

文章编号:1672-3961(2024)04-0131-10 DOI:10.6040/j.issn.1672-3961.0.2023.181

NaOH 改善粉煤灰混凝土微结构及抗风蚀-冻融耐久性能

张启懿¹, 邹春霞^{1*}, 郭晓松¹, 宋育鑫¹, 郑建庭¹, 赵溢^{1,2}

(1. 内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010018; 2. 中国建筑第八工程局有限公司西北分公司, 陕西西安 710065)

摘要:为改善水工混凝土风蚀-冻融耐久性能,提高固废粉煤灰的利用率,选择 NaOH 碱性激发剂制备加碱粉煤灰混凝土。通过红外光谱试验、核磁共振试验、室内冻融和风蚀-冻融试验研究常温养护下加碱粉煤灰混凝土反应产物、孔隙特征及抗冻、抗风蚀-冻融耐久性劣化规律。结果表明:常温掺加质量分数为 5% 的 NaOH 有利于激发粉煤灰活性,提高其对水泥的替代率;加碱后红外光谱中粉煤灰玻璃体的特征峰消失,出现了 N-A-S-H 凝胶的典型特征峰且凝胶聚合度更高;核磁共振中相应的 T_2 谱起始弛豫时间和谱面积均减小,孔结构更优;粉煤灰替代率为 40%, NaOH 质量分数为 5% 时混凝土的孔隙结构优于粉煤灰替代率为 20% 的普通混凝土。以相对动弹性模量为指标,建立加碱粉煤灰混凝土耐久性指标的优化残差-马尔可夫(Markov)模型并对其服役寿命进行预测,相对误差在 5% 左右,证实了常温条件下加碱性激发剂有助于提高粉煤灰在胶凝材料中的使用率,改善混凝土的抗风蚀-冻融耐久性能,为风蚀严寒区绿色水工混凝土的开发、推广提供理论支撑。

关键词:加碱粉煤灰混凝土;红外光谱;核磁共振;风蚀-冻融;灰色残差-Markov 模型;常温养护

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A

引用格式:张启懿,邹春霞,郭晓松,等. NaOH 改善粉煤灰混凝土微结构及抗风蚀-冻融耐久性能[J]. 山东大学学报(工学版), 2024, 54(4): 131-140.

ZHANG Qiyi, ZOU Chunxia, GUO Xiaosong, et al. Improvement of microstructure and coupling wind erosion with freeze-thaw durability of fly ash concrete by sodium hydroxide[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2024, 54(4):131-140.

Improvement of microstructure and coupling wind erosion with freeze-thaw durability of fly ash concrete by sodium hydroxide

ZHANG Qiyi¹, ZOU Chunxia^{1*}, GUO Xiaosong¹, SONG Yuxin¹, ZHENG Jianting¹, ZHAO Yi^{1,2}

(1. College of Water Conservancy and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, Inner Mongolia, China; 2. The Northwest Branch Company, China Construction Eighth Engineering Division Co., Ltd., Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: To enhance the coupling wind erosion with freeze-thaw durability in concrete and increase the utilization rate of solid waste fly ash, an experimental study was conducted on alkali-added fly ash concrete using a NaOH activator. The investigation focused on the reaction products, pore characteristics, and durability deterioration of alkali-added fly ash concrete under normal temperature curing through infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, indoor freeze-thaw, and coupling wind erosion with freeze-thaw tests. The findings showed that the addition of 5% NaOH effectively enhanced the reactivity of fly ash and increased its replacement ratio of cement. The characteristic peak of vitreous fly ash in the infrared spectrum disappeared after alkali addition, while the typical characteristic peak of N-A-S-H gel became prominent, indicating higher gel polymerization. The pore structure was improved because both the initial relaxation time and spectral area of the corresponding T_2 spectrum decrease in NMR. The concrete with 40% fly ash and 5% alkali exhibited better pore structure than ordinary concrete with 20% fly ash. An optimized residual-

收稿日期: 2023-08-01

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2022MS05043); 内蒙古自治区高等学校科学技术研究自然科学基金重点资助项目(NJZZ22518, NJZZ22517); 内蒙古自治区水利科学研究专项资助项目(NSK2016-S11); 内蒙古自治区研究生教育教学改革资助项目(JGCG2023066)

第一作者简介: 张启懿(1997—), 男, 山西运城人, 硕士研究生, 主要研究方向为混凝土材料耐久性能。E-mail: z18435228259@126.com

* **通信作者简介:** 邹春霞(1975—), 女, 内蒙古巴彦淖尔人, 教授, 硕士生导师, 博士, 主要研究方向为工程材料力学行为及耐久性能。

E-mail: anna-zcx@163.com

Markov model was established to predict the durability index and service life of alkali-added fly ash concrete with relative error of approximately 5%, based on the relative dynamic elastic modulus. The alkaline activator proved beneficial in enhancing the utilization rate of fly ash in cementitious materials and improving the durability of concrete against coupling wind erosion with freeze-thaw cycles. These findings provided theoretical support for the development and promotion of environmentally friendly hydraulic concrete in cold regions prone to wind erosion.

Keywords: alkali-added fly ash concrete; infrared spectroscopy; nuclear magnetic resonance; coupling wind erosion with freeze-thaw; grey residual-Markov model; maintenance at normal temperature

0 引言

我国北方地区的水工混凝土建筑物受风沙、高寒气候的影响,极易产生表面剥落和开裂等现象。文献[1]发现风蚀作用使混凝土表面损伤加剧、力学性能衰减;文献[2]指出孔隙内部膨胀压力的增大是混凝土冻融破坏的主要原因;文献[3]发现风沙吹蚀加速了渠道混凝土冻融耐久性指标的劣化。风蚀-冻融不利服役环境严重威胁着水工混凝土建筑物的耐久性能和使用寿命。随着对水工混凝土构筑物高标准和高质量要求的不断深入,混凝土的需求量日益增加,这对水泥产业提出了巨大挑战。利用碱激发技术提高粉煤灰在水工混凝土材料中的应用可以降低水泥用量,节约成本,同时能够妥善处理当地热电厂产生的固废粉煤灰,是建筑材料低碳绿色化的一种有效途径。

适当提高粉煤灰的比例可以在常温条件制备出具有良好流动性和凝结速率的加碱粉煤灰混凝土^[4]。以 NaOH 为激发剂,粉煤灰替代率为 40% 时制备的混凝土 28 d 强度较高^[5],且具备较好的中后期强度。从水化机理方面可以解释为加碱后粉煤灰玻璃体为 N-A-S-H 凝胶的形成提供了更多的 Si 和 Al 成分^[6],在合适的粉煤灰替代率下碱激发体系中 OH⁻ 浓度对 N-A-S-H 凝胶的有利作用占据主导,而后期强度则由 C-S-H 凝胶、N-A-S-H 凝胶以及热力学更为稳定的 C-A-S-H 凝胶共同提供^[7]。

