

文章编号:1008-1534(2025)02-0128-09

冻融与硫酸盐作用下铁尾矿混凝土损伤性能研究

李淑燕¹, 王鸿源², 冯海暴^{1,3}

(1. 河北工程大学土木工程学院, 河北邯郸 056038; 2. 沧州交通学院土木建筑工程学院, 河北沧州 061110; 3. 中交第一航务工程局有限公司, 天津 300461)

摘要:为明晰铁尾矿混凝土在复杂环境下的耐久性能,在冻融循环和硫酸盐侵蚀耦合作用下,研究了铁尾矿混凝土的损伤特性。将制备的铁尾矿混凝土在5%(质量分数,下同)的 Na_2SO_4 溶液中进行冻融循环试验,分析质量损失、相对动弹性模量和抗压强度损失的变化规律;结合损伤力学,以超声波波速为损伤变量,研究耦合作用下铁尾矿混凝土的劣化过程,并通过分析超声波速、弹性模量与孔隙率的关系,构建了铁尾矿混凝土密实度模型。结果表明:铁尾矿混凝土的质量在循环20次时出现阶段性增长,随后呈递减趋势,相对动弹性模量和抗压强度的下降速率呈先快、后慢、再快的现象;抗压强度损失与混凝土损伤度呈正相关,超声波速、弹性模量与孔隙率呈反比;在冻融循环和硫酸盐侵蚀耦合作用下,铁尾矿混凝土的劣化速率最快。研究结果可为铁尾矿混凝土在复杂寒冷环境下的应用提供参考价值。

关键词:非金属材料;铁尾矿混凝土;冻融循环;硫酸盐侵蚀;耐久性能;密实度模型

中图分类号:TU528;TD981 **文献标识码:**A **DOI:** 10.7535/hbgykj.2025yx02004

Study on damage properties of iron tailings concrete under freeze-thaw and sulfate action

LI Shuyan¹, WANG Hongyuan², FENG Haibao^{1,3}

(1. School of Civil Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China; 2. School of Civil Engineering, Cangzhou Jiaotong College, Cangzhou, Hebei 061110, China; 3. CCCC First Harbor Engineering Company Limited, Tianjin 300461, China)

Abstract: In order to clarify the durability of iron tailings concrete under complex environment, the damage characteristics of iron tailings concrete under the coupling action of freeze-thaw cycle and sulfate erosion were studied. A freeze-thaw cycle test was carried out on the prepared iron tailings aggregate concrete in 5% (mass fraction, the same below) Na_2SO_4 solution to analyze the changes of mass loss, relative dynamic elastic modulus and compressive strength loss. Combined with damage mechanics, the degradation process of iron tailings concrete under coupling action was studied with ultrasonic wave velocity as damage variable, and a compacted model of iron tailings concrete was established by analyzing the relationship between ultrasonic wave velocity, elastic modulus and porosity. The results indicate that the mass of iron tailings concrete shows a phased increase after 20 cycles, followed by a decreasing trend. The relative dynamic elastic modulus and compressive strength

收稿日期:2024-05-06;修回日期:2024-12-12;责任编辑:王淑霞

基金项目:国家自然科学基金(52378245)

第一作者简介:李淑燕(1998—),女,山东济宁人,硕士研究生,主要从事新型建筑材料方面的研究。

通信作者:冯海暴高级工程师。E-mail: a1516373584@163.com

李淑燕,王鸿源,冯海暴.冻融与硫酸盐作用下铁尾矿混凝土损伤性能研究[J].河北工业科技,2025,42(2):128-136.

LI Shuyan, WANG Hongyuan, FENG Haibao. Study on damage properties of iron tailings concrete under freeze-thaw and sulfate action [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2025, 42(2): 128-136.

decrease at first fast, then slow and then fast. Compressive strength loss is positively correlated with concrete damage degree, and ultrasonic wave velocity, elastic modulus and porosity are inversely proportional. Under the coupling action of freeze-thaw cycle and sulfate erosion, the deterioration rate of iron tailings concrete is the fastest. This study can provide reference value for the application of iron tailings concrete in complex cold environment.

Keywords: non-metallic building materials; iron tailings concrete; freeze-thaw cycle; sulfate erosion; durability; compactness model

铁尾矿是铁矿石经选矿提取有价组份之后的废弃物,2020年中国铁尾矿排放量接近 8.39×10^8 t, 这些大量堆积的铁尾矿不仅占用了土地资源,而且对自然环境造成了严重破坏^[1]。将选矿后的铁尾矿废石加工成砂石骨料用以制备混凝土,既提升了固废资源利用率,又缓解了原材料紧张的问题^[2]。混凝土在长期使用过程中会受到各种复杂环境因素的影响而导致性能下降,因此需要着重关注多因素条件下混凝土的耐久性能^[3-4]。在北方沿海城市中,混凝土建筑会受到硫酸盐侵蚀和冻融循环两者叠加的破坏作用^[5],因此在实际应用中需要考虑二者的耦合作用。田威等^[6]研究了混凝土在不同浓度的硫酸盐溶液中的冻融循环破坏作用,结果表明,高浓度硫酸盐溶液中混凝土的相对动弹性模量的早期下降速率比低浓度的更快,不同浓度硫酸盐溶液中试样的孔隙率均呈现先减小后增大的趋势。CHEN 等^[7]分析了混凝土在不同盐溶液中冻融循环后的耐久性能,结果表明,含氯离子的溶液对混凝土的超声波速和损伤层厚度的影响最大,建立了不同腐蚀条件下混凝土的损伤本构模型。姜磊等^[8-9]在盐溶液侵蚀和冻融循环共同作用下进行混凝土单轴受压试验,结果表明,混凝土的应力-应变曲线在冻融后期逐渐平缓,并建立了混凝土损伤破坏准则。WANG 等^[10]发现在冻融循环作用下,不同离子对混凝土耐久性的影响在一定阶段可以相互抵消。

