

DOI:10.19479/j.2095-719x.2401016

不同含铝材料对水泥石固化氯离子能力的影响

张旭,王英翔,胡东光,余海燕
(天津城建大学 材料科学与工程学院,天津 300384)

摘要:采用化学分析、XRD、SEM等方法研究了掺加不同含铝材料(矿渣、偏高岭土、高铝水泥)水泥石对氯离子固化能力的影响,同时又测定了其强度.研究表明:随着含铝材料掺量的增加,水泥石中弗里德尔盐(Friedel's salt)的含量显著增加;矿渣、偏高岭土、高铝水泥掺量分别为50%,25%,20%时,固化率达到最大值; SO_4^{2-} 会显著降低水泥石对氯离子的固化率;含铝材料掺入合适的量对水泥石的强度有促进作用,并确定偏高岭土、高铝水泥的最佳掺量分别为20%、10%.

关键词:氯离子;含铝矿物;固化能力

中图分类号:TQ172.1

文献标志码:A

文章编号:2095-719X(2024)01-0016-05

Effect of Different Aluminum-Containing Materials on the Ability of Cement Stone to Cure Chloride Ions

ZHANG Xu, WANG Yingxiang, HU Dongguang, YU Haiyan
(School of Materials Science and Engineering, TCU, Tianjin 300384, China)

Abstract: In this paper, chemical analysis, XRD and SEM were used to study the ability of cement stones mixed with different aluminum-containing materials (slag, metakaolin and high alumina cement) to cure chloride ions, while their strength was also measured. The results showed that: the content of Friedel's salt in cement stone increased significantly with the increase of aluminum-containing materials, and the curing rate reached the maximum at 50%, 25% and 20% of slag, metakaolin and high alumina cement, respectively; SO_4^{2-} significantly reduced the curing rate of cement stone against chloride ions; the aluminum-containing materials were mixed in to promote the strength. The optimum admixture of kaolinite and high alumina cement were determined to be 20% and 10%, respectively.

Key words: chlorine ions; aluminous minerals; curing capacity

混凝土工程是海洋基础设施建设不可或缺的重要组成部分,但考虑到海洋环境的复杂多变,以水泥基材料为主的混凝土结构腐蚀劣化问题必须引起重视^[1].在海洋环境中氯离子腐蚀是引起钢筋锈蚀的首要原因,其中Cl⁻以两种形式进入混凝土:一种是作为混凝土拌合物的组分;另一种是由外界环境渗入.进入混凝土中的氯离子以3种形式存在:①Cl⁻与水泥矿物C₃A直接反应生成低氯型氯铝酸钙 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$,简称F盐,这种方式被称为化学结合^[2];②被水泥水化产物C-S-H凝胶吸附,这种方式被称为物理吸附^[3];③以游离态存在于混凝土的孔溶液中.氯离子对钢筋的破坏是由于:氯离子半径小,穿透能力强,通过扩散或者毛细管力的作用达到钢

筋的表面,当接触到钢筋表面的氯离子累积到阈值浓度,钢筋钝化膜局部破坏,形成原电池导致钢筋破坏^[4].

提高混凝土抗氯离子侵蚀的措施之一就是使用矿物掺合料替代部分水泥并与水泥发生化学反应产生大量C-S-H凝胶,提高结构的密实度,从而改善混凝土的孔结构并阻断氯离子通道,对钢筋起到保护作用. Jitendra等^[5]发现粉煤灰能够增加氯离子的固化率;莫利伟等^[6]发现复合胶凝材料在水化早期粉煤灰和矿渣能够优势互补,发挥“粉末效应”使得复掺氯离子固化效果大于任意两种掺合材料单掺;杨长辉等^[7]研究表明偏高岭土的掺入对固化氯离子有很大的帮助;Gbozee等^[8]研究表明偏高岭土具有的火山灰效应是氯

收稿日期:2022-03-20;修订日期:2022-05-05

作者简介:张旭(1995—),男,江苏徐州人,天津城建大学硕士生.

