

LÜSE HUNNINGTU DE XINGNENG YANJIU

绿色混凝土的性能研究

■ 孙文标 著



 黄河水利出版社

绿色混凝土的性能研究



孙文标 著

黄河水利出版社

· 郑州 ·

图书在版编目(CIP)数据

绿色混凝土的性能研究/孙文标著. 郑州:黄河水利出版社,2016.8

ISBN 978-7-5509-1542-8

I. ①绿… II. ①孙… III. ①混凝土-无污染技术-研究 IV. ①TU528

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第221391号

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼14层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940、66020550、66028024、66022620(传真)

E-mail:hhslebs@126.com

承印单位:郑州红火蓝焰印刷有限公司

开本:850 mm × 1 168 mm 1/32

印张:3.75

字数:110千字

印数:1—500

版次:2016年8月第1版

印次:2016年8月第1次印刷

定价:20.00元

前 言

环境和资源是人类社会面临的重大问题。近年来频繁出现的雾霾使更多的国人感受到了解决环境问题的紧迫性。我国水泥产量多年来位居世界第一,水泥的生产和使用为国民经济的发展立下了汗马功劳。然而,水泥生产过程中的高污染和高能耗也引起了人们的关注。

水泥生产中的问题主要来自水泥熟料“两磨一烧”生产过程。因此,大量使用工业固体废弃物,利用其潜在的水泥活性从而降低水泥熟料的用量,对环境保护和水泥产业的发展具有重大意义。近年来,国内外不少学者对大量使用工业固体废弃物的绿色水泥及混凝土进行了大量的研究,但对制约绿色混凝土普遍推广应用的耐久性问题仍缺乏系统研究。

混凝土的耐久性可以通过其抗氯离子渗透性能来评价。作者所在的课题组研制了绿色混凝土材料,并将其命名为凝石。本书选用凝石作为绿色水泥配置了绿色混凝土,围绕抗氯离子渗透性能,较为系统地对绿色混凝土的性能进行了研究。全书共分6章,第1章为绪论,第2章研究了绿色混凝土拌和物的和易性,第3章研究了绿色混凝土的水化硬化特征,第4章研究了绿色水泥对氯离子的固化,第5章为绿色混凝土的抗氯离子渗透性能试验及分析,第6章为研究的结论。

本研究得到了清华大学孙恒虎教授,中国矿业大学(北京)李淑琴高工、黄玉诚教授、杨宝贵教授,北京科技大学毛信理教授、倪文教授的大力帮助和指导,还得到了中国矿业大学(北京)郭德勇教授、秦跃平教授、傅贵教授,北京市城市管理委员会冯向鹏博士,河南工程学院张

瑞林教授、杨书召教授的热情帮助与鼓励,在此一并致谢!

限于作者的水平,书中可能存在不当甚至错误之处,恳请广大读者批评指正。

作者

2016年8月

目 录

前 言	
第 1 章 绪 论	(1)
1.1 引 言	(1)
1.2 研究的意义	(5)
1.3 氯离子对混凝土渗透的研究进展	(5)
1.4 本书的研究内容及研究方法	(15)
第 2 章 凝石混凝土拌和物的和易性	(17)
2.1 引 言	(17)
2.2 原材料与试验设计	(18)
2.3 凝石混凝土拌和物的流动性	(21)
2.4 凝石混凝土拌和物的黏聚性	(23)
2.5 胶凝材料颗粒在浆体中的沉降	(23)
2.6 本章小结	(35)
第 3 章 凝石胶凝体系的水化硬化特征	(36)
3.1 引 言	(36)
3.2 原材料与试验设计	(37)
3.3 凝石混凝土的强度	(41)
3.4 凝石混凝土中的孔结构	(46)
3.5 凝石混凝土的吸水率	(49)
3.6 凝石的水化特征	(50)
3.7 凝石混凝土孔溶液的 pH 值	(53)
3.8 凝石混凝土中的界面过渡区	(56)
3.9 本章小结	(68)