目前,对常温下加碱粉煤灰混凝土的研究主要集中在工作、力学性能及水化机理方面,其物质组成、孔隙特征及耐久性的研究较少,且未形成完整的理论体系。基于此,本研究以 NaOH 为激发剂,常温制备加碱粉煤灰混凝土试块,从物质组成、孔隙结构特征等方面研究加碱对粉煤灰混凝土性能的影响,探究冻融、风蚀-冻融下相对动弹性模量的演化规律。基于灰色 GM(1,1) 和灰色残差-Markov 模型,建立了加碱粉煤灰混凝土耐久性预测的优化残差-Markov 模型并进行了服役年限预测。

1 材料与方法

1.1 材料

试验细骨料为河砂和风积沙混合砂(质量比为 3:2),其中河砂为中砂,风积沙取自内蒙古库布齐沙漠,粒度分布见图 1(a);粗骨料为级配 5~20 mm 的普通碎石;水泥为冀东 P·O42.5 普通硅酸盐水泥,性能指标见表 1;粉煤灰为呼和浩特市某公司一级粉煤灰,性能指标见表 2,粒度分布见图 1(b);减水剂选用萘系减水剂。

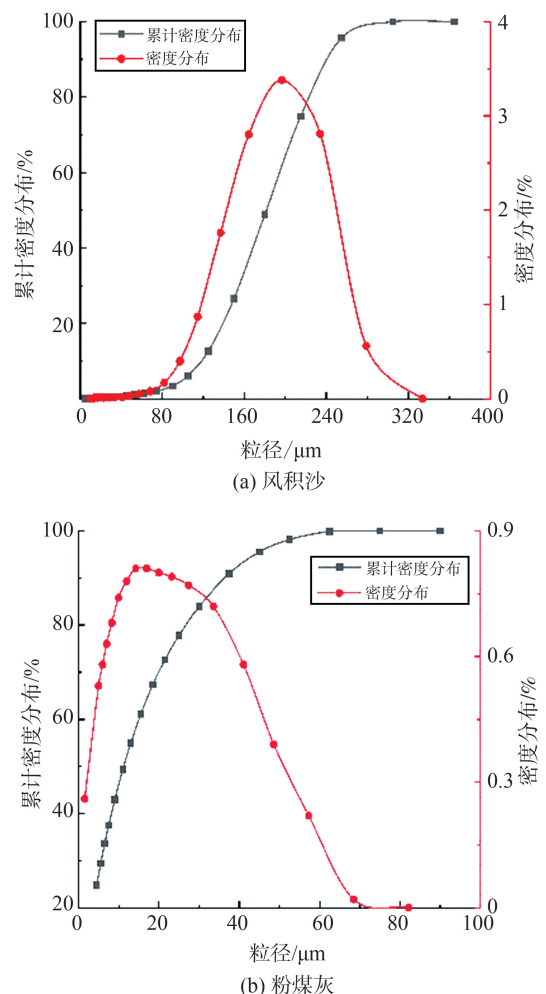


图1 风积沙和粉煤灰粒径分布

Fig.1 Particle size distribution curve of aeolian sand and fly ash

表1 水泥性能指标

Table 1 Performance indicators of cement

细度/ %	初凝时间/终凝时间/ min		体积 安定性	烧失量/ %	抗压强度/MPa	
					3 d	28 d
1.4	180	395	合格	1.3	24.8	48.9

表2 粉煤灰性能指标

Table 2 Performance indicators of fly ash

需水量比/%	细度/%	烧失量/%	含水率/%
96	4.45	3.5	0.2

1.2 试验设计

参照《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ55—

表3 混凝土配合比设计

Table 3 Mix ratio design of concrete

组别	NaOH 质量分数/ %	每m ³ 混凝 土水泥 用量/kg	每m ³ 混凝 土粉煤灰 用量/kg	每m ³ 混凝 土河砂 用量/kg	每m ³ 混凝 土风积沙 用量/kg	每m ³ 混凝 土碎石 用量/kg	每m ³ 混凝 土水用量/ kg	每m ³ 混凝 土减水剂 用量/kg	每m ³ 混凝 土用碱量/ kg	28 d抗压 强度/ MPa	塌落度/ mm
F20SH0	0	320	80	432	288	1 090	180	6.8	0	43.89	180
F20SH5	5	320	80	432	288	1 090	180	6.8	4	51.02	150
F40SH0	0	240	160	432	288	1 090	180	6.8	0	35.78	200
F40SH5	5	240	160	432	288	1 090	180	6.8	8	43.78	150

注:表中F代表粉煤灰,SH代表氢氧化钠。

(2) 核磁共振试验

将28 d龄期的混凝土试块钻芯切割出Φ48 mm×50 mm的圆柱形芯样,置于-0.1 MPa(相对于大气压)的真空饱水装置里饱水24 h,使其内部孔隙充满水后,用MesoMR23-60型核磁共振分析仪分析混凝土内部的孔隙结构。

采用CPMG序列测试混凝土的横向弛豫时间T₂,在均匀磁场下,对只含水的孔隙,近似认为横向弛豫时间T₂与孔隙比表面积(S/V)成正比^[9],核磁共振横向弛豫时间与孔隙半径的关系式为

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2s}} = \rho_2 \frac{S}{V} = \rho_2 \frac{3}{r}, \quad (1)$$

式中:T₂为孔隙流体横向弛豫时间,s;T_{2s}是表面弛豫引起的弛豫时间,s;ρ₂是横向弛豫强度,取5 μm/s;S为孔隙表面积,μm²;V为孔隙体积,μm³;假定孔隙为球形孔隙, $\frac{S}{V} = \frac{3}{r}$,r为孔隙半径,μm。

(3) 冻融循环试验

选择内蒙古河套灌区乌拉特前旗段黄河水作为冻融介质,参照文献[10]中的快速冻融法进行室内冻融试验,当质量损失达到5%或相对动弹性模量下降到60%或达到200次冻融循环时停止试验。

(4) 风蚀-冻融循环试验

制定1次风沙吹蚀-25次冻融循环的循环制度。选择风沙吹蚀试验的最不利风力参数为风速31 m/s,挟沙量60 g/min,吹蚀角度90°,风沙吹蚀试验10 min,清理表面沙粒后放入快速冻融机进行25次

2011)^[8],以20%、40%的粉煤灰等质量替代水泥,外掺0.5%质量分数NaOH(占粉煤灰质量的百分数),常温制备混凝土试块,配合比见表3。

1.3 试验方法

(1) 红外光谱试验

将28 d龄期的混凝土试块压碎取粉末样品,将其研磨至25 μm以下放入烘箱烘干,烘干试样放入Spectrum Two傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱试验,扫描波数为4 000~400 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