综上,普通混凝土在复合环境下耐久性能的研究已有较多成果,而目前针对铁尾矿混凝土的耐久性能研究多为单一环境下的影响^[11-13],在冻融循环和硫酸盐侵蚀耦合作用下的耐久性能研究也较少。因此,本文研究了铁尾矿混凝土在硫酸盐侵蚀和冻融循环耦合作用下的耐久性能,并结合超声波技术分析铁尾矿混凝土在硫酸盐冻融耦合条件下的损伤规律,建立密实度计算模型,探究铁尾矿混凝土的劣化机理。

1 试验部分

1.1 试验材料

本试验胶凝材料包括水泥和粉煤灰。水泥采用 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥,由诸城市杨春水泥有限公司提供;粉煤灰为 II 级粉煤灰,由河南汇丰新材料有限公司提供。铁尾矿取自河北省承德市,细骨料选用由铁尾矿废石经破碎、筛分得到粒径为 0~4.75 mm 的铁尾矿砂,级配为 II 区中砂,并以普通机制砂为对照,铁尾矿的化学组成见表 1,细骨料的基本性能见表 2。粗骨料采用 5~20 mm 连续级配的铁尾矿石,并以天然碎石为对照,粗骨料基本性能见表 3。拌合水为实验室自来水。减水剂为聚羧酸型高效减水剂,减水率为 30%,由山西飞科新材料科技有限公司提供。

表 1 铁尾矿主要化学成分

Tab. 1 Main chemical composition(by mass) of iron tailings

							%
$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{LOI})$
41.27	11.78	21.69	9.54	11.11	0.93	0.62	3.06

表 2 细骨料基本性能

Tab. 2 Basic properties of fine aggregates

材 料	表观密度/(kg/m^3)	堆积密度/(kg/m^3)	孔隙率/%	w (含水量)/%	细度模数
机制砂	2 663	1 378	34.3	0.1	2.6
铁尾矿砂	2 712	1 503	35.1	5.1	2.5

表 3 粗骨料基本性能

Tab. 3 Basic properties of coarse aggregates

材 料	表观密度/(kg/m^3)	堆积密度/(kg/m^3)	空隙率/%	w (石粉)/%	压碎指标/%	w (针、片状颗粒)/%
碎石	2 887	1 775	44.6	0.3	9.5	3.1
铁尾矿石	2 910	1 887	48.2	0.3	7.1	5.6

1.2 试样配合比

本文以铁尾矿砂石作为粗细骨料制备铁尾矿混凝土,以普通混凝土作为对照组(NC),共设计了 4 组配合比,其余 3 组分别为铁尾矿砂混凝土(TF)、铁尾矿石子混凝土(TC)和铁尾矿砂石混凝土(TFC),水胶比为 0.37(质量比,下同),砂率为 0.36(质量分

数,下同),具体配合比见表 4。制备 108 块 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体试块与 12 块 100 mm×100 mm×400 mm 的棱柱体试块,将成型拆模后的混凝土试样放入标准养护室中(相对湿度 $\geq 95\%$ 、温度 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$)养护至一定龄期。

表 4 混凝土配合比

Tab. 4 Mix ratio of concrete

组别	kg/m ³							
	ρ (水)	ρ (水泥)	ρ (粉煤灰)	ρ (铁尾矿砂)	ρ (机制砂)	ρ (铁尾矿石子)	ρ (碎石)	ρ (减水剂)
NC	170	321	138	0	634	0	1 127	4
TF	170	321	138	634	0	0	1 127	4
TC	170	321	138	0	634	1 127	0	4
TFC	170	321	138	634	0	1 127	0	4

1.3 试验方法

1.3.1 硫酸盐冻融循环试验

本文依据 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》^[14]对混凝土进行硫酸盐侵蚀与冻融循环耦合试验。将制备的试件在养护室中养护 24 d 取出,放入 5% (质量分数,下同) Na_2SO_4 溶液中浸泡 4 d,溶液没过试件顶部 20~30 mm,之后将浸泡后的试件装入含有 5% Na_2SO_4 溶液的快速冻融试验箱内的试件盒中进行冻融试验,试件顶面浸入溶液至少 20 mm。每循环 20 次为 1 个周期,分别在冻融 0、20、40、60、80、100、120、140、160 次时取出立方体试块,测试抗压强度、取出棱柱体试块测试动弹性模量、质量和超声波速。

1.3.2 超声波检测

利用非金属超声检测仪对试样进行检测,通过比较硫酸盐冻融循环前后的超声波脉冲速度(ultrasonic pulse velocity, UPV, 简称超声波速)变化评估其内部损伤情况。将试样进行网格化划分,确定混凝土对应面上、下等间距共 20 个测点,使用对测法在不同冻融循环周期下进行数据测量。

2 结果与分析

2.1 质量损失率分析

图 1 展示了混凝土在冻融循环与硫酸盐侵蚀耦合作用下的质量损失情况。由图 1 可知,混凝土试样的质量损失率随冻融循环次数的增加呈早期小幅度下降,然后上升的现象,TFC 试样的质量损失情况最为显著,在循环 160 次时质量损失率达到 8.11%,相较于 NC、TF 和 TC 试件分别高出 2.61%、2.01% 和 0.71%;各混凝土试样在循环 20 次后质量损失率增加,循环 40 次后开始增速减缓,当冻融循环达到 80 次后,各试样的质量损失率

