文章编号:2095-1922(2020)05-0886-07

doi:10.11717/j.issn:2095-1922.2020.05.14

硫酸盐对超细矿粉水泥土强度的影响

丁向群¹,高博文¹,罗 超²,房延凤¹

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 中铁九局集团工程检测试验有限 公司,辽宁 沈阳 110025)

摘 要目的研究超细矿粉水泥土抗硫酸盐侵蚀后超细矿粉水泥土强度及其应力-应变,分析水泥土的内部结构.方法采用不同质量浓度 Na₂SO₄ 溶液浸泡进行单因素 对比实验,对超细矿粉水泥土进行无侧限抗压强度实验及应力-应变实验,并结合扫 描电子显微镜(SEM)观察水泥土的结构.结果 超细矿粉掺量为8%,Ca(OH)₂ 掺量 为1.8%,水泥掺量为2%制成水泥土试块,在侵蚀28 d 后,随着溶液中 Na₂SO₄ 质量 浓度的增大,水泥土无侧限抗压强度在出现小幅度的降低后升高.当 Na₂SO₄ 质量浓 度为9 g/L 时,水泥土抗压强度达到了最大值4.55 MPa,较清水浸泡时提高了53%, 其应力-应变曲线弹性模量最大,最先达到峰值应力5.95 MPa 后随着应变的增加, 应力下降.结论 超细矿粉水泥土受硫酸盐侵蚀后强度先增加后降低,通过 SEM 扫描电

关键词 水泥土;超细矿粉;无侧限抗压强度;应力 – 应变;Na,SO4 侵蚀

中图分类号 TU528.1 文献标志码 A

The Influence of Sulfate on the Strength of Superfine Mineral Powder Cement

DING Xiangqun¹, GAO Bowen¹, LUO Chao², FANG Yanfeng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. China Railway Nine Bureau Group Engineering Testing and Testing Co. Ltd., Shenyang, China, 110025)

Abstract: The strength and stress-strain of ultrafine mineral cement soil after sulfate attack were studied, and the internal structure of cement soil was analyzed. Soaking in different mass concentrations of Na_2SO_4 solutions were performed by single factor comparison experiments. After unconfined compressive strength experiments and stress-strain experiments on ultra-fine ore powder cement soil, their structures were observed based on their scanning electron microscope (SEM). The result shows that the content of ultrafine mineral powder is 8%, the content of $Ca(OH)_2$ is 1.8%, and the cement content is 2%. After 28 days of erosion of the cement-soil test block made

收稿日期:2019-11-06

作者简介:丁向群(1970—),男,教授,博士,主要从事水泥混凝土高性能化方面研究.

of ultrafine mineral powder, with the increase of Na_2SO_4 concentration in the solution, the unconfined compressive strength of cemented soil increases after a small decrease. When the concentration of Na_2SO_4 was 9 g · L⁻¹, the compressive strength of cemented soil reached the maximum value of 4.55 MPa, which was 53% higher than that in clear water. The elastic modulus of stress-strain curve was the largest, and the peak stress was 5.95 MPa first. As the strain increases, the stress decreases. On the whole, the strength of superfine slag cement soil increased first and then decreased after sulfate attack. The microstructure of cement soil observed by SEM showed that the change of microscopic morphology was consistent with the macroscopic mechanical performance.

Key words: cement soil; ultrafine mineral powder; unconfined compressive strength; stress-strain; sodium sulfate attack

水泥土结构常常处于海水、地下水、生活 污水等侵蚀环境中, Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻ 等离子与水泥土发生物理 - 化学反应, 导致 水泥土材料的裂化破坏, 影响水泥土的结构 和耐久性, 进而影响建筑的使用寿命^[1-3]. D. CHEN^[4]等发现浸入含 SO₄²⁻和较高 pH 值的地下水水泥土样品相比蒸馏水浸入水泥 土样品具有更高的抗压强度. S. A. Shihata^[5] 等研究了不同环境对于水泥土特性的影响, 发现受外界侵蚀的水泥土在固化后水化产物 中的 Ca²⁺将会溶出, 水泥土的表层会随着 Ca²⁺的扩散而劣化. 陈洁瑶等^[6]发现水泥矿 粉土早期强度增速较快而后期强度增速较慢, 当矿粉掺入比为 15% 时, 其强度值最大. 众多 学者研究了在不同侵蚀环境下的水泥土的部 分力学性质,只做了定性的分析,未进行定量 分析.笔者利用不同质量浓度的 Na₂SO₄ 溶液 对水泥土进行浸泡,分析质量浓度、侵蚀时间 对水泥土强度及其应力 – 应变的影响,并结合 扫描电子显微镜(SEM)观察水泥土的结构.

