



改性玄武岩纤维对混凝土抗硫酸盐性能的影响

杜常博 李东泽 易富 朱明皓

Effect of modified basalt fiber on the sulfate resistance of concrete

DU Changbo, LI Dongze, YI Fu, ZHU Minghao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240730.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

玄武岩纤维和玻璃纤维的耐碱性及其网格布对混凝土双向板弯曲性能的影响

Alkaline resistance of basalt fiber and glass fiber and the effect of fiber mesh on biaxial flexural behavior of concrete slab
复合材料学报. 2020, 37(1): 214–222 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190429.001>

玄武岩纤维对再生混凝土抗碳化性能的影响

Influence of basalt fiber on the anti-carbonation performance of recycled aggregate concrete
复合材料学报. 2022, 39(3): 1228–1238 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210520.002>

基于倒角处拉应变的玄武岩纤维约束矩形截面混凝土轴压峰值应力计算模型

Axial ultimate compressive stress model of BFRP-confined rectangular concrete based on tensile strain at rounded corners
复合材料学报. 2022, 39(11): 5650–5663 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220930.001>

玄武岩纤维对喷射混凝土力学性能及微观结构的影响机制

Influence mechanism of basalt fibre on the toughness and microstructure of spray concrete
复合材料学报. 2019, 36(8): 1926–1934 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180929.001>

稀土改性对玄武岩纤维增强氰酸酯树脂复合材料性能的影响

Effect of rare earth modified basalt fiber on properties of basalt fiber reinforced cyanate resin composites
复合材料学报. 2019, 36(3): 611–616 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.002>

玄武岩-碳纤维/矿渣混凝土力学性能正交试验

Orthogonal experiment on mechanical properties of basalt fiber–carbon fiber/slag concrete
复合材料学报. 2020, 37(7): 1743–1753 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190930.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240730.001

改性玄武岩纤维对混凝土抗硫酸盐性能的影响



分享本文

杜常博^{*1}, 李东泽¹, 易富^{1,2}, 朱明皓¹

(1. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 阜新 123000; 2. 北京京能地质工程有限公司, 北京 102300)

摘要: 为探究玄武岩纤维(BF)表面改性对混凝土抗硫酸盐性能的影响, 本文利用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550)和纳米二氧化硅(nano-SiO₂)对BF表面进行改性。通过微观表征技术和混凝土硫酸盐侵蚀试验揭示改性机制并对在硫酸盐侵蚀环境下的耐久性进行评估。结果表明: KH550使 nano-SiO₂分布均匀, 有利于BF表面附着的 nano-SiO₂与水泥中的Ca(OH)₂反应, 促进水泥的水化反应, 增强了BF与水泥基体的界面粘结性。在硫酸盐侵蚀的条件下, 与其他种类混凝土相比, 加入纳米改性纤维的混凝土表现出最佳的抗盐和抗压性能。在侵蚀280 d后, 混凝土的质量和抗压强度仅损失了0.23%和2.76%。硫酸盐-干湿循环对混凝土试件的侵蚀过程可大致分为促进混凝土密实、开始损坏混凝土和剧烈损坏混凝土3个阶段。nano-SiO₂充填了混凝土中纤维与基体界面区的微缝隙, 发生的二次水化反应可生成密实且耐久的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶, 可有效抑制化学物质与水分进一步对混凝土的渗透, 阻碍更多钙矾石(AFt)与石膏等膨胀类物质的产生, 显著提高混凝土的抗盐侵蚀能力。

关键词: 玄武岩纤维; 纳米二氧化硅; 微观; 混凝土; 抗盐性能

中图分类号: TU526; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)05-2788-10

Effect of modified basalt fiber on the sulfate resistance of concrete

DU Changbo^{*1}, LI Dongze¹, YI Fu^{1,2}, ZHU Minghao¹

(1. School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Beijing Jingneng Geological Engineering Co., Ltd., Beijing 102300, China)

Abstract: To explore the effect of surface modification of basalt fibers (BF) on the sulfate resistance of concrete, γ -aminopropyltriethoxysilane coupling agent (KH550) and nano-silica (nano-SiO₂) were used to modify the surface of BF. The modification mechanisms were revealed through micro-characterization techniques and concrete sulfate erosion tests, and the durability in a sulfate erosion environment was assessed. The results show: KH550 can facilitate the uniform distribution of nano-SiO₂, which aids in the reaction between nano-SiO₂ adhered to the BF surface and Ca(OH)₂ in cement, enhancing the hydration of cement and the interfacial adhesion between BF and the cement matrix. Under sulfate attack conditions, concrete that incorporates nano-modified fibers outperforms other types of concrete in terms of salt resistance and compressive strength. After 280 d of erosion, there is merely a 0.23% reduction in the mass of the concrete and a 2.76% decline in its compressive strength. The erosion process of concrete specimens under sulfate dry-wet cycling can generally be divided into three phases: Enhancing the compaction of concrete, starting concrete deterioration, and severe degradation of concrete. Nano-SiO₂ fills the micro-cracks at the interface between fibers and the matrix in concrete, leading to secondary hydration reactions that produce dense and durable cement silicate hydrogel (C-S-H) gel. This effectively inhibits the further penetration

收稿日期: 2024-06-12; 修回日期: 2024-07-08; 录用日期: 2024-07-21; 网络首发时间: 2024-07-30 17:00:09

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240730.001>

基金项目: 黑龙江省揭榜挂帅项目(2023ZXJ05A02); 辽宁省教育厅基本科研项目(青年项目)(JYTQN2023206)

Heilongjiang Science and Technology Research Project (2023ZXJ05A02); Liaoning Provincial Department of Education Basic Research Project (Youth Project) (JYTQN2023206)

通信作者: 杜常博, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为固废资源化利用、土工合成材料加筋特性及尾矿加固 E-mail: duchangbo2839@163.com

引用格式: 杜常博, 李东泽, 易富, 等. 改性玄武岩纤维对混凝土抗硫酸盐性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2788-2797.

DU Changbo, LI Dongze, YI Fu, et al. Effect of modified basalt fiber on the sulfate resistance of concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2788-2797(in Chinese).

tion of chemicals and moisture into the concrete, impedes the production of expansive materials such as ettringite (Aft) and gypsum, significantly improving the concrete's resistance to salt-induced erosion.

