

# 高性能海工混凝土的应用技术研究

朱伟宾<sup>1</sup>, 迟 衡<sup>2</sup>, 刘 琨<sup>2</sup>, 李翠珍<sup>2</sup>

<sup>1</sup>青岛市建筑工程管理服务中心, 山东 青岛

<sup>2</sup>青岛理工建业检测科技有限公司, 山东 青岛

收稿日期: 2023年5月30日; 录用日期: 2023年6月20日; 发布日期: 2023年6月30日

## 摘 要

研制了一种多功能混凝土外加剂, 在混凝土中掺加多功能混凝土外加剂后, 混凝土拌合物的和易性显著改善; 硬化混凝土的抗冻性、抗硫酸盐的侵蚀性以及抗Cl<sup>-</sup>渗透性均得到大幅度提高, 非常适合于跨世纪海工混凝土工程。

## 关键词

多功能外加剂, 抗冻性, 硫酸盐侵蚀, 钢筋锈蚀

# Research on the Application Technology of High-Performance Marine Concrete

Weibin Zhu<sup>1</sup>, Heng Chi<sup>2</sup>, Kun Liu<sup>2</sup>, Cuizhen Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Qingdao Construction Engineering Management Service Center, Qingdao Shandong

<sup>2</sup>Qingdao Technology Construction Testing Technology Co., Ltd., Qingdao Shandong

Received: May 30<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jun. 20<sup>th</sup>, 2023; published: Jun. 30<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

A multifunctional concrete admixture has been developed, which significantly improves the workability of concrete mixtures by adding multifunctional concrete admixtures to the concrete; the frost resistance, sulfate resistance and Cl<sup>-</sup> permeability of the hardened concrete have been greatly improved, which is very suitable for cross-century marine concrete engineering.

## Keywords

Multi-Functional Admixture, Freezing Resistance, Sulfate Corrosion, Steel Bar Corrosion

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国海岸线绵延 18000 km, 各种海洋混凝土工程投资巨大, 其使用寿命直接影响国民经济可持续发展战略。海工混凝土构筑物常年处于恶劣的海洋环境下, 各种不利因素无时无刻不在侵蚀着这些混凝土构筑物, 导致其过早破坏。上世纪 90 年代, 四航研究院对华南地区的惠州港和深圳赤湾港等 20 多个使用期大约 10 年的码头进行调查, 发现很多钢筋混凝土构件中均出现了顺筋锈蚀裂缝, 有的仅使用 8 年, 钢筋就严重锈蚀。调查研究的结果表明[1], 许多海工混凝土构筑物在远低于设计寿命期内就发生严重劣化, 必须进行大修或拆除重建。由此造成的经济损失特别巨大, 所以, 亟需投入大量的人力和物力资源来解决这一迫在眉睫的问题。

## 2. 造成海工混凝土劣化的因素

目前对海工混凝土性能劣化的研究, 主要围绕在海洋环境条件下的影响行为及其应对方法研究, 包括以下几个方面:

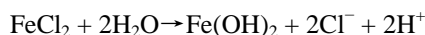
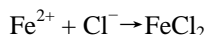
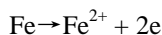
### 1) 混凝土的碳化行为及其加速钢筋锈蚀研究

混凝土的碳化(中性化)是在一定的环境湿度条件下, 大气中的  $\text{CO}_2$  向混凝土内部渗透或扩散, 与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  发生化学反应形成中性的  $\text{CaCO}_3$ , 从而导致混凝土的 pH 值下降。当混凝土的  $\text{pH} \leq 9$  时, 钢筋表面的保护膜就会被破坏而发生如下反应[2]:



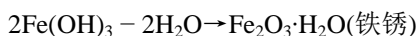
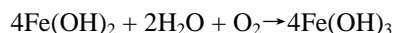
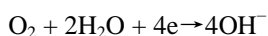
这时钢筋就开始不断锈蚀。在有  $\text{Cl}^-$  存在时, 钢筋表面将发生电化学反应锈蚀过程[3]:

阳极过程:



$\text{FeCl}_2$  水解又将  $\text{Cl}^-$  置换出来, 使  $\text{Cl}^-$  没有任何的消耗, 并且使钢筋周围的中性环境变成较强的酸性环境, 相应的阴极过程由吸氧反应变成析氢反应, 导致钢筋的锈蚀会更快。