1 实 验

1.1 原材料

水泥:普通 P·O 42.5 硅酸盐水泥,冀东 水泥股份有限公司生产.

粉质黏土:取自沈阳市浑南区施工现场, 经风干、碾碎、筛分等处理,得到5 mm 粒径 以下的粉质黏土,其物理参数如表1 所示.

Fable 1	The	physical	parameters	of	silty	clay
---------	-----	----------	------------	----	-------	------

密度/(g·cm ⁻³)	液限/%	塑限/%	塑性指数	含水率/%	土的分类
1.90	34. 5	17.9	16.6	20.6	低液限粉质黏土

超细矿粉:超细矿粉的比表面积为 520 m²/kg,其化学组成如表 2 所示.

表2 超细矿粉的组成

Table 2 Composition of ultrafine mineral powder							%	
$w(SiO_2)$	$w(Al_2O_3)$	w(CaO)	w(MgO)	$w(SO_3)$	$w(\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3)$	$w(P_2O_5)$	$w(\text{TiO}_2)$	w(MnO)
31.19	13.83	44.12	4.03	2.78	1.47	0.10	0.76	0.46
氢氧化钙: Ca(OH) ₂ 质量分数不低于 95%,化学组成如表 3 所示.								
表 5 Ca(OH) ₂ 化学组成								
Table 3 $Ca(OH)_2$ chemical composition%							%	

$w(Ca(OH)_2)$	盐酸不溶物质量分数	<i>w</i> (C l)	$w(SO_4)$	w(Fe)	w(Pb)	w(MgO)
≥95.0	0.05	0.01	0.2	0.01	0.002	0.5

1.2 水泥土配合比的确定

按照各组成占水泥土的质量分数计算, 在水泥和矿粉掺量 10% 的条件下,采用水泥 掺量为 2%、4%、6%、8%;氢氧化钙掺量为 0%、0.6%、1.2%、1.8% 进行单因素对比实 验,并参照《公路工程无机结合料稳定材料 试验规程》(JTG E51—2009)对水泥土进行 无侧限抗压强度实验.

1.3 水泥土抗硫酸盐侵蚀实验

依据《水泥土配合比设计规程》(JGJ/T 233—2011)分别制备长宽高为70.7 mm× 70.7 mm×70.7 mm的水泥土试块,在标准 养护室中养护24 h 脱模,并继续养护至 28 d,养护温度为(20 ± 3) ℃,相对湿度为 95%,将养护至龄期试块,放入不同质量浓度 的 Na₂SO₄ 溶液中(见表 4),使溶液没过试 块上表面1~2 cm,待浸泡至龄期后分别取 出测定水泥土试样的无侧限抗压强度.

无侧限抗压实验根据《公路工程无机结 合料稳定材料试验规程》(JTG E51—2009) 进行,且每组试样以成型时侧面为上下受压 面测试,试块受压面面积的长宽为 70.7 mm×70.7 mm,加荷速度为1.0 kN/s, 修正系数为 0.95,每组水泥土测试 3 个试 样,结果取平均值.

表4 Na₂SO₄ 溶液质量浓度

 Table 4
 Sodium sulfate solution concentration

试样编号	$ ho(\mathrm{Na}_2\mathrm{SO}_4)/(\mathrm{g}\cdot\mathrm{L}^{-1})$
1	0
2	1.5
3	4.5
4	9
5	18
6	22. 5

1.4 应力 – 应变测试

利用 YSD-1 微机控制电液伺服三轴实 验机进行应力 – 应变关系实验.