Keywords: basalt fiber; nano-SiO₂; microscopic; concrete; salt tolerance

水泥基复合材料是现代土木工程中不可缺少的组成部分, 已广泛应用于多种建筑和土工结构^[1-4]。然而水泥基复合材料具有脆性较高、抗拉强度低的缺点^[5-6]。因此, 在实际应用中经常添加适量的纤维以增强水泥基复合材料的性能^[7-8]。

近年来, 玄武岩纤维(BF)因其具有模量高、耐腐蚀性好等优点越来越受到学者们的关注^[9], 并广泛应用于增强水泥基复合材料的抗盐性能当中^[8]。然而, BF所具有的化学惰性且表面光滑平整的特性, 会导致纤维与基体之间的黏合力较弱^[10-11]。纤维与基体的粘结程度对复合材料的耐盐性能起着重要作用^[12], 当纤维和胶凝材料之间的粘结强度较弱时, 大量的盐离子会进入纤维与基体的界面区, 从而降低BF混凝土的抗盐性能。近年来, 部分学者尝试通过对BF表面处理来改善其与水泥基体的界面性能^[13-14]。主要包括以下两种方法: 一是酸碱刻蚀法^[15], 通过酸或碱的刻蚀来损伤BF表面, 增加其粗糙程度, 从而改善其与水泥基体的界面性能^[16]。然而, 这种方法会导致BF的拉伸强度和耐侵蚀性降低, 是由于侵蚀过程会对纤维的结构造成一定损伤^[17]; 二是等离子改性法, 使用高温等离子束来改变BF的表面面貌, 以提高其与水泥基体之间的粘结性^[18]。然而, 等离子改性也会对BF的本体结构造成损伤^[19]。随着纳米技术的发展, 一些学者开始将纳米材料应用于对纤维的改性^[20]。纳米材料可以改善纤维与基体的界面性能, 减少对纤维本体的损伤, 纳米尺度的材料能够有效地与纤维表面相互作用, 在纤维表面形成更细微的凹槽, 来提供更大的粗糙度, 增强纤维与基体之间的粘结力^[21]。

本文通过γ-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550)接枝到BF表面, 联合具有多孔结构的纳米二氧化硅(nano-SiO₂)对BF表面进行改性, 通过纤维拉伸性能试验和微观测试分析改性后BF及混凝土的结构特性, 进而探究改性后的BF对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的影响。本文在保留BF本身优异特性的同时改变BF的化学惰性, 改

善了BF与水泥基之间的界面性能, 为水泥基复合材料与改性纤维的应用提供了参考意义。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

试验所使用的材料如下: 水泥选用由辽宁大鹰水泥集团有限公司生产的P·O 42.5普通硅酸盐水泥, 比表面积为300~350 m²/kg; 粉煤灰选用由河津市龙江粉煤灰开发利用有限公司生产的一级粉煤灰, 比表面积为400~600 m²/kg; 粗骨料选用粒径为5~20 mm的花岗岩碎石, 细骨料选用细度模数为2.5的天然河砂, 粗细骨料均来自辽宁省阜新市的砂石场; 减水剂选用由湖南中岩建材科技有限公司生产的高效聚羧酸减水剂, 减水率为10%; 短切BF购买自湖南汇祥纤维生产有限公司; 丙酮溶液购买自浙江杭州高晶精细化工有限公司; 去离子水购买自睿希化工水处理厂, 电导率≤0.01 mS·cm⁻¹; KH550购买自济南兴飞隆化工有限公司, 纯度99%, 密度≥0.96 g/cm³; nano-SiO₂购买自苏州比斯利新材料有限公司, 平均粒径为15 nm; 无水乙醇购买自山东宏砾化工科技有限公司, 分析纯; 阜新市自来水。BF的性能指标见表1, 普通硅酸盐水泥和一级粉煤灰的化学成分见表2。

1.2 制备流程

1.2.1 纤维的预处理

首先, 将BF置于250℃的恒温条件下烘干2 h。接着, 将冷却后的纤维浸泡于丙酮溶液中2 h。最后, 对处理后的纤维, 先用去离子水对其进行第一次清洗, 随后使用清水对纤维进行第二次清洗, 并再次烘干。方可去除纤维表面杂质, 得到预处理的BF, 命名为PBF。

1.2.2 纤维的改性

使用无水乙醇与去离子水按照体积比9:1的比例混合后, 加入1.2%的KH550, 在65℃的水浴锅中水解30 min。在KH550水解溶液中加入0wt%和3wt%^[22]的nano-SiO₂, 在50℃下搅拌1 h,

表1 玄武岩纤维(BF)的性能指标

Table 1 Performance indicators of basalt fibers (BF)

Diameter/μm	Length/mm	Density/(g·cm ⁻³)	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation/%
17	6	2.65	3 200~4 500	95~115	2.4~3.0

表 2 水泥和粉煤灰的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of cement and fly ash

Oxide	Cement/wt%	Fly ash/wt%
CaO	62.77	4.73
SiO ₂	19.93	43.26
Al ₂ O ₃	4.97	32.78
Fe ₂ O ₃	3.82	8.35
SO ₃	2.32	0.73
K ₂ O	2.07	—
MgO	1.68	0.92
SiO ₃	—	1.21

得到 KH550-SiO₂ 溶液。然后，按照 3 : 10 的质量比加入 PBF，搅拌 30 min。随后将纤维从两种改性溶液中沥出，均匀铺开置于烘箱 (101-4B，绍兴市易诚仪器制造有限公司) 中烘干，得到 KH550 和 KH550-SiO₂ 改性的 PBF，分别命名为 K/PBF 和

K-S/PBF。

1.2.3 纤维混凝土的制备

纤维混凝土试件的制备参考国家标准《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019)^[23] 进行。使用 K/PBF 和 K-S/PBF 制备的混凝土分别命名为 K/PBF-C 和 K-S/PBF-C，基准组为普通 PBF 混凝土，命名为 PBF-C。混凝土的配合比详见表 3。在混凝土的搅拌过程中，首先将水泥、粉煤灰、石和砂置于搅拌机中干拌 30 s，将一半质量的纤维均匀撒入搅拌机，通过石和砂等材料之间的摩擦有助于更好地分散纤维^[24]。然后向搅拌机中分两次倒入已掺入减水剂的自来水，另一半质量的纤维在第一次加水后撒入搅拌机中。物质名称缩写与全称见表 4。

表 3 纤维混凝土原材料的配合比

Table 3 Mixing ratio of fiber concrete raw materials

Raw material	Cement	Fly ash	Granite	Sand	Fiber	Deionized water	Water
Mix proportion/(kg·m ⁻³)	376	94	740	1 022	7.95	4.68	164

表 4 物质名称缩写与全称

Table 4 Acronyms and corresponding descriptions of samples

Acronym	Description
BF	Basalt fiber
PBF	Pretreated basalt fiber
K/PBF	KH550 modified pretreated basalt fiber
K-S/PBF	KH550-SiO ₂ modified pretreated basalt fiber
K/PBF-C	KH550 modified pretreated basalt fiber concrete
K-S/PBF-C	KH550-SiO ₂ modified pretreated basalt fiber concrete
PBF-C	Pretreated basalt fiber concrete

1.2.4 侵蚀试件的制备

将所制备成型的混凝土试件经 7 d 的标准养护后，使用无水硫酸钠 (Na₂SO₄，分析纯) 配制浓

度为 12% 的硫酸盐离子溶液。将试块浸入溶液中时，保证溶液完全盖没试块。设定一次干湿循环的时间为 14 d，其中，常温状态干燥时间为 7 d，浸泡盐溶液中的时间为 7 d。每循环两次，定为一个周期；一个周期为 28 d。干湿循环龄期为 28~280 d，共 10 个周期，以此模拟实际环境中的硫酸盐-干湿循环。

