

海工工程混凝土耐久性设计研究*

胡利民^{1,2},朱洪波¹,刘曙¹(第一作者男,1962生,在读博士生,华新水泥股份有限公司质量总监)

(1.武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室,湖北 武汉 430070;2.华新水泥股份有限公司,湖北 黄石 435002)

摘要: 在分析大型海工工程对混凝土耐久性设计要求的基础上,通过对水泥、矿粉、粉煤灰、硅灰等材料的Cl⁻初始固化力测定及其在混凝土中Cl⁻渗透性实验,研究了原材料本身及其在硬化体中对混凝土渗透性的影响。结果表明:(1)原材料对Cl⁻的初始固化能力依次为:水泥>粉煤灰>硅灰>矿粉;(2)矿物掺和料能改善混凝土硬化体结构,有利于提高混凝土的抗渗性。随着粉煤灰、矿粉、硅灰等矿物掺和料掺量的提高,混凝土抗渗能力提高;而复掺能够达到强度、工作性和抗渗性的综合最佳效应。

关键词: 海工工程混凝土;耐久性;矿物掺和料;Cl⁻初始固化力;Cl⁻渗透性

Study on concrete durability of ocean engineering

HU Li-min^{1,2}, ZHU Hong-bo¹, LIU Shu¹(1.Key Lab for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, WUT, Wuhan 430070)

Abstract: Analysed the requirement of concrete durability for large scale ocean engineering, and tested Cl⁻ initial solidification strength of cement, slag, fly ash, etc along with their Cl⁻ osmosis in concrete. Based on the results, influence of raw material itself and in hardened system on concrete osmotic were studied. The results are as follows: (1) for Cl⁻ initial solidification strength of different raw material, the order is cement>fly ash>silicon ash > slag; (2) mineral blend could improve the structure of hardened concretet which is benefit for increasing concrete penetrability. Concrete penetrability increases with the increase of mineral blend,ie fly ash,silicon ash and slag,etc. Compound-blending would reach the best synthetical effect of intensity,working ability and penetrability.

Key words: ocean engineering concrete; durability; mineral blend; Cl⁻ initial solidification strength; Cl⁻ penetrability

0 前言

国际上对大型海工建设工程提出的混凝土使用寿命大都在100年以上。为保证这样的使用寿命,混凝土耐久性主要考虑的指标包括Cl⁻渗透性(防止钢筋锈蚀能力)、抗冻性(防止混凝土冻融破坏能力)、耐磨性(抗海水冲刷破坏能力)、低碱(防止碱骨料反应能力)、抗热性(抗热应力开裂性能)和抗硫酸盐侵蚀(阻止硫酸根离子对混凝土的侵蚀破坏能力)等性能指标^[1,2]。

目前,我国海工工程量逐年上升^[3],例如杭州湾跨海大桥工程,上海东海大桥工程,上海大、小洋山国际深水港工程,香港—深圳跨海“西部通道”等大型工程相继动工。鉴于海洋环境对混凝土性能的特殊影响以及我国早期建设的海工工程破坏严重等情况,使海洋混凝土的耐久性研究成为当前混凝土研

究的重点之一^[4]。

本文在分析国内外重大海工混凝土所采取的耐久性保证措施基础上,重点通过对水泥、矿粉、粉煤灰、硅灰等材料的Cl⁻吸附、固化力测定及其混凝土Cl⁻渗透性实验,研究适合我国海工混凝土提高耐久性的实用技术和途径。

1 海工工程对混凝土的耐久性要求

国外工程实践证明,提高混凝土的抗渗性、保护钢筋不被锈蚀,是保证海工工程结构耐久性的最重要措施。因此相关的国际标准都强调混凝土的抗渗透性,规定了混凝土保护层厚度,要求采用低水胶比并采用超细粉料等达到低渗透性。

如美国混凝土学会标准《离岸固定式混凝土结构设计施工指南》(ACI-257-84)规定:浪溅区混凝土水胶比不高于0.4,混凝土保护层厚度不低于65 mm;国际预应力混凝土学会(FIP)制定的《海工混凝土结构施工设计建议》(1985)规定:浪溅区混凝土