1.5 扫描电子显微镜分析

选取有新鲜断面的小试块碎片,放入烘 箱中,在110℃的温度下烘干,利用 S-4800 型扫描电镜进行电子扫描显微镜观察.

2 结果与分析

2.1 主要成分对水泥土抗压强度的影响

主要成分对水泥土 28 d 无侧限抗压强 度的影响如图 1 所示.





Fig. 1 Effect of composition on unconfined compressive strength

由图1可知,超细矿粉的掺入导致水泥 土的抗压强度先减小后增加.当超细矿粉的 掺入量为4%时,试样抗压强度达到最小值, 而后随着超细矿粉掺量的不断提高,无侧限 抗压强度随之增大.随着水泥和 Ca(OH)₂ 掺量的增加,水泥土无侧限抗压强度均呈线 性增大.超细矿粉掺量增加,相应地水泥土中 水泥掺量下降,从而在超细矿粉掺量从 2% 增加到 4%时,水泥土早期强度降低,且超细 矿粉取代水泥量越大,强度降低越大;随着龄 期增长,由于超细矿粉和 Ca(OH)₂ 发生二 次水化反应,同时加速了 C₃S₃C₂S 的水化速 度,生成了大量凝胶性水化产物,改善了水泥 土净浆的微观结构,使水泥土更加密实^[6], 强度不断增加,进而在超细矿粉掺量从4% 增加到8%时,水泥土强度逐渐增大.在水泥 的掺量逐渐提高的同时,水胶比降低,水泥土 内部胶结能力增强,结构密实,因此水泥土的 强度随着水泥掺量的增加呈上升趋势.掺加 Ca(OH)₂相比于不掺Ca(OH)₂可以更快的 激发矿粉的火山灰活性,生成更多的凝胶性 水化产物,导致水泥土结构密实,因此水泥土 强度随着Ca(OH),掺量的增加呈上升趋势.

2.2 Na₂SO₄ 质量浓度对水泥土抗压强度 影响

选择超细矿粉掺量为 8%, Ca(OH)₂ 掺 量为 1.8%, 水泥掺量为 2%. 实验在试块浸 泡在 Na₂SO₄ 溶液中 28 d 后进行无侧限抗压 强度(见图 2).



Fig. 2 Effect of Na₂SO₄ concentration on unconfined compressive strength

由图 2 可知,随着溶液中 Na₂SO₄ 质量 浓度的增大,水泥土试样强度先降低后升高, 最后又降低.当 Na₂SO₄ 质量浓度为 4.5 g/L 时,试块的抗压强度达到最低值 3.0 MPa.当 Na₂SO₄ 质量浓度为 9 g/L 时,水泥土抗压强 度达到了最大值 4.55 MPa,试件强度较清水 浸泡时提高了 53%.之后随 Na₂SO₄ 质量浓 度的继续加大,强度略有降低.

SO₄²⁻通过孔隙或裂纹不断侵入到水泥 土中,并与孔隙周围的水化产物反应,形成具 有膨胀性的 CaSO₄·2H₂O(石膏)与 3CaO· $Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30 \sim 32) H_2O(钙矾石), 生$ 成物体积大于原物质,产生膨胀应力^[7-9].低 质量浓度的 Na₂SO₄ 与水泥土反应的生成物 石膏较少,没有足够填充孔隙,胶凝性下降, 故低质量浓度(4.5 g/L)浸泡的水泥土试块 的强度较低.随着 Na,SO,质量浓度的增大, 膨胀物逐渐填充孔隙内部,水泥土的密实度 提高,抗压强度也随之增大:当 SO²⁻质量浓 度大于9g/L时,水泥土的水化反应更快,析 出的水化产物互相包裹在固体颗粒表面,造 成水泥土被完全分块包裹,阻碍了水化反应 及离子交换的进一步进行,遏制了水化产物 的生成.同时膨胀物不断积聚,膨胀应力使水 泥土的孔隙扩大产生裂缝,使其力学性能劣 化.因此质量浓度为9g/L浸泡的水泥土试 块的强度达到最高值.

2.3 Na₂SO₄ 侵蚀时间对水泥土抗压强度 影响

制备水泥土试块在不同质量浓度的 Na₂SO₄ 溶液中侵蚀,分析侵蚀时间 7 d、 14 d、28 d、60 d 对无侧限抗压强度的影响 (见图 3).