BF 改性及混凝土试件的制备流程如图 1 所示。

1.3 测试方法

1.3.1 纤维拉伸性能测试

对 BF、PBF、K/PBF 和 K-S/PBF 进行拉伸性能测试，纤维单根强度测试参照国家标准《碳纤

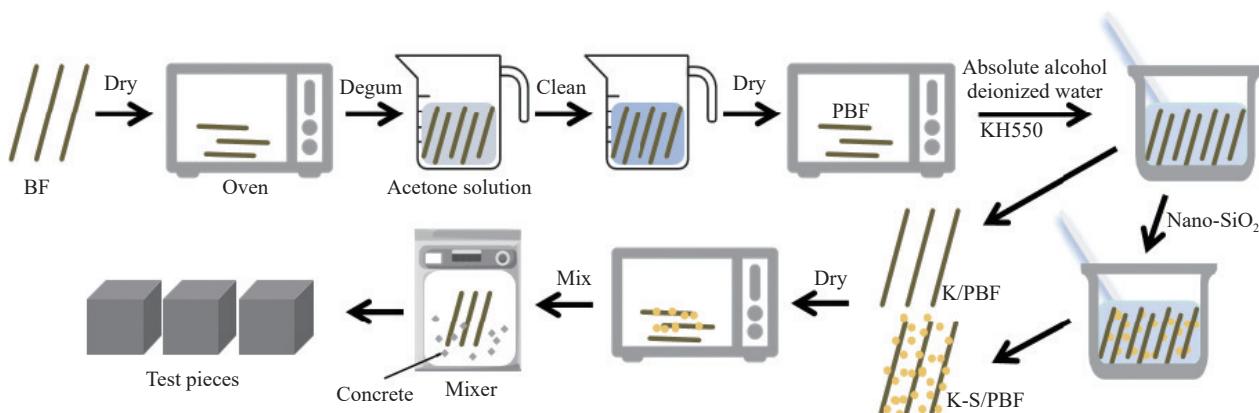


图 1 BF 改性及混凝土试件的制备流程

Fig. 1 BF modification and the preparation process of concrete specimens

维单丝拉伸性能的测定》(GB/T 31290—2022)^[25]中的方法进行, 纤维伸长率测试参照国家标准《碳纤维复丝拉伸性能试验方法》(GB/T 3362—2017)^[26]中的方法进行。

1.3.2 SEM 和 XRD 测试

将 nano-SiO₂ 和 KH550-SiO₂ 及干燥后的 K/PBF 和 K-S/PBF 进行 SEM 测试, 使用 Hitachi 日立 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜型仪器进行 SEM 试验, 在 15 kV 的加速电压下, 对改性剂和纤维的形貌进行拍摄^[27]。PBF-C 和 K-S/PBF-C 在标准养护第 28 d 和盐侵蚀第 56 d, 取试样进行真空干燥后, 分别进行 XRD 和 SEM 测试。XRD 试验使用日本 Rigaku Dmax Ultima+ 仪器进行, 采用铜靶靶材, 在 40 kV/40 mA 下运行设备, 以 5°/min 的扫描速度在 2θ 的扫描模式下进行连续扫描^[28]。

1.3.3 质量损失率测试

混凝土在硫酸盐-干湿循环过程中的质量损失率参考国家标准《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)^[29]中的方法进行计算。

1.3.4 抗压强度测试

混凝土的抗压强度试验参考标准 GB/T 50081—2019^[23] 进行, 预期测量进行硫酸盐-干湿循环前后混凝土试件(100 mm×100 mm×100 mm)的抗压强度。抗压强度试验是在最大静荷载为 200 t 万能试验机(YAW-20000, 济南时代试金有限公司)上完成, 试验加载速度为 0.4 MPa/s。

2 结果与讨论

2.1 纤维拉伸性能分析

表 5 为 BF、PBF、K/PBF 和 K-S/PBF 的拉伸性能。可以看出, BF 在经过预处理后, 所得到的 PBF 拉伸强度相对于 BF 略有增加, 延长率下降。预处理可除去纤维表面涂覆的浸润剂、一些油污和杂质, 减少因过度粘结导致纤维产生的损伤和变形, 提高 BF 的独立力学性能^[30]。由此可见, BF 在出厂时其表面所覆盖的化学浸润剂对纤维本体的拉伸性能产生了负面影响, 通过预处理保证了 BF 具有更佳的稳定性和耐用性。在通过改性后所得到 K/PBF 和 K-S/PBF 的伸长率几乎不变, 拉伸强度都明显增加, K-S/PBF 更显著。这是由于通过 KH550 和 nano-SiO₂ 对 PBF 进行改性, 能够在 PBF 表面形成稳定的 C—H、Si—O—Si 等化学键, 这些化学键增强了纤维的化学稳定性, 提高了纤维表面的极

表 5 BF、PBF、K/PBF 和 K-S/PBF 的拉伸强度和伸长率
Table 5 Tensile strength and elongation of BF, PBF, K/PBF and K-S/PBF

Fiber class	Tensile strength/MPa	Elongation/%
BF	3 845	2.81
PBF	3 925	2.74
K/PBF	4 083	2.74
K-S/PBF	4 132	2.74

性^[31]。同时, PBF 表面的粗糙度和比表面积增大, 摩擦性能和吸湿性能也显著增加^[32], 这表明改性后的 PBF 具有更加优异的耐磨抗拉性能^[33]。

2.2 改性纤维的微观形貌

SEM 结果如图 2 所示, 相关研究表明^[34], 在水泥基材料中适量添加 nano-SiO₂ 时, nano-SiO₂ 可以与水泥的水化产物中的 Ca(OH)₂ 发生二次水化反应。这一反应显著提升了水泥基材料的抗裂性能与耐久性。由于 nano-SiO₂ 呈现出三维网状结构, 且表面存在大量不饱和键, 因此其表面能较高。但是在水泥基材料提供了偏碱性和复杂离子环境的条件下, 具有较大表面能的 nano-SiO₂ 粒子容易发生团聚, 如图 2(a) 所示, 这种团聚现象会对 BF 的改性效果产生显著的负面影响。但经过 KH550 改性后, nano-SiO₂ 粒径更加均匀, 分散性增加, 团聚现象明显减弱。改性后的 nano-SiO₂ 粒子尺寸和形态保持一致, 但表面特性发生了变化。如图 2(b) 所示。这是由于 KH550 作为一种硅烷偶联剂, 能够在 nano-SiO₂ 的表面进行化学键合, 从而增加其表面的疏水基团数量。这种表面改性使 nano-SiO₂ 粒子之间不再容易通过氢键等极性相互作用聚集, 从而提高了其在有机介质中的分散性^[35]。在改性之前, PBF 表面是十分光滑的。然而, 经过 KH550 处理后, PBF 表面出现了一些凸起的颗粒状, 改性效果并不明显, 如图 2(c) 所示。当 nano-SiO₂ 参与改性后, 由图 2(d) 可知, PBF 表面凸起的颗粒数量显著增加, 纤维表面粗糙, 表明 nano-SiO₂ 开始附着在 PBF 表面上, 改性效果非常明显。这种改性方式不仅减少了对纤维本体的损伤, 还增加其与基体的接触面积和润湿性^[21]。

