

文章编号:1673-2049(2009)01-0007-05

提高海工混凝土抗氯离子渗透性的关键技术

胡红梅,宋明辉,姚志雄,陈晓鸿

(厦门大学 土木工程系,福建 厦门 361005)

摘要:为了提高海工混凝土的抗氯离子渗透性,从原材料选择与配合比优化设计方面探讨了提高海工混凝土抗氯离子渗透性的关键技术,并对福建厦门杏林湾九天湖大桥工程案例进行了分析。结果表明,将 Ⅱ级粉煤灰、矿粉和混凝土抗氯离子增强剂按一定比例复配,对混凝土配合比进行优化设计,能够有效提高海工混凝土的抗氯离子渗透性。

关键词:海工混凝土;抗氯离子渗透性;配合比;粉煤灰;抗压强度

中图分类号: TU528.01 **文献标志码:** A

Key Technology for Improving Resistance Against Chloride Ion Penetration of Marine Concrete

HU Hong-mei, SONG Ming-hui, YAO Zhi-xiong, CHEN Xiao-hong

(Department of Civil Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: In order to improve resistance against chloride ion penetration of marine concrete, the key technology for improving resistance against chloride ion penetration of marine concrete was discussed from the choice of raw materials and the mixture proportion design, and the engineering example of Xiamen Xinglin Bay Jiutianhu Bridge of Fujian Province was analyzed. The results show that confecting fly ash, slag powder and concrete strengthening agent on resistance against chloride ion penetration in a certain proportion and optimizing the mixture proportion design of concrete, can effectively improve the resistance against chloride ion penetration of marine concrete.

Key words: marine concrete; resistance against chloride ion penetration; mixture proportion; fly ash; compression strength

0 引言

随着各种混凝土跨海大桥、海港工程日益增多,其在使用过程中耐久性的难题也渐渐突现。海工混凝土由于处于比陆地上更为恶劣的海洋环境,遭受着海水中各种盐类,尤其是氯盐的侵蚀,导致钢筋锈蚀而使混凝土结构过早发生损坏,丧失了耐久性能,从而严重威胁其正常的使用寿命^[1],因此,采取有效的措施保证海工混凝土的抗氯离子渗透性显得极其重要。目前,海工混凝土已在各国得到广泛应用,主

要应用于跨海桥梁结构,并向高强度、高工作性、高耐久性的海工高性能混凝土方向发展。本文中笔者从原材料选择与配合比优化设计入手,探讨了提高海工混凝土抗氯离子渗透性的关键技术,并将研究成果应用于福建厦门杏林湾九天湖大桥工程,取得了很好的效果。

1 试验概况

1.1 原材料

水泥采用福建水泥股份有限公司生产的“建福”

收稿日期:2008-10-08

基金项目:国家自然科学基金重大国际合作研究项目(2005CCA06700);福建省建设厅科技计划项目(2005-2-2)

作者简介:胡红梅(1962-),女,湖北武汉人,教授,工学硕士,E-mail:ken0750@tom.com。

P. O42.5 水泥;砂采用河砂、中砂,细度模数 2.5;碎石(5~40 mm)为福建厦门金路桥石料有限公司的;矿物掺和料采用福建厦门三钢钢联矿渣微粉开发公司生产的 S95 矿渣微粉;采用福建厦门市高能粉煤灰开发有限公司生产的Ⅱ级粉煤灰;化学外加剂采用福建福州科之杰新材料有限公司生产的 Point-AC 抗氯离子渗透增强剂。

1.2 试验方法

混凝土抗氯离子渗透性试验方法分别采用《海港工程混凝土结构防腐蚀技术规范》(JTJ 275—2000)快速测定方法(库仑电量法)和非稳态氯离子迁移试验方法(RCM法)。前者根据通过试件电量的多少,后者则根据试件中氯离子非稳态快速迁移的扩散系数大小,定量评价混凝土抵抗氯离子的扩散能力。

2 试验分析

前期的大量试验表明,尽管选用了优质的水泥、砂子、石子,但是混凝土抗氯离子渗透性的提高空间仍然有限。因此,本文中试图从矿物掺和料和化学外加剂方面入手,探讨提高混凝土抗氯离子渗透性的有效途径。