冻融试验,进行指标检测。依次循环,直至质量损失达到5%或相对动弹性模量下降到60%时停止试验。

2 结果与分析

2.1 傅里叶红外光谱特征

各组混凝土28 d龄期的红外光谱图如图2所示。

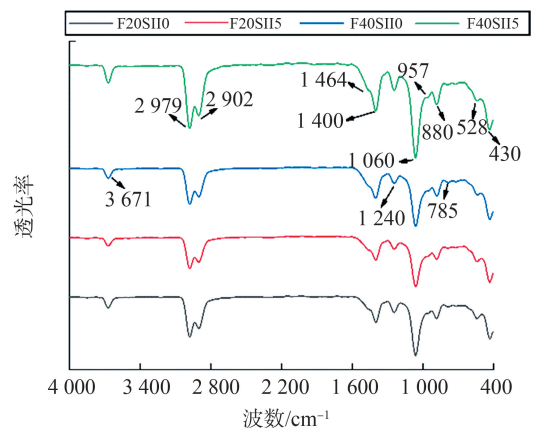


图2 混凝土28 d龄期红外光谱
Fig.2 Infrared spectra of concrete at 28 d ages

由图2可知,在波数为3 671 cm⁻¹处出现了Ca(OH)₂中O—H键的伸缩振动特征峰^[11];波数为2 979 cm⁻¹和2 902 cm⁻¹处的吸收峰分别由萘环和亚甲基的C—H键的伸缩振动导致,为萘系减水剂的特征峰;波数为1 464 cm⁻¹、1 400 cm⁻¹和1 240 cm⁻¹处出现了C—O键的特征峰,为CaCO₃的典型特征峰;波

数为 1060 cm^{-1} 处对应 N-A-S-H 凝胶的典型特征峰^[12];波数为 957 cm^{-1} 处的特征峰推测是位于 996 cm^{-1} 、 970 cm^{-1} 、 883 cm^{-1} 处的粉煤灰玻璃体^[13]、C-S-H 凝胶和非聚合 SiO_4 四面体中 Si—O 键反对称伸缩振动谱带相互重叠、共同作用的结果;波数为 785 cm^{-1} 处的特征峰与石英有关;波数为 528 cm^{-1} 和 430 cm^{-1} 处的特征峰则对应于 TO_4 (T 为 Si/Al)四面体的弯曲振动^[14]。

为了深入分析水化产物,用 PeakFit 软件对 $1300\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波段的特征峰进行解卷积处理,解卷积处理结果如图 3 所示(拟合优度 R^2 为 $0.9962\sim 0.9982$)。由图 3 可知,各组混凝土均在 1240 cm^{-1} 、 970 cm^{-1} 和 883 cm^{-1} 处出现了相同的特征峰,分别对应 C—O 键的弯曲振动、Q2 单元体中 Si—O 键不对称伸缩带和非聚合 SiO_4 四面体中 Si—O 键反对称伸缩振动^[15-16],对应物质为 CaCO_3 、C-S-H 凝胶和硅酸盐。对于未加碱的混凝土(如图 3(a)、图 3(c)所示),还在波数为 1142 cm^{-1} 、 1076 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1} 、 996 cm^{-1} 处出现了特征峰,分别对应富硅凝胶中 Si—O 键的伸缩振动、T—O 键的不对称伸缩振动、硅胶的 Q3 四面体以及未反应的粉煤灰玻璃体。在加碱后(如图 3(b)、图 3(d)),波数为 1142 cm^{-1} 处的特征峰向高波数 1150 cm^{-1} 移动,且在波数为 1060 cm^{-1} 处观察到了 N-A-S-H 凝胶的典型特征峰,以及 996 cm^{-1} 处未反应的粉煤灰玻璃体的特征峰消失,这是因为 NaOH 碱性激发剂能够促进粉煤灰玻璃体的解聚,提高粉煤灰的反应性,并且生成聚合度更高的 N-A-S-H 凝胶。而波数为 1076 cm^{-1} 处特征峰的消失与高碱度环境下 T—O 键的不对称伸缩振动谱带向较低波数 970 cm^{-1} 移动有关^[17],两者均与 C-S-H 凝胶有关。可见,经 NaOH 激发后,生成了大量聚合度更高的 N-A-S-H 凝胶和更多的 C-S-H 凝胶,两者共同作用,提高了加碱粉煤灰混凝土的性能。

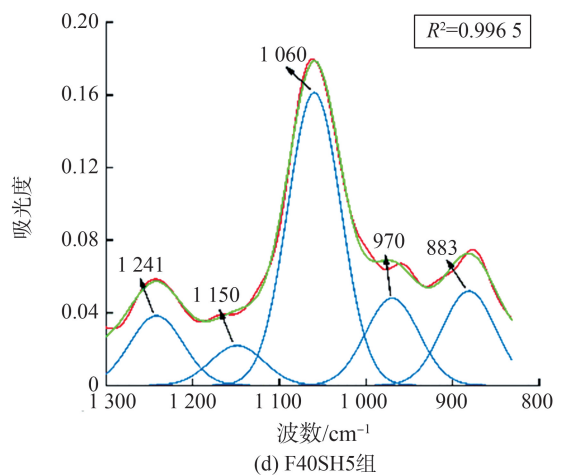
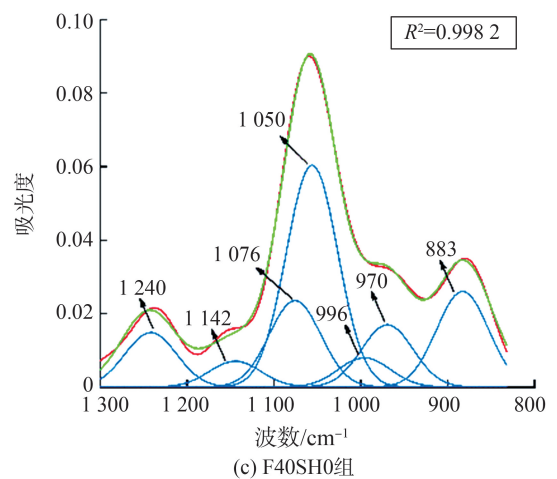
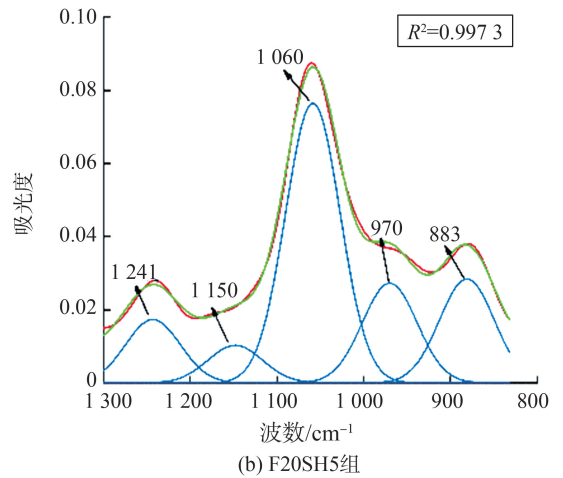
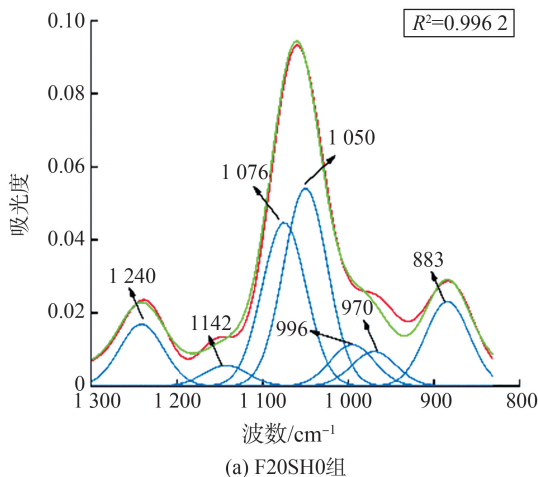