第4章 凝石对氯离子的固化	(70)
4.1 引言	(70)
4.2 原材料与试验设计	(72)
4.3 凝石对内掺氯离子的固化	(75)
4.4 凝石对环境氯离子的固化	(81)
4.5 凝石净浆的氯离子吸附等温线与数学模型的拟合	(82)
4.6 本章小结	(86)
第5章 凝石混凝土抗氯离子渗透性能试验及分析	(88)
5.1 引言	(88)
5.2 氯离子在凝石混凝土中的渗透性能	(90)
5.3 氯离子在混凝土中的扩散系数与混凝土强度和孔隙率的关系	(91)
5.4 凝石混凝土的抗氯离子渗透机理	(96)
5.5 本章小结	(103)
第6章 结论	(104)
参考文献	(107)

第1章 绪论

1.1 引言

1824年英国人发明波特兰水泥后,1830年前后混凝土即问世。混凝土是现代使用最广泛的建筑材料,不仅在工业与民用建筑中普遍应用,而且大量用于各种严酷环境中使用的重大结构,如跨海大桥、海底隧道、核反应堆、海上采油平台、毒害废物处置工程等。据不完全统计和推算,世界混凝土年使用量应不少于45亿 m^3 。另据介绍,美国1991年全国混凝土建筑物总值已达6万亿美元之巨。与其他常用建筑材料(如钢铁、木材、塑料等)相比,混凝土生产能耗低,原料来源广,工艺简便,因而生产成本低;它还具有耐久、防火、适应性强、应用方便等特点。因此,在今后相当长的时间内,水泥混凝土仍将是应用最广、用量最大的建筑材料^[1]。钢筋混凝土结构结合了钢筋与混凝土的优点,造价较低,是土木工程结构设计中的首选形式,其应用范围非常广泛。虽然随着新的结构计算理论的提出和新型建筑材料的出现,将来还会出现许多新的结构形式,但可以肯定的是,钢筋混凝土结构仍然是新世纪最常用的结构形式之一。然而,钢筋混凝土结构并非十全十美。事实上,从混凝土应用于土木工程至今的150年间,大量的钢筋混凝土结构由于各种各样的原因而提前失效,达不到预定的服役年限。这其中有的是结构设计的抗力不足造成的,有的是使用荷载的不利变化引起的,但更多的是结构的耐久性不足导致的。

一般混凝土建筑物的使用寿命都要求大于50年,美国对桥梁的耐久性则要求为120年。但是近四五十年来,混凝土结构物因材质劣化

造成失效以致破坏崩塌的事故在国内外都屡见不鲜,并有愈演愈烈之势。混凝土的大量使用始于 20 世纪 30 年代,到五六十年代达到高峰。美国公路总局 1969 年用于公路桥梁路面修补的经费达 26 亿美元,1979 年达 63 亿美元。美国 1991 年在提交国会的报告《国家公路和桥梁现状》中指出,美国现存的全部混凝土工程价值约 6 万亿美元,而每年用于维修的费用高达 300 亿美元;据英国 1979 年调查,其混凝土结构有 36% 需重建或改建;1980 年英国的建筑维修费用占建筑总费用的 2/3。许多发达国家每年用于建筑维修的费用都超过新建的费用。加拿大魁北克省博赫尔洛依斯水电站于 1928 年开始兴建,至 1960 年全部建成。由于存在碱-集料反应,早在 1940 年就发现南部坝体因出现裂缝而渗漏,后来进水系统和办公大楼出现开裂和变形。1972 年又发现上游数英里处的两座吊桥严重开裂和变形。于 1958 年建成的北部坝体平均每年向北移动 1.7 mm,进水系统每年向下移动 1.9 mm,因而导致升降机井附近的瓷砖开裂。南非 1981 年用于拆换桥梁、挡土墙、墩柱、路面、路缘、蓄水坝、系桩柱、防波堤、电杆基础等的经费就超过 2 700 万英镑。这些结构物多是在建成后 3~10 年内就发现开裂的。