*国家863计划资助项目(2002AA335050)

水胶比不高于 0.45,最好不高于 0.4,混凝土保护层厚度不低于 65 mm;英国《离岸固定式混凝土结构设计施工规范》(BS6235-82)规定:浪溅区混凝土水胶比不高于 0.4,混凝土保护层厚度不低于 75 mm;我国《海工工程混凝土结构防腐蚀技术规范》(JTJ275-2000)规定:浪溅区混凝土水胶比不高于 0.35,混凝土保护层厚度不低于 65 mm。

硅灰、超细矿渣粉及超细粉煤灰(I级灰)是目前配制海工混凝土最常用的超细粉料。传统理论认为:超细粉料提高混凝土抗渗透能力的机理主要是依靠其良好的微填充作用使混凝土的密实性显著增加所至。本研究认为,矿渣微粉(以下简称矿粉)与粉

煤灰的矿物组成对 Cl⁻的吸附、固化作用亦对渗透性产生重要影响,也就是说一般细度的矿粉与粉煤灰同样可以显著降低混凝土的渗透性,这对实际应用具有重要意义。

2 国际大型海工混凝土耐久性设计分析

丹麦大贝尔特海峡工程、中国香港青马大桥、加拿大联盟大桥、丹麦—瑞典厄勒海峡工程等国际著名的海工工程,由于所处的海洋环境各有特点,主要破坏因素、要求混凝土抗侵蚀的特性以及各国的施工习惯差异,提出并采用了各种混凝土耐久性设计(表 1)。从这些设计中,可以看出海工混凝土耐久性

表 1 海工工程混凝土设计要求

编号	工程项目	项目地点	施工年份	浇注量/m ³	等级/MPa	使用年限/年	混凝土设计
1	大贝尔特海峡枢纽	丹麦	1989~1997	106万	C50~C70	>100	水胶比:A=0.35,B=0.45; w(FA)>15%,w(SF)=5%~8%,w(C)>300 kg/m ³
2	海上钻井平台	挪威北海	1986~1990	24.6万	C60~C70	>100	水胶比:A=.38,B=0.44; w(SF)=8%,w(C)>300 kg/m ³
3	青马大桥	中国香港	1994~1997	40万	C40~C60	>100	水胶比:A=0.35,B=0.42; w(SF)=5%,w(C)=75%,w(FA)=25%; 或 w(SA)=70%,w(C)=30%
4	联盟大桥	加拿大	1992~1997		C50~C60	>100	水胶比:A=0.34; w(FA)=10%,w(SF)=5%,w(C)>300kg/m ³
5	厄勒海峡工程	丹麦—瑞典			C40~C50	>100	水胶比:A=0.4,B=0.45; w(FA)=15%,w(SF)=5%,w(C)>275kg/m ³

1. FA—粉煤灰,SF—硅灰,SA—矿粉,C—水泥;2.掺量为内掺法;3.A—浪溅区,B—其他部位

设计的一些共性要求。

从表 1 可以看出,大型海工工程一般均设计了超过 100 年的使用年限;大多数混凝土采用硅灰来降低渗透性和提高强度(香港青马大桥还采用了部分 70%的大掺量矿粉设计);在浪溅区均要求 0.4 以下的水胶比,其他部位的水胶比也都低于 0.45。由于硅灰具有较大的比表面积,其颗粒表面增加的润湿水会明显降低新拌混凝土的工作性,所以超高减水率以及保塑性好的缓凝型减水剂成为必然的选择。因为对混凝土的抗冻融循环破坏能力要求严格,引气剂也是海工混凝土的常用外加剂材料。

3 矿粉、粉煤灰对混凝土渗透性影响的实验研究

3.1 实验原材料及实验方法

3.1.1 实验原材料

采用华新 42.5 P.O 水泥、武汉青山热电厂 II 级粉煤灰、武钢矿粉和挪威硅灰,其化学成分如表 2,

表 2 原材料的化学成分

材料	w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(Fe ₂ O ₃)	w(CaO)	w(MgO)	w(SO ₃)	烧失量	Σ
水泥	21.87	6.58	3.16	57.11	4.78	2.27	4.27	100.4
粉煤灰	54.24	27.18	4.49	6.89	1.47	0.47	3.38	98.12
矿渣	34.33	17.58	2.76	34.74	6.96	0.09	1.15	97.61
硅灰	91.56	1.0	1.22	0.34	1.31	0.3	2.33	98.06

