

干湿循环条件下的混凝土抗海水侵蚀试验研究

吴向东, 邢建建, 张陌, 刘莹

黄河勘测规划设计研究院有限公司, 河南省郑州市 450000

摘要: 为了探究改善混凝土抗海水干湿循环侵蚀的方法, 设计了海水干湿循环条件下混凝土室内加速劣化试验。试验研究了 CSS 外加剂对混凝土抗海水侵蚀性能的影响及其作用机理。结果表明: 随着 CSS 外加剂掺量的增加, 混凝土抗腐蚀性能越好。当 CSS 外加剂的掺量为 5% 时, 混凝土的耐久性最优; CSS 外加剂具有微集料效应、改善物料堆积效果以及疏水与锁水的性能, 进而可提高混凝土综合耐久性;

关键词: 混凝土耐久性 ; 干湿循环; 海水侵蚀; CSS 外加剂

1 前言

近年来处于复杂海洋环境下的海工建筑物的耐久性问题受到人们广泛关注。港口、码头、桥梁等海工建筑物的耐久性取决于其自身抗海洋环境的能力, 尤其是处于水位变化区和浪溅区的建筑物不但遭受海水腐蚀还遭受干湿循环破坏。研究表明处于海洋环境且位于海水干湿交替区域的混凝土结构腐蚀十分严重^[1, 2]。为了使建筑物能够继续正常运行, 人们需要花费大量的人力物力对其进行维修改造或者重新建造。美国学者用“五倍定律”凸显了耐久性对保障生命财产安全与减少经济损失的重要性^[3]。著名混凝土专家 Mehta 和 Monteiro^[4]指出: 混凝土建筑物的耐久性问题对世界经济的发展有着不可忽视的影响, 并且这种影响力日益增长, 混凝土因腐蚀破坏而产生的财产损失已经上升为经济问题, 假使我们不采取相应措施对其进行控制甚至会制约一个国家的经济发展。

虽然前人对提高混凝土抗海水侵蚀作了大量的研究^[5-8], 但是海水侵蚀与干湿循环破坏耦合环境下的混凝土的耐久性的研究却较少。此外, 从材料层面上看, 许多新材料对混凝土抗海水干湿循环破坏的能力以及新材料对混凝土的作用机理仍需进一步研究。鉴于上述背景, 本文研究了 CSS 外加剂对混凝土抗海水侵蚀性能的影响及其作用机理。

2 试验原料

(1) 常规材料

本文采用由天瑞集团郑州有限公司生产的普通硅酸盐水泥 (P.O 42.5), 郑州南阳的河砂, 郑州贾峪的碎石, 郑州市万众新型建材有限公司生产的聚羧酸系减水剂, 郑州的自来水。上述材料均符合相关标准的要求。其中砂的细度模数为 2.80, 砂规格为中砂。碎石的粒径为 5-20mm, 堆积密度 1655Kg/m³, 表观密度 2785Kg/m³, 含泥量为 0.6%, 压碎值为 7%, 针状颗粒含量为 0%。

(2) CSS 外加剂

本文使用的 CSS 外加剂是一种以片状无机材料为基材, 经粉碎、颗粒调控和化学修饰等处理而形成的超疏水粉体, 使用时, 按照混凝土中胶凝材料质量的适当比例加入到混凝土中, 正常拌合、浇筑。将材料添加到混凝土中, 可用于锁定水, 改善微观结构界面, 阻挡毛细管间隙, 并阻止内部和外部水迁移。显着提高混凝土的抗冻性能, 早期开裂性能, 抗侵蚀性能, 提高混凝土的耐水湿性, 适用于对混凝土防冻, 防裂, 防水要求高的工程部位。CSS 外加剂的技术指标为: 外观为粉状, 无杂质, 无结块。细度 (0.045mm 方孔筛筛余) <15%。水接触角 >150°。安定性合格。CSS 外加剂如图 1 所示。