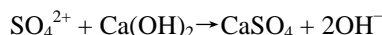
阴极过程:

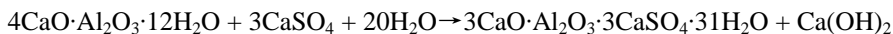


钢筋锈蚀生成的铁锈产生体积膨胀(最高可达锈蚀铁的体积的 6 倍), 从而导致混凝土保护层沿钢筋起鼓开裂而失去保护作用, 使钢筋锈蚀进一步加速。

### 2) 海水中硫酸盐对海工混凝土的腐蚀机理研究

在通常情况下, 拌制普通混凝土所用的水泥基本上都是通用硅酸盐水泥, 其熟料矿物中  $\text{C}_3\text{A}$  的含量约为 7%~15%。而海水中硫酸盐的含量是较高的, 通常在 1% 左右。硫酸盐会与混凝土中的成分发生如下反应:





生成的  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$  晶体含有大量的结晶水,其体积要比原有体积增大 1.5 倍以上,从而在硬化水泥石中产生较大的膨胀内应力,导致混凝土开裂破坏。

### 3) 温、湿度变化对海工混凝土性能劣化的机理研究

在海洋混凝土工程中,处于潮汐区和浪溅区的混凝土,潮起潮落和浪花飞溅会导致混凝土湿胀干缩,在干-湿界面处的干燥一侧就会产生拉应力  $\sigma_t$ , 如果  $\sigma_t$  大于混凝土自身的抗拉强度,混凝土就会产生微裂纹,久而久之,不断的干-湿循环,就会在混凝土表面区域产生无数的微裂纹而致混凝土表面粉化。同时,混凝土表面区域从海水中吸收的盐类会不断增多,随着水分的蒸发,盐类会结晶而产生体积膨胀,导致混凝土表层不断剥落。如果处于寒冷的冬季,混凝土中的水分会结冰,冰的体积会膨胀约 9%,也会导致混凝土开裂,再吸水再受冻,混凝土内部的微裂纹会不断增多或扩展,导致混凝土表层不断剥落。

因此,海工混凝土结构耐久性是一个迫切需要解决的问题,基于上面分析的原因,我们拟研制一种能抵抗各种破坏作用的外加剂:具有高抗渗、抗冻融、抗硫酸盐侵蚀和防钢筋锈蚀等的多功能混凝土外加剂。

## 3. 多功能混凝土外加剂的研制

我们根据混凝土理论、应用实践以及高耐久性海工混凝土的性能要求,采用复合的方式,研制了一种多功能混凝土外加剂,其基本组分和作用为:1) 减缩型聚羧酸减水组分,其减水率可达 30% 以上,在混凝土拌合物的流动性一定的情况下,能大幅度减少混凝土的用水量,使混凝土的 W/C 降低,密度显著提高;同时能有效降低混凝土的收缩性,避免混凝土在硬化过程中产生收缩微裂纹,使混凝土的渗透性非常低。2) 抗硫酸盐侵蚀组分,其主要成分是  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$  在混凝土凝结硬化过程中会发生缓慢的水化作用形成  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 当有硫酸盐侵入混凝土内时,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  与硫酸盐反应,生成极难溶的  $\text{BaSO}_4$ , 它使混凝土内部结构更加密实。3) 阻锈组分,其具有强氧化作用,能使钢筋表面形成一层致密的氧化物保护膜,并能修补钢筋表面的缺陷,使整个钢筋被一层氧化物保护膜所包裹,保护膜的致密性非常好,能有效阻止  $\text{Cl}^-$  的渗透,起到非常好的阻锈作用。4) 引气组分,其在混凝土搅拌过程中,能引入大量的高度分散的互不连通的微小气泡,气泡大小多介于  $10\sim 100\ \mu\text{m}$ , 平均气泡间距系数在  $100\sim 300\ \mu\text{m}$ 。在混凝土中引入的空气泡不仅能显著改善混凝土拌合物的和易性,还能大幅度提高混凝土的抗冻融破坏性[4]。将上述各组分与功能组分合理匹配后复合成的多功能混凝土外加剂(Ad)就能较好地满足高耐久性海工混凝土的性能要求。