图3 混凝土红外光谱解卷积结果

Fig.3 Deconvolution results of infrared spectrum of concrete

2.2 孔隙结构特征

混凝土中孔隙水的 T_2 越大,对应孔隙半径越大, T_2 谱面积越大,孔隙数量越多。混凝土 28 d 龄期核磁共振 T_2 谱如图 4 所示, T_2 谱面积如表 4 所示。

由图 4 可知,加碱混凝土 T_2 谱呈现典型的大峰带小峰的“三峰”结构,这是加碱后粉煤灰混凝土生成了更高聚合度的 N-A-S-H 与更多的 C-S-H 凝胶,两者在水化过程中相互连接,在不同尺度共同填充

浆体孔隙的结果。加入 5% 的 NaOH 后 F20SH0、F40SH0 组混凝土起始弛豫时间由 1.589、1.203 ms 减小到 0.057 和 0.053 ms,峰位置均出现左移,混凝土中的大孔隙向小孔隙演变。由表 4 可知:加入 5% 的 NaOH 后 F20SH0、F40SH0 组混凝土的谱面积分别从 2 440.825、2 384.362 降至 1 646.624 和 2 162.302,即随着 NaOH 的加入孔隙数量变少,混凝土更加密实。

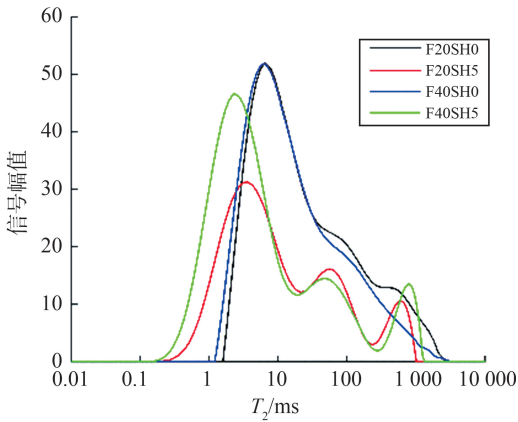


图4 混凝土 28 d 龄期 T_2 谱分布曲线

Fig.4 T_2 spectrum distribution curve of concrete at 28 d age

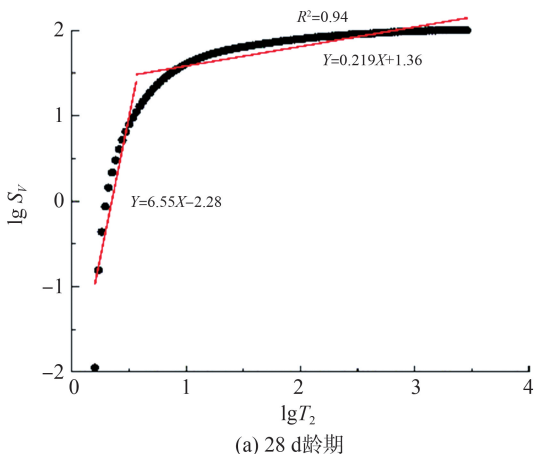
表4 混凝土 28 d 龄期 T_2 谱面积

Table 4 T_2 spectrum area of concrete at 28 d age

组别	F20SH0	F20SH5	F40SH0	F40SH5
T_2 谱面积	2 440.825	1 646.624	2 384.362	2 162.302

2.3 孔结构演化规律分形特征

以混凝土冻融循环和风蚀-冻融循环后核磁共振 T_2 谱对应的孔隙半径作为试验数据计算孔隙体积的分形维数,利用分形维数定量描述混凝土在冻融、风蚀-冻融不利服役条件下孔结构的变化规律。首先基于分形理论得出各组混凝土 $\lg T_2$ 和 $\lg S_V$ 的关系曲线^[9],如图 5、6 所示;然后根据误差平方和最小原理对其进行分段拟合,核磁共振小孔分形维数 D_{\min} 和大孔分形维数 D_{\max} 可由 $\lg T_2$ 和 $\lg S_V$ 关系图求得, T_C 为孔隙临界值(分段拟合断点),结果如表 5 所示。



(a) 28 d 龄期

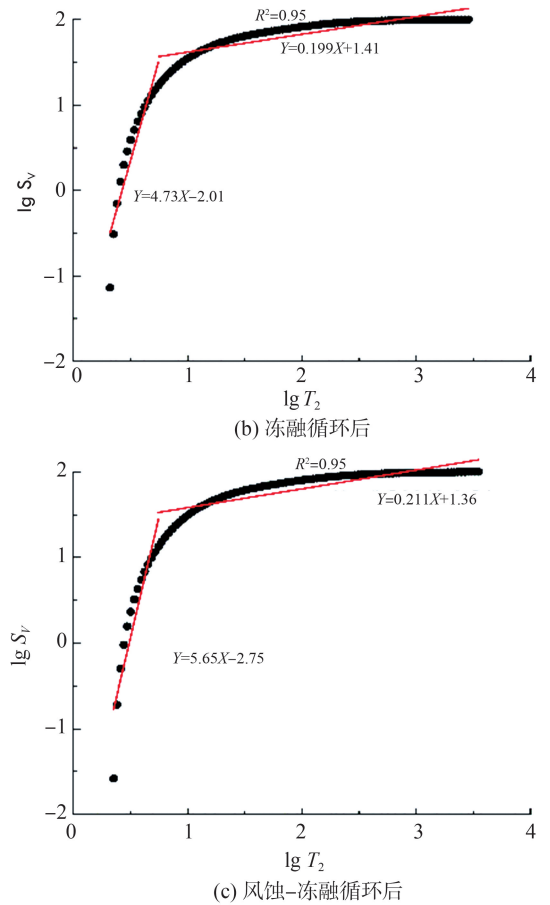
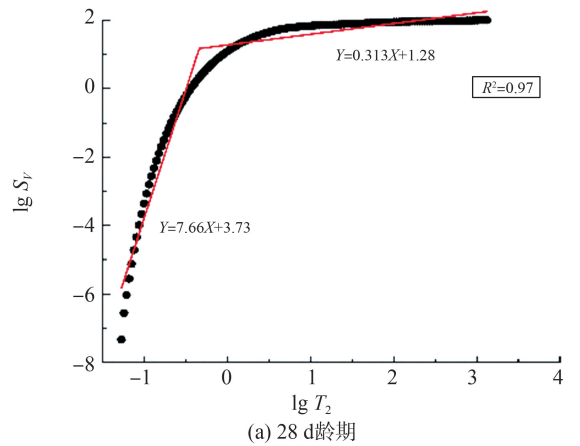
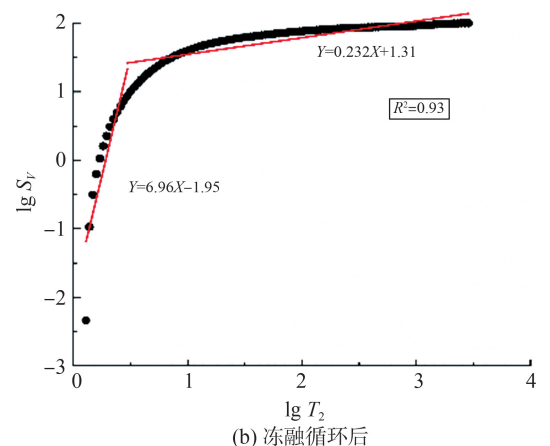


