。

随着侵蚀龄期增大,混凝土中水化产物相对含量降低。C43F10 水化产物在侵蚀龄期 90 d 后基本完全反应,S43F10 水化产物在侵蚀 150 d 后反应完全,而 S43F10SF50 水化产物在试验龄期内相对含量持续降低,但未完全反应。同侵蚀龄期,水化产物相对含量

从高到低依次为: S43F10SF50 > S43F10 > C43F10。

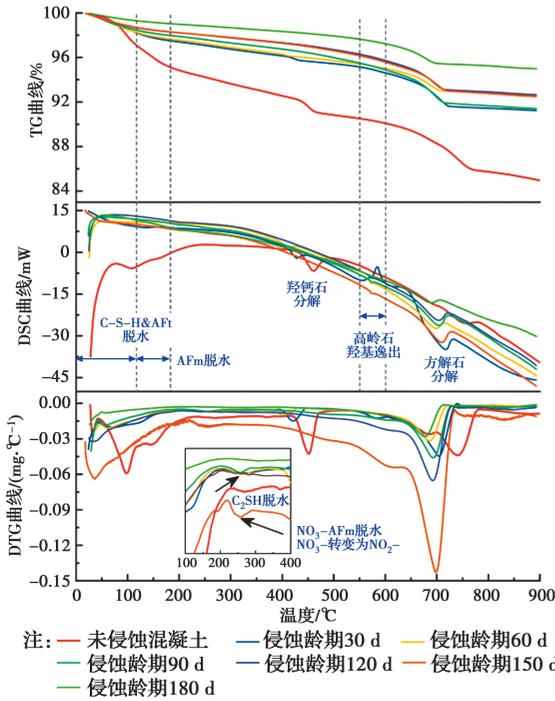


图6 硝酸侵蚀喷射混凝土中性化区热分析图谱

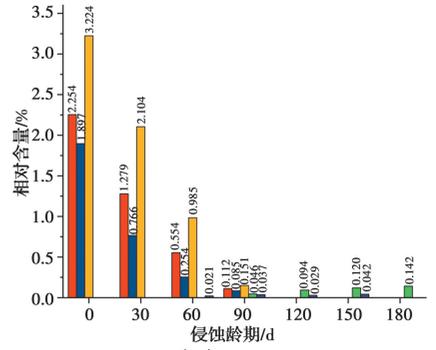
Fig. 6 Thermal analysis patterns of neutralization zone of nitric acid corrosion shotcrete

中性化区生成产物相对含量随侵蚀龄期增大。同侵蚀龄期,高岭石含量从高到低为: C43F10 > S43F10 > S43F10SF50, 而生成时间为: S43F10 (60次) > C43F10 (90次) > S43F10SF50 (120次)。对于 NO₃-AFm, 相对含量呈现出先增大后减小, 继而为零, 其变化规律与 XRD 图谱中衍射峰强度变化规律一致。从 XRD 图谱和水化产物及生成物的相对含量变化规律综合分析可知, S43F10SF50 抗硝酸侵蚀性能较 S43F10 高, C43F10 抗侵蚀性较低。

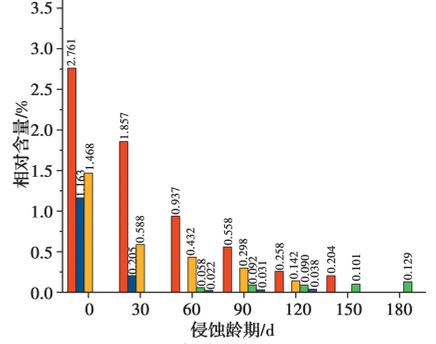
3.3 硝酸侵蚀喷射混凝土中性化过程分析

采用扫描电镜,对硝酸侵蚀喷射混凝土微观结构表征,结合矿物组成及热分析结果进行综合分析,硝酸侵蚀喷射混凝土过程分为中和反应阶段、水化产物分解阶段、混凝土表面剥蚀等3个阶段。

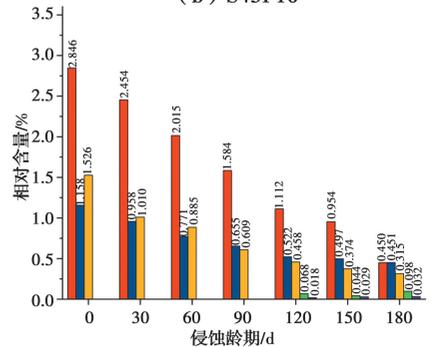
3.3.1 中和反应阶段 混凝土与硝酸接触,表面碱性水化产物 Ca(OH)₂ 和 C—S—H 与 H⁺ 迅速发生酸碱中和反应,生成高溶解度钙盐及无胶凝性 SiO₂ · nH₂O (图 8(a))。水化产物被反应,从而在原位形成微孔,造成混凝土中孔增多 (图 8(b))。此时,由于 C—S—H 中被吸附的铁伴随着 C—S—H 被硝酸侵蚀分解而释放,形成少量的硝酸铁并沉积在混凝土表面。因此,混凝土表面呈黄褐色 (图 9)。