2.3 纤维混凝土微观特性

试样取自标准养护 28 d 的 PBF-C 和 K-S/PBF-C 的纤维与混凝土基体界面处混凝土, 进行 XRD 的测试结果如图 3 所示。谱图展示了钙矾石(Af_t)、Ca(OH)₂、CaCO₃ 和 CaSO₄·2H₂O 的衍射峰。XRD

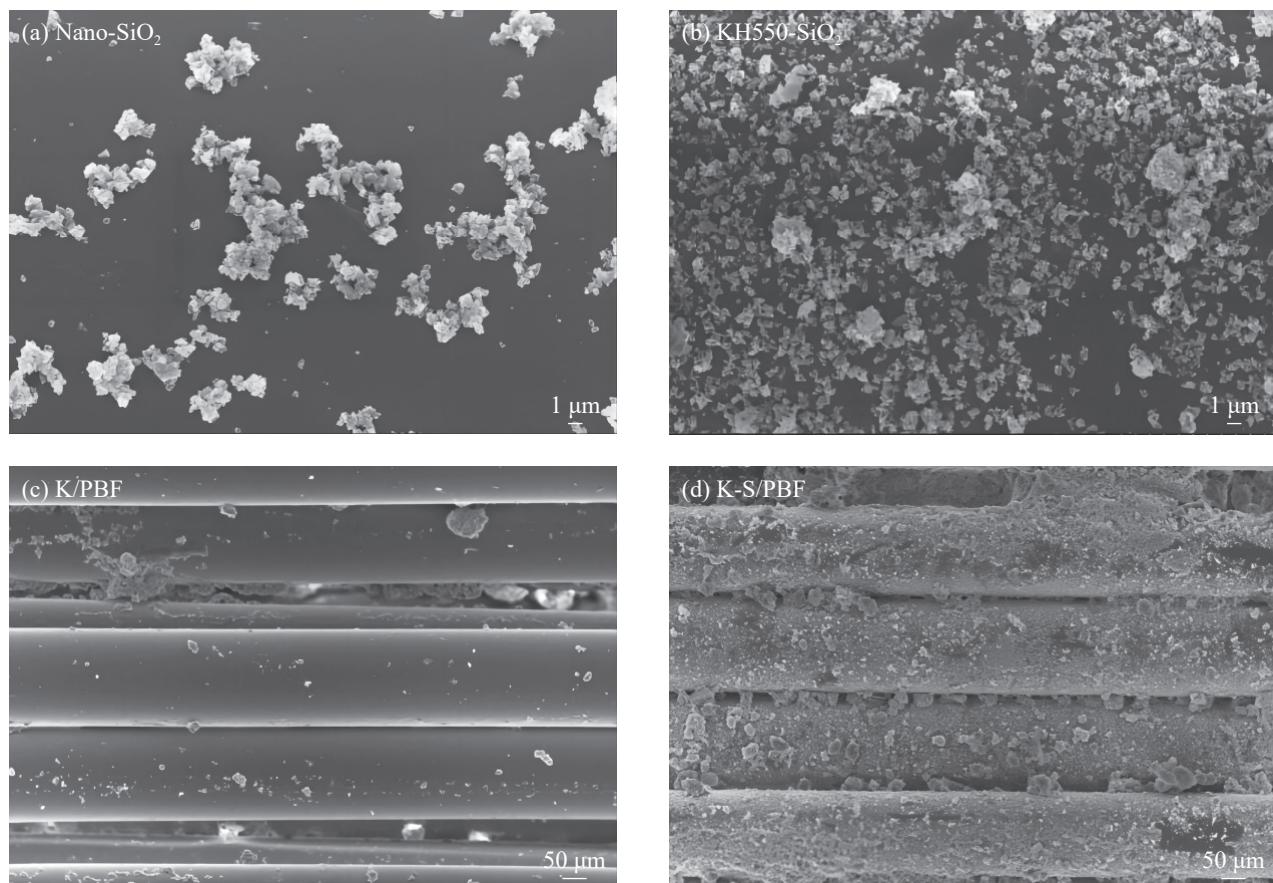
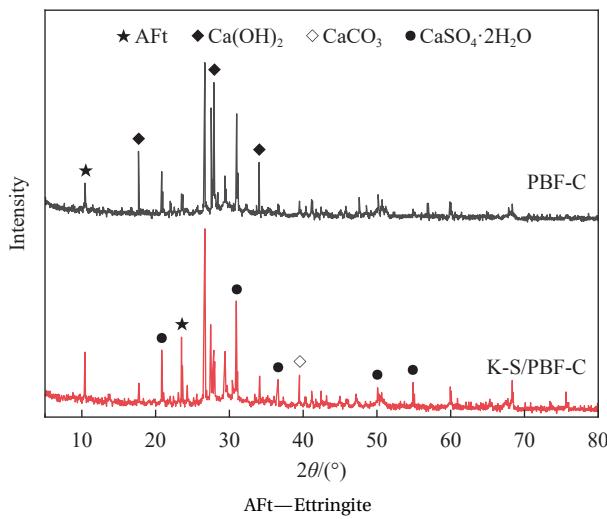
图 2 Nano-SiO₂、KH550-SiO₂、K/PBF 和 K-S/PBF 的 SEM 图像Fig. 2 SEM images of nano-SiO₂, KH550-SiO₂, K/PBF and K-S/PBF

图 3 PBF-C 和 K-S/PBF-C 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of PBF-C and K-S/PBF-C

谱图中每种物质的衍射峰位置基本相同，但表现出来的强度和含量对比均有所差异。由测试成果来看，PBF-C 和 K-S/PBF-C 比较，纤维与 K-S/PBF-C 基体界面处具有含量更高的 AFt 和更少的 Ca(OH)₂，这表明，PBF 表面的 nano-SiO₂ 与水泥

水化产物 Ca(OH)₂ 发生了二次水化反应生成水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶，加速水泥自身水化反应的进行，进而生成了更多的 AFt^[36]，从而增强了纤维与混凝土基体间的粘结力，保证 K-S/PBF-C 前期具有更高整体性和力学性能。

2.4 混凝土质量变化分析

混凝土受硫酸盐溶液侵蚀后的质量变化如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出，3 种混凝土在经历前 3 次硫酸盐-干湿循环的侵蚀周期后，质量均呈现上升趋势，这是由于水泥的水化生成了 AFt、石膏等膨胀性产物。且在常温干燥的过程中，随着水分的蒸发，部分 SO₄²⁻ 随着水分转移并不断累积，当 SO₄²⁻ 浓度增大至饱和状态时，Na₂SO₄ 溶液中晶体析出，导致混凝土的质量增大。但随着侵蚀周期的不断增加，通过扩散作用进入混凝土内部的 SO₄²⁻ 与水泥水化产物中的 Ca²⁺发生反应，生成过多的 AFt，产生膨胀破坏作用，混凝土的质量开始步入下降阶段。由图 4(b) 可以看出，在 280 d 侵蚀周期内，3 种混凝土中质量变化率最平稳的