图5 F20SH0 核磁共振 $\lg T_2$ 与 $\lg S_V$ 关系曲线
Fig.5 The relationship curve of $\lg T_2$ and $\lg S_V$ of F20SH0 NMR



(a) 28 d 龄期



(b) 冻融循环后

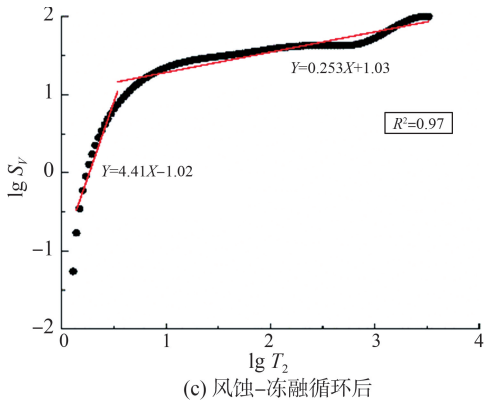


图6 F40SH5核磁共振lgT₂与lgS_v关系曲线

Fig.6 The relationship curve of lgT₂ and lgS_v of F40SH5 NMR

表5 基于核磁共振法计算的分形维数

Table 5 Fractal dimension calculated based on nuclear magnetic resonance method

时期	F20SH0			F20SH5			F40SH0			F40SH5		
	D _{min}	D _{max}	T _c	D _{min}	D _{max}	T _c	D _{min}	D _{max}	T _c	D _{min}	D _{max}	T _c
28 d后	3.55	2.781	0.578	3.81	2.616	-0.232	3.69	2.793	0.484	4.66	2.687	-0.357
冻融后	1.73	2.801	0.761	1.12	2.811	0.516	1.81	2.793	1.208	3.96	2.768	0.488
风蚀-冻融后	2.65	2.789	0.762	1.07	2.812	0.579	1.90	2.715	1.154	1.41	2.747	0.549

注:计算分形维数所选取的时期分别为28 d后(养护28 d龄期后),冻融后(进行200次冻融循环后),风蚀-冻融后(进行200次风蚀-冻融循环后,即累计8次风沙吹蚀,200次冻融循环后)。

在冻融循环和风蚀冻融循环过程中,由于混凝土中的水泥石受静水压和结冰压的作用,其内部的小孔隙逐渐向大孔隙演变,尽管有微小裂隙的生成,但小孔向大孔的演变仍占据主导,微小孔数量减少,中孔、大孔数量增多,二者的分界点右移,因此冻融循环和风蚀-冻融循环后小孔分形维数D_{min}减小,大孔分形维数D_{max}和孔隙临界值T_c增大。各组混凝土风蚀-冻融后的孔隙临界值T_c均大于冻融后,说明在风蚀的表面损伤作用下,冻融介质更易进入混凝土内部,冻胀破坏更加剧烈且形成了更大尺寸的孔隙。而对比各组混凝土经冻融、风蚀-冻融后的孔隙临界值T_c,发现加碱混凝土的孔隙临界值T_c均小于未加碱,说明加碱混凝土经冻融、风蚀-冻融后孔隙整体偏小,较普通混凝土更密实。

2.4 耐久性分析

混凝土相对动弹性模量变化曲线如图7所示,冻融环境和风蚀-冻融环境下,混凝土相对动弹性模量均随循环次数的增加而减小,但风蚀作用加速了冻融对混凝土的破坏。加碱组混凝土抗冻融和风蚀-冻融耐久性能显著提高,其相对动弹性模量下降明显低于相应未加碱组,各组混凝土均满足200次冻融循环的要求。对于复杂的风蚀-冻融环境,不同粉煤灰替代率混凝土的相对动弹性模量差异显著增大。其中F40SH0组试块在150~175次风蚀-冻融循环附近发生破坏,其余各组混凝土均能

孔隙分布特征决定着核磁共振分形维数,也决定着孔隙临界值T_c。混凝土中微孔多与比表面积相关,而中孔、大孔更多与孔隙体积相关^[9]。小孔分形维数D_{min}越大,说明微小孔越多,大孔分形维数D_{max}越大,说明中大孔越多,混凝土孔隙度越大^[18]。而孔隙临界值T_c作为分界点,当通过误差平方和最小原理进行合理选取时,可使计算出的小孔分形维数和大孔分形维数更加可靠,也能一定程度反映孔隙整体的大小情况。

满足200次风蚀-冻融循环的要求,碱性激发剂的掺入有利于混凝土内部大量生成N-A-S-H和C-S-H凝胶,使其结构更加致密,抗冻性增强。

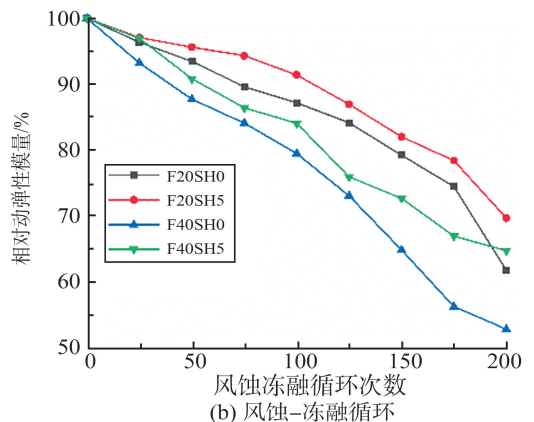
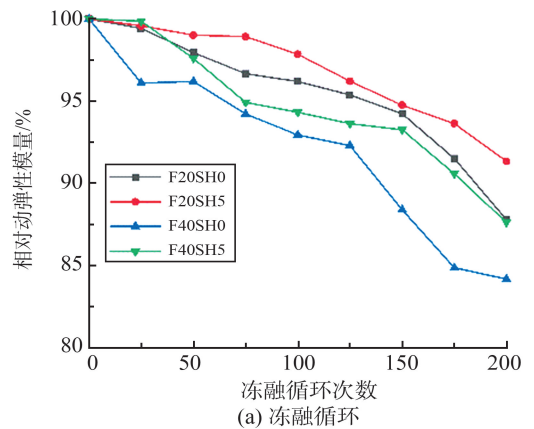