通讯作者:余海燕(1971—),男,教授,博士,从事绿色建筑材料研究. E-mail: yuhy858@tcu.edu.cn

离子固化率提高的原因.通过加入矿物掺合料提高氯离子固化效果,这一举措在工程中得到了应用.例如日本在修建成田机场时,采用内掺矿渣克服氯离子侵蚀弊端,机场至今仍投入使用.我国汕头在修建东里桥工程中,采用内掺矿渣微粉来解决抗氯盐混凝土在大体积混凝土中应用的难题,工程未出现开裂、侵蚀现象^[9].大量的文献对矿物掺合料替代水泥来固化氯离子有一定的研究,但对不同含铝材料中 Al_2O_3 含量对氯离子固化和试块强度研究较少,本文研究单一Cl⁻及Cl⁻和 SO_4^{2-} 双离子作用下内掺不同含铝相(矿渣、偏高岭土、高铝水泥)对混凝土中氯离子固结能力和

强度的影响,并通过XRD、SEM等方法研究水化物的组成和形貌^[10-13].

1 实验

1.1 原材料

水泥(北京金隅水泥P·O 42.5级普通硅酸盐水泥)、矿渣(河南孟电集团水泥有限公司)、偏高岭土(河南省巩义市辰义耐材磨料有限公司)、高铝水泥(天津经济开发区的拉法基铝酸盐公司),其主要化学成分如表1所示.

表1 主要原料的化学成分

%

| 原料 | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | SO ₃ | P ₂ O ₅ | 其他 |
|------|-------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|------|
| 水泥 | 60.72 | 16.96 | 5.13 | 3.86 | 2.78 | 0.33 | 2.08 | — | 8.14 |
| 矿渣 | 40.94 | 26.58 | 14.12 | 8.43 | 1.08 | 1.22 | 2.38 | 0.06 | 5.19 |
| 偏高岭土 | 0.20 | 49.18 | 45.37 | 0.08 | — | 0.50 | 0.17 | 0.02 | 4.48 |
| 高铝水泥 | 35.40 | 0.44 | 59.55 | 0.56 | 0.20 | 0.04 | 0.10 | — | 3.71 |

1.2 试件制备

水泥净浆和水泥砂浆的水胶比均为0.4,试件尺寸为40 mm×40 mm×160 mm,混凝土试件尺寸为100 mm×100 mm×100 mm的立方体和高50 mm、直径100 mm的圆柱体.试件脱模后在标准养护室养护到相应的龄期,然后分别放入表2所示的条件下进行氯盐腐蚀试验.

表2 模拟海水配合比

| 类别 | NaCl 质量 分数/% | Na ₂ SO ₄ 质量 分数/% | 10 L溶液 中NaCl 质量/kg | 10 L溶液 中Na ₂ SO ₄ 质量/kg | 10 L溶液 中水的 质量/kg |
|--|--------------------|---|--------------------------|---|------------------------|
| 自来水组 | — | — | — | — | 10.000 |
| 单Cl ⁻ 组 | 6.15 | — | 0.615 | — | 9.385 |
| Cl ⁻ 和SO ₄ ²⁻ 组 | 6.15 | 0.82 | 0.615 | 0.082 | 9.303 |

注:根据英国生物学家Peter Castro的《海洋生物》制备了两种模拟海水.

1.3 试验方法

1.3.1 自由氯离子含量检测方法

氯离子含量的测定方法按照JTJ270—1998《水运工程试验混凝土试验规程》执行.

1.3.2 微观分析

(1)XRD分析.采用日本理学株式会社生产的Rigaku ultima-V1型X射线衍射仪对样品进行物相分析,其工作电压为40 kV、工作电流为20 mA,扫描速度8°/min,波长为0.154 nm,扫描范围5°~80°.

(2)SEM分析.采用日本理学株式会社生产的JSM-7800F型SEM扫描电镜对样品进行微观分析.

2 结果与讨论

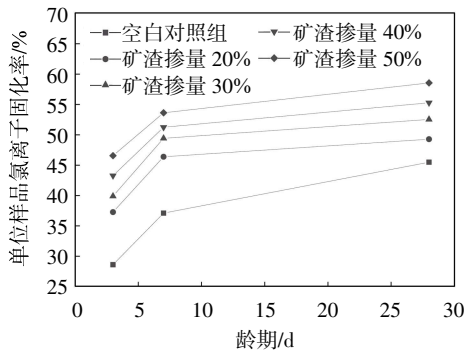
2.1 矿渣对氯离子固化能力及强度的影响

将未掺加矿渣的试样作为空白对照组,内掺矿渣(分别为20%、30%、40%、50%)的四组试样作为试验组,矿渣对氯离子固化能力和强度的影响如图1所示.