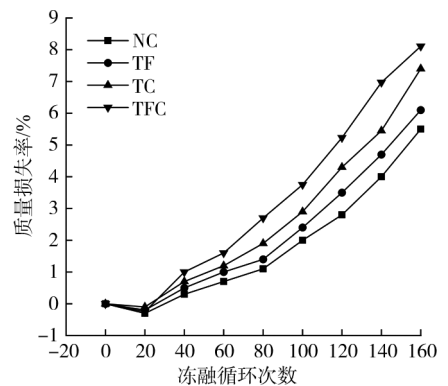


图 1 在冻融循环与硫酸盐侵蚀耦合作用下混凝土的质量损失率

Fig. 1 Mass loss rate of concrete under the coupling action of freeze-thaw cycle and sulfate attack

明显提升,原因是在硫酸盐冻融循环早期阶段,由于冻结引起的膨胀应力导致混凝土开裂,使得外部溶液渗透到内部空隙和裂缝中,盐结晶以及腐蚀产物的生成使得混凝土的质量有明显提升^[15]。当侵蚀损失质量大于增加质量,质量损失逐渐提升^[16]。其中铁尾矿砂石混凝土的质量损失率最大,硫酸盐冻融侵蚀效应最明显,说明铁尾矿降低了混凝土的抗盐侵和抗冻性能。

2.2 相对动弹性模量分析

图 2 展示了混凝土在耦合作用下的相对动弹性模量变化。由图 2 可知,TFC 试样的动弹性模量损失最大,而 NC 试样的动弹性模量损失最小,损伤情况为 $\text{TFC} > \text{TC} > \text{TF} > \text{NC}$,TFC、TC、TF 和 NC 混凝土试样分别在经历过 100、120、140、160 次冻融循环后,相对动弹性模量分别达到了 66.0%、62.3%、61.3%、60.0%,接近混凝土相对动弹性模量大于 60% 的条件要求。此外,依据图 2 混凝土试样相对动弹性模量的变化情况,说明混凝土的损伤破坏分为 3 个阶段,分别为快速破坏(循环次数 < 40 次)、

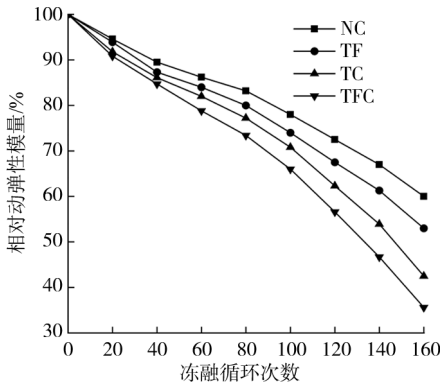


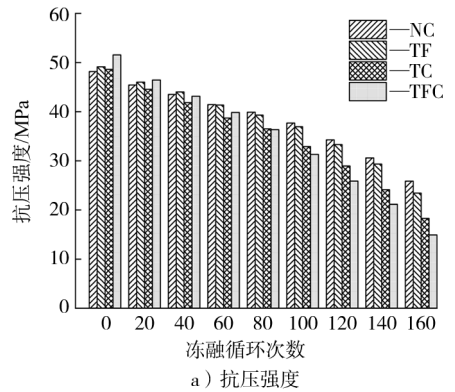
图 2 混凝土在耦合作用下相对动弹性模量

Fig. 2 Relative dynamic elastic modulus of concrete under coupling action

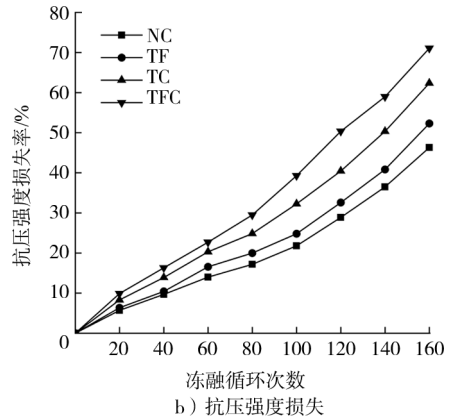
缓慢破坏(40次 \leq 循环次数 \leq 80次)和加速破坏(循环次数 $>$ 80次)阶段;在冻融循环后期,各混凝土试样的相对动弹性模量相较于冻融循环次数 \leq 80次时急剧下降。这主要是由于混凝土相对动弹性模量的下降与试样的密实度密切相关,在硫酸盐冻融侵蚀初期,主要以冻融破坏为主,冻胀力导致混凝土内部裂缝增加、孔隙连通,中期 SO_4^{2-} 与水泥水化物反应生成的膨胀物对混凝土起到一定的密实作用,相对动弹性模量的下降速度减缓,随冻融循环的持续进行,混凝土表面水泥剥落,硫酸盐溶液通过孔隙裂缝进入混凝土内部,产生大量侵蚀产物,导致基体膨胀开裂,混凝土加速劣化,相对动弹性模量损失率大幅度增加。

2.3 抗压强度变化分析

图 3 展示了混凝土试样在耦合作用下的抗压强度和抗压强度损失率。各试样的抗压强度损失随硫酸盐冻融循环的进行而不断提升;虽然 TFC 混凝土的初始抗压强度最高为 51.55 MPa,但随冻融循环次数的增加,其抗压强度的下降速率最快,在经过 120 次硫酸盐冻融循环后其抗压强度降低为 25.58 MPa,抗压强度损失率为 50.38%,在相同条件下,对照组 NC 试样的抗压强度损失率最低为 28.88%,剩余抗压强度为 34.27 MPa,TF 和 TC 试样的剩余抗压强度分别为 33.61、27.48 MPa,抗压强度损失率分别为 32.59%和 43.45%。TC 试样的初始抗压强度虽然比 NC 试样高,但其下降速率明显比 NC 快,铁尾矿混凝土中 TF 试样的抗压强度下降最少,与普通混凝土的下降速率相近,表明这 2 种混凝土的抗硫酸盐冻融侵蚀性能相似。在整个冻融循环过程中,铁尾矿混凝土的抗压强度损失总体高于普通混凝土,这是由于铁尾矿的大量掺入降低了混凝土前期的水泥水化反应,从而影响了其强度发展^[17]。