图7 混凝土相对动弹性模量变化曲线

Fig.7 Variation curve of relative dynamic elastic modulus of concrete

当参加5%的碱时,40%粉煤灰组试块的耐久性指标提高最显著,且耐久性优于基准组 F20SH0,可见常温制备混凝土试块时参加适量碱性激发剂可显著提高粉煤灰的利用率。

3 优化残差-Markov 模型的建立及耐久性能预测

3.1 优化残差-Markov 模型的实现

灰色系统理论作为研究不确定性系统的有效方法,所需数据量小,操作简便。传统 GM(1,1)模

型在试验数据振荡性较大时,预测精度并不理想。文献[19-20]通过引入马尔可夫链(Markov)对 GM(1,1)模型进行残差修正,得到了精度更高的灰色残差-Markov模型,这在一定程度上拓宽了灰色理论的应用范畴,丰富了灰色系统理论体系。而残差序列的振荡性对修正效果的影响导致预测精度低。因此,引入平移变换和几何平均变换^[21]降低残差序列的振荡性,建立优化残差-Markov模型。借助 Matlab 工具,通过编程实现相关模型的建立,流程如图8所示。

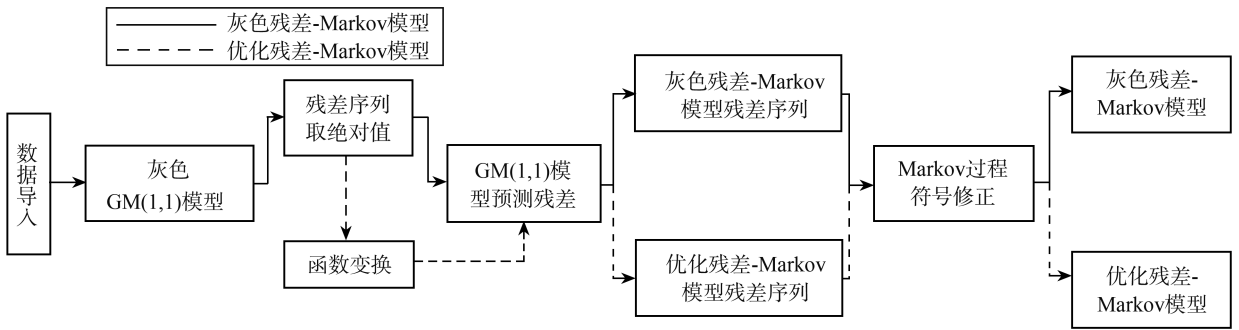


图8 优化残差-Markov 模型流程图
Fig.8 Flow chart of optimized residual-Markov model

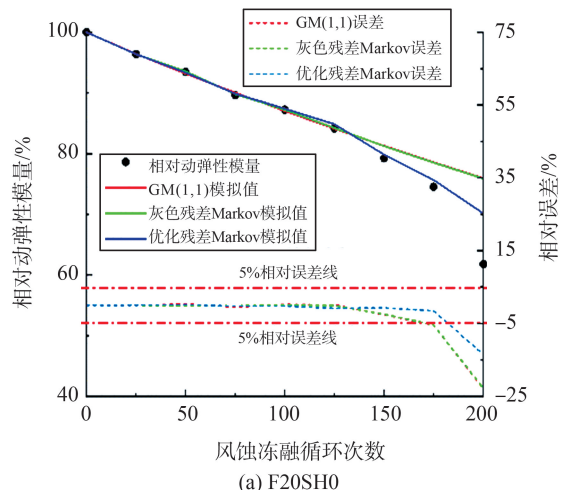
3.2 混凝土耐久性能预测

选用前125次冻融循环、风蚀-冻融循环的相对动弹性模量为拟合序列,使用灰色 GM(1,1)模型、灰色残差-Markov模型、优化残差-Markov模型对其进行拟合,预测其150~200次循环的相对动弹性模量,预测精度及拟合预测结果分别见表6和图9。

表6 冻融循环下相对动弹性模量预测精度
Table 6 Prediction results of relative dynamic elastic modulus under freeze-thaw cycles

编号	冻融次数	相对误差/%		
		GM(1,1)模型	灰色残差-Markov模型	优化残差-Markov模型
F20SH0	150	0.05	-0.15	-0.62
	175	-1.88	-1.69	-1.10
	200	-5.11	-4.92	-4.18
F20SH5	150	-1.28	-0.56	-0.49
	175	-1.68	-0.76	-0.74
	200	-3.39	-2.20	-2.26
F40SH0	150	-3.09	-3.05	-1.94
	175	-6.15	-6.13	-4.77
	200	-5.79	-5.78	-4.20
F40SH5	150	1.99	1.17	0.49
	175	0.74	-0.25	-1.07
	200	-0.93	-2.14	-3.14

差-Markov模型精度最高,灰色残差-Markov模型次之,GM(1,1)模型最低,但三者精度均较高,最大相对误差为6.15%。由图9可知,对风蚀-冻融而言,灰色GM(1,1)模型和灰色残差-Markov模型的拟合预测精度较差,相对误差达到了20%左右。产生这种现象的原因是混凝土在风蚀-冻融作用下的损伤破坏比冻融循环复杂,相对动弹性模量下降更快且残差序列振荡性更强,适用于冻融循环的灰色GM(1,1)和灰色残差-Markov模型已经不能满足风蚀-冻融循环下数据的特征。经函数变换优化后的优化残差-Markov模型相对误差在5%左右,能较好地适应风蚀-冻融环境下相对动弹性模量的演化特征。