其 XRD 图谱如图 1。减水剂采用意大利产聚羧酸类 X404,为固含量 33%的水剂,减水率可达到 30%,缓凝效果好。

3.1.2 实验方法

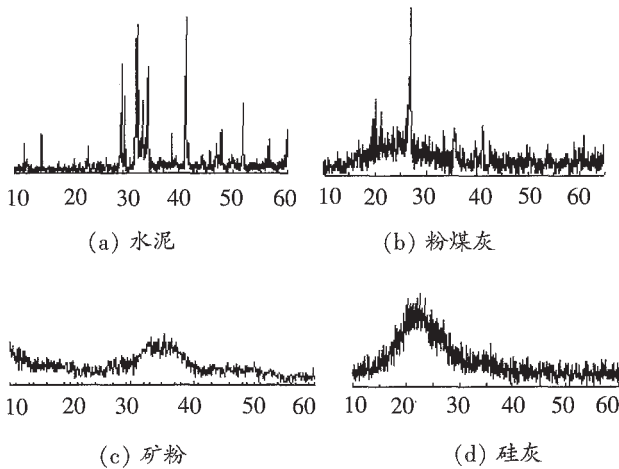


图1 原材料的XRD

(1) 参照 GBJ81—85 标准,采用 150 mm × 150 mm × 150 mm 立方试块进行强度实验。

(2) Cl⁻离子初始固化力实验^[4]:所有粉状材料首先在 105 °C 条件下干燥 24 h,在液固比为 10 的条件下(采用去离子水溶液),测定其原有 Cl⁻离子浓度 c_{i0} 。然后采用分析纯 NaCl 配制标准溶液, $c_0=9.0 \times 10^{-3}$ mol/L,精确称取样本质量 2.000 g,取标准溶液 20 ml ± 0.01 ml,置于 30 ml 试管内密封,置于超声分散仪中(23 °C),每隔 0.5 h 手工剧烈震荡 30 次,反复 8 次后取出静置 1 h 测定溶液的 Cl⁻离子浓度 c_i ,取二次平均值,每次测定后检查仪器的标定值变化以排除实验误差。氯离子的测定采用数字式微程序控制的 PH/mV 氯离子选择电极测定仪完成。仪器的精度为 0.1 mV,测量范围为 0.000 01 mol/L 至 1.0 mol/L,每次测定前采用标准溶液对待测区间进行标定。

Cl⁻初始固化力(IBC)定义为待测定材料 i 在给定时间(水化初期 5 h)内,样本单位质量对 Cl⁻的吸附总量,它可以由下式计算:

$$C_{bi} = \frac{(c_0 + c_{i0} - c_i)VM}{m_i}$$

上式中: C_{bi} — i 种组分的氯离子固化力, mg/g; c_0 —标准溶液的氯离子浓度, mol/L; c_i — i 种组分吸附固化后溶液的 Cl⁻浓度, mol/L; c_{i0} — i 种组分在去离子水溶液中的 Cl⁻浓度, mol/L; V —测定时标准溶液体积(L); M —NaCl 的摩尔质量 (mg/mol); m_i — i 种组分测定时样品质量, g。

为了比较不同材料对体系中总的 Cl⁻离子的

固化能力,引入了相对初始固化率 P_i ,计算公式为:

$$P_i = \frac{c_0 + c_{i0} - c_i}{c_0} \times 100\%$$

(3) Cl⁻通电量实验一般采用的 AASTO T277 标准与 ASTM C1202 标准接近,我国参照制定了行业标准《海工工程混凝土结构防腐蚀技术规范》(JTJ275—2000),其方法主要是采用 60 V 直流电,两极接在 50 mm × Ø100 mm 试件两端,计算出 6 h 内通过试块的电量 Q (库仑值,表 3 是根据 Cl⁻通电量对混凝土渗透性的经验评判标准。