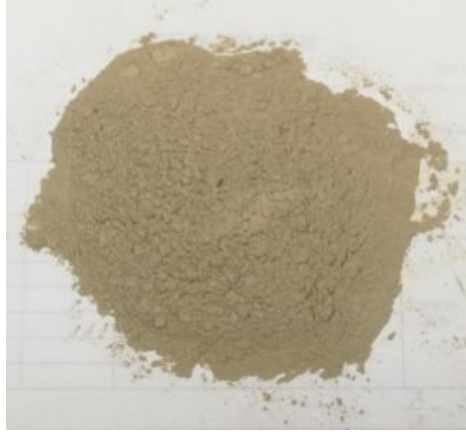


图 1 CSS 外加剂样品（粉状）

（3）海水侵蚀溶液

检测前应先配制模拟海水侵蚀溶液。根据 ASTM D1141-1998(2003)配制，浓度变成原浓度的 5 倍。每次配制需配制 10L 以上侵蚀溶液，配制好的溶液应在实验室温度下静止 8h。

3 试验方案

3.1 配合比设计

本试验采用不同 CSS 外加剂掺量来研究在海水干湿循环条件下混凝土耐久性最佳的配合比参数。表 1 为配合比设计方案。Y0、Y2、Y5 组为水胶比 0.45，不掺粉煤灰条件下 CSS 外加剂掺量为 0、2%、5%的混凝土。具体材料用量如表 2 所示。

表 1 配合比设计方案

试验编号	水胶比	CSS 外加剂掺量 (%)
Y0	0.45	0
Y2	0.45	2
Y5	0.45	5

表 2 混凝土各配合比下具体材料用量

编号	水胶比	水泥 (Kg/m ³)	水 (Kg/m ³)	砂 (Kg/m ³)	石 (Kg/m ³)	减水剂 (Kg/m ³)	CSS 外加剂 (Kg/m ³)
Y0	0.45	378	170	721	1128	3.78	0
Y2	0.45	378	170	717	1122	2.65	7.56
Y5	0.45	378	170	715	1118	1.13	18.89

3.2 试件尺寸的确定

研究发现较大尺寸规格的混凝土试件的试验数据具有较好的稳定性和准确性以及代表性^[9,10]，故合理选择尺寸显得十分重要。本试验采用尺寸为 100mm×100mm×100mm 的立方体试块与尺寸为 100mm×100mm×400mm 的长方体的试件。

3.3 腐蚀制度

本试验是将标养 28d 后的混凝土试件按表 3 的腐蚀方案展开的。

表 3 干湿循环制度

海水浸泡	放水	风干	加热至 60℃	恒温干燥	冷却至 20℃	抽水	干湿比
16h	0.5h	0.5h	0.5h	6h	2h	0.5h	3: 8

3.4 试验设备

本实验采用的全自动混凝土劣化仪来模拟室内海水干湿循环条件，劣化仪如图 2 所示。劣化仪的主要技术参数为：浸泡温度 20℃~25℃，烘干保温温度 (60±5)℃，制冷功率 1.6KW，加热功率 11KW，电压：380V，频率 50HZ。



图 2 全自动混凝土劣化仪

4 CSS外加剂对海水干湿循环条件下混凝土耐久性的影响规律

4.1 CSS 外加剂掺量对抗压强度耐蚀系数的影响规律

表 4 不同 CSS 外加剂掺量的试件的抗压强度耐蚀系数 (%)

干湿循环次数	试件编号		
	Y0	Y2	Y5
0	100.00	100.00	100.00
30	103.28	102.88	101.96
60	98.72	99.81	99.55
90	93.56	95.93	96.84
120	87.33	89.86	92.79