由图 3 可见,随侵蚀时间的增加,经不同 质量浓度 Na₂SO₄ 溶液侵蚀的水泥土的无侧 限抗压强度均呈上升的趋势,与 14 d 龄期相 比较,28 d 时掺有超细矿粉的水泥土抗压强

度提高较为明显,在Na,SO,质量浓度为 9.0 g/L时,无侧限抗压强度从 3.9 MPa 增 加到 5.8 MPa;60 d 强度增加到 5.95 MPa. 这说明了超细矿粉水泥土强度的变化主要表 现在14~28d龄期内,溶液中的水分子和 SO42-与水泥土水化产物之间发生物理化学 作用效应,生成大量针状晶体 Ca(OH),以 及适量的CaSO4·2H2O,二者填充在水泥土 孔隙中,使得水泥土结构更加密实,导致水泥 土强度在28d龄期内快速增加,骨架强度最 高^[3,11]. 随着侵蚀时间进一步延长达到 28 d、 60 d 时,此时 SO42-与试样内部产生的 Ca2+ 反应产生的 CaSO₄·2H₂O 无法参与更多的 水化反应生成 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·(30~ 32)H,O,结构内部孔隙无法得到更好地填 充,使得试样结构无法更加密实,水泥土强度 变化趋于平缓^[10-11].因此,当侵蚀时间在 14~28 d内,水泥土强度变化较为显著.

2.4 Na₂SO₄ 质量浓度对水泥土应力 – 应变 的影响

制出水泥土试块分别在不同质量浓度的 Na₂SO₄ 溶液和清水中侵蚀,测试其应力 – 应 变结果如图 4 所示.



图4 不同 Na₂SO₄ 质量浓度侵蚀后水泥土 应力 - 应变

Fig. 4 Stress-strain curve of cement soil after erosion with different sodium sulfate concentration

由图 4 可知,随着 Na₂SO₄ 溶液质量浓 度的升高,侵蚀后的超细矿粉水泥土应力 – 应变曲线随着荷载的增加,近似呈直线增长, 直到应力达到峰值. 试块在清水中和在 1.5 g/L Na₂SO₄ 质量浓度中的弹性模量基本 相同,在质量浓度为9 g/L 的曲线水泥土峰 值点在1.5 g/L 曲线的左上方,且弹性模量 大于1.5 g/L质量浓度,随着应变的不断增 加,应力下降,试块失去承载能力.

清水以及 SO₄²⁻浸泡条件对水泥土存在 明显的劣化作用.水分子吸附于土颗粒表面, 一方面降低土颗粒之间的内聚力,另一方面 水分子存在拆开力的作用,从而降低水泥土 的力学性能^[10-13].溶液中的 SO₄²⁻进入水泥 土内部,一方面影响水泥土的水化,另一方面 与水泥土中的水泥水化产物发生化学作用, 产生体积更大的产物,填塞了一部分孔隙,对 强度有一定的积极作用,因而 SO₄²⁻溶液浸 泡条件下在 28 d 龄期内水泥土的应力达到 最大值,随后由于水分的破坏作用占主导,水 泥土的力学性能下降.浸泡的 SO₄²⁻溶液质 量浓度越高,腐蚀程度越显著,试块内部孔隙 和裂缝越多,膨胀开裂明显.

2.5 SEM 微观分析

取水泥掺量为2%、矿粉掺量为8%、 Ca(OH),掺量为1.8%的试件在不同质量浓 度 Na, SO4 溶液分别养护 28 d 后取出,将浸 泡完成的水泥土试样敲开,选取距离侵蚀表 面 5 mm 处的试块碎片作为观察样品,观察 面采用自然断面进行电子扫描显微镜观察 (见图5). 从图 5 可以看出, 养护 28 d 后未 浸泡 Na, SO4 溶液的水泥土试样内部微小的 外包颗粒组成了体积较大的团状凝聚体,内 部结构密实.絮状水化硅酸钙构成了水泥土 结构的骨架.在 Na,SO4 质量浓度为9 g/L 时,在养护28d后,结构呈粒状-镶嵌-胶 结结构,同时有少量粒状体和结晶体相对独 立,悬浮在土颗粒表面.颗粒表面出现少量针 状和棒的钙矾石.钙矾石除自身膨胀作用外. 还能与水泥水化后生成的水化硅酸钙和水化 铝酸钙一起形成空间网架结构支撑填充于孔 隙中,颗粒表面的纤维状凝胶物质附着在土颗