表3 根据通电量评价混凝土渗透性能

通电总量/C	渗透性评价
>400	高
2 000~4 000	中
1 000~2 000	低
100~1 000	极低
<100	可以忽略

3.2 实验结果与分析

3.2.1 初始 Cl⁻固化力实验结果

初始 Cl⁻固化力实验结果如表 4。

从表 4 可以看出,材料对 Cl⁻的初始固化力 C_{bi} 依次为水泥>粉煤灰>硅灰>矿粉,即在 3 种矿物掺和料中,粉煤灰对 Cl⁻的初始固化力最强,硅灰次之,矿粉最低。但是,由于 3 种矿物的活性、需水性以及成本等原因,众所周知一般矿粉掺量最大,粉煤灰次之,硅灰最低,所以固化力还与实际掺量有关。当采用复掺时,则初始固化力可以产生超叠加效应而大于各单元固化力的平均值或加权平均值。混凝土硬化后期主要由水化产物决定对 Cl⁻的固化,具体程度有待进一步研究。

表4 初始固化力测试结果

编号	水	水泥	矿粉	粉煤灰	硅灰	标液	c_{i0}	c_i	C_{bi}	P_i
	g					ml	$(\times 10^{-3} \text{ml} \cdot \text{L}^{-1})$		$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \%$	
C0	20	2	0	0	0	0	0.3	—	—	—
K0	20	0	2	0	0	0	0.3	—	—	—
F0	20	0	0	2	0	0	0.2	—	—	—
G0	20	0	0	0	2	0	0.1	—	—	—
C	0	2	0	0	0	20	0.3	6.6	1.74	30
K	0	0	2	0	0	20	0.3	8.8	0.3	5.5
F	0	0	0	2	0	20	0.2	6.8	1.54	26.7
G	0	0	0	0	2	20	0.1	7.8	0.84	14.4

3.2.2 混凝土设计及性能

混凝土的砂、石、减水剂和用水量统一采用胶结材总量 410 kg/m^3 、砂 765 kg/m^3 、石 $1\ 046 \text{ kg/m}^3$ 、减水剂 12.3 kg/m^3 (胶材质量的 3%) 和水 165 kg/m^3 , 采用不同掺量粉煤灰、矿粉和硅灰的混凝土设计及其性能如表 5。

根据表 2 的评价标准, 比较表 5 结果可以得到:

(1) 从 C0、K1、K2、K3 的 Cl⁻ 通电量可以看出, 未掺矿物掺合料的 C0 试样由于采用了 0.40 的低水胶比, 在胶结材 410 kg/m^3 、用 42.5 强度级水泥条件下达到了 C60 强度级混凝土; 其 6 h 的 Cl⁻ 总通电量 2179 C, 渗透性能属于中等; 随着矿粉掺量从 30% 到 40%、50% 的逐步提高, 总通电量明显降低, 渗透性从“较低”逐步降为“极低”的水平, 显示出矿粉具有提高抗渗性的作用。矿粉在此掺量范围内只是对早期强度略有不利影响, 28 d 强度与空白样相同, 新拌混凝土工作性明显改善, 流动性保持性能提高。

(2) 单掺粉煤灰的 F1、F2、F3 试样表现出与矿粉类似的规律, 当掺量从 20%、30% 到 35% 变化时, 渗透性从“较低”逐步降到接近“极低”的水平, 只是对早期强度的不利影响较为显著。

(3) 从 G1 的实验结果可以看出, 8% 的硅灰掺入后不但强度大幅度提高, 而且渗透性明显降低, 但对工作性的不利影响也是最严重的, 即便在使用减水性能与保塑性能具佳的减水剂条件下, 其初始坍落度低, 坍落度经时损失大。