2.1 矿物掺和料的选择

矿物掺和料的掺入,会在 2 个方面对混凝土的氯离子渗透产生影响。首先,矿物掺和料改善了混凝土内部的微观结构和水化产物的组成。由于稀释效应,特别是火山灰效应,减少了粗大结晶,稳定性极差,很容易遭到氯盐等侵蚀介质腐蚀的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水泥石-集料界面过渡区上的富集与定向排列,并生成了强度更高、稳定性更优、数量更多的低碱度水化硅酸钙凝胶,这对于提高包括抗氯离子渗透性在内的混凝土各方面耐久性的作用极大。同时,矿物掺和料是超细粉,它们的填充密实效应使水泥石结构和界面结构更加致密,使水和侵蚀介质难以进入混凝土内部,混凝土对氯离子扩散阻碍能力得到显著提高。另外,由于矿物掺和料的物理吸附(初始固化)和二次水化反应产物的物理化学吸附固化,有利于降低氯离子在高性能混凝土(HPC)中的渗透速度,提高了 HPC 的抗氯离子渗透性能。对矿物掺和料的氯离子固化机理研究表明:矿物掺和料的掺入,减少了混凝土早期水化产物的总量,因而混凝土水化早期的氯离子固化主要与矿物掺和料的初始固化力有关。粉煤灰由于其特殊的空心结构和复杂的内比表面积,初始固化力最强,在混凝土水

化早期对氯离子固化发挥着重要作用。在混凝土水化的中、后期,由于二次水化反应的发生,形成较多的水化产物 C-S-H 凝胶对氯离子强烈的物理化学吸附和水化铝酸钙与氯离子反应生成的 Friedel 盐,都对氯离子的固化发挥着重要作用^[2-3]。

目前,常用的混凝土矿物掺和料包括矿粉、粉煤灰、硅灰和天然沸石粉等。考虑到矿物掺和料的来源及经济因素,本文中选择了矿粉和Ⅱ级粉煤灰作为研究对象,分别考察了它们对混凝土抗氯离子渗透性的影响,试验结果如图 1、2 所示。由此得出两者的作用为:

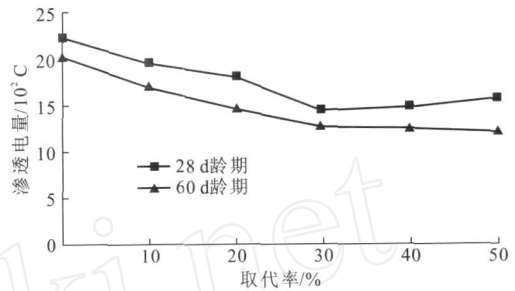


图 1 Ⅱ级粉煤灰对混凝土抗氯离子渗透性的影响
Fig. 1 Influences of II Fly Ash on Resistance Against Chloride Ion Penetration of Concrete

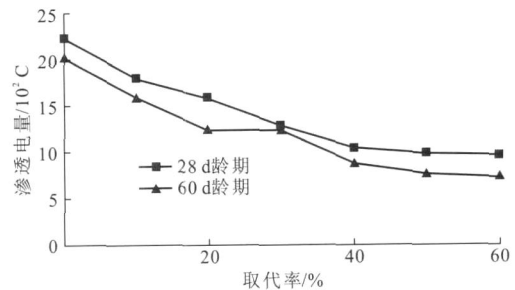


图 2 矿粉对混凝土抗氯离子渗透性的影响
Fig. 2 Influences of Slag Powder on Resistance Against Chloride Ion Penetration of Concrete

(1) 粉煤灰改善混凝土抗氯离子渗透性的功效。

由图 1 可以看出:随着粉煤灰取代率由 0% 增大到 30%,混凝土的抗氯离子渗透性逐渐提高,28 d 龄期的混凝土氯离子渗透电量由 2 215 C 下降到 1 434 C,降幅达 35.3%;60 d 龄期的混凝土氯离子渗透电量由 2 027 C 下降到 1 251 C,降幅达 38.3%。之后进一步增加粉煤灰取代率到 50%,28 d 龄期的混凝土氯离子渗透电量反而略有增加,而 60 d 龄期的混凝土氯离子渗透电量继续下降但不明显。总体而言,在一定掺量范围内,随着龄期的延长,粉煤灰的火山灰活性效应逐渐发挥出来,混凝土更加密实,混凝土抗氯离子渗透性也随之提高。单掺 30%(质量分数,下同)的Ⅱ级粉煤灰,其 60 d 龄期的混凝土氯离子渗透电量仅为同龄期空白混凝土的 60%。

(2) 矿粉改善混凝土抗氯离子渗透性的功效。由图 2 可以看出:相对于 I 级粉煤灰而言,矿粉改善混凝土抗氯离子渗透性的功效更加突出。随着矿粉取代率的逐渐增大,混凝土的抗氯离子渗透性随之提高。当矿粉的取代率从 0% 增大到 60% 时,28 d 龄期的混凝土氯离子渗透电量从 2 215 C 下降到 954 C,降幅高达 56.9%;60 d 龄期的混凝土氯离子渗透电量仅为同龄期空白混凝土的 36%。原因在于矿粉与 I 级粉煤灰除了种类不同外,两者的细度差别也较大。显然,矿粉的火山灰活性与微粉效应均要优于 I 级粉煤灰,因而体现出良好的抗氯离子渗透效果。

