

水工建筑物中 C₄AF 对高抗硫水泥抗侵蚀性能的影响

陈龙

新疆维吾尔自治区塔里木河流域和田管理局

DOI:10.12238/hwr.v8i3.5284

[摘要] 在水工建筑物中,硫酸盐侵蚀是混凝土材料与结构受环境因素作用而发生损伤破坏的重要形式^[1],是影响因素最复杂,危害性最大的一种环境水侵蚀。而硫酸盐侵蚀的影响因素众多,其中水泥的矿物组分尤为重要,近年来,大多数研究都只停留在C₃S、C₂S和C₃A对于水泥抗硫酸盐侵蚀的影响,研究C₄AF的较少。本文比较两种高抗硫水泥所制作的胶砂试件,其C₄AF的含量不同,研究发现C₄AF含量对高抗硫水泥混凝土的抗侵蚀能力有一定影响,在硫酸根离子浓度为2500mg/L的侵蚀溶液中,降低其含量,可增强其抗侵蚀能力;但是,当硫酸根离子浓度为8000mg/L时,即使再降低其含量,高抗硫水泥混凝土也难以保证长期抵抗硫酸盐侵蚀的能力。

[关键词] 硫酸盐侵蚀; 矿物组分; 侵蚀产物

中图分类号: TU46+2 **文献标识码:** A

The effect of C₄AF on the corrosion resistance of high sulfur resistant cement in hydraulic structures

Long Chen

Xinjiang Uygur Autonomous Region Tarim River Basin Hotan Management Bureau

[Abstract] In hydraulic structures, Sulfate erosion is an important form of damage and destruction of concrete materials and structures under the action of environmental factors^[1], which is the most complex and harmful environmental water erosion. In recent years, most studies have only focused on the influence of C₃S, C₂S and C₃A on the sulfate resistance of cement, while few studies have studied C₄AF. In this paper, the content of C₄AF of cement sand specimens made of two kinds of high sulfur resistant cement is different. The study finds that the content of C₄AF has a certain effect on the erosion resistance of high sulfur resistant cement concrete. In the erosion solution with a concentration of sulfate ions of 2500mg/L, reducing its content can enhance its erosion resistance; however, when the concentration of sulfate ions is 8000mg/L, even if the content is reduced again, it is difficult to guarantee the long-term resistance of high sulfur resistant cement concrete to sulfate erosion.

[Key words] Sulfate attack; mineral components; erosion product

引言

结合工程建设和水工建筑物受硫酸盐侵蚀的特点,为了提高其抗酸侵蚀能力,通过实验(对处于侵蚀环境中的基础混凝土,使用高抗硫硅酸盐水泥配制的混凝土来解决硫酸盐的侵蚀问题),进行了C₄AF含量对高抗硫水泥抗侵蚀性能的专门研究。

高抗硫硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀能力如何?在GB748-1996《抗硫酸盐硅酸盐水泥》中附录A(提示附录)规定高抗硫酸盐水泥(P·HSR)适用于SO₄²⁻浓度不超过8000mg/L的纯硫酸盐的腐蚀,但GB748-2005《抗硫酸盐硅酸盐水泥》新标准修订,取消了1996年老标准中的“附录A”,即“适用范围”规定,并明确提出抗硫酸盐水泥的抗硫酸盐性须通过GB/T749-2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》测定。说明抗硫酸盐水泥的抗蚀能力具有一定的局限性。

既然高抗硫水泥能够满足GB748-2005《抗硫酸盐硅酸盐水泥》的要求,为什么它的抗侵蚀性却不能达到工程界认可的能力?