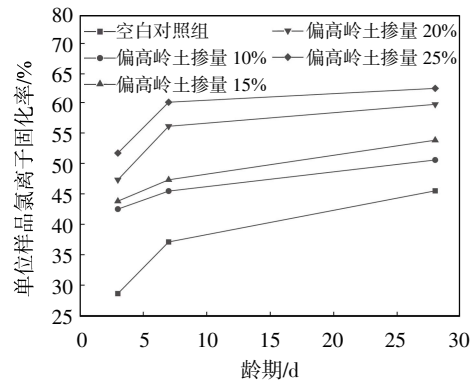
由图1可知:同条件下随着矿渣掺量的增加水泥石对氯离子固化率也随之增大;矿渣的加入对水泥浆体的强度不利,除3 d龄期时掺量20%的矿渣组和空白组强度相当外,矿渣掺量越多,试件的抗压强度越低;前期氯离子固化速率增长较快,到28 d龄期时固化速率逐渐放缓,这是因为水泥水化初期生成的Ca(OH)₂破坏了矿渣的结构,使矿渣中大量的玻璃体分散、溶解,矿渣中玻璃体含量越高,活性也就越高,进而加速水化,促进了氯离子与C₃A和矿渣中的铝成分反应生成F盐,从而提高了前期固化速率;Cl⁻和SO₄²⁻双离子作用下,水泥石对氯离子的固化率要低于单一Cl⁻的作用,这是因为双离子(SO₄²⁻离子、Cl⁻离子)较单一Cl⁻离子多了硫酸根离子,在SO₄²⁻和Cl⁻共存的情况下,SO₄²⁻会优先和C₃A发生反应,只有当SO₄²⁻被消耗后,氯离子才能与水泥中的C₃A和矿渣中的铝组分反应生成F盐,从而降低了固化率.

2.2 偏高岭土对氯离子固化能力及强度的影响

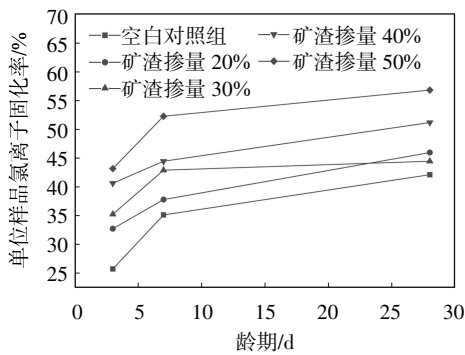
将未掺加偏高岭土的水泥试样作为空白对照组,内掺偏高岭土(分别为10%、15%、20%、25%)的四组