a) 抗压强度



b) 抗压强度损失

图 3 混凝土抗压强度变化

Fig. 3 Changes in compressive strength of concrete

2.4 超声波损伤分析

2.4.1 超声波损伤缺陷分析

以混凝土不同冻融循环时期的超声波速为变量,定义冻融损伤度 $D(n)$,如式(1)所示。

$$D(n) = 1 - \frac{\text{UPV}_n^2}{\text{UPV}_0^2}, \quad (1)$$

式中: $D(n)$ 为 n 次冻融循环后混凝土的损伤度; UPV_n 为冻融循环 n 次后对应测点的超声波速; UPV_0 为冻融循环前对应测点的超声波速。

通过计算混凝土各测点在不同硫酸盐冻融循环次数下的超声波速来确定硫酸盐冻融损伤度,并将各测点依据式(1)计算得出的损伤度通过 Origin 软件绘制混凝土损伤缺陷云图,如图 4 所示。由图 4 可知,随着硫酸盐冻融循环次数的增加,普通混凝土、铁尾矿砂混凝土、铁尾矿石混凝土和铁尾矿砂石混凝土的损伤度不断加大。试样不同测点的损伤度可以反映混凝土内部的损伤劣化情况。由图 4 可知,试样上下两端的损伤度最大,中部损伤度相对较低,原因可能是由于两端角部区域受硫酸盐冻融侵蚀面积大,损伤程度高,随着循环次数的增加,混凝土试样的微观结构逐渐劣化、微裂缝和孔隙持续发展,损伤劣化由两端向中部区域发展并逐渐增大。

在硫酸盐冻融循环条件下,铁尾矿混凝土的损伤情况均显著高于普通混凝土,以 TFC 混凝土的损

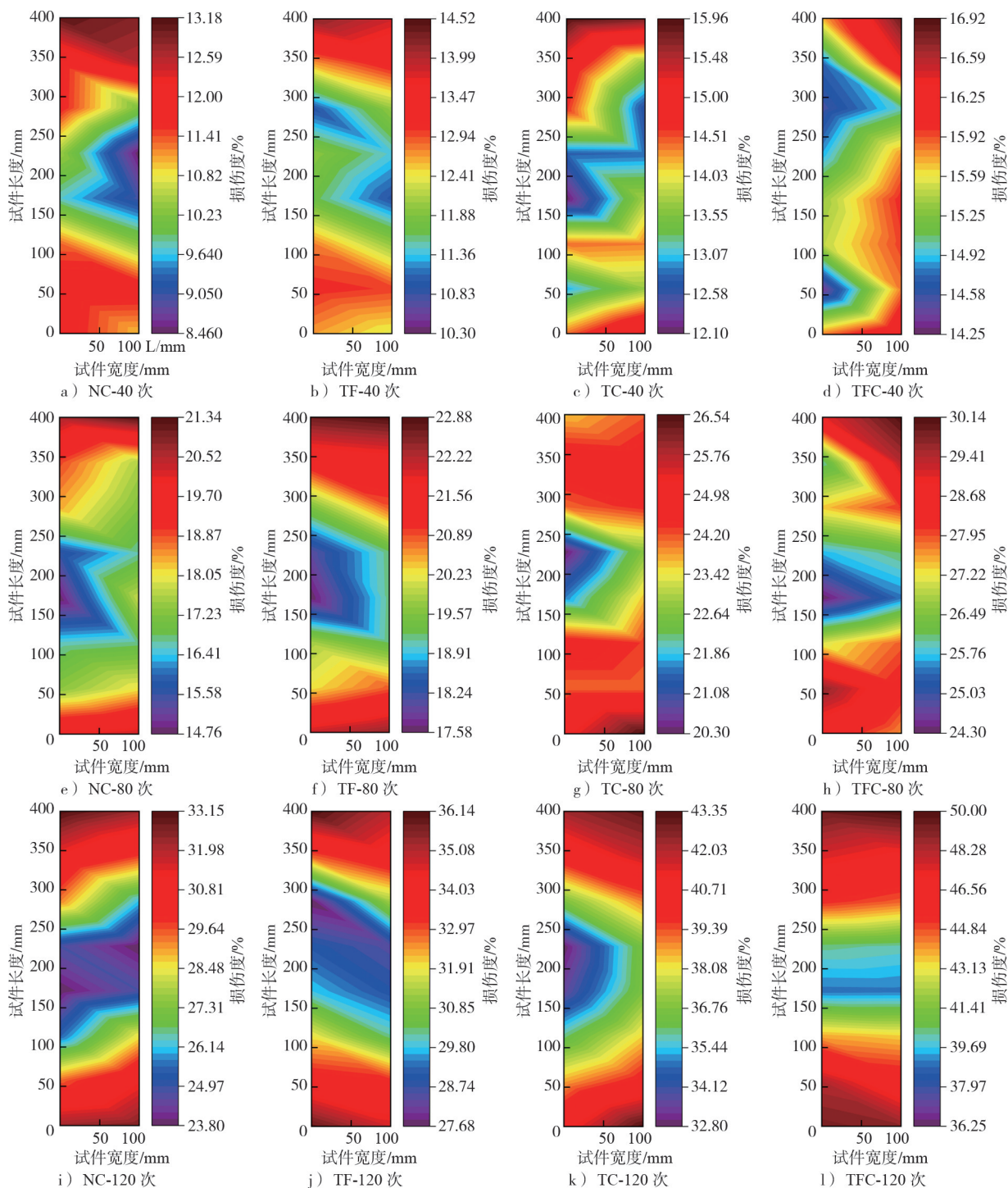


图 4 不同循环次数下各混凝土损伤缺陷云图对比

Fig. 4 Comparison of cloud map of concrete damage defects under different cycles

伤变化最大,且 TFC 混凝土的最小损失度总是大于普通混凝土的最大损伤度,在冻融循环由 40 次增加到 80 次后,TFC 试样的顶端最大损伤度增加了 13.22%,高于 NC(8.16%)、TF(8.36%)和 TC(10.58%)试样;在循环 120 次后,NC、TF、TC 和 TFC 试样的顶端最大损伤度分别为 33.15%、36.14%、43.35%和 50%,相较于循环 80 次时分别增加了 11.81%、13.26%、16.81%和 19.86%,由此可知,使用铁尾矿作粗细骨料降低了混凝土的抗硫