我国混凝土结构的耐久性同样令人担忧,北方混凝土结构的破坏形式主要是冻害加钢筋腐蚀,南方则以钢筋腐蚀为主。我国存在着广泛的盐害环境,北方地区使用除冰盐有增无减,桥梁道路并未能采取有效的防护措施。北京市从 20 世纪 70 年代初开始大量修建立交桥,90 年代初就发现严重的破坏。专家们观察到三元立交桥、西直门立交桥等处的混凝土表面出现了剥蚀、起砂、露石现象;梁和柱裂纹较严重,表面多处有锈斑。到 90 年代末,使用不足 20 年的西直门立交桥由于钢筋腐蚀破坏严重,不得不于 1999 年拆除重建。经各方面专家调研分析,西直门立交桥钢筋腐蚀破坏的原因与冬季使用除冰盐有关。

我国是一个海岸线很长的国家,大规模的基本建设多集中于沿海地区,建成了深圳、珠海、汕头、厦门等经济特区以及上海这样的特大开放城市,为此需要修建大量的海工建筑和大规模的基础设施。这些海工建筑和基础设施的耐久性令人关注。以往的海港码头等工程,多数达不到设计使用寿命要求。1981~1985 年,南京水利科学研究院、北

京水科学技术研究院、长江科学院、华东水利学院、交通部等科研单位曾相继对中小水闸、海港码头进行大面积调查,发现使用7~20年的水闸、码头由于钢筋腐蚀破坏很严重^[2]。

浙江某一发电站,位于东海之滨的宁波市镇海区,厂区处于南江下游河口段,属于海洋性气候,从建设电厂至今,已有近26年。由于该电厂在氯离子的持续侵蚀作用下,各个建设时期的混凝土结构均有开裂、剥落及钢筋锈蚀等现象,在混凝土保护层出现了较宽的纵向锈胀裂缝,钢筋严重锈蚀。经过调查发现^[3]:升压站的主要受力构件中,70%的混凝土柱和25%的混凝土梁有较严重的纵向裂缝和露筋等耐久性损伤(见图1-1、图1-2);桁架耐久性损伤最为严重,几乎100%的桁架都有严重的表面混凝土剥蚀、钢筋外露现象(见图1-3)。

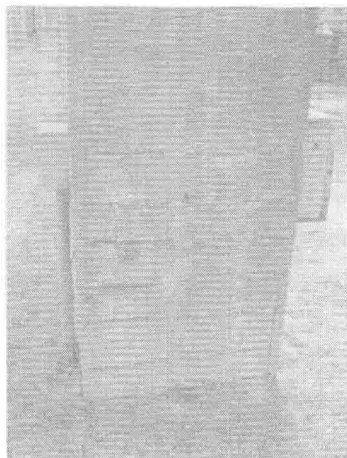


图 1-1 钢筋暴露的混凝土柱



图 1-2 钢筋暴露的混凝土梁

此外,目前我国正在实施西部大开发战略,西部存在广泛的盐渍地区,这种地区工程所处环境的高氯离子、高盐含量特征导致了外部离子(主要是氯离子)很容易通过混凝土保护层渗透到达钢筋表面,破坏其钝化膜,使钢筋腐蚀成为混凝土结构的主要破坏特征。