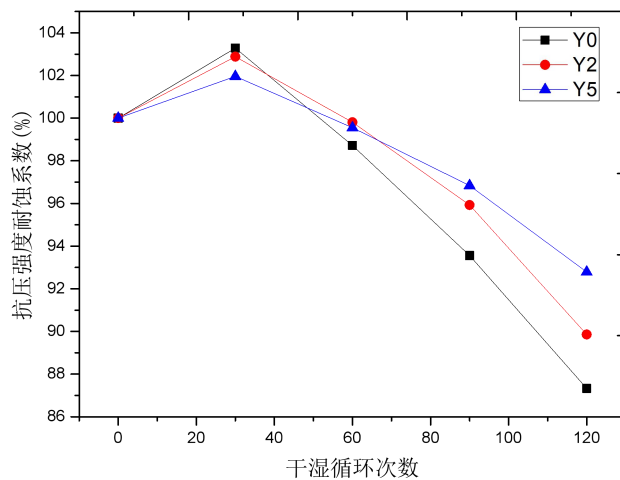


图 3 不同 CSS 外加剂掺量的试件的抗压强度耐蚀系数

由表 4 和图 3 可知，试验样品的抗压强度耐蚀系数在试验早期均有所增加。在 30 次干湿循环时不同 CSS 外加剂掺量的试验样品的抗压强度耐蚀系数达到最大。30 次干湿循环后不同 CSS

外加剂掺量的试件抗压强度耐蚀系数均呈下降趋势，掺有 CSS 外加剂的混凝土试件比不掺 CSS 外加剂的试件的抗压强度耐蚀系数下降的要慢。CSS 外加剂掺量越大，试验样品的抗压强度耐蚀系数越高。

在海水干湿循环试验的早期阶段，海水中盐类在混凝土孔隙中结晶并填充了混凝土的孔隙结构，使得混凝土的密实度有所增加，进而混凝土的抗压强度有所提高。但是随着干湿循环次数的增加，混凝土内部孔结构的盐溶液过度饱和，导致混凝土孔结构盐类过度结晶，混凝土内部空间不再能容纳更多的膨胀性产物，混凝土内部逐渐出现裂缝致使混凝土的力学性能逐渐下降。另外由于硫酸盐侵蚀等化学侵蚀生成了复盐，如：石膏、钙矾石。石膏在混凝土中不断沉积、结晶，而钙矾石由于含有大量结晶水，其可产生较大的局部膨胀压力。随着石膏与钙矾石的富集导致水泥石结构逐渐膨胀，混凝土内部出现裂缝，混凝土抗压强度降低。此外，镁离子可与水泥石的成分反应，新生成的物质由于硬度不足不再能承担骨架作用，混凝土的耐久性逐渐下降。

4.2 CSS 外加剂掺量对混凝土动弹性模量劣化的影响规律

由表 5 和图 4 可知，试件的动弹性模量在试验初期阶段均有所增加。在 30 次干湿循环时不同 CSS 外加剂掺量的混凝土试件的动弹性模量达到最大。30 次干湿循环后不同 CSS 外加剂掺量的试件动弹性模量均呈下降趋势，掺有 CSS 外加剂的混凝土试件比不掺 CSS 外加剂的试件的动弹性模量下降的要慢。CSS 外加剂的掺量越高，试件的相对动弹性模量越大

在海水干湿循环试验的早期阶段，海水中盐类在混凝土孔隙中结晶并填充了混凝土的孔隙结构，改善了孔隙结构特征，使得混凝土的密实度有所增加，进而混凝土的动弹性模量有所提高。但随着干湿循环次数的增加，混凝土内部孔结构的盐溶液过度饱和，导致混凝土孔结构盐类过度结晶，产生了结晶膨胀。同时由于氯离子侵蚀反应生成复盐，导致孔隙结构结晶膨胀，这些膨胀导致混凝土的孔结构遭受破坏致使混凝土动弹性模量降低。

表 5 不同 CSS 外加剂掺量的试件的相对动弹性模量 (%)

干湿循环次数	试件编号		
	Y0	Y2	Y5
0	100.00	100.00	100.00
30	102.79	102.34	101.89
60	94.79	96.06	97.1
90	86.47	88.86	91.26
120	75.33	78.95	84.17