表 5 混凝土配合比及性能

编号	水泥 矿粉 粉煤灰 硅灰				坍落度	1.5 h 坍余	R_7	R_{28}	6 h 通电量
	(kg·m ⁻³)								
C0	410	0	0	0	200	195	56.3	64.1	2 179
K1	287	123	0	0	220	210	54.2	64.7	1 487
K2	246	164	0	0	225	220	52.6	63.2	1 202
K3	205	205	0	0	230	230	52.5	63.8	946
F1	328	0	82	0	205	200	42.7	57.4	1 546
F2	287	0	123	0	210	210	39.2	54.5	1 287
F3	266	0	144	0	210	210	35.1	49.6	1 090
G1	377	0	0	33	195	180	61.2	69.7	1 455
KF	205	123	82	0	230	230	40.7	54.9	845
KG	213	164	0	33	220	215	57.7	68.5	679
FG	233	0	144	33	215	215	54.9	68.4	701
KFG	205	123	49	33	220	215	59.2	67.6	589

(4) 从 KF、KG、FG、KFG 的实验结果可以看出, 二元或三元矿物组合实验中, 渗透性均降为“极低”水平, 同时工作性和强度发展都比较好。

因此, 随着矿物掺和料掺量的提高, 混凝土渗透性降低; 而且复掺能够达到强度、工作性和抗渗性的综合最佳效应。

4 矿物掺合料降低混凝土渗透性的机理分析

Cl⁻ 初始固化力反映了水泥—矿物体系早期水化过程对 Cl⁻ 的固化能力, 而 Cl⁻ 通电量方法评价的是水化 90 d 龄期的混凝土 Cl⁻ 的扩散能力, 两者既有联系又有区别。虽然水泥具有最大 Cl⁻ 初始固化能力, 但纯水泥混凝土却具有最高的 Cl⁻ 渗透能力, 这说明 Cl⁻ 渗透性主要还是由硬化体结构性能决定的。矿物掺合料的加入使混凝土的结构得到优化: 其微填充效应占据了充水空间, 使结构更加密实; 其火山灰效应消耗了水泥的水化产物 CH, 降低了 C 的量, 减少了由于大板状 CH 择优取向生长而产生的结构薄弱区, 使 CH 转化为水化硅酸钙凝胶, 并填充于水泥水化产物之间, 促进了混凝土的强度增长和密实性的提高; 硅灰提高了水泥浆体与骨料之间的粘结强度, 降低了泌水防止水分在骨料下表面聚集, 从而提高界面过渡区的密实度和减小界面过渡区的厚度, 细小的硅灰颗粒成为 CH 的“晶种”, 使 CH 晶体的尺寸更小、取向更随机; 各种矿物掺合料的掺入改善了孔结构, 使渗透性强的大孔减少, 渗透性弱的微孔增加, 阻碍了 Cl⁻ 的渗透路径, 降低了 Cl⁻ 的渗透速度; 同时, 矿物掺合料的掺入降低了水化热, 减少了早期热应力开裂, 提高了混凝土的体积稳定性。由于硅灰价格昂贵, 一般在重大工程中使用; 同时由于其细度过细, 使混凝土过于粘滞和表面缺少水分使抹面困难, 且容易出现塑性收缩裂缝。

5 结论

(1) 大型海工混凝土耐久性设计的一个共性特点是要求低于 0.45 的水胶比, 在浪溅区的水胶比要求更低, 同时要求采用硅灰、粉煤灰或矿粉等超细矿物材料来提高混凝土的抗渗透能力。

(2) 原材料对 Cl⁻ 的初始固化力实验表

(下转第 45 页)

而超塑化剂掺量为 1.2 % 的混凝土坍落度值高达 230 mm。这就引发出一个混凝土工程界需要研究的课题:如何解决保塑与泌水的矛盾?