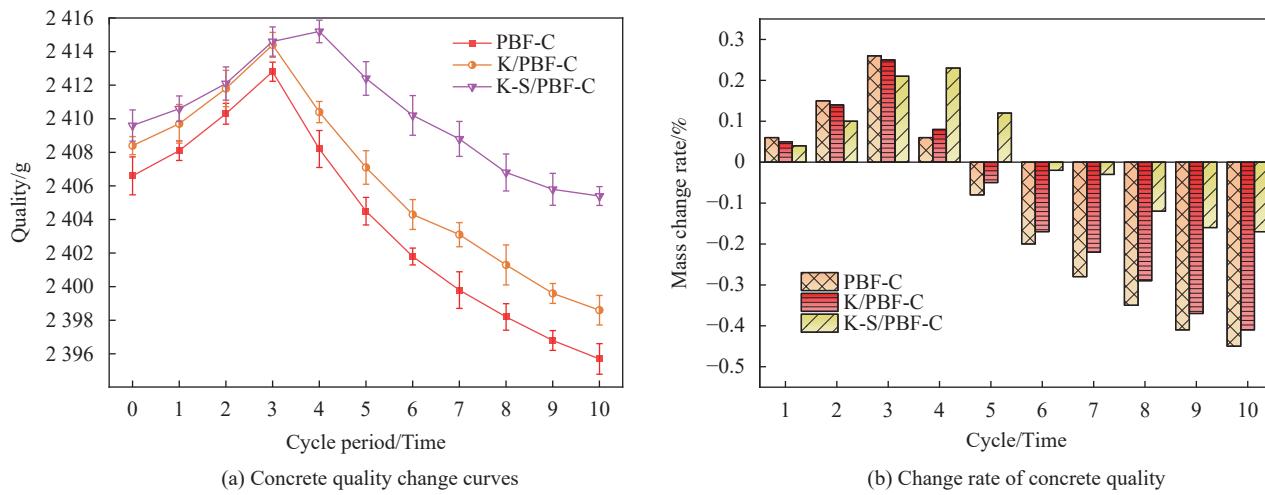


图 4 PBF-C、K/PBF-C 和 K-S/PBF-C 受硫酸盐溶液侵蚀后的质量变化

Fig. 4 Changes in the quality of PBF-C, K/PBF-C and K-S/PBF-C after attack by sulfate solutions

是 K-S/PBF-C，质量损失率在试件质量上升段达到最大为 0.23%，质量增加了 5.6 g，之后质量逐渐下降。最低下降了 0.17%，质量减少了 9.8 g，在各组中平均质量变化幅度最小。而 PBF-C 在抵抗硫酸盐侵蚀时，质量的变化较其他两种混凝土相比变化最为剧烈，无论是在质量的上升阶段还是下降阶段都存在更明显的变化峰值。综上分析，在硫酸盐溶液环境中，前期导致混凝土试件质量增加的主要物质是 AFt 和石膏等膨胀物质及硫酸盐晶体。然而过多的此类物质会导致混凝土内部结构损伤加剧，质量开始下降。其中 K-S/PBF-C 混凝土展现出的质量变化率最为平稳，显示出较好的抗硫酸盐侵蚀性能。对混凝土质量变化的分析研究可以初步揭示混凝土劣化的内在机制，为预测混凝土在硫酸盐环境下的耐久性提供了重要的参考依据和可靠的科学指导。

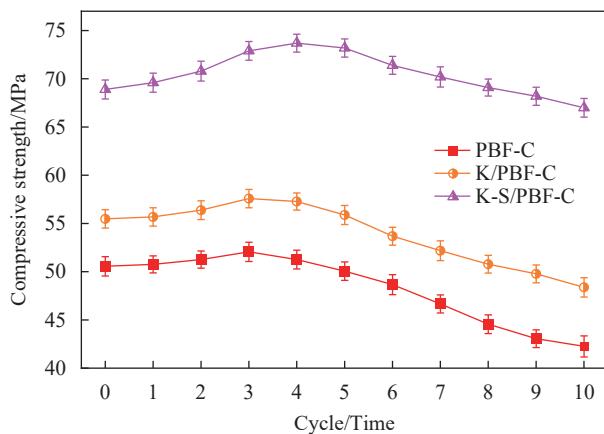
2.5 混凝土抗压强度分析

混凝土受硫酸盐溶液侵蚀后的抗压强度变化如图 5 所示，由图 5(a)可以看出，硫酸盐-干湿循环初期，3 种混凝土抗压强度均逐渐升高。在第 3 或第 4 次干湿循环后达到抗压强度峰值，表明此时水泥的水化反应速率较高，混凝土试块处于抗压强度的增长期。之后在硫酸盐侵蚀的作用下，混凝土的抗压强度随着侵蚀周期的增长开始逐渐下降。但 3 种混凝土的总体抗压强度大小排序始终为 K-S/PBF-C>K/PBF-C>PBF-C。由图 5(b)可以看出，侵蚀前期，各组试块经过侵蚀后抗压强度变化率均为正值，K-S/PBF-C 的抗压强度增长率较 PBF-C 和 K/PBF-C 更加突出，并且在抗压强度

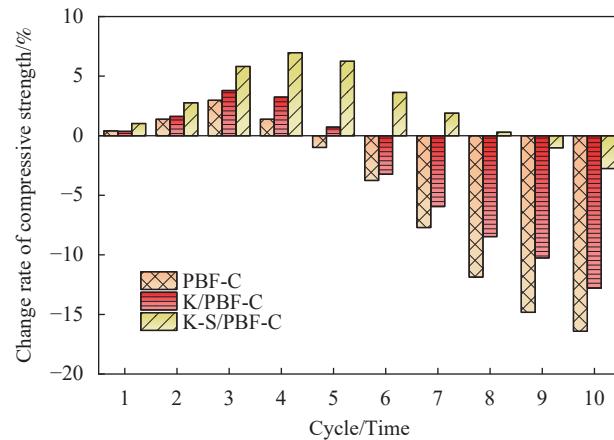
下降期时抗压强度变化率的下降幅度也更小，在循环 10 周期后，混凝土的抗压强度仅降低了 2.76%。主要原因是，nano-SiO₂ 改善了混凝土的微观结构和化学性质。它填充了混凝土孔隙，并促进了 C-S-H 胶体形成^[31]，可有效阻止水分和化学物质的渗透，增强了混凝土的密实性和耐久性，同时 nano-SiO₂ 与水泥水化产物反应，进一步提高了混凝土的整体结构稳定性，从而显著提升了混凝土的抗盐侵蚀性能。

2.6 硫酸盐-干湿循环侵蚀机制分析

混凝土硫酸盐侵蚀的主要作用机制是硫酸盐侵蚀引起的 AFt 和石膏等一系列膨胀性物质的产生及在侵蚀损伤过程中生成的硫酸盐结晶来实现，如图 6 所示。这一过程作用机制包括物理和化学的结晶破坏。如 I 阶段所示，在硫酸盐环境下，早期 SO₄²⁻ 产生的盐结晶的体积较小，混凝土中的 Ca(OH)₂ 与硫酸盐反应生成石膏和 AFt 的速率缓慢，这些物质主要赋存于混凝土内部的小孔隙中，使混凝土的密实程度得以提高，混凝土的质量也会随之迎来一段增长期，因此，各组试块在侵蚀初期都出现了质量增长的情况。与此同时，混凝土抗压强度也随之迎来阶段性的增长。然而，如 II 阶段所示，随着循环周期的进行，Ca(OH)₂ 与硫酸盐反应生成的 AFt 等化合物的体积逐渐变大，盐结晶的体积也不断增大，混凝土内部逐渐出现较强的膨胀应力。当混凝土的极限拉应力逐渐小于不断增强的内应力时，混凝土结构将发生破坏；到此阶段，混凝土出现掉渣、缺角等现象，混凝土的表皮不断松动，因此混凝土质量变化率