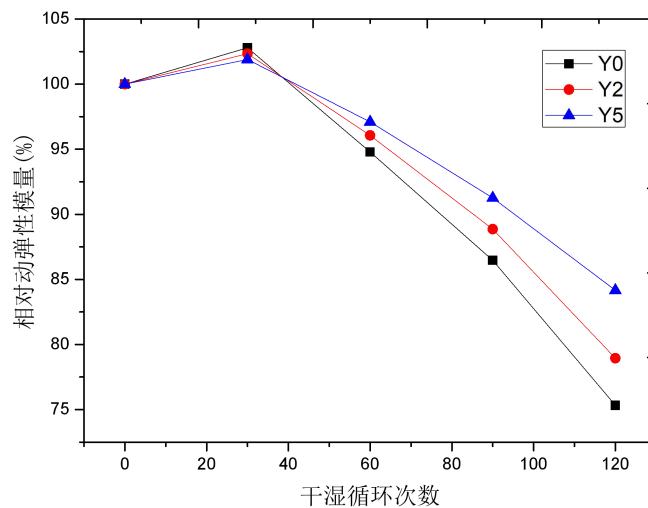


图 4 CSS 外加剂掺量相对动弹性模量的影响规律

4.3 CSS 外加剂对氯离子侵蚀深度的影响规律

图 5 为不同 CSS 外加剂的掺量的混凝土试件在 120 个干湿循环后氯离子的渗透深度，图中白色区域为氯离子的侵蚀深度，颜色较深的区域则表示未被氯离子侵蚀的区域。图 5 中 A、B、C 分别表示 CSS 外加剂掺量为 0%、2%、5% 的混凝土试件。从图 5 中我们可以清楚的看出：不掺 CSS 外加剂的混凝土试件的氯离子侵蚀深度最大，掺有 5% CSS 外加剂的混凝土试件的氯离子侵蚀深度最小。且可以看出随着 CSS 外加剂掺量的增加混凝土抵抗氯离子侵蚀的能力越好。

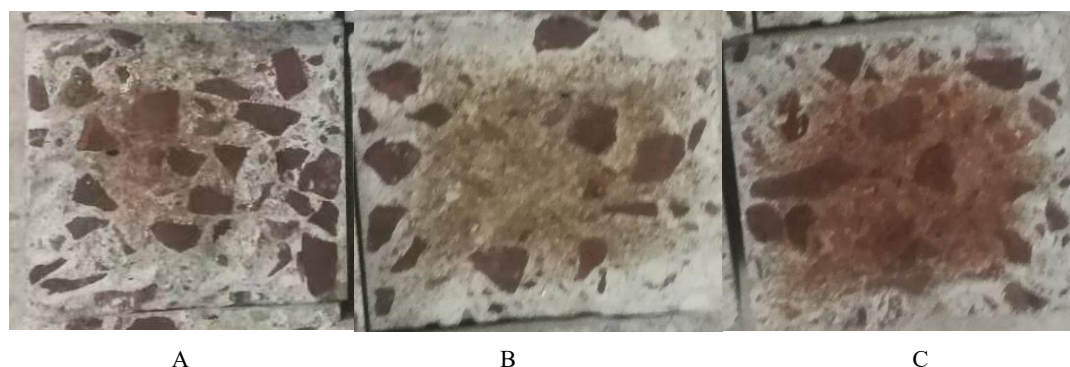


图 5 CSS 外加剂掺量对氯离子侵蚀深度的影响

4.4 CSS 外加剂微观机理分析

所谓的超疏水材料是指水与材料表面的接触角大于 150 度，滚动角大于 10 度。现实生活中许多的动植物器官或组织都具有超疏水的效果，例如荷叶、水黾的腿，其中最典型的是“荷叶效应”，当水落在荷叶上时水不会留在荷叶上。前人通过研究发现荷叶表面是由许多纳米级的“乳突”构成，当水与超荷叶表面接触时，会有空气存在于微小突起之间，从而大大减小水与超疏水材料表面的接触面积。又由于水的表面张力作用，使得水滴在这种粗糙表面的形状接近于圆形，其接触角可达 150° 以上。通过查阅相关资料了解了超超疏水材料制备技术主要分为两种：一种是在材料表面构造粗糙结构，另一种是在粗糙的表面通过修饰低表面能物质使材料的表面能增加，这样可以降低水与材料的接触角从而起到疏水的效果。通过修饰低表面能物质的手段来增大接触角的难度比较大，且具有一定的有限性。在目前，大家使用较多的方法则是增加材料的粗糙度。在材料的扫描电镜中我们发现材料的组成结构中 80% 的结构为层台结构，即在粗糙结构上有凸起的平台，凸台表面还有凸起。大小不一的凸台层层叠加使材料表面的粗糙度更大。此外，层台结构的尺寸在 2-300 μm 之间，本身部分层台结构为纳米级尺寸，层台结构使材料表面具有微纳米双重结构。当水与材料表面相互接触时，水只能与材料的一小部分接触，增大了水与材料间的接触角，使接触角大于 150 度，从而达到了超疏水的目的。通过扫描电镜还可发现组成材料的结构中含有 15% 的平台结构。平板结构，在混凝土中呈基本乱向排列，上下层重叠，对水和其他腐蚀物质的渗透方向形成强烈的阻隔，对增强构筑物的强度和抗渗透性有良好的效果。有机复合物在碱性条件下与无机成分表面产生反应，从而具有疏水功能。将超细薄片作为疏水物质的载体，使原本无定形的疏水物质具有特定结构，一方面利用平板结构对裂缝形成结构约束，对水分迁移形成阻挡屏障，另一方面利用疏水性改变水泥基材料的表面张力，减小了与水分的接触范围，延缓水分渗透。