由表6可见,对于单一冻融循环而言,优化残

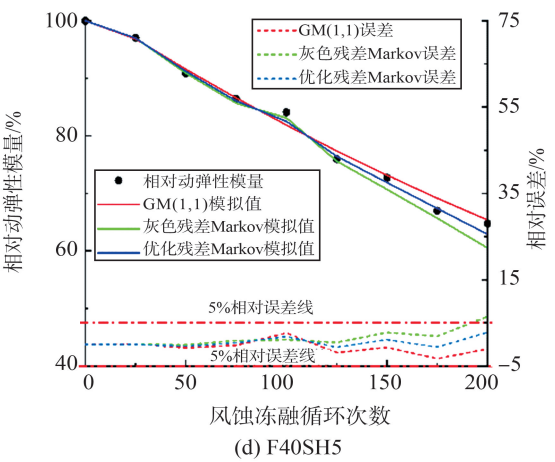
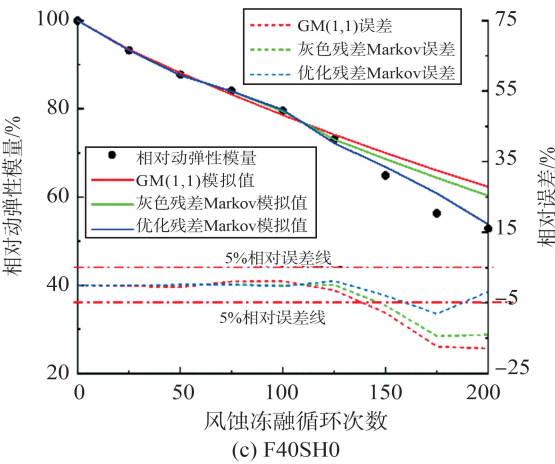
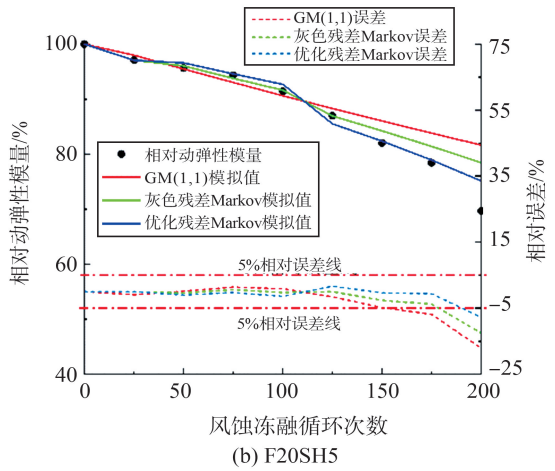


图9 风蚀-冻融循环下相对动弹性模量拟合预测结果
Fig.9 Fitting prediction results of relative dynamic elastic modulus under coupling wind erosion with freeze-thaw cycles

3.3 服役年限预测及预测结果分析

以相对动弹性模量为评价指标,使用优化残差-Markov模型对混凝土冻融和风蚀-冻融下耐久性年限进行预测,具体过程如下。

(1) 文献[22]中混凝土的室内外损伤系数

$$S = \left(\frac{\dot{\theta}_0}{\dot{\theta}} \right)^\varepsilon, \quad (2)$$

式中: $\dot{\theta}_0$ 为室内降温速率,根据文献[10]取 $12.5\text{ }^\circ\text{C/h}$; $\dot{\theta}$ 为一月平均降温速率,取 $1.11\text{ }^\circ\text{C/h}$; ε 为材料常数, $\varepsilon = 0.946$ [22]。

(2) 根据冻融现场位置,等效室内冻融循环次数

$$n_{eq} = kn_{act}/S, \quad (3)$$

式中: k 为冻融饱水时间比例系数,对水工混凝土取 1.0 ; n_{act} 为现场年均冻融循环次数,取 120 次 [22]。

(3) 根据优化残差-Markov模型预测的冻融循环次数 F 计算混凝土的耐久性年限

$$t_D = F/n_{eq}. \quad (4)$$

冻融循环和风蚀冻融循环下各组混凝土耐久性年限预测结果如图10所示。

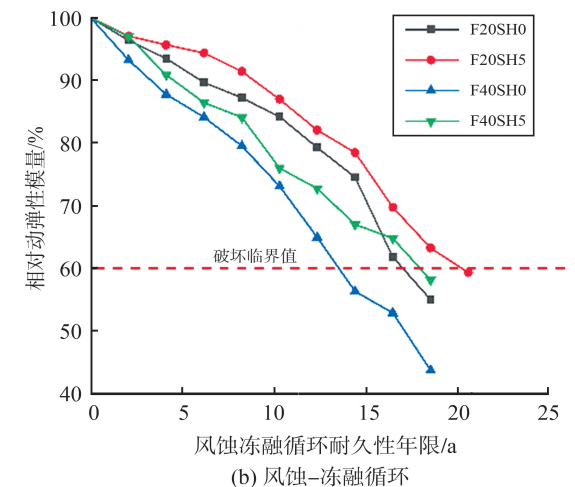
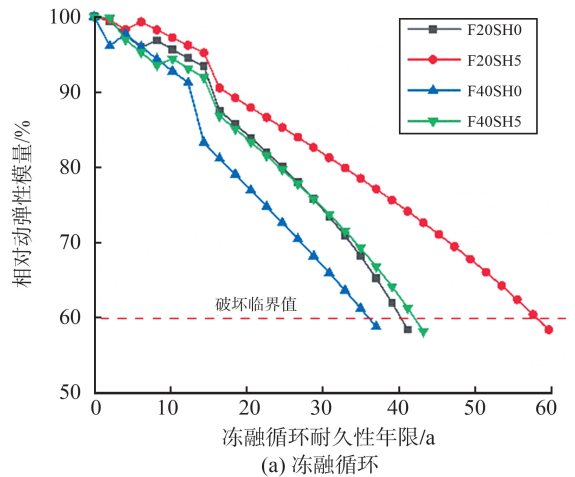


图10 混凝土耐久性年限预测
Fig.10 Prediction of concrete durability years

由图10可知:对冻融循环,F20SH5组耐久性年限最久(57 a),F40SH5组次之(42 a),两者均大于基准组 F20SH0 的 40 a,表明加入适量的碱能有效提高混凝土的抗冻耐久性;风蚀-冻融下的耐久性年限规律与冻融类似,但可以看出,风蚀-冻融不利环境下,各组混凝土的耐久性年限均显著减小,如

F20SH5组和F40SH5组分别降低至20 a和18 a,此时F40SH5组略高于基准组F20SH0。从预测结果可以发现,在基准组F20SH0的基础上添加5%的碱性激发剂,其抗冻、抗风蚀-冻融耐久性可得到显著提高。而在此基础上再多掺20%的粉煤灰制备F40SH5组加碱粉煤灰混凝土,其耐久性仍优于基准组,固废粉煤灰的利用率显著提高,具有较高的经济和环保价值。

4 结论

(1)常温试验环境,当粉煤灰替代率为40%,NaOH为5%时制备的加碱粉煤灰混凝土试块,其冻融、风蚀-冻融耐久性均优于普通混凝土试块(F20SH0)。提高粉煤灰在混凝土中的利用率有利于低碳建筑材料在北方不利环境的推广应用。

(2)红外光谱试验表明,加入适量的NaOH有利于激发粉煤灰的活性(粉煤灰玻璃体特征峰消失),且会导致波数 $1\ 076\ \text{cm}^{-1}$ 处C-S-H凝胶的特征峰向较低波数移动,波数 $1\ 142\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰向更高波数移动,生成大量聚合度更高的N-A-S-H凝胶和更多的C-S-H凝胶。

(3)加碱粉煤灰混凝土的核磁共振 T_2 谱呈现“三峰结构”。其 T_2 谱起始弛豫时间和谱面积均小于对应的普通混凝土,密实程度更高。基于核磁共振 T_2 谱计算出的分形维数、孔隙临界值能较好地表征冻融、风蚀-冻融循环下混凝土内部孔隙演变规律。

(4)采用GM(1,1)模型、灰色残差-Markov模型、优化残差-Markov模型对混凝土冻融、风蚀-冻融下的耐久性能进行预测,结果表明风蚀-冻融环境下优化残差-Markov模型预测精度最高,可为风蚀严寒区服役的水工混凝土耐久性能检测提供参考。

参考文献:

[1] 张雅慧. 风沙荷载作用下混凝土应力分析及损伤评估[D].北京:北京交通大学,2022.
ZHANG Yahui. Stress analysis and damage assessment of concrete under wind-sand load [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2022.