2.2 化学外加剂的选择

混凝土化学外加剂的种类很多,能够改善混凝土耐久性的主要是减水剂和引气剂。本研究采用了由福建科之杰有限公司研制的、专门针对混凝土氯离子渗透性的 Point-AC 混凝土抗氯离子渗透增强剂。该外加剂是由多种超细矿物掺和料、高效减水剂、纳米级超细有机纤维等无机与有机成分复合而

成的多功能添加剂,通过各种超细矿粉与超细纤维的填充密实作用和减水剂的减水增密作用达到高抗蚀的效果,适用于受无机盐侵蚀的海工、港口工程,适应了市场对高耐久性混凝土外加剂的需要^[4-7]。

表 1 为 Point-AC 的综合试验结果。由表 1 可以看出,随着 Point-AC 掺量(内掺)的增加,混凝土的各项性能随之表现出如下变化规律:当 Point-AC 的掺量(质量分数)从 10% 增加到 20% 时,其减水率逐渐增大,当掺量增大到 20% 时,其减水率达到 23.5%,且试验的 3 个掺量下的新拌混凝土的和易性均良好,泌水率低;混凝土的初凝时间相应延长,表明 Point-AC 有缓凝作用,适合泵送现浇施工;

养护 3、7、28 d 龄期的混凝土抗压强度比均高于 160%、140%、130%,表明 Point-AC 的增强效果显著;硬化混凝土的抗氯离子渗透性比逐渐减小,说明在合适的掺量范围(10% ~ 20%)内,增加 Point-AC 的掺量,有利于提高硬化混凝土的抗氯离子渗透性。

表 1 Point-AC 的综合试验结果

Tab.1 Compositive Experiment Results of Point-AC

Point-AC 的掺量/ %	减水率/ %	初凝时间/ min	和易性描述	泌水率/ %	抗氯离子渗透性比/ %	不同龄期(d) 下的抗压强度比/ %		
						3	7	28
0		0	良好	100.0	100.0	100	100	100
10	15.5	129	良好	10.1	19.6	164	143	131
15	20.0	145	良好	9.5	11.9	196	167	161
20	23.5	150	良好	10.3	9.1	217	181	168

2.3 配合比的优化设计

众所周知,水胶比(W/B)对混凝土各种性能都有十分显著的影响,而掺入矿物掺和料和化学外加剂是实现混凝土高性能的重要手段。研究表明:在合适的掺量范围内,虽然单掺硅灰、I 级粉煤灰、矿粉均明显改善了混凝土的抗氯离子渗透性,对其力学性能和工作性能没有不良影响,但是不同掺和料的组合叠加效果要更加优于其单掺效果。将二者组合复配不仅可以实现性能互补,而且可以降低成本。与此同时,考虑到减水、增强和提高抗氯离子

渗透性的需要,再复配适量的 Point-AC 混凝土抗氯离子渗透增强剂。因此,笔者决定胶凝材料体系由水泥一元组分改为由 I 级粉煤灰、矿粉与 Point-AC 复配的三元组分,经试验研究确定 I 级粉煤灰、矿粉、Point-AC 的复配掺量分别为 10%、30%、15%,其中 I 级粉煤灰的超量系数为 1.5。在此基础上,研究了在不同水胶比条件下,不同强度等级混凝土的抗氯离子渗透性和抗压强度的变化规律。所设计的各组混凝土的配合比及其技术要求见表 2,试验结果见表 3。

表 2 不同水胶比的混凝土配合比

Tab.2 Mixture Proportions of Concrete Under Different Water-cement Ratios

试验组编号	水胶比	强度等级	各材料用量/(kg · m ⁻³)							28 d 龄期的渗透电量要求/ C
			水泥	粉煤灰	矿粉	Point-AC	砂	石	水	
1	0.55	C30	147	49	98	49	800	1 060	180	2 000
2	0.50	C35	162	54	108	54	780	1 035	180	2 000
3	0.45	C40	175	58	117	58	772	1 023	175	1 000
4	0.40	C45	191	64	128	64	722	1 040	170	1 000
5	0.35	C50	212	71	142	71	688	1 031	165	800
6	0.30	C55	248	83	165	83	643	1 005	165	800