5 结论

本文考虑了海水腐蚀与干湿循环破坏共同作用对混凝土耐久性的影响，设计了海水干湿循环条件下混凝土室内加速劣化试验。试验研究了不同 CSS 外加剂掺量对混凝土的物理力学性能的影响规律以及 CSS 外加剂的微观特性。本试验得出以下主要结论：

(1) 随着 CSS 外加剂掺量的增加, 混凝土的劣化速度越慢, 混凝土的耐久性越好。当 CSS 外加剂的掺量为 5% 时, 混凝土的耐久性最优。

(2) 在海水干湿循环侵蚀破坏下, 不同 CSS 外加剂掺量的混凝土耐久性表现在抗压强度耐蚀系数、相对动弹性模量方面均经历了稍有增加后缓慢下降的变化规律。

(3) CSS 外加剂具有微集料效应、改善物料堆积效果以及疏水与锁水的性能, 进而可提高混凝土综合耐久性。

参 考 文 献:

- [1] 李永强. 海洋浪溅区混凝土内部湿度传输规律及其抗氯离子侵蚀性能[D]. 宁波: 宁波大学, 2017.
- [2] Ann K Y, Ahn J H, Ryou J S. The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(1): 239-245.
- [3] 王晋宝, 许盛龙, 田美灵, 李强, 王亚军. 干湿-温度双循环作用下氯离子在混凝土中的传输性能研究[J]. *混凝土与水泥制品*, 2019(2): 6-9.
- [4] Mehta P K, Monteiro P J M. *Concrete : Microstructure, Properties and Materials*[M]. New York: The McGraw-Hill Companies, 2006, 2-27.
- [5] 张明春, 陈爱芝. 海水环境混凝土耐久性探讨[J]. *商品混凝土*, 2005(4): 33-38.
- [6] 宿晓萍, 王清. 复合盐浸-冻融-干湿多因素作用下的混凝土腐蚀破坏[J]. *吉林大学学报*, 2015, 45(1): 112-120.
- [7] 贺鸿珠, 刘军, 杨胜杰, 姜世全. 掺粉煤灰混凝土耐海水侵蚀性能的试验研究[J]. *混凝土与水泥制品*, 2000(3): 7-11.
- [8] 沈骏, 袁梦, 闫敏, 欧阳峰, 陈达, 吕超凡. 海洋环境下干湿循环对结构混凝土性能影响的研究现状、存在问题及其发展趋势[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(6): 1929-1938.
- [9] 何海杰, 乔宏霞, 何忠茂, 曹辉, 周茗如. 混凝土抗硫酸盐腐蚀性的试件尺寸选取[J]. *粉煤灰综合利用*, 2012(2): 3-5.
- [10] 冷发光, 丁威, 张仁瑜, 李章建, 李昕成, 田冠飞, 纪宪坤. 尺寸效应对混凝土耐久性影响研究[J]. *中国建材科技*, 2008(2): 16-19.

作者简介: 吴向东, 男, 1972年生, 宁夏盐池人, 高级工程师。

地址: 河南省郑州市金水区水科路6号, 电话: 18638020900, E-mail: wxd95@163.com。