在高抗硫硅酸盐水泥生产和研制方面,现有研究成果表明,高抗硫硅酸盐水泥生产时为了满足C₃S、C₃A的规范限制要求,在选择原材料时选用了低铝、高铁的原材料,即降低熟料中铝率(Al₂O₃/Fe₂O₃)来实现^[1]。这种方法虽然可以降低C₃S、C₃A的含量,但提高了水泥熟料中C₄AF的含量,而C₄AF与水反应时还可以生成侵蚀内因——CAH。由此,高抗硫硅酸盐水泥的长期抗侵蚀能力降低,可能与C₄AF含量有关系。

Gonzalez^[2]发现,水泥中C₃A含量较低时会导致钙矾石滞后生成。C₃A含量与混凝土抵抗硫酸盐侵蚀的能力成反比,C₃A含量越高产生钙矾石的结晶压力越大,所以C₃A含量较高水泥制备的试件抗硫酸盐能力较差^[3-4]。Lawrence等^[5]研究了硫酸盐对混凝

高抗硫酸盐水泥物理性能指标及化学成分

水泥品种	比表面积 (m ² /kg)	标准稠 度用水 量 (%)	安定 性	凝结时间 (min)		抗压强度 (Mpa)		抗折强度 (Mpa)		熟料中矿物成分 (%)			
				初凝	终凝	3d	28d	3d	28d	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF
天山 42.5 高抗硫酸盐水泥	312	26.1	合格	157	214	22.7	46.5	5.8	8.4	28.9	46.8	1.6	16.0
青松 42.5 高抗硫酸盐水泥	307	26.2	合格	166	214	20.4	46.5	4.5	7.6	29.3	46.5	2.8	15.5

混凝土胶砂试件的配合比

编号	水泥品种	C ₄ AF 含量	水灰比	胶砂比	胶砂试件各项材料的用量			
					水泥 (g)	标准砂 (g)	水 (mL)	减水剂 (%)
A1	天山 42.5 高抗硫酸盐水泥	16.0	0.40	1:2.5	300	750	120	1.2
A2	青松 42.5 高抗硫酸盐水泥	15.5	0.40	1:2.5	300	750	120	1.2

混凝土胶砂试件侵蚀试验结果

编号	侵蚀溶液浓 度 (mg/L)	抗折强度 (MPa)/抗蚀系数						
		28d	2个月	4个月	6个月	8个月	10个月	12个月
A1	淡水	11.66/1.00	11.99/1.00	11.05/1.00	10.9/1.00	11.55/1.00	11.6/1.00	11.58/1.00
	2500	11.78/1.01	12.71/1.06	12.82/1.16	10.79/0.99	10.97/0.95	10.21/0.88	8.92/0.77
	8000	12.01/1.03	13.07/1.09	13.04/1.18	11.55/1.06	10.05/0.87	9.4/0.81	8.69/0.75
A2	淡水	11.96/1.00	12.06/1.00	11.14/1.00	10.7/1.00	11.99/1.00	11.61/1.00	11.75/1.00
	2500	12.68/1.06	12.66/1.05	12.92/1.16	11.67/1.09	13.31/1.11	10.8/0.93	10.11/0.86
	8000	12.92/1.08	13.39/1.11	13.59/1.22	12.84/1.2	11.39/0.95	10.1/0.87	9.28/0.79

土的侵蚀机理,发现硅酸盐水泥中未水化的C₃A及其水化产物是形成侵蚀产物钙矾石的主要原料,降低硅酸盐水泥中C₃A的含量可提升混凝土抗硫酸盐侵蚀性能;Gollop等^[6]指出硅酸盐水泥中C₃A含量越低,对于硫酸盐侵蚀过程中形成钙矾石膨胀的降低幅度越大。Hooton等^[7]比较了多种不同C₃A含量的硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀性能,发现采用C₃A含量3.5%的硅酸盐水泥制备的混凝土经过38年高浓度硫酸盐浸泡,依然保持着较为完整的形貌结构。Rasheeduzzafar^[8]研究发现硅酸盐水泥中C₃S与C₂S的比值越高,水化过程中生成Ca(OH)₂越多,而Ca(OH)₂易于受到硫酸盐侵蚀,高C₃S/C₂S比值的硅酸盐水泥同样会导致混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的降低。

上述研究未体现C₄AF的抗侵蚀性能研究,C₄AF的抗侵蚀能力及劣化行为尚不清晰,本文以高抗硫酸盐水泥中C₄AF含量为研究对象,通过抗侵蚀试验,重点研究不同C₄AF含量对高抗硫酸盐水泥基混凝土在不同浓度侵蚀溶液中抗侵蚀能力的影响,阐明高抗硫酸盐水泥中C₄AF含量与侵蚀浓度及龄期的规律特征。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料及性质。水泥:分别为新疆天山水泥厂、青松水泥厂生产的42.5高抗硫酸盐硅酸盐水泥。