表3 不同配合比的混凝土性能检测结果

Tab. 3 Performance Test Results of Different Mixture Proportions of Concrete

试验组 编号	不同时间(min)下的坍落度/mm		不同龄期(d)下的抗压强度/MPa				不同龄期(d)下的渗透电量/C			和易性描述
	0	45	3	7	28	60	14	28	60	
1	185	160	18.4	30.4	39.5	46.7	1 626	1 127	987	黏聚性好,无离析泌水
2	180	160	21.2	35.8	46.7	53.8	1 354	1 024	886	黏聚性好,无离析泌水
3	170	155	24.9	37.9	49.2	60.1	1 131	971	753	黏聚性好,无离析泌水
4	175	150	29.3	43.5	55.4	66.8	1 021	702	521	黏聚性好,无离析泌水
5	170	145	34.7	51.7	62.5	70.1	842	426	227	较黏,无离析泌水
6	170	140	38.4	57.3	67.7	75.8	705	334	134	较黏,无离析泌水

由表3可以看出:随着水胶比的降低,混凝土拌和物的坍落度有所降低,但坍落度不低于170 mm,且45 min后的坍落度损失在15~30 mm之间,均满足泵送施工要求;混凝土的早期强度和后期强度随之提高,各组试件的28 d龄期抗压强度均达到相应组别的设计强度等级;渗透电量随之降低,并且随着龄期的延长,降低幅度更加明显;6组混凝土试件的60 d龄期渗透电量最大为987 C,最小仅为134 C,均满足《海港工程混凝土结构防腐蚀技术规范》(JTJ 275—2000)中对高性能混凝土的渗透电量小于1 000 C的质量要求;其中第6组混凝土的渗透电量在200 C以下,达到混凝土抗氯离子渗透性能等级评定中的“很低”等级。

3 工程案例

九天湖大桥位于福建厦门市杏林区东部杏北路,横跨九天湖,靠近厦门大学新校区,是厦门大学新校区与外界沟通的主要通道,桥梁设计为25 m+40 m+70 m+40 m+25 m的连续梁拱组合混凝土桥,主梁长度200 m,双侧引道各约15 m,全长235 m。该桥由于地处新开发的大学城中,景观要求较高。

该工程处于海港区,要求有较高的抗氯离子渗透性,位于水下区和浪溅区的水下灌注桩达44根之多。对混凝土的技术要求如下:强度等级C35,现场浇灌时的坍落度为(200±20) mm,抗氯离子渗透性要求渗透电量 $Q < 1 300 C$ 及氯离子扩散系数 $\mu < 3 \times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ 。考虑到海工混凝土的强度富余系数要求较高,试配强度应为设计强度的140%~150%,因此确定为52.5 MPa。综合上述优化的配合比设计结果,最终确定水下灌注桩的混凝土配合比为:水泥 $212 kg \cdot m^{-3}$;粉煤灰 $71 kg \cdot m^{-3}$;矿粉 $142 kg \cdot m^{-3}$;Point-AC增强剂 $71 kg \cdot m^{-3}$;砂 $707 kg \cdot m^{-3}$;石 $1 017 kg \cdot m^{-3}$;水胶比0.36;试配坍落度225 mm。

据此现浇水下灌注桩44根,经实测混凝土拌和物的流动性满足现场施工要求,抗压强度检测结果见表4。

由表4可知:44根水下灌注桩抗压强度的平均值达53.2 MPa,略高于试配设计强度52.5 MPa,满足设计要求;最小值为46.7 MPa,最大值为57.8 MPa;标准差为2.28 MPa,小于3.5 MPa,施工控制水平优良。

表4 水下桩的抗压强度统计结果

Tab. 4 Statistics Results of Compression Strengths of Under water Pegs

桩编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
抗压强度/MPa	52.6	55.3	56.4	52.8	54.6	49.6	49.6	55.5	57.5	50.6	51.3
桩编号	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
抗压强度/MPa	51.9	53.8	56.4	54.3	54.8	52.9	53.8	51.6	52.7	50.9	53.6
桩编号	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
抗压强度/MPa	57.8	54.2	51.8	52.8	54.7	52.9	55.6	52.9	51.9	52.0	54.9
桩编号	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
抗压强度/MPa	54.8	53.3	54.6	48.5	46.7	51.8	53.8	55.3	52.4	53.1	52.0

抽检了2根水下灌注桩的抗氯离子渗透性。采取现场取芯,然后切割成相应的标准试件,分别采用

库仑电量法和RCM法检测了混凝土试件的抗氯离子渗透性,抽检结果见表5。

表 5 抗氯离子渗透性的抽检结果

Tab. 5 Casual Inspection Results of Resistance Against Chloride Ion Penetration

施工时间	部 位	渗透电量/C	扩散系数/($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
2006-06-28	0# 台东-1# 桩	368	2.81
2006-07-12	0# 台东-5# 桩	339	2.87