(a) C43F10



(b) S43F10



(c) S43F10SF50

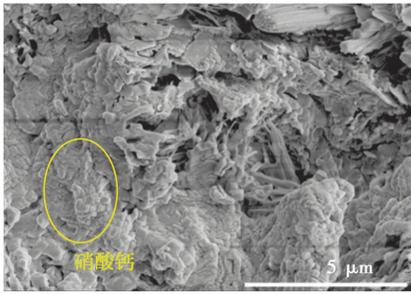
注: C—S—H&AFt AFm 氢氧化钙 高岭石 NO₃-AFm

图7 水化产物和生成物相对含量

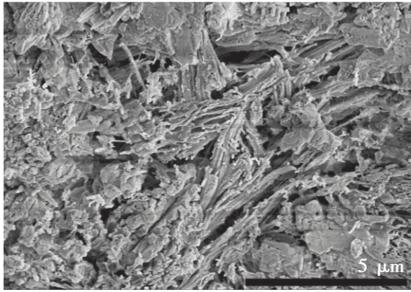
Fig. 7 Relative content of hydration and corrosion products in concrete

3.3.2 水化产物分解阶段 随着水化产物氢氧化钙和 C—S—H 不断被消耗,混凝土 pH 值下降, C—S—H 及 AFt 失去稳定性,从而发生分解。C—S—H 分解形成 Ca²⁺ 及 SiO₂ · nH₂O,使喷射混凝土的气孔率快速增大,大孔径孔增多 (图 10)。由于 C—S—H 分解,造成 AFt 及长石暴露在酸性环境中,AFt 中 SO₄²⁻ 被 NO₃⁻ 取代,形成体积更大的 NO₃-AFm,在混凝土内部形成膨胀应力 (图 11)。长石则发生 (类) 化学风化作用,形成高岭石^[19]。AFt 及长石被侵蚀,破坏了喷射混凝土水化早期形成的网状骨架结构。此时,喷射混凝土物理力学性能及 pH 值快速下降,损伤厚度持续增大。

3.3.3 混凝土表面剥蚀阶段 由于喷射混凝土水



(a) 硝酸钙



(b) 被侵蚀的凝胶体

图 8 氢氧化钙和 C—S—H 凝胶被硝酸侵蚀后的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of portlandite and C—S—H gel after nitric acid corrosion

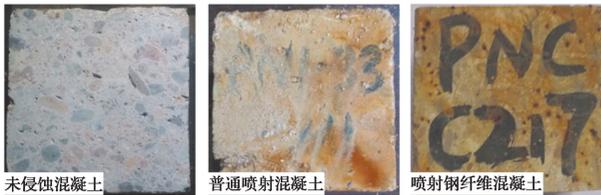


图 9 喷射混凝土表面颜色

Fig. 9 Surface color changing of shotcrete

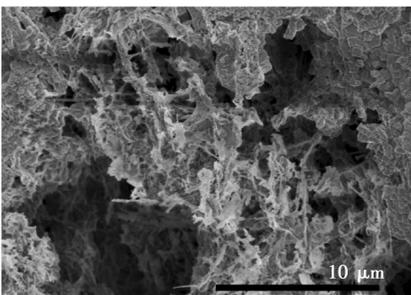


图 10 喷射混凝土中 C—S—H 分解形成气孔

Fig. 10 SEM image of shotcrete immersed for 90 days

化早期形成的网状结构以及 C—S—H 结构被破坏, 形成大量毛细孔和微裂缝, 加速硝酸向混凝土内部迁移。混凝土损伤厚度快速增大, 中性化区 pH 值继续下降, 并在试件表面形成白色的呈龟裂状的疏松产物层。骨料中的碳酸盐类矿物被硝酸溶蚀而形成坑洞(图 12)。最终, 混凝土物理力学性能退化更加迅速, 中性化反应速度加快。

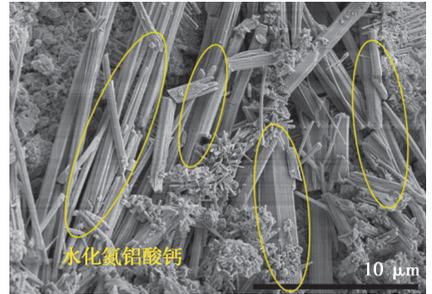


图 11 钙矾石被侵蚀转变为 NO₃-AFm

Fig. 11 Ettringite reacted with NO₃⁻ to form NO₃-AFm



图 12 骨料被硝酸侵蚀

Fig. 12 Coarse aggregate of shotcrete with nitric acid corrosion

4 结论

采用浸泡法, 开展硝酸侵蚀喷射混凝土衬砌结构中中性化研究, 得出以下结论:

1) 硝酸侵蚀喷射混凝土物理力学性能降低, 损伤厚度增大, 混凝土抗硝酸侵蚀性能由强到弱依次为: 喷射钢纤维混凝土 > 普通喷射混凝土 > 模筑混凝土。

2) 硝酸侵蚀混凝土 pH 值减小, NO₃⁻ 含量增大。同浸泡龄期, 混凝土 pH 值变化规律为喷射钢纤维混凝土 > 普通喷射混凝土 > 模筑混凝土; 硝酸根离子含量变化规律为模筑混凝土 > 普通喷射混凝土 > 喷射钢纤维混凝土。