## 4. 混凝土性能试验研究

### 1) 海水的化学成分

我们从黄海海域距离海岸线约 15 km 的部位抽取了一定数量的海水,进行了化学分析试验,试验结果见表 1。

**Table 1.** Chemical composition and contents of seawater

**表 1.** 海水的化学成分及其含量

元素	Na	Cl	Mg	S	K	Ca	Sr	Br	B	Si	F
存在形式	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Br}^-$	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$\text{F}^-$
含量(mg/L)	10,525	18,950	1370	890	375	405	8.5	67	4.4	3.1	1.4

从表 1 的分析结果可以得出,海水中的主要盐分是  $\text{NaCl}$  和  $\text{MgCl}_2$ , 约占 88.7%, 其次是硫酸盐(主要成分是  $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), 约占 10.8%。

## 2) 多功能混凝土外加剂(Ad)对钢筋锈蚀影响试验

参照《混凝土外加剂》(GB8076-1997) [5]中钢筋锈蚀快速试验方法(新拌砂浆法), 检验外加剂对钢筋的锈蚀作用及影响。

采用恒电位仪(输出电流范围不小于 0~2000  $\mu\text{A}$ , 可连续变化 0~2 V)。

采用新拌砂浆法, 砂浆水灰比 0.5, 灰砂比 1:2.5, 水为蒸馏水, 砂为标准砂, 水泥为基准水泥, 外加剂掺量为 6.0%。阳极钢筋采用 HPB300 $\phi$ 7, 阴极采用甘汞电极。

在测试时, 接通外加电流前, 先测出钢筋(阳极)的初始平衡电位  $E_a^0$ 。接通外加电流, 控制电流密度 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 并开始计算时间, 依次按 0、2、4、...、30 min 记录阳极极化电位值  $E_a$ 。

根据电位( $E_a$ ) - 时间( $t$ )曲线(如图 1)判断砂浆中的水泥、外加剂等对钢筋锈蚀的影响。

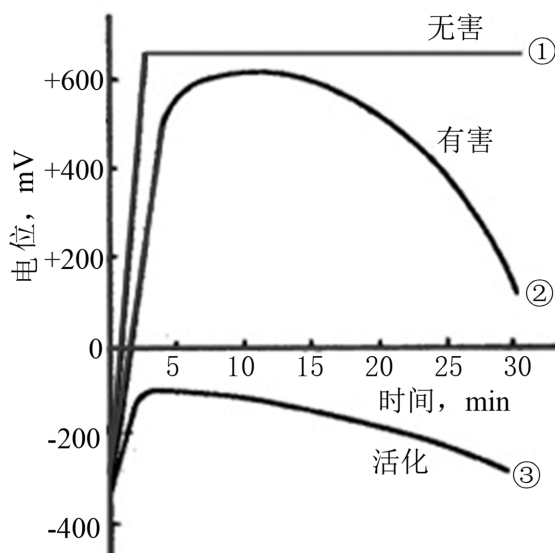


Figure 1. Analysis of Constant Current and Potential Time Curve

图 1. 恒电流、电位 - 时间曲线分析图

图 1 中的曲线①属钝化曲线, 表明钢筋表面钝化膜完好, 说明外加剂对钢筋有保护作用; 曲线②, 显示钢筋表面钝化膜受到破坏; 曲线③为活化曲线, 钢筋表面钝化膜受到严重损伤。

掺加多功能混凝土外加剂 + 3% NaCl 时钢筋极化电位值  $E_a$  试验数据见表 2, 电极电位 - 时间曲线分析图如图 2。

Table 2. Rebar polarization potential value  $E_a$  when adding multifunctional concrete admixture

表 2. 掺加多功能混凝土外加剂时钢筋极化电位值  $E_a$

时间 $t/\text{min}$	$E_a/\text{mV}$	时间 $t/\text{min}$	$E_a/\text{mV}$
0	-360	10	+530
2	-145	15	+538
4	+115	20	+545
6	+380	25	+548
8	+505	30	+556