酸盐冻融性能,但 TF 试样的损伤变化明显低于 TC 试样和 TFC 试样,与普通混凝土 NC 的损伤变化相近,这可能是由于铁尾矿砂的细度和容易受破坏而断键的硅铝酸盐框架,导致硅铝酸盐含量较少,对试样有较大的影响,普通混凝土中机制砂的氧化硅键比铁尾矿混凝土中的氧化铝键更能抵抗酸的侵蚀^[18]。

图 5 a)展示了混凝土平均损伤度随冻融循环次数而变化的情况,从整体上展现了硫酸盐冻融耦合

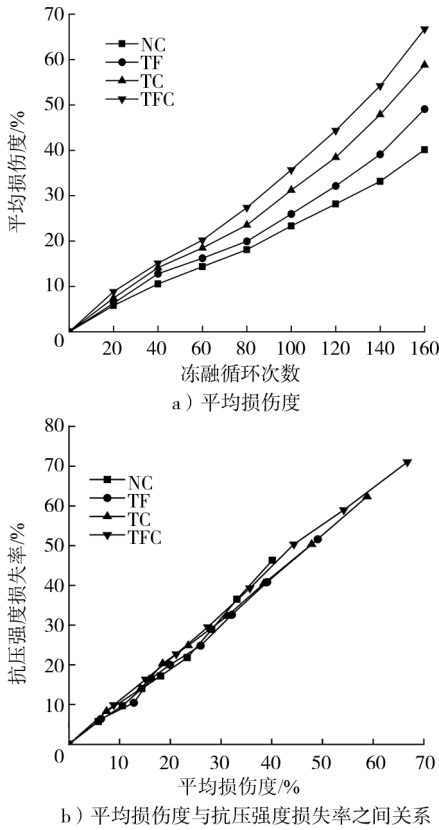


图 5 混凝土平均损伤度及其与抗压强度损失率的关系

Fig. 5 Average damage degree of concrete and its relationship with compressive strength loss

环境下试样的抗侵蚀性能。随着循环次数的增加,各试样的平均损伤度都有不同程度的增加,与损伤缺陷云图变化一致。抗压强度损失与平均损伤度之间的关系如图 5 b)所示。由图 5 b)可知,两者关系成正比,即平均损伤度越大,抗压强度损失越大,说明两者有良好的相关性。

2.4.2 超声波速影响分析

在本试验研究中,将混凝土视为均匀固体介质,即试件超声波速由水泥石性质决定^[19],选取超声波速和孔隙率作为参数,进一步探究铁尾矿混凝土在硫酸盐冻融耦合作用下的损伤情况。孔隙率能够反映试件内部结构组成,通过称取不同状态下试件的质量,计算试件孔隙率,具体计算公式如式(2)所示。

$$\omega = \frac{M_w - M_d}{\rho_w V} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: ω 为孔隙率,%; M_w 为试件完全饱水后的质量; M_d 为试件干燥后的质量; ρ_w 为水的密度; V 为试件体积。

图 6 所示为混凝土的超声波速和孔隙率变化情况。由图 6 可知,随着硫酸盐冻融循环的持续进行,混凝土的超声波速与孔隙率成反比,即混凝土的超声波速减小,孔隙率增大,表明混凝土的密实度不断降低。在硫酸盐冻融初期,TFC 试样的孔隙率最低

为 2.87%,TF 试样和 TC 试样的孔隙率分别为 2.98%和 2.93%,均低于 NC 试样的 3.13%,说明铁尾矿混凝土密实度高于普通混凝土。但随着硫酸盐冻融循环次数的增加,铁尾矿混凝土孔隙率的增长速率加快,在循环 160 次时,TFC 试样的孔隙率为 6.98%,较 NC、TF 和 TC 试样分别高出 1.75%、1.41%和 0.34%。混凝土在硫酸盐冻融循环次数为 40~80,孔隙率的增长幅度较小,同时超声波速表现为速率下降减缓,其原因是侵蚀介质 SO_4^{4-} 在混凝土内部产生的钙矾石填充了混凝土内部孔隙,导致混凝土的基体变得密实。

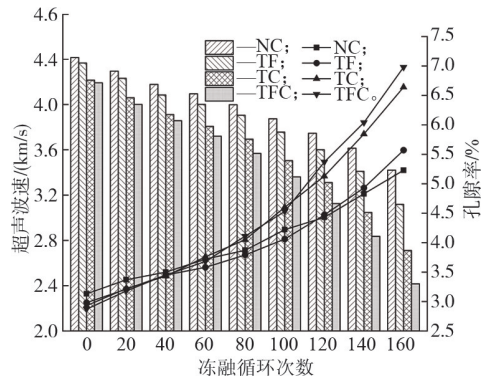


图 6 混凝土的超声波速和孔隙率变化

Fig. 6 Changes in UPV and porosity of concrete

2.4.3 基于波速变化的密实度分析

依据传统研究结果,超声波速、试件弹性模量和密度的关系如式(3)所示。

$$UPV = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1 - \mu}{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}}, \quad (3)$$