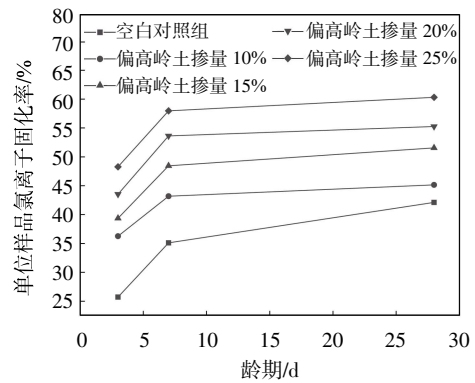
(a) 单 Cl⁻作用



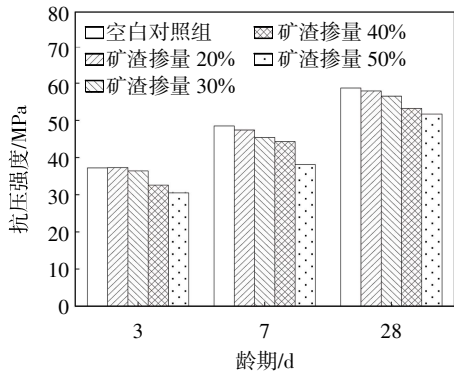
(a) 单 Cl⁻作用



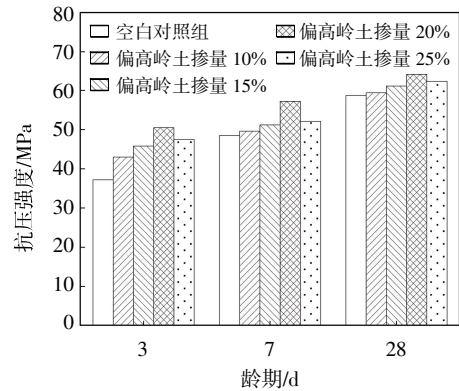
(b) Cl⁻和 SO₄²⁻共同作用



(b) Cl⁻和 SO₄²⁻共同作用



(c) 抗压强度



(c) 抗压强度

图 1 矿渣对氯离子固化能力和强度的影响

图 2 偏高岭土对水泥石氯离子固化能力和强度的影响

试样作为试验组,偏高岭土对氯离子固化能力和强度的影响如图 2 所示。

由图 2 可知:同条件下随着偏高岭土掺量的增加水泥石对氯离子固化率也随之增大,表现出先快速增加后逐渐趋缓的变化趋势,这是因为偏高岭土对水泥的早期水化有一定的促进作用,能加速偏高岭土和水泥中的铝相水化,从而与环境中渗入的氯离子作用形成 F 盐,增加了 Cl⁻的固化;Cl⁻和 SO₄²⁻双离子作用下,水泥石对氯离子的固化率要低与单一 Cl⁻的作用,原因与上述相同;但随着水化的不断进行,铝相的水化程度增加,可供 F 盐形成的水化铝酸钙减少,氯离子的

固化量就没有太多的增加;偏高岭土对抗压强度有增强作用,当掺量为 20%时效果最佳,此时 3,7,28 d 强度值分别为 50.5,57.2,64.1 MPa,这是因为相较于水泥颗粒,偏高岭土更细,其填充效果更好,早期水化速度更快,从而使水泥石的强度值提高;随着偏高岭土掺量继续加大时,抗压强度略有下降,因此从对氯离子固化率和对强度影响的角度选择掺加 20%偏高岭土效果最优。

2.3 高铝水泥对氯离子固化能力及强度的影响

将未掺加高铝水泥的试样作为空白对照组,内掺

高铝水泥(分别为5%,10%,15%,20%)的四组试样作为试验组,高铝水泥对氯离子固化能力和强度的影响如图3所示。

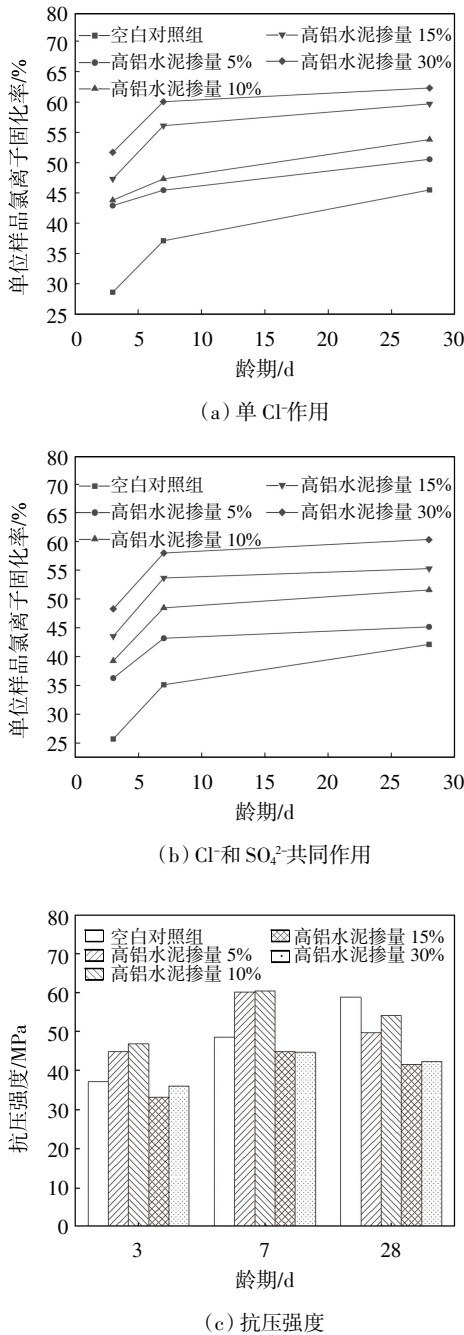


图3 高铝水泥对氯离子固化能力和强度的影响

由图3可知:各掺量下试件对氯离子固化率高于对照组,且固化率随着高铝水泥掺量的增加而提高,说明高铝水泥的掺入能够有效地提高水泥石对氯离子固化率,表现出先快速增加后逐渐趋缓的变化趋势,这是因为高铝水泥早期水化快、水化热大,水化产生大量的水化铝酸钙可对环境中渗入的氯离子的固化,氯离子的固结量及固化速度增加,同时随着高铝