抽检结果表明:库仑电量法测得的渗透电量仅为 300~400 C,远小于 1 000 C,满足《海港工程混凝土结构防腐蚀技术规范》(JTJ 275—2000)中对高性能混凝土渗透电量的质量要求;RCM 法测得的扩散系数仅为 $2.8 \times 10^{-12} \sim 2.9 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,小于 $8 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,属于氯离子渗透性较低的水平,抗氯离子渗透性较好。2 种方法测得的结果均表明,现场所浇筑的水下灌注桩达到了海工高性能混凝土的技术标准,满足海工混凝土高抗氯离子渗透的耐久性要求。

4 结 语

(1) 单掺粉煤灰或矿粉能有效地提高海工混凝土的抗氯离子渗透性,将二者组合叠加的功效要更加优于其单掺功效。由于矿粉同 级粉煤灰的平均粒径不在同一个数量级,相互间有着良好的填充密实效应(叠加效应),将二者组合复配不仅可以实现性能互补,而且由于 级粉煤灰价格便宜,可以降低成本,更适于在海工混凝土中推广使用。

(2) 由多种无机与有机组分复合而成的 Point-AC 混凝土抗氯离子渗透增强剂,通过各种超细矿粉与超细纤维的填充密实作用和减水剂的减水增密作用达到了减水、增强和高抗蚀效果,适用于受无机盐侵蚀的海工、港口工程,适应了市场对高耐久性混凝土外加剂的需要。

(3) 试验研究和工程应用表明, 级粉煤灰、矿粉和混凝土抗氯离子增强剂三元组分的复配使用,不仅在低水胶比,而且在较高水胶比的条件下,也能大幅提高混凝土的抗氯离子渗透性,有效地解决了处于水下区和浪溅区部位的海工混凝土的抗腐蚀难题,对于改善海工混凝土的耐久性有着显著作用,经试验确定了 级粉煤灰、矿粉、Point-AC 的复配掺量分别为 10%、30%、15%,其中 级粉煤灰的超量系数为 1.5。

参考文献:

References :

- [1] 孙湘平. 我国的海洋[M]. 北京:商务印书馆,1985:56-64.
SUN Xiang-ping. The Oceans of Our Country[M]. Beijing: The Commercial Press, 1985:56-64.
- [2] 胡红梅,马保国. 矿物功能材料对混凝土氯离子渗透性的影响[J]. 武汉理工大学学报,2004,26(3):19-22.
HU Hong-mei, MA Bao-guo. The Influence of Mineral Function Materials on Chloride Ion Penetration of Concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2004,26(3):19-22.
- [3] 胡红梅,马保国. 矿物功能材料的 Cl^- 结合能力[J]. 建筑材料学报,2004,7(4):406-410.
HU Hong-mei, MA Bao-guo. Binding Capacity of Mineral Functional Materials with Chloride Ion[J]. Journal of Building Materials, 2004,7(4):406-410.
- [4] 赵国藩,陈凤山,高 潮. CFRP 加固海工混凝土结构的抗 Cl^- 侵蚀试验研究[J]. 建筑科学与工程学报,2008,26(3):1-5.
ZHAO Guo-fan, CHEN Feng-shan, GAO Chao. Test Research on Chloride Ions Attack of Coastal Concrete Structure Reinforced by CFRP[J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2008,26(3):1-5.
- [5] 马昆林,谢友均,刘运华,等. 砂浆固化 Cl^- 性能的影响因素[J]. 建筑科学与工程学报,2007,24(1):37-41.
MA Kun-lin, XIE You-jun, LIU Yun-hua, et al. Influence Factors on Performance of Mortar Solidifying Chloride[J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2007,24(1):37-41.
- [6] 马昆林,谢友均,龙广成. 氯盐环境下桥梁混凝土结构的腐蚀行为及破坏机理[J]. 建筑科学与工程学报,2008,25(3):32-36.
MA Kun-lin, XIE You-jun, LONG Guang-cheng. Corrosion Behavior and Destructive Mechanism of Bridge Concrete Structure Under Chloride Salt Environment [J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2008,25(3):32-36.
- [7] 孙 洋,刁 波. 混合侵蚀与冻融环境下混凝土力学性能劣化试验[J]. 建筑科学与工程学报,2008,25(2):41-44.
SUN Yang, DIAO Bo. Experiment of Mechanical Properties Deterioration of Concrete in Multi-aggressive and Freeze-thaw Environment [J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2008,25(2):41-44.