国内外的许多研究表明,由于水泥的矿物组成、含碱量、细度及生产水泥时所用的石膏等不同,同一种外加剂在相同掺量下,对这些水泥的作用效果明显不同,甚至不适应。

水泥中石膏形态对减水剂使用效果的影响与水泥中 C_3A 质量分数有关,当 C_3A 质量分数高时影响较大,反之则小。影响水泥和含木质素磺酸盐的超塑化剂复合物变性的关键参数是带正电的空隙相活动区的数量和快速可溶的 SO_4^{2-} 量之间的平衡。如果这两个数值的平衡状态适当,则复合减水剂与水泥具有很好的适应性。

此外,在配制对坍落度经时损失有严格要求的混凝土时,选用的水泥含碱量不宜过高,因为含碱量高的水泥,其凝结时间较短。同时,水泥中 $w(SO_3)$ 与 $w(C_3A)$ 的比例应适宜,见图 3。

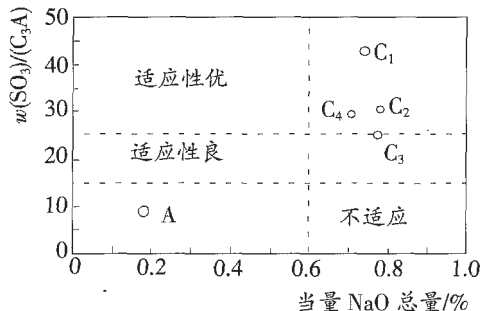


图 3 外加剂对水泥的适应性与水泥组成的关系

在配制混凝土时,常掺入粉煤灰、磨细矿渣、石灰石粉,为提高混凝土强度和耐磨、抗渗等性能,有时还掺用适量的硅灰。这些组分的掺入量也会影响水泥对外加剂的适应性。

2 解决外加剂与水泥适应性的技术途径

混凝土材料的工程应用是一个系统工程,不能单纯从新拌混凝土的流变性能来考虑混凝土外加剂的工艺配方;而应按照整体论的科学原理,遵循“按性能设计”的要求,在充分满足新拌混凝土的工作性、凝结时间、强度和耐久性的基础上,针对水泥性状,制定混凝土中外加剂配制方案。通常,可考虑下列三种组合:(1)减水剂+调凝剂+引气剂;(2)减水剂+保水剂+调凝剂+引气剂;(3)减水剂+保塑剂+调凝剂+引气剂\保水剂。

以控制混凝土坍落度损失的技术途径为例分析。从技术层面讲,控制混凝土坍落度损失既简单又复杂。综合上面的讨论,可根据水泥性状将减少混凝土坍落度经时损失的技术途径归纳为以下三点:

(1) 减水剂掺量应略高于其饱和点掺量,并根据水泥中 $w(C_3A)$ 及 $w(R_2O)$ 加以适当调整,同时适量引气。

(2) 视水泥品种情况(尽可能选用含碱量较低的水泥),合理使用保塑材料和调凝材料。

(3) 必要时掺用保水剂,减少泌水,改善混凝土工作性。

(编辑:小寒)(收稿日期:2004-12-20)

(上接第 34 页)

明,其初始固化能力大小顺序依次为:水泥>粉煤灰>硅灰>矿粉。

(3) Cl^- 通电量渗透性实验表明,随着粉煤灰、矿粉、硅灰等矿物掺和料掺量的提高,混凝土渗透性降低,抗渗能力提高;而复掺能够达到强度、工作性和抗渗透性的综合最佳效应。

(4) 混凝土 Cl^- 渗透性主要由硬化体结构性能决定。矿物掺和料的掺入能够改善工程中混凝土结构,提高其抗渗性,因此在海工混凝土工程中普遍采用矿物掺和料。

参考文献

[1] I.L. Kondratova, P. Montes, T.W. Bremner. Natural marine

exposure results for reinforced concrete slabs with corrosion inhibitors[J]. Cement & Concrete Composites. 2003(25): 483~490

[2] Francois de Larrard, Thierry Sedran. Mixture-proportioning of high-performance concrete[J]. Cement and Concrete Research 2002 (32): 1699~1704

[3] 王媛俐,姚燕.重点工程混凝土耐久性的研究与工程应用[M].北京:中国建筑工业出版社,2001.1

[4] 吴中伟.高性能混凝土[M].北京:中国建筑工业出版社,2001

[5] 马保国.海洋高性能(MHPC)混凝土的研究[D].武汉:武汉理工大学博士论文,2000

(编辑:刘雪嫣)(收稿日期:2004-10-28)