砂:ISO标准砂

减水剂:新疆中材精细化工有限公司生产的FDN蔡系高效减水剂,最佳掺量为1.0%。

1.2 试验方法。分别采用宏观试验方法及微观试验方法进行试验。

2 试验方案

本文采用两种C₄AF不同含量的高抗硫酸盐硅酸盐水泥为基材,混凝土水灰比均采用0.40,制作抗侵蚀试件,将试件按标准养护28天后,分别浸泡于硫酸根离子浓度为2500mg/L、8000mg/L的硫酸钠溶液和淡水中,进行抗硫酸盐侵蚀试验。

3 侵蚀试验结果与分析

对不同含量的C₄AF高抗硫酸水泥混凝土胶砂试件,在不同浓度硫酸盐浸液中侵蚀28d、2月、4月、6月、8月、10月、12月龄期的抗折强度、抗蚀系数进行测定。以下为测定的试验结果。

以各侵蚀龄期的抗蚀系数K_≥0.8为抗侵蚀合格标准。根据侵蚀试验结果,可得到如下规律性的结果:

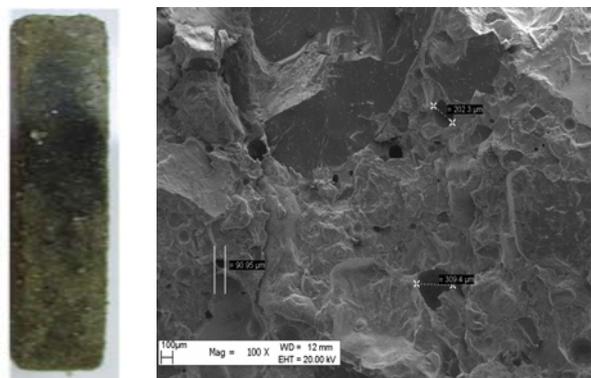
(1)当侵蚀时间未达到12个月时,两组试件的抗蚀系数均大于0.8。其中,无论是浓度为2500mg/L还是8000mg/L的试件均达到抗侵蚀合格标准。(2)从两组抗折系数图对比可得C₄AF含量较小的试件抗侵蚀能力比另一组含量多的试件抗侵蚀能力要好,但是这并不能代表这就是C₄AF在混凝土抗硫酸盐侵蚀中起决定性作用,在多篇期刊中也有表明降低C₃S的含量,提升C₂S的含量能有效提升混凝土抗硫酸盐侵蚀性能,本次的两组试验正好符合其规律,所以并不能保证C₄AF在混凝土抗硫酸盐侵蚀中起关键作用,简而言之,此次试验结果未必是C₄AF的含量增加或下降导致的混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的变化。

4 水泥石中侵蚀产物

图1~图4分别为A1、A2试件在硫酸盐溶液浸泡后的水泥石图。

图1(a)为A1试件在硫酸根离子浓度8000mg/L的侵蚀溶液中浸泡6个月的外观图,从中可以看出,表层起砂、试件掉角、两端磨圆等侵蚀破坏现象,说明已经开始遭到侵蚀破坏。图1(b)为A1试件在硫酸根离子浓度8000mg/L的侵蚀溶液中侵蚀6个月的微

观电镜图,从中可以看出,最大孔隙孔径为309.4 μm ,孔隙当中发现少量的钙矾石,并未填满孔隙。图2为A1试件表层的电镜图,从中可以看出试件表层的侵蚀产物-石膏。