性能下降[12,16-18]

分布于土体中,结构空隙增多,由于钙钒石晶

体的膨胀性使加固土的体积在短时间内迅速

膨胀,导致表面出现裂缝,进而导致试件力学

粒周围,牢牢地把颗粒联结成为整体,从而增加了水泥土的强度^[13-15].随着 Na₂SO₄ 质量浓度的增大,在 Na₂SO₄ 质量浓度为 22.5 g/L 时从图 5(c)可以看到结晶体多呈棒状、针状





Fig. 5 SEM photograph of cement soil sample under different sodium sulfate concentration

3 结 论

(1)超细矿粉掺量为 8%, Ca(OH)₂ 掺 量为 1.8%, 水泥掺量为 2% 制成的水泥土. 随着溶液中 Na₂SO₄ 质量浓度的增大, 水泥 土试样强度均先降低后升高最后又降低. 当 Na₂SO₄ 质量浓度为 9 g/L 时, 水泥土抗压强 度达到了最大值 4.55 MPa.

(2)随腐蚀时间的增加,超细矿粉水泥 土的无侧限抗压强度均呈上升的趋势,当 Na₂SO₄质量浓度为9.0g/L时,无侧限抗压 强度达到 5.8 MPa;60 d 强度增加到 5.95 MPa.

(3)随着 Na₂SO₄ 溶液质量浓度的升高, 侵蚀后的超细矿粉水泥土应力 – 应变曲线, 随着荷载的增加曲线近似呈直线增长,在 9 g/L Na₂SO₄ 质量浓度中的试块最先达到 峰值应力 5.95 MPa 后随着应变的不断增 加,应力下降.

参考文献

[1] 王晓荣. 污染环境对水泥土强度的影响研究 [D]. 太原:太原理工大学,2008. (WANG Xiaorong. Study on mechanical property of cemented soil under environmental contamination [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2008.)

[2] 刘泉声,屈家旺,柳志平.侵蚀影响下水泥土的力学性质试验研究[J].岩土力学,2014,35 (12):3377-3384.

(LIU Quansheng, QU Jiawang, LIU Zhiping. Experimental study of mechanical properties of cemented soil under corrosion influence [J]. Rock and soil mechanics, 2014, 35 (12): 3377 – 3384.)

[3] 刘鑫,洪宝宁,陈艳丽,等.侵蚀环境下水泥土 强度及微结构变化规律研究[J].武汉理工大 学学报,2010(10):11-15.

(LIU Xin, HONG Baoning, CHEN Yanli, et al. Research on the shear strength and microstructure change regulation of cement-mixed soil under environmental erosion [J]. Journal of Wuhan university of technology, 2010(10):11-15.)

- [4] CHEN D, LIAO Y D, JIANG C H, et al. The mechanical properties of coastal soil treated with cement [J]. Journal of Wuhan university of technology (materials science edition), 2013,28(6):1155 - 1160.
- [5] SHIHATA S A, BAGHDADI Z A. Long-term strength and durability of soil cement [J]. Journal of materials incivil engineering, 2001, 13(3):161-165.
- [6] 陈洁瑶,王飞,陈秀敏,等. 掺矿粉的水泥土力 学性能试验研究[J]. 森林工程,2019(5): 113-118.
 (CHEN Jieyao, WANG Fei, CHEN Xiumin, et al. Experimental study on mechanical properties of soil-cement mixed with slag powder [J]. Forest engineering, 2019(5): 113-118.)
- [7] 王建. 硫酸盐与氯盐对水泥基材料侵蚀的研 究[D]. 青岛:青岛理工大学,2015. (WANG Jian. Research on the mechanical of sulphate and chloride attack to cement base material[D]. Qingdao: Qingdao Technological University,2015.)
- [8] 王晓倩,杨俊杰,董猛荣,等.海水质量浓度对水 泥土强度的影响及机理[J].中国海洋大学学报 (自然科学版),2018,48(增刊2):137-144.
 (WANG Xiaoqian, YANG Junjie, DONG Mengrong, et al. The effect and mechanism of seawater concentration on cement soil strength [J]. Periodical of ocean university of China, 2018,48(S2):137-144.)
- [9] 李华,孙伟,左晓宝. 矿物掺合料改善水泥基 材料抗硫酸盐侵蚀性能的微观分析[J]. 硅酸 盐学报,2012,40(8):1119-1126.
 (LI Hua, SUN Wei, ZUO Xiaobao. Effect of