式中:UPV 为试件超声波速; E 为弹性模量; ρ 为试件密度; μ 为泊松比。

依据文献[20]可知,低孔隙率下的均匀固体材料的超声波速与孔隙率的关系如式(4)所示。

$$UPV = UPV_0 (1 - bw), \quad (4)$$

式中: UPV_0 为零孔隙率下固体材料的超声波速; b 为拟合系数。

结合式(3)、式(4),可建立铁尾矿混凝土硫酸盐冻融循环后超声波速、动弹模量和孔隙率的关联度模型。

$$UPV = a\sqrt{E}(1 - bw) + c, \quad (5)$$

式中: a 、 b 、 c 均为拟合系数。

对式(5)进行变形操作得到铁尾矿混凝土在不同硫酸盐冻融循环次数后的密实度模型。

$$\omega = 1 - \frac{UPV - c}{ab\sqrt{E}}.$$

代入试验数据拟合验证该模型,进而获得铁尾矿混凝土在不同硫酸盐冻融循环次数后的密实度模型。

普通混凝土密实度模型:

$$\omega_{\text{NC}} = 3\,210.582 - \frac{\text{UPV} - 0.010\,8}{2.104 \times 10^{-4} \sqrt{E}} \quad (6)$$

铁尾矿砂混凝土密实度模型:

$$\omega_{\text{TF}} = 3\,973.773\,1 - \frac{\text{UPV} - 0.007\,1}{1.684\,5 \times 10^{-4} \sqrt{E}} \quad (7)$$

铁尾矿石混凝土密实度模型:

$$\omega_{\text{TC}} = \frac{\text{UPV} + 0.687\,6}{1.694\,3 \times 10^{-2} \sqrt{E}} - 55.248\,6 \quad (8)$$

铁尾矿砂石混凝土密实度模型:

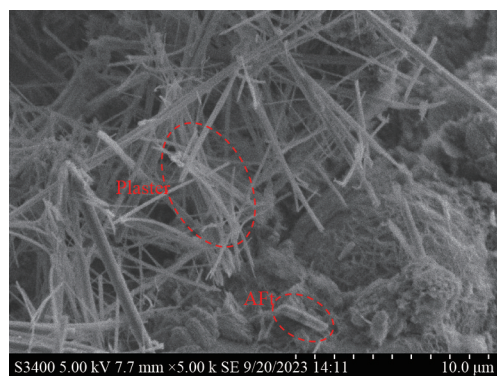
$$\omega_{\text{TFC}} = \frac{\text{UPV} + 1.174\,1}{2.507 \times 10^{-2} \sqrt{E}} - 31.152\,6 \quad (9)$$

通过式(6)–(9)可知,超声波速和弹性模量成正比,超声波速和弹性模量越大,混凝土的孔隙率就越小,即密实度更好。通过将不同硫酸盐冻融循环

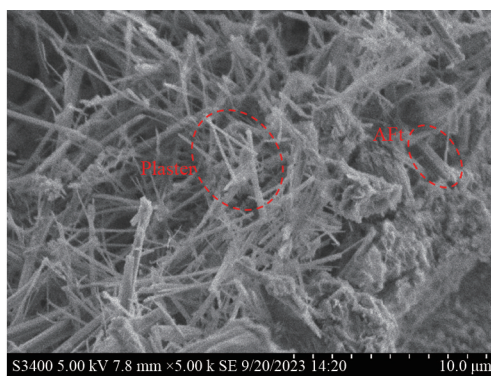
次数下铁尾矿混凝土的超声波速和弹性模量的实测值代入上式,即可得到该时期下该混凝土的孔隙率,进而了解混凝土的密实情况。

3 损伤机理分析

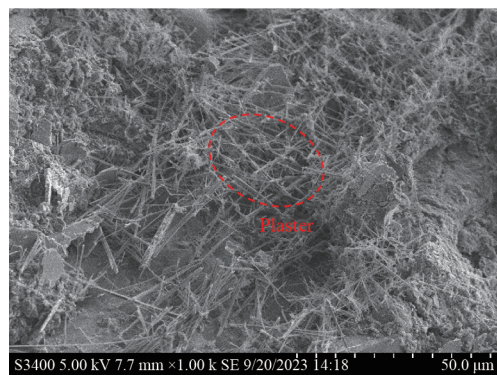
硫酸盐冻融循环后,不同试样的微观形态如图7所示。经过80次冻融循环后,试件内部产生了大量柱状方解石,并伴有不同长度的针状石膏晶体,对混凝土基体起到了一定的填充作用,但TFC试件中石膏晶体的含量明显高于TF试件,产生了微裂纹和微孔。在160次冻融循环时,钙-氧化铝和石膏继续生成,形成网状结构,与160次循环时的TF试样相比,微裂纹和孔隙进一步扩展,形成贯通通道,并出现明显的孔洞,其内部损伤小于TFC试样。



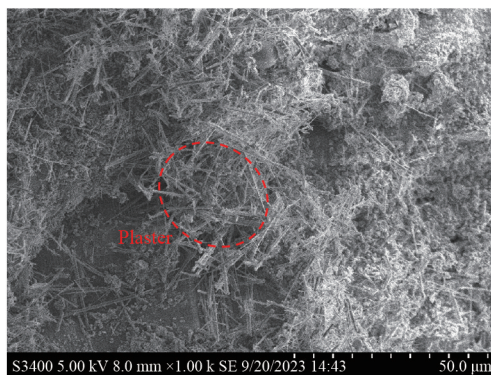
a) TF-80次



b) TFC-80次



c) TF-160次



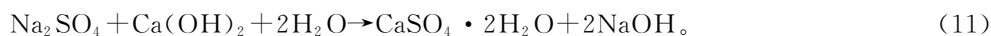
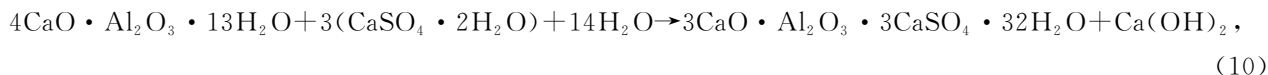
d) TFC-160次