上述试验结果表明: 含有 3% NaCl 的混凝土中的钢筋, 在掺加多功能混凝土外加剂后, 钢筋的  $E_a$ - $t$

曲线为钝化曲线, 说明较高 NaCl 含量的混凝土中的钢筋不会锈蚀。

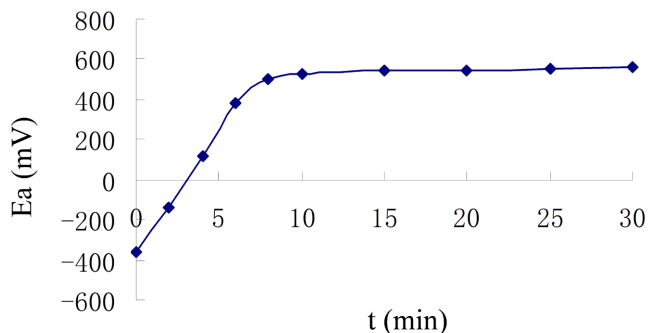


Figure 2. Ea-t curve when adding multi-functional concrete admixture + 3% NaCl

图 2. 掺加多功能混凝土外加剂 + 3% NaCl 时的 Ea-t 曲线

### 3) 掺加多功能混凝土外加剂的混凝土的性能

配制混凝土(C50)时的原材料: 水泥 P.O42.5R, 28 d 实测强度为 49.1 MPa,  $C_3A$  含量为 10.3%; 河砂, 细度模数  $\mu_f = 2.5$ , 含泥量为 1.2%; 花岗岩碎石, 粒径 5~20 mm, 含泥量为 0.4%; II 级粉煤灰(F), 烧失量为 7.6%, 需水量比为 105%; 磨细矿粉(B), 活性指数为 S95; 多功能混凝土外加剂(Ad), 掺量 6.0%; 自来水。混凝土配合比见表 3。混凝土试件制作和试验方法均按《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T50082-2009) [6] 的规定进行。混凝土抗压强度试件和抗硫酸盐侵蚀试件均采用尺寸为 100 × 100 × 100 mm 的立方体试件; 混凝土的抗冻性采用快冻法, 试件采用尺寸为 100 × 100 × 400 mm 的棱柱体试件。混凝土抗  $Cl^-$  渗透试验采用电通量法, 试件采用直径(100 ± 1) mm, 高度(50 ± 2) mm 的圆柱体试件。试验结果见表 3。

Table 3. Concrete mix ratio and its test results

表 3. 混凝土配合比及其试验结果

混凝土配合比(Kg/m <sup>3</sup> )							坍落度(mm)		抗压强度(MPa)		300 次冻融循环(%)		KS150 (%)	电通量 (C)
C	S	G	W	Ad	F	B	0 h	1 h	7 d	28 d	P	$\Delta W_{300}$	$K_f$	
330	706	1058	165	-	106	35	0	-	45.2	56.7	<60	>5.0	51	1,060
330	706	1,058	165	28	106	35	235	230	48.7	61.8	87	0.52	93	450

从表 3 的试验结果可以看出, 在混凝土中掺加多功能混凝土外加剂后, 混凝土拌合物的和易性非常好, 这有利于保证混凝土的施工质量; 混凝土的 28 d 抗压强度能满足强度等级的要求, 比同配合比的不掺外加剂的混凝土的抗压强度要提高约 9%, 说明多功能混凝土外加剂中的减缩型减水组分对水泥的水化、凝结硬化有较大的益化作用; 混凝土的抗冻等级要远高于 F300, 说明外加剂的引气作用使混凝土具有高抗冻融性; 当按最高抗硫酸盐等级 KS150 进行试验时, 混凝土抗压强度耐蚀系数  $K_f$  为 93%, 远高于 75%; 混凝土的电通量只有 450 C, 说明混凝土抵抗  $Cl^-$  的渗透性能非常高。

## 5. 结论

多功能混凝土外加剂适合于配制高性能海工混凝土; 在混凝土中掺加多功能混凝土外加剂后, 混凝土的性能能满足跨世纪海洋工程的要求, 并且无需采取特殊的施工措施诸如在混凝土表面涂防护层和在钢筋表面涂环氧保护层等, 简单易行, 技术经济效益非常好。

---

## 参考文献

- [1] 吴金海. 海洋环境下混凝土结构耐久性研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [2] [意]Mario Collepardi. 混凝土新技术[M]. 刘数华, 等, 译. 北京: 中国建材工业出版社, 2008: 105.
- [3] 迟培云, 李静, 编. 材料腐蚀学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2020: 209.
- [4] 蒋亚清. 混凝土外加剂应用基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 293.
- [5] 中国建筑材料科学研究总院. GB8076-1997. 中华人民共和国国家标准《混凝土外加剂》[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997.
- [6] 中国建筑科学研究院. GB/T50082-2009. 中华人民共和国国家标准《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.