(a) Variation curves of compressive strength of concrete



(b) Change rate of concrete compressive strength

Fig. 5 Changes in compressive strength of PBF-C, K/PBF-C and K-S/PBF-C after attack by sulfate solutions

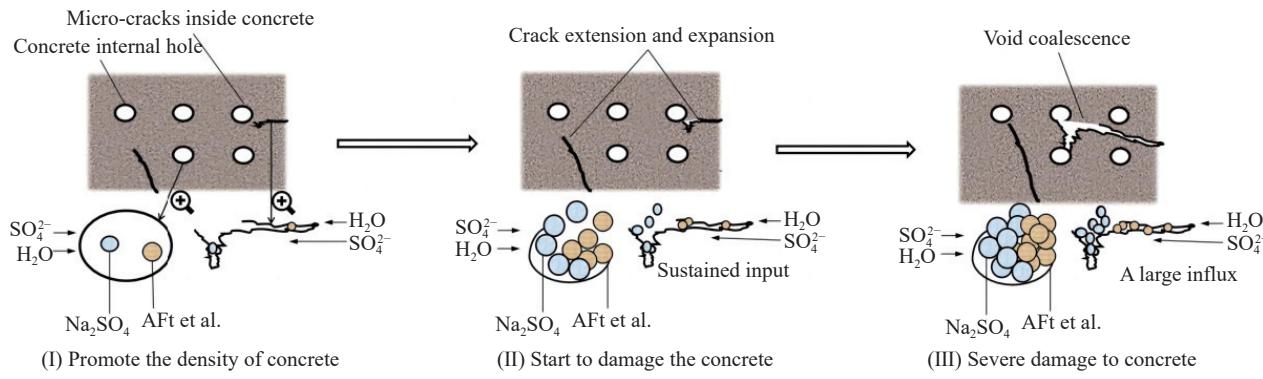


图 6 混凝土盐侵蚀机制示意图

Fig. 6 Schematic diagram of concrete salt erosion mechanism

在干湿循环一定周期后由正值变为负值，各组试块的质量与抗压强度进入减小阶段。如 III 阶段所示，随着循环周期的继续进行，石膏和 AFt 等膨胀性物质及盐结晶的数量越发增多，使混凝土内部缝隙急剧扩张，混凝土内部微裂缝与孔洞贯通，使 SO_4^{2-} 大量涌入混凝土内部，此时混凝土的质量急剧下降，强度也急剧降低。综上，硫酸盐-干湿循环对混凝土构件的侵蚀可大致分为促进混凝土密实、开始损坏混凝土和剧烈损坏混凝土 3 个阶段。

试样取自硫酸盐-干湿循环 56 d 的 PBF-C 和 K-S/PBF-C 的纤维与混凝土基体界面处混凝土，进行 SEM 的测试结果如图 7 所示。K-S/PBF-C 中纤维周围的混凝土碎块的 AFt 数量远小于 PBF-C 组。这是由于在 K-S/PBF-C 中，nano-SiO₂ 充填了纤维与基体界面区的微裂缝，且通过二次水化反应消耗了界面区大量的 Ca(OH)₂，生成了密实且耐久 C-S-H 胶体，这成功阻碍化学物质与水分进

一步对混凝土的渗透，避免了更多 AFt 与石膏等膨胀产物的生成。此外，随着盐侵蚀时间的不断增加，PBF 与胶凝材料之间会失去拉应力作用，无法再承担混凝土各部位的质量，导致试件的剥落与掉块。而 K-S/PBF 可为混凝土试件提供更强的粘结度与拉应力，在试件剥落掉块的过程中吸收了更多能量。因此，K-S/PBF-C 的质量损失率的正负拐点比 PBF-C 相比会出现的更晚，且最终质量损失率也更小。因此 nano-SiO₂ 的加入显著提高了混凝土的耐久性和抗侵蚀能力。

3 结论

(1) 微观测试展示出改性后玄武岩纤维(BF)表面附着的纳米二氧化硅(nano-SiO₂)能够与水泥水化产物 Ca(OH)₂ 反应生成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶，而且 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550)可使 nano-SiO₂ 均匀分布，从而有效地改善了 BF 与水泥基体的界面粘结性能。