3) 硝酸侵蚀喷射混凝土中性化区生成产物组成有钙硝石、高岭石及硝酸型水化氮铝酸钙 (NO₃-AFm)。在侵蚀过程中, 混凝土水化产物含量减小, 生成产物含量增大。

4) 硝酸侵蚀喷射混凝土过程分为中和反应阶段、水化产物分解阶段、混凝土表面剥蚀等 3 个阶段。期间, 混凝土水化产物被反应及分解, 微观结构被破坏, 孔及微裂缝形成, 喷射混凝土中性化速度加快。

参考文献:

- [1] FRANZEN T, GARSHOL K F, TOMISAWA N. Sprayed concrete for final linings; ITA working group report [J]. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2001, 16(4): 295-309.
- [2] 《中国公路学报》编辑部. 中国隧道工程学术研究综述·2015[J]. *中国公路学报*, 2015, 28(5):1-65. Editorial Department of China Journal of Highway and Transport. Review on China's tunnel engineering research; 2015 [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2015, 28(5):1-65. (in Chinese)
- [3] HUBER B, HILBIG H, DREWES J E, et al. Evaluation of concrete corrosion after short- and long-term exposure to chemically and microbially generated sulfuric acid [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 94: 36-48.
- [4] HUBER B, HILBIG H, MAGO M M, et al. Comparative analysis of biogenic and chemical sulfuric acid attack on hardened cement paste using laser ablation-ICP-MS [J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 87: 14-21.
- [5] GRENGG C, MITTERMAYER F, UKRAINCZYK N, et al. Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion; A review [J]. *Water Research*, 2018, 134: 341-352.
- [6] FAN Y F, HU Z Q, ZHANG Y Z, et al. Deterioration of compressive property of concrete under simulated acid rain environment [J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(10): 1975-1983.
- [7] CHEN M C, WANG K, XIE L. Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2013, 27: 272-285.
- [8] HADIGHEH S A, GRAVINA R J, SMITH S T. Effect of acid attack on FRP-to-concrete bonded interfaces [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 152: 285-303.
- [9] MAHDIKHANI M, BAMSHAD O, FALLAH-SHIRVANI M. Mechanical properties and durability of concrete specimens containing nano silica in sulfuric acid rain condition [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 167: 929-935.
- [10] GLASS G K, BUENFELD N R. Differential acid neutralisation analysis [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(10): 1681-1684.
- [11] DIAB A M, ELYAMANY H E, ELMOATY A E M, et al. Effect of nanomaterials additives on performance of concrete resistance against magnesium sulfate and acids [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 210: 210-231.
- [12] 吴涛. 受硝酸及硝酸盐腐蚀下混凝土侵蚀性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2008. WU T. The properties studying of the concrete eroded by nitric acid and nitrate corrosion [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2008. (in Chinese)
- [13] 吕建国. 受硝酸及硝酸盐蚀混凝土力学性能试验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2008. LV J G. By nitric acid and nitrate corrosion experiment on the mechanical properties of concrete [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2008. (in Chinese)
- [14] 王家滨, 牛获涛, 张永利. 喷射混凝土力学性能、渗透性及耐久性试验研究[J]. *土木工程学报*, 2016, 49(5): 96-109. WANG J B, NIU D T, ZHANG Y L. Investigation of mechanical, permeability and durability performance of shotcrete with and without steel fiber [J]. *China Civil Engineering Journal*, 2016, 49(5): 96-109. (in Chinese)
- [15] WANG J B, NIU D T, DING S, et al. Microstructure, permeability and mechanical properties of accelerated shotcrete at different curing age [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 78: 203-216.
- [16] MEHTA P K, MONTERO P J M. Concrete: microstructure, properties and materials [M]. 3rd edition. New York: Mc Graw Hill Companies, Inc., 2006: 403-405.
- [17] MARCOS-MESON V, FISCHER G, EDVARSEN C, et al. Durability of steel fiber reinforced concrete exposed to acid attack - A literature review [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 200: 490-501.
- [18] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000. YANG N R, YUE W H. Handbook of atlas of inorganic nonmetallic materials [M]. Wuhan: Wuhan Industrial University Press, 2000.
- [19] 黄思静, 黄可可, 冯文立, 等. 成岩过程中长石、高岭石、伊利石之间的物质交换与次生孔隙的形成: 来自鄂尔多斯盆地上古生界和川西凹陷三叠系须家河组的研究[J]. *地球化学*, 2009, 38(5): 498-506. HUANG S J, HUANG K K, FENG W L, et al. Mass exchanges among feldspar, kaolinite and illite and their influences on secondary porosity formation in clastic diagenesis; A case study on the Upper Paleozoic, Ordos Basin and Xujiahe Formation, Western Sichuan Depression [J]. *Geochimica*, 2009, 38(5): 498-506. (in Chinese)