(LI Hua, SUN wei, 200 Xiaobao. Effect of mineral admixtures on sulfate attack resistance of cement-based materials [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2012, 40(8):1119 – 1126.)

[10] 李双喜.短龄期养护条件下高抗硫硅酸盐水 泥的抗侵蚀能力初探[J].粉煤灰综合利用, 2016(4):38-40. (LI Shuangxi. Preliminary study about the ability of high sulfate resistance portland cement resistance to sulfate erosion in short curing age conditions [J]. Fly ash comprehensive utilization, 2016(4):38-40.)

- [11] 傅小茜,冯俊德,谢友均.硫酸盐侵蚀环境下水泥土的力学行为研究[J].岩土力学,2008,29(增刊1):663-666.
 (FU Xiaoqian, FENG Junde, XIE Youjun. Mechanical behavior of soil cement under ambient with sulfate conditions[J]. Rock and soil mechanics,2008,29(S1):663-666.)
- [12] 韩鹏举,刘新,白晓红.硫酸钠对水泥土的强度及微观孔隙影响研究[J].岩土力学,2014,35(9):2555-2561.
 (HAN Pengju,LIU Xin,BAI Xiaohong. Effect of sodium sulfate on strength and microporess of cemented soil[J]. Rock and soil mechanics,2014,35(9):2555-2561.)
- [13] 魏莱,陈晓昱. 侵蚀环境下水泥土微观结构分析[J]. 人民长江,2019,50(5):166-170.
 (WEI Lai, CHEN Xiaoyu. Analysis of microstructure of cement soil under erosion condition [J]. Yangtze river,2019,50(5):166-170.)
- [14] 崔宏环,裴国陆,姚世军,等. 不同养生龄期下 水泥土经冻融循环后力学性能试验探究[J]. 冰川冻土,2018,40(1):110-115.
 (CUI Honghuan, PEI Guolu, YAO Shijun, et al. Experimental study of mechanical properties of cement soil of different curing time subjected to freezing-thawing cycles[J]. Journal of glaciology and geocryology, 2018, 40(1):110-115.)
- [15] 陈达,庄宁,廖迎娣,等.水泥土力学特性随龄 期发展规律试验研究[J].水利水运工程学 报,2012,1:26-29.
 (CHEN Da, ZHUANG Ning, LIAO Yingdi, et al. Experimental study on mechanical properties of cement-soil with age[J]. Hydroscience and engineering,2012,1:26-29.)
- [16] 王中平,赵亚婷,杨浩宇,等. 铝酸盐水泥抗海水侵蚀性能研究进展[J]. 新型建筑材料, 2018,45(9):11-15.
 (WANG Zhongping, ZHAO Yating, YANG Haoyu, et al. Research progress on resistance of calcium aluminate cement to seawater erosion [J]. New building materials, 2018, 45(9): 11-15.)
- [17] 夏正兵.硫酸根侵蚀下水泥土力学性能的试验研究[J].结构工程师,2018,34(6):17.
 (XIA Zhengbing. Experimental study on compressive strength of cement soil under sulfate attack[J]. Structural engineer,2018,34 (6):17.)
- [18] 訾岩珂.硫酸铵侵蚀环境下水泥土力学特性 试验研究[D].赣州:江西理工大学,2017.
 (ZI Yanke. Experimental study on mechanical properties of cement soil under ammonium sulfate attack[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2017.)

(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)