图7 硫酸盐冻融循环后不同试样的微观形态

Fig. 7 Different samples after sulfate freeze-thaw cycles

硫酸盐侵蚀和冻融循环耦合作用下,混凝土受到这两者叠加的作用,呈加速劣化趋势。在冻融循环过程中,混凝土内部的毛细孔会同时受到静水压和渗透压作用,当2种压力大于混凝土的极限抗拉强度时,

混凝土的内部就产生裂缝进而开裂破坏;而硫酸盐溶液中的硫酸根离子侵入混凝土内部的毛细孔中会与水泥水化产物反应生成钙矾石和石膏等侵蚀产物^[21],如式(10)和式(11)所示,导致混凝土膨胀开裂。



在硫酸盐溶液和冻融循环交互作用下,对混凝土的破坏产生促进和抑制 2 种作用。其中促进作用一方面为冻融过程中的结冰时造成的低温效应减缓了硫酸盐溶液的渗透侵蚀;另一方面硫酸盐溶液的结冰点低于水,减缓了孔隙中冰的膨胀性,并且反应生成的侵蚀产物对混凝土起到一定的密实作用。抑制作用一方面为冻融破坏导致混凝土中产生裂缝,盐溶液渗透增快,在化学侵蚀和冻胀压反复作用下加剧混凝土损伤;另一方面硫酸盐使混凝土的饱水

程度增加,冻融过程中孔隙壁承受压力增大,并且硫酸盐进入混凝土内部加速产生盐结晶和化学产物,造成的膨胀应力也会加剧混凝土的劣化。在侵蚀前期,促进作用大于抑制作用,宏观上表现为试样质量、相对动弹性模量和抗压强度的缓慢下降。在侵蚀后期,抑制作用大于促进作用,宏观上表现为混凝土膨胀开裂,试件表面砂浆剥落,质量、相对动弹性模量和抗压强度的大幅度减小,作用机理如图 8 所示。

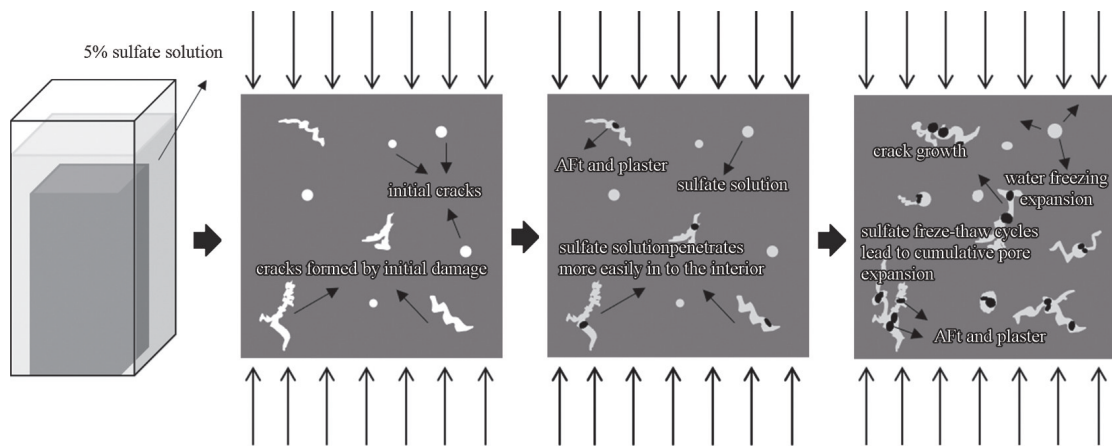


图 8 硫酸盐侵蚀与冻融循环作用机理

Fig. 8 Mechanism of sulfate erosion and freeze-thaw cycle

4 结 语

本文研究了铁尾矿混凝土在硫酸盐侵蚀与冻融循环耦合作用下的耐久性,并结合超声波技术分析损伤劣化过程,得出以下结论。

1) 铁尾矿砂混凝土、铁尾矿石混凝土和铁尾矿砂石混凝土经过 160 次冻融循环后,抗压强度损失率均超过 50%,而对照组混凝土的抗压强度损失率小于 50%,且铁尾矿砂石混凝土抗耦合作用能力最差。

2) 随着硫酸盐冻融循环次数的增加,混凝土损伤分 3 个阶段:第 1 阶段,冻胀致损;第 2 阶段,钙矾石等水化产物填充孔隙,使质量损失、抗压强度损失和孔隙率增长速率放缓;第 3 阶段,反应物累积引发膨胀破坏,混凝土损伤急剧增大。

3) 混凝土试样的损伤度随硫酸盐冻融循环次数的增加,呈先增长后降低再增长的规律,抗压强度损失率呈递增趋势。试样的损伤是从上下两端向中部发展,各试样的平均损伤度的增加与损伤缺陷云图变化一致。

上述研究表明了铁尾矿混凝土在硫酸盐侵蚀与冻融循环耦合作用下的耐久性。但本文仅以单一配合比进行试验,后续可通过改变水灰比、外加剂等因

素开展试验,优化配合比以提升铁尾矿混凝土的抗耦合侵蚀性能,为实际应用提供参考。

参考文献/References:

- [1] 申艳军,王志鹏,郝建帅,等.尾矿制备混凝土研究进展与利用现状分析[J].硅酸盐通报,2021,40(3):845-857.
SHEN Yanjun, BAI Zhipeng, HAO Jianshuai, et al. Research progress and utilization status analysis of concrete prepared by tailings[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(3):845-857.
- [2] 路畅,陈洪运,傅梁杰,等.铁尾矿制备新型建筑材料的国内外进展[J].材料导报,2021,35(5):5011-5026.
LU Chang, CHEN Hongyun, FU Liangjie, et al. Research progress on the preparation of new building materials using iron tailings[J]. Materials Reports, 2021, 35(5):5011-5026.
- [3] 贺盛,覃志笛,李玉滔,等.多盐耦合腐蚀环境下混凝土性能劣化规律[J].东北大学学报(自然科学版),2023,44(4):581-589.
HE Sheng, QIN Zhidi, LI Yutao, et al. Performance degradation law of concretes in the multi-salt coupling corrosion environment[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2023, 44(4):581-589.
- [4] 董伟,王雪松,计亚静,等.碳化-盐冻作用下风积沙混凝土损伤劣化机理及寿命预测[J].建筑材料学报,2023,26(6):623-630.
DONG Wei, WANG Xuesong, JI Yajing, et al. Damage deterioration mechanism and life prediction of aeolian sand concrete

- under carbonization and salt freezing[J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(6): 623-630.
- [5] 金祖权, 陈惠苏, 赵铁军, 等. 混凝土在硫酸盐冻融中的损伤与离子传输[J]. *建筑材料学报*, 2015, 18(3): 493-498.
JIN Zuquan, CHEN Huisu, ZHAO Tiejun, et al. Damage and ion penetration in concrete subjected to sulfate frost[J]. *Journal of Building Materials*, 2015, 18(3): 493-498.
- [6] 田威, 李小山, 王峰. 冻融循环与硫酸盐溶液耦合作用下混凝土劣化机理试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(3): 702-710.
TIAN Wei, LI Xiaoshan, WANG Feng. Experimental study on deterioration mechanism of concrete under freeze-thaw cycles coupled with sulfate solution [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(3): 702-710.
- [7] CHEN Dingshi, DENG Yuang, SHEN Jiyang, et al. Study on damage rules on concrete under corrosion of freeze-thaw and saline solution[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 304: 124617.
- [8] 姜磊, 牛获涛. 硫酸盐与冻融环境下混凝土本构关系研究[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2016, 48(3): 71-78.
JIANG Lei, NIU Ditao. Study on constitutive relation of concrete under sulfate attack and freeze-thaw environment[J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2016, 48(3): 71-78.
- [9] 姜磊, 牛获涛. 硫酸盐与冻融环境下混凝土损伤破坏准则研究[J]. *防灾减灾工程学报*, 2017, 37(1): 148-153.
JIANG Lei, NIU Ditao. Study on damage failure criterion of concrete under sulfate attack and freeze-thaw environment[J]. *Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering*, 2017, 37(1): 148-153.
- [10] WANG Boxin, PAN Jingjing, FANG Ruichang, et al. Damage model of concrete subjected to coupling chemical attacks and freeze-thaw cycles in saline soil area [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 242: 118205.
- [11] 程云虹, 黄菲, 齐珊珊, 等. 高硅型铁尾矿对混凝土碳化及抗硫酸盐腐蚀性能的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(1): 121-125.
CHENG Yunhong, HUANG Fei, QI Shanshan, et al. Effects of high-silicon iron tailings on carbonation and sulphate corrosion resistance of concrete[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2019, 40(1): 121-125.
- [12] HAN Jie, FU Chun, LIU Songyang, et al. life prediction of iron ore tailings concrete under freeze-thaw cycle based on weibull distribution [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, 2022(1): 8028009.
- [13] 程和平, 陆璐. 改良铁尾矿砂混凝土的力学和耐腐蚀性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(6): 47-52.
CHENG Heping, LU Lu. Research on mechanical properties and corrosion resistance of improved iron tailings concrete[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(6): 47-52.
- [14] GB/T 50082—2009, 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S].
- [15] HAMZE Y. Concrete durability in harsh environmental conditions exposed to freeze thaw cycles[J]. *Physics Procedia*, 2014, 55: 265-270.
- [16] YU Hongfa, MA Haoxia, YAN Kun. An equation for determining freeze-thaw fatigue damage in concrete and a model for predicting the service life[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 137: 104-116.
- [17] 吴瑞东. 石英岩型铁尾矿微粉及废石对水泥基材料的性能影响及机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
WU Ruidong. Performance and Mechanism Analysis of Quartz-Type Iron Tailings Powder and Waste Rock in Cement-Based Materials[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2020.
- [18] SHETTIMA A U, HUSSIN M W, AHMAD Y, et al. Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 120: 72-79.
- [19] 陈正, 陈霖, 郑皆连, 等. 青藏高原低气压环境下钢管混凝土的核心混凝土密实性评估方法研究[J]. *土木工程学报*, 2021, 54(8): 1-13.
CHEN Zheng, CHEN Ben, ZHENG Jieliang, et al. Methodology on evaluating the compactness of core concrete in CFST serving under low atmospheric pressure over the Qinghai-Tibet Plateau[J]. *China Civil Engineering Journal*, 2021, 54(8): 1-13.
- [20] LAFHAJ Z, GOUEYGOU M, DJERBI A, et al. Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(4): 625-633.
- [21] 苑立冬, 牛获涛, 姜磊, 等. 硫酸盐侵蚀与冻融循环共同作用下混凝土损伤研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(6): 1171-1176.
YUAN Lidong, NIU Ditao, JIANG Lei, et al. Study on damage of concrete under the combined action of sulfate attack and freeze-thaw cycle[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(6): 1171-1176.