[2] 赖海珍,陆程铭,荆慧斌,等. 高寒地区复掺矿物掺合料水工混凝土抗冻耐久性劣化机理研究[J]. 水资源与水工程学报, 2019, 30(2):191-197.
LAI Haizhen, LU Chengming, JING Huibin, et al. Study

on frost resistance durability deterioration mechanism of hydraulic concrete with mineral mixed admixture in alpine regions [J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2019, 30(2):191-197.

[3] 刘伟,邹春霞,薛慧君,等. 渠道衬砌混凝土冻融风蚀耐久性能及寿命预测[J]. 排灌机械工程学报, 2023, 41(6):568-575.
LIU Wei, ZOU Chunxia, XUE Huijun, et al. Durability and life prediction of freeze-thaw-wind erosion of channel lining concrete [J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2023, 41(6):568-575.

[4] 张大旺,王栋民. 地质聚合物混凝土研究现状[J]. 材料导报, 2018, 32(9):1519-1527.
ZHANG Dawang, WANG Dongmin. Research status of geopolymer concrete [J]. Materials Reports, 2018, 32(9):1519-1527.

[5] 郭晓松,邹春霞,薛慧君,等. 碱激发风积沙混凝土力学性能与孔隙结构特征[J]. 工业建筑, 2022, 52(11):162-168.
GUO Xiaosong, ZOU Chunxia, XUE Huijun, et al. Mechanical properties and pore characteristic of alkali-activated aeolian sand concrete [J]. Industrial Construction, 2022, 52(11):162-168.

[6] SOMNA K, BUMRONGJAROEN W. Effect of external and internal calcium in fly ash on geopolymer formation [M]. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc. 2011: 3-16.

[7] GARCÍA-LODEIRO I, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-port land cement blends [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 52:112-122.

[8] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土配合比设计规程: JGJ55—2011 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.

[9] 孙浩然,邹春霞,薛慧君,等. 模袋混凝土干湿-冻融侵蚀孔结构的分形特征[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(2):124-130.
SUN Haoran, ZOU Chunxia, XUE Huijun, et al. Fractal characteristics of dry-wet and freeze-thaw erosion pore structure of mold bag concrete [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(2):124-130.

[10] 中华人民共和国水利部. 水工混凝土试验规程: SL/T 352—2020 [S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2020.

[11] RAJINI B, RAO A V N, SASHIDHAR C. Micro-level studies of fly ash and GGBS-based geopolymer concrete using fourier transform infra-red [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 46:586-589.

[12] GARCÍA-LODEIRO I, PALOMO A, FERNÁNDEZ-

- JIMÉNEZ A, et al. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(9):923-931.
- [13] CRIADO M, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Alkali activation of fly ash: effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio: Part I: FTIR study [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2007, 106(1/2/3):180-191.
- [14] LECOMTE I, HENRIST C, LIÉGEOIS M, et al. Micro-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(16):3789-3797.
- [15] GARCÍA LODEIRO I, MACPHEE D E, PALOMO A, et al. Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis [J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(3):147-153.
- [16] DAKHANE A, MADAVARAPU S B, MARZKE R, et al. Time, temperature, and cationic dependence of alkali activation of slag: insights from fourier transform infrared spectroscopy and spectral deconvolution [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(8):1795-1807.
- [17] GARCÍA-LODEIRO I, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, BLANCO M T, et al. FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 45(1):63-72.
- [18] 余旭东, 康志宏, 周磊, 等. 核磁共振技术在页岩孔隙表征中的应用 [J]. *煤炭技术*, 2018, 37(5):129-131.
- YU Xudong, KANG Zhihong, ZHOU Lei, et al. Application of nuclear magnetic resonance in shale pore characterization [J]. *Coal Technology*, 2018, 37(5):129-131.
- [19] 康春涛, 贡力, 王忠慧, 等. 利用灰色残差 GM(1,1)-Markov 模型预测水工混凝土的劣化 [J]. *水利水电工程学报*, 2021, 43(1):95-103.
- KANG Chuntao, GONG Li, WANG Zhonghui, et al. Prediction of hydraulic concrete degradation based on gray residual GM(1,1)-Markov model [J]. *Hydroscience and Engineering*, 2021, 43(1):95-103.
- [20] 于剑桥, 乔宏霞, 朱飞飞, 等. 基于 GM(1,1)-Markov 模型盐雾侵蚀对纤维混凝土耐久性能的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(9):910-916.
- YU Jianqiao, QIAO Hongxia, ZHU Feifei, et al. Effect of salt spray corrosion on durability performance of fiber concrete based on GM(1,1)-Markov model [J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(9):910-916.
- [21] 赵宇哲, 武春友. 灰色振荡序列 GM(1,1) 模型及在城市用水中的应用 [J]. *运筹与管理*, 2010, 19(5):155-159.
- ZHAO Yuzhe, WU Chunyou. GM(1,1) model of grey oscillation sequences and its application to urban water consumption forecasting [J]. *Operations Research and Management Science*, 2010, 19(5):155-159.
- [22] 武海荣, 金伟良, 延永东, 等. 混凝土冻融环境区划与抗冻性寿命预测 [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2012, 46(4):650-657.
- WU Hairong, JIN Weiliang, YAN Yongdong, et al. Environmental zonation and life prediction of concrete in frost environments [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2012, 46(4):650-657.

(编辑:郭少华)

(上接第130页)

- [20] REN Changzai, WU Shuang, WANG Wenlong, et al. Recycling of hazardous and industrial solid waste as raw materials for preparing novel high-temperature-resistant sulfoaluminate-magnesia aluminum spinel cement [J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 64:105550.
- [21] LÜ Yang, LU Kai, REN Yongsheng. Composite crystallization fouling characteristics of normal solubility salt in double-pipe heat exchanger [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 156:119883.
- [22] CHEN Ying, LIU Peng, ZHANG Rongling, et al. Chemical kinetic analysis of the activation energy of diffusion coefficient of sulfate ion in concrete [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 753:137596.
- [23] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(4):585-592.

(编辑:郭少华)