(a) 外观图 (b) 电镜图

图1 A1试件外观图及电镜图

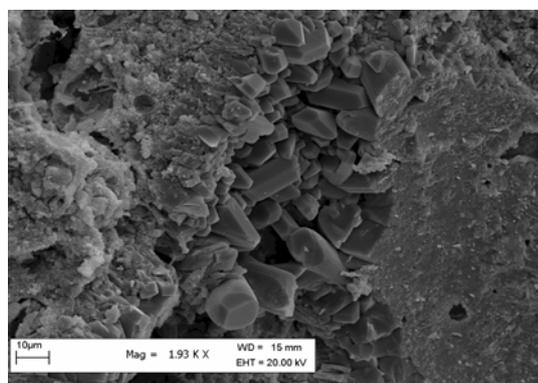
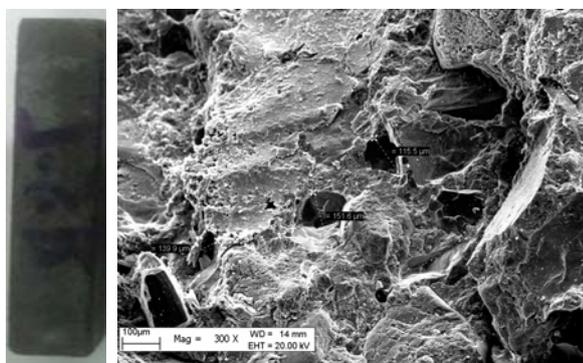


图2 A1试件表层中的侵蚀产物-石膏

图3(a)为A2试件在硫酸根离子浓度8000 mg/L的侵蚀溶液中浸泡6个月的外观图,从中可以看出,表层平滑,结构完整,说明抗侵蚀能力比A1试件要好。图3(b)为A2试件在硫酸根离子浓度8000mg/L的溶液中侵蚀6个月的电镜图,从中可以看出,大多数孔径在150 μm 至250 μm 之间,孔隙当中存在水化产物大量的水化硅酸钙和少量的钙矾石。图4为A1试件表层的电镜图,从中可以看出试件表层的主要生成物质为石膏。



(a) 外观图 (b) 电镜图

图3 A2试件外观图及电镜图

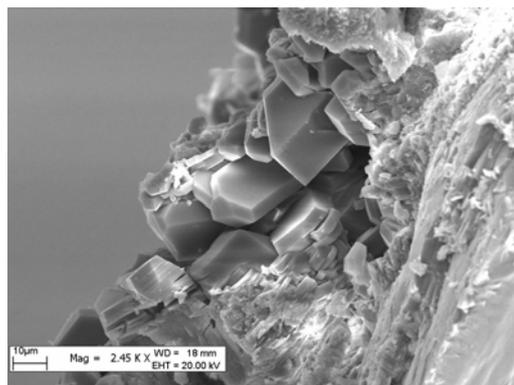


图4 A1试件表层中的侵蚀产物-石膏

5 结论

新疆天然河流、水库、盐碱地的硫酸根离子浓度基本都小于2500mg/L,在建设永久性水工建筑物时,适量降低C4AF含量,可以提高高抗硫水泥混凝土的抗侵蚀能力。对于工期较短的水利工程的临时工程(如:导流洞、混凝土围堰、交通桥、施工支洞,以及其他施工临时工程等)则可以不考虑C4AF含量的问题。

【参考文献】

- [1]杨经纶,方仁玉.抗硫酸盐硅酸盐水泥的研制[J].水泥,2006,(03):27-28.
- [2]Gonzalez M A,Irassar E F.Ettringite formation in low C3A portland cement exposed to sodium solution [J]. Cement and Concrete Research,1997,27(7):1061-1072.
- [3]Hossack A.M,Thomas M.D.A.Evaluation of the effect of tricalcium aluminate content on the severity of sulfate attack in Portland cement and Portland limestone cement mortars [J].Cement and Concrete Composites,2015,56:115-120.
- [4]Mullauer W,Beddoe R.E,Heinz D.Sulfate attack expansion mechanisms [J].Cement and Concrete Research,2013,52:208-215.
- [5]D L C. Sulphate attack on concrete [J].Magazine of Concrete Research,1990,42:249-264.
- [6]Gollop R S,Taylor HF W.Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I.Ordinary portland cement paste [J].Cement and Concrete Research,1992,22(6):1027-1038.
- [7]Alapour F,Hooton R D.Sulfate Resistance of Portland and Slag Cement Concretes Exposed to Sodium Sulfate for 38 Years [J].ACI Materials Journal,2017,114(3):477-490.
- [8]Rasheeduzzafar.Influence of cement composition on concrete durability[J].ACI Materials Journal,1992,89:574-586.

作者简介:

陈龙(1976—),男,汉族,新疆和田地区和田市人,本科,高级工程师,研究方向:水资源管理、水利工程建设与管理、水利安全生产。