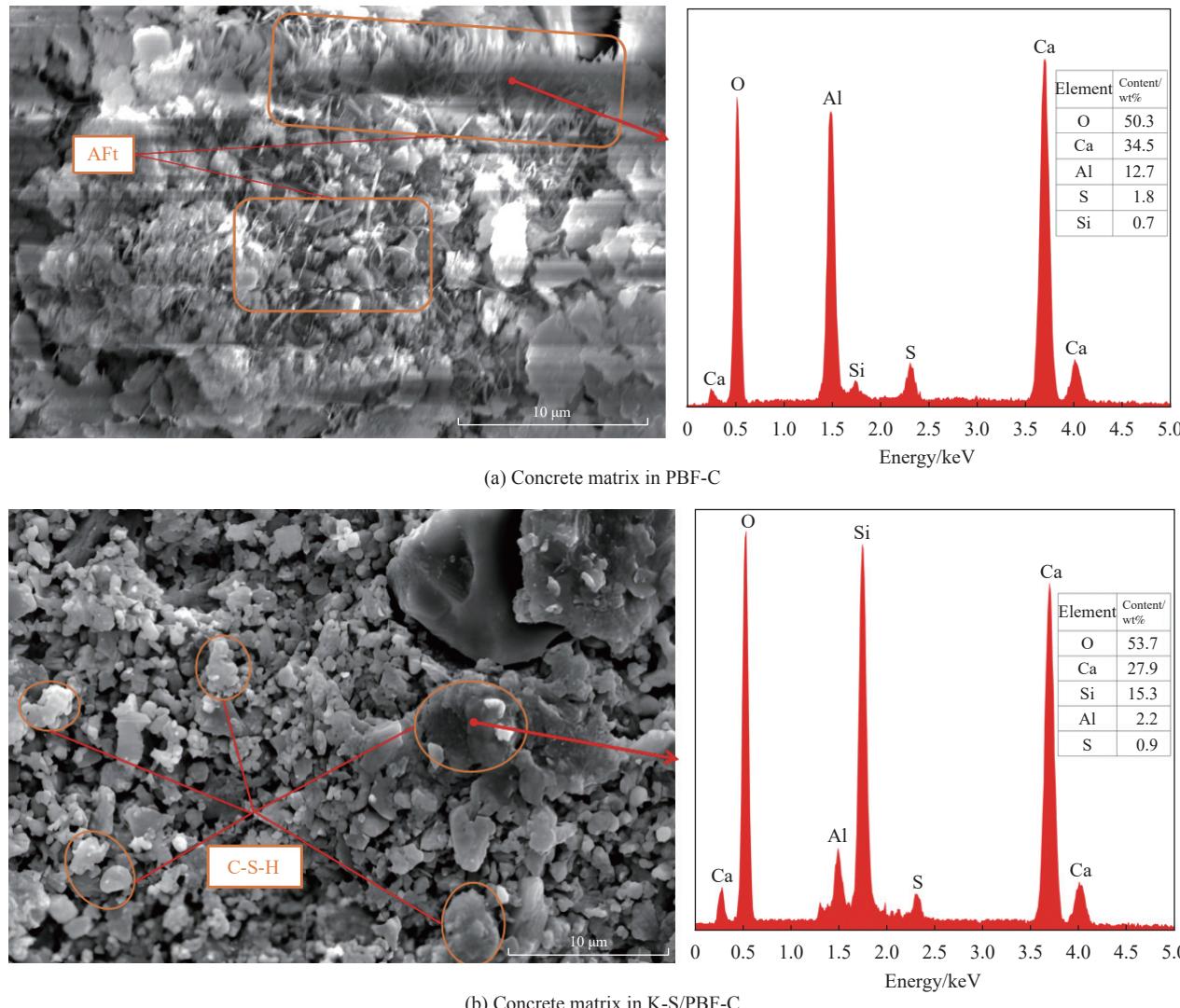


图 7 PBF-C 和 K-S/PBF-C 的 SEM 图像和 EDS 能谱图

Fig. 7 SEM images and EDS energy spectrum of PBF-C and K-S/PBF-C

(2) 使用 KH550-SiO₂ 改性的预处理 BF (K-S/PBF) 制备的混凝土表现出明显提高的抗盐和抗压性能。在硫酸盐-干湿循环的作用下, K-S/PBF 混凝土 (K-S/PBF-C) 与预处理 BF 混凝土 (PBF-C) 和 KH550 改性的预处理 BF 混凝土 (K/PBF-C) 相比, 质量变化幅度最小, 质量损失率也最小, 仅为 0.17%。且抗压强度大小排序始终为 K-S/PBF-C > K/PBF-C > PBF-C。

(3) 随着侵蚀天数的不断增加, 硫酸盐晶体的数量会越发增多, 使混凝土内部缝隙继续扩张, 微裂缝与孔洞贯通, 导致混凝土的质量下降, 强度降低。硫酸盐-干湿循环对混凝土试件的侵蚀可大致分为促进混凝土密实、开始损坏混凝土和剧烈损坏混凝土 3 个阶段。

(4) Nano-SiO₂ 充填了 K-S/PBF-C 中纤维与基体界面区的微缝隙, 且二次水化反应生成密实且耐久的 C-S-H 胶体, 可有效阻碍化学物质与水分进一步对混凝土的渗透, 避免了更多钙矾石 (AFt) 与石膏等膨胀物质的生成, 显著提高了混凝土的耐久性和抗侵蚀能力。

参考文献:

- [1] LI V C. High-performance and multifunctional cement-based composite material[J]. *Engineering*, 2019, 5(2): 250-260.
- [2] 谢发祥, 韩旭, 蔡定鹏, 等. 高性能水泥基复合材料的压剪性能和破坏准则 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(11): 5311-5320. XIE Faxiang, HAN Xu, CAI Dingpeng, et al. Compression-shear performance and failure criteria of the high-perfor-

- ance cement-based composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(11): 5311-5320 (in Chinese).
- [3] YOO D Y, BANTHIA N. High-performance strain-hardening cementitious composites with tensile strain capacity exceeding 4%: A review[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 125: 104325.
- [4] 朱俊涛, 李志强, 王新玲, 等. 工程用水泥基复合材料单轴受拉本构关系模型 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2021, 29(2): 471-482.
ZHU Juntao, LI Zhiqiang, WANG Xinling, et al. Constitutive relationship model of engineered cementitious composites under uniaxial tension[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2021, 29(2): 471-482 (in Chinese).
- [5] 李安令, 郭帅成, 朱德举. 高韧性水泥基复合材料拉伸和弯曲性能的相关性 [J]. 土木工程学报, 2021, 54(7): 54-61, 132.
LI Anling, GUO Shuaicheng, ZHU Deju. Correlation of tensile and flexural behaviors of high toughness cementitious composites[J]. *China Civil Engineering Journal*, 2021, 54(7): 54-61, 132 (in Chinese).
- [6] 高峰, 郝贞洪, 吴安利, 等. 低模量聚酯纤维/水泥基复合材料抗冲击性能及损伤机制 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(11): 3838-3849.
GAO Feng, HAO Yunhong, WU Anli, et al. Impact resistance and damage mechanism of low modulus polyester fiber/cement matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(11): 3838-3849 (in Chinese).
- [7] 陆振乾, 杨雅茹, 范勇. 纤维对水泥基复合材料性能影响研究进展 [J]. 纺织学报, 2021, 42(4): 177-183.
LU Zhenqian, YANG Yaru, XUN Yong. Research review of fiber effect on properties of cement-based composite[J]. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(4): 177-183 (in Chinese).
- [8] ADESINA A. Performance of cementitious composites reinforced with chopped basalt fibres-An overview[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 266: 120970.
- [9] 吴智深, 汪昕, 史健皓. 玄武岩纤维复合材料性能提升及其新型结构 [J]. 工程力学, 2020, 37(5): 1-14.
WU Zhishen, WANG Xin, SHI Jianzhe. Advancement of basalt fiber-reinforced polymers (BFRPs) and the novel structures reinforced with BFRPs[J]. *Engineering Mechanics*, 2020, 37(5): 1-14 (in Chinese).
- [10] 王晓荣. 粗糙化玄武岩纤维的制备及其对 PP 基复合材料结构与性能的影响 [D]. 宜宾: 西华大学, 2022.
WANG Xiaorong. Preparation of roughened basalt fiber and its effect on the structure and properties of PP matrix composites [D]. Yibin: Xihua University, 2022 (in Chinese).
- [11] 孙泽阳, 付林晨, 冯德成, 等. 集束玄武岩纤维筋黏结性能试验研究 [J]. 建筑结构学报, 2019, 40(S1): 378-385.
SUN Zeyang, FU Linchen, FENG Decheng, et al. Bond behavior between bundled basalt fiber reinforced bar and concrete by eccentric pull-out test[J]. *Journal of Building Structures*, 2019, 40(S1): 378-385 (in Chinese).
- [12] 邱军, 陈典兵, 邱挺挺, 等. 碳纤维/碳纳米管-环氧树脂复合材料的耐老化性能 [J]. 材料研究学报, 2013, 27(2): 131-138.
QIU Jun, CHEN Dianbing, QIU Tingting, et al. Aging properties of carbon nanotubes/carbon fiber/epoxy resin composites[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 27(2): 131-138 (in Chinese).
- [13] 张颜锋, 朱四荣, 别依诺, 等. 连续玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的润湿渗透剂表面改性及其非线性蠕变性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1798-1808.
ZHANG Yanfeng, ZHU Siron, BIE Yinuo, et al. Study on the surface modification of wetting penetrant and non-linear creep of continuous basalt fiber/epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(4): 1798-1808 (in Chinese).
- [14] 刘寒冰, 高鑫, 宫亚峰, 等. 表面处理对玄武岩纤维活性粉末混凝土力学性能的影响及断裂特性 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2021, 51(3): 936-945.
LIU Hanbing, GAO Xin, GONG Yafeng, et al. Influence of surface treatment on basalt fiber reactive powder concrete mechanical properties and fracture characteristics[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2021, 51(3): 936-945 (in Chinese).
- [15] 王晓东, 云斯宁, 张太宏, 等. 硅烷偶联剂表面改性玄武岩纤维增强复合材料研究进展 [J]. 材料导报, 2017, 31(5): 77-83.
WANG Xiaodong, YUN Sining, ZHANG Taihong, et al. Advances in basalt fiber-reinforced composites modified by silane coupling agents[J]. *Materials Reports*, 2017, 31(5): 77-83 (in Chinese).
- [16] 张运华, 姚丽萍, 徐仕进, 等. 表面处理玄武岩纤维增强水泥基复合材料力学性能 [J]. 复合材料学报, 2017, 34(5): 1159-1166.
ZHANG Yunhua, YAO Liping, XU Shijin, et al. Mechanical properties of cement matrix composites reinforced with surface treated basalt fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(5): 1159-1166 (in Chinese).
- [17] 李福洲, 李贵超, 王浩明, 等. 酸/碱腐蚀对玄武岩纤维纱线特性的影响 [J]. 材料导报, 2015, 29(2): 110-113.
LI Fuzhou, LI Guichao, WANG Haoming, et al. Effect of acid/alkali corrosion on properties of basalt fiber yarn[J]. *Materials Reports*, 2015, 29(2): 110-113 (in Chinese).
- [18] 严燕钫, 沈艳琴, 武海良, 等. 玄武岩长丝表面低温等离子体处理及其浆丝集束性能 [J]. 纺织学报, 2018, 39(12): 24-29.
YAN Yanfang, SHEN Yanqin, WU Hailiang, et al. Low temperature plasma treatment of basalt filament surface and sizing strand integrity thereof[J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(12): 24-29 (in Chinese).
- [19] PARK O K, KIM W Y, KIM S M, et al. Effect of oxygen plasma treatment on the mechanical properties of carbon nanotube fibers[J]. *Materials Letters*, 2015, 156: 17-20.
- [20] ZHANG W, ZOU X S, WEI F Y, et al. Grafting SiO₂ nanoparticles on polyvinyl alcohol fibers to enhance the inter-