水泥早期大量的水化,后期水化量减少,其对氯离子的固结率趋缓;Cl⁻和 SO₄²⁻双离子作用下,水泥石对氯离子的固化率要低与单一 Cl⁻的作用,原因与上述相同;高铝水泥对抗压强度的影响呈现出先增大后减小的趋势,这是因为高铝水泥中含有较多的铝酸钙,水化反应较硅酸钙更加快速所以前期强度增加的快,但随着掺量增加,相应减小了硅酸盐水泥的掺量,而水泥石后期强度主要是由硅酸盐矿物水化生成的水化硅酸钙形成的,而结晶相的水化铝酸钙对后期强度贡献不多,因此造成后期强度降低;同时,如果高铝水泥掺量过高,可引起硅酸盐水泥的促凝,从而影响水泥石的结构和施工的可操作性,通过对比得出高铝水泥掺量为10%时效果最佳,此时3、7、28 d强度值分别为46.8、60.2、54 MPa。

2.4 微观分析

试验利用 SEM 对不同掺合料 28 d 龄期下的水化产物微观形貌变化进行分析(见图4)。

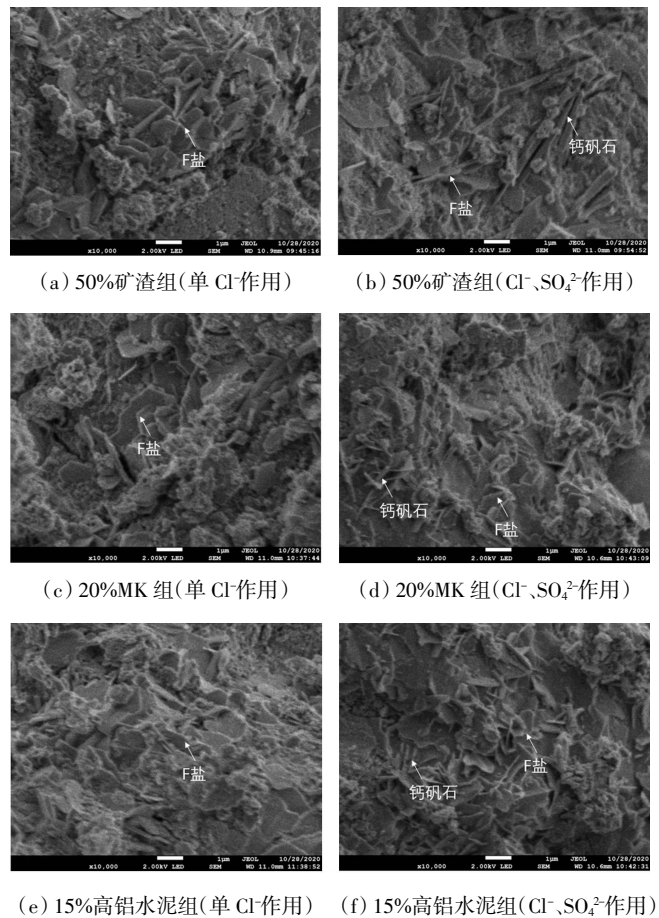


图4 不同掺合料 28 d 龄期下水化产物 SEM 图

由图4可知,图中六方片状物质为F盐,大小为2~3 μm,证明了水化产物中确实有F盐的生成.针棒状为钙矾石,说明水化产物有钙矾石,同时 Cl⁻和 SO₄²⁻

作用下较单一 Cl⁻的作用下水化产物中钙矾石的形貌更清晰、数量更多. F 盐的数量相应较少,证明了 SO₄²⁻的存在降低了水泥石对氯离子的固化率,这是因为 SO₄²⁻会优先和 C₃A 发生反应,生成钙矾石,当 SO₄²⁻被消耗后氯离子才能与水泥中的 C₃A 和矿渣中的铝组分反应生成 F 盐,从而降低了对氯离子的固化率.

试验通过 XRD 分析了 25%掺量偏高岭土 3 d 的水泥水化物物相的变化,分析了在单一 Cl⁻作用下不同材料 28 d 的水泥水化物物相的变化,分别如图 5-6 所示.

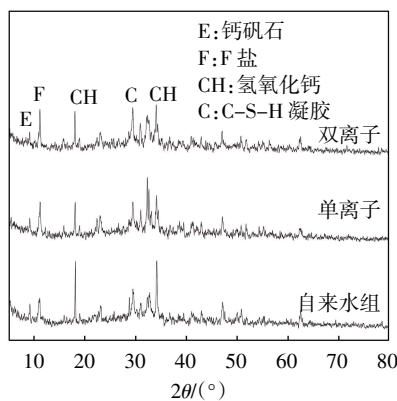


图 5 25%掺量偏高岭土 3 d 的 XRD

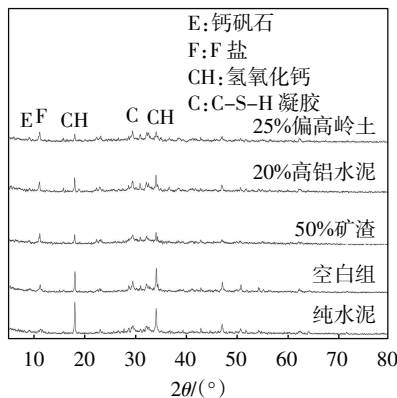


图 6 单 Cl⁻下不同材料 28 d 的 XRD

由图 5 可知,C-S-H 凝胶的衍射峰出现在 30°左右,在单一 Cl⁻的作用下和 Cl⁻和 SO₄²⁻共同作用下的水泥块,C-S-H 凝胶的衍射峰强度更高,说明氯盐的存在加速了水泥浆体早期的水化进程. Cl⁻和 SO₄²⁻共同作用下 F 盐的衍射峰强度比单一 Cl⁻的作用下的要弱,且在 9°附近钙矾石的衍射峰强度略强,这也证明了硫酸根离子的存在阻碍了氯离子与 C₃A 的反应导致 F 盐生成量减少,氯离子固化量减少.另外,氢氧化钙的衍射峰出现在 18°,34°,47°,51°附近,掺加含铝材料的水泥浆的衍射峰要弱于纯水泥浆的衍射峰,说明含铝材料的添加会与氢氧化钙反应,使其消耗掉一部分.由

图 6 可知,11°附近出现了明显的 F 盐衍射峰,与对照组相比掺加不同含铝材料(矿渣、偏高岭土、高铝水泥)F 盐衍射峰强度明显增强,说明矿渣、偏高岭土、高铝水泥对于固化氯离子确实有比较好的效果.

3 结论

(1)不同含铝材料(矿渣、偏高岭土、高铝水泥)部分替代水泥能显著增加水泥石中 F 盐的含量,提高氯离子固化率.本实验条件下矿渣、偏高岭土、高铝水泥分别替代水泥的 50%,25%,20%时,固化率达到最大值.而 SO₄²⁻的存在会显著降低水泥石对氯离子的固化率.

(2)其他条件一定时,内掺 20%偏高岭土、10%高铝水泥,其对试样强度和氯离子固化率综合效果最佳.此时偏高岭土 3,7,28 d 强度分别为 50.5,57.2,64.1 MPa,3,7,28 d 固化率分别为 47.31%,56.10%,59.71%;高铝水泥 3,7,28 d 强度分别为 46.8,60.2,54 MPa,3,7,28 d 固化率分别为 41.76%,49.85%,52.60%.

参考文献:

- [1] TAHRI W, HU X, SHI C J. Review on corrosion of steel reinforcement in alkali-activated concretes in chloride-containing environments[J]. Construction and Building Materials, 2021, 293: 1-12.
- [2] 肖佳,郭明磊,王大富,等.基于不同阳离子条件下硅酸盐水泥氯离子固化性能研究[J].硅酸盐通报,2016,35(9): 2956-2961.
- [3] 陈友治,殷伟淞,孙涛,等.高掺量矿物掺合料对水泥基材料固化氯离子能力的影响[J].硅酸盐通报,2016,35(6): 1664-1668.
- [4] FLOREA M, BROUWERS H. Chloride binding related to hydration products: part I: ordinary portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(2): 282-290.
- [5] JITENDRA A J, NEITHALATH N. Chloride transport in fly ash and glass powder modified concretes -influence of test methods on microstructure[J]. Cement and Concrete Research, 2010(32): 148-156.
- [6] 莫利伟,耿健,柳俊哲,等.粉煤灰和矿粉双掺对水泥基材料固化氯离子能力的研究[J].硅酸盐通报,2013,32(12): 2443-2448.
- [7] 杨长辉,晏宇,欧忠文.偏高岭土水泥净浆结合氯离子性能的研究[J].混凝土,2017(10):1-3,7.
- [8] GBOZEE M, ZHENG K, HE F, et al. The influence of aluminum from metakaolin on chemical binding of chloride ions in hydrated cement pastes[J]. Applied Clay Science, 2018, 158: 186-194.

(下转第 71 页)