- facial bonding strength with cement[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 162: 500-507.
- [21] LI X, LIU T, LIN P, et al. A review on mechanisms and recent developments of nanomaterials based carbon fiber reinforced composites for enhanced interface performance[J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2023, 54(1): 98-108.
- [22] 杜常博, 朱明皓, 易富, 等. 玄武岩纤维表面改性对混凝土力学性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(7): 573-579.
- DU Changbo, ZHU Minghao, YI Fu, et al. Effect of basalt fiber surface modification on the mechanical properties of concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2024, 27(7): 573-579(in Chinese).
- [23] 中华人民共和国住房和城乡建设部, 国家市场监督管理总局. 混凝土物理力学性能试验方法标准: GB/T 50081—2019 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Standard for test methods of concrete physical and mechanical properties: GB/T 50081—2019 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2019 (in Chinese).
- [24] 韦小碧, 顾佩, 柳志军, 等. 纤维水泥稳定碎石室内拌和工艺试验研究[J]. 公路, 2017, 62(11): 19-24.
- WEI Xiaobi, GU Pei, LIU Zhijun, et al. Experimental study on mixing process of fiber cement stabilized macadam[J]. Highway, 2017, 62(11): 19-24 (in Chinese).
- [25] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 碳纤维单丝拉伸性能的测定: GB/T 31290—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Carbon fibre—Determination of the tensile properties of single-filament specimens: GB/T 31290—2022 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2022 (in Chinese).
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 碳纤维复丝拉伸性能试验方法: GB/T 3362—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for tensile properties of carbon fiber multifilament: GB/T 3362—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017 (in Chinese).
- [27] DEMATOS P R, ANDRADENETO J S, SAKATA R D, et al. Strategies for XRD quantitative phase analysis of ordinary and blended Portland cements[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 131: 104571.
- [28] LEE B, LEE S, KIM B, et al. Advanced characterization of IGCC slag by automated SEM-EDS analysis[J]. *Waste Manage*, 2020, 116: 140-146.
- [29] 中华人民共和国住房和城乡建设部, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standard for test methods of long-term performance and durability of ordinary concrete: GB/T 50082—2009 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009 (in Chinese).
- [30] 于利超. 玄武岩纤维表面处理对其复合材料力学性能的影响[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- YU Lichao. Effect of basalt fiber surface treatment on composite performance[D]. Shanghai: Donghua University, 2015 (in Chinese).
- [31] 景芳达, 韩松, 葛晶, 等. 改性玄武岩纤维/聚氨酯阻尼材料的制备及性能[J]. 精细化工, 2022, 39(7): 1369-1375, 1456.
- JING Fangda, HAN Song, GE Jing, et al. Preparation and properties of modified basalt fiber/polyurethane damping material[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(7): 1369-1375, 1456 (in Chinese).
- [32] 刘淑强, 武捷, 吴改红, 等. 纳米 SiO₂ 对玄武岩纤维的表面改性[J]. 纺织学报, 2020, 41(12): 37-41.
- LIU Shuqiang, WU Jie, WU Gaihong, et al. Surface modification of basalt fiber using nano-SiO₂[J]. *Journal of Textile Research*, 2020, 41(12): 37-41 (in Chinese).
- [33] 郭耀东, 刘元珍, 王文婧, 等. 玄武岩纤维特征参数对混凝土单轴受拉性能的影响[J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2897-2912.
- GUO Yaodong, LIU Yuanzhen, WANG Wenjing, et al. Influence of basalt fiber characteristic parameters on uniaxial tensile properties of concrete[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 2897-2912 (in Chinese).
- [34] MA Y, DI H H, YU Z X, et al. Fabrication of silica-decorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 936-945.
- [35] 朱耿增, 李文静, 王晓明, 等. KH550 改性微米二氧化硅的条件优化[J]. 中国粉体技术, 2020, 26(4): 33-37.
- ZHU Gengzeng, LI Wenjing, WANG Xiaoming, et al. Condition optimization of KH550 modified micron silica[J]. *China Powder Science and Technology*, 2020, 26(4): 33-37 (in Chinese).
- [36] 李刊, 魏智强, 乔宏霞, 等. 纳米 SiO₂ 改性聚合物水泥基材料性能试验研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2021, 48(11): 150-159.
- LI Kan, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, et al. Experimental study on property of polymer cement based composite modified by nano-SiO₂[J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2021, 48(11): 150-159 (in Chinese).