大量混凝土构筑物的提前腐化及损毁结构的修补与重建等巨额费用使混凝土的耐久性问题得到了学术界和各国政府的普遍关注。20

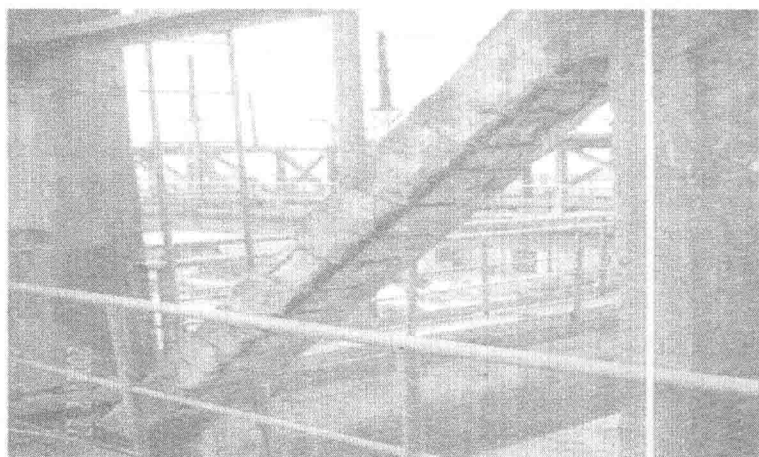


图 1-3 露筋严重的混凝土桁架

世纪 70 年代以来,大量的人力、物力、财力开始投入到混凝土耐久性的研究中。在美国混凝土协会(ACI)、中国建筑材料协会等权威学术机构举行的学术会议中,耐久性问题均占很大比重,有关混凝土耐久性研究的文章也屡屡出现于美国混凝土协会材料期刊(ACI Materials Journal)、《水泥与混凝土研究》(Cement and Concrete Research)、土木工程材料期刊(Journal of Materials in Civil Engineering)、混凝土杂志(Magazine of Concrete Research)等著名学术期刊中。

混凝土较常见的破坏因素有:①冻融循环作用;②钢筋锈蚀作用;③碳酸盐化的作用;④淡水溶蚀作用;⑤盐类侵蚀作用;⑥碱-集料反应;⑦酸碱腐蚀作用;⑧冲击、磨损等机械破坏作用等^[4-7]。

在 1991 年召开的第二届混凝土耐久性国际学术会议上,Mehta 教授在题为《混凝土耐久性——五十年进展》的主旨报告中指出:“当今世界,混凝土破坏的原因,按重要性递降顺序排列是:钢筋腐蚀、寒冷气候下的冻害、侵蚀环境的物理化学作用。”^[8]可见钢筋腐蚀被列为第一位耐久性问题。在影响钢筋腐蚀的多种因素中,混凝土的氯离子含量影响极大,因此有必要对混凝土的抗氯离子渗透性能进行研究。

1.2 研究的意义

传统的波特兰水泥在其生产过程中不仅消耗了大量的资源和能源,而且给生态环境造成了污染,带来了很大的负面影响。为解决该问题,清华大学的孙恒虎教授领导的课题组根据仿地成岩原理发明了新一代胶凝材料——绿色混凝土材料,并命名为凝石。凝石是以地学理论为基础,以循环经济思想为指导,利用地壳中最丰富的硅铝质物料为主要原料,配以少量的由多种矿物复合成的成岩剂,模仿大地造岩过程,采用微晶二元清洁制备技术制备而成的硅铝基胶凝材料。凝石的发明突破了传统钙基胶凝材料理论、技术和标准体系的约束,建立了以硅中心稳定理论为核心的仿地成岩的凝石理论体系。凝石技术极大地拓展了水硬性胶凝材料的原料选取范围,开辟了一条大量和全面利用固体废弃物(用量可达95%以上)及大幅度降低能耗(节能可达70%以上)制备高性能类水泥胶凝材料和类岩石混凝土的新途径^[9-11]。

在中国,凝石技术的大规模产业化及应用已取得了巨大成功。现已大量用于道路混凝土路面工程、建筑结构工程、采矿充填工程、水利工程、海洋工程以及混凝土预制件等的生产或应用研究^[12-15]。郑州黄河游览区的炎黄二帝塑像即为凝石混凝土浇筑。

凝石由于技术原理及成分不同于传统水泥,故凝石混凝土的耐久性必然不同于水泥混凝土。水泥混凝土的抗氯离子渗透性能研究已取得了很多成果,而凝石混凝土的抗氯离子渗透性能研究还很少,本书将填补此项空白,从而为凝石混凝土的推广应用提供一定的理论支持。

1.3 氯离子对混凝土渗透的研究进展

1.3.1 氯离子的致锈机理

氯离子在混凝土中的迁移或渗透通常有三种方式:扩散、毛细管吸附和渗透^[16]。扩散是孔体系内不能移动的水中的氯离子浓度梯度的

结果,即氯离子从高浓度区向低浓度区移动;毛细管吸附是氯离子随水一起迁移进入开口孔体系;渗透是氯离子和水在压力下一起迁移进入混凝土。三种迁移的定义机制不同,在工程界,人们习惯于把氯离子在混凝土中的总迁移量统称为渗透。氯离子穿过混凝土保护层到达钢筋表面后,将对钢筋产生破坏钝化膜、形成腐蚀电池的作用以及发挥去极化作用和导电作用。

1.3.1.1 破坏钝化膜

水泥水化的高碱性使混凝土内钢筋表面产生一层致密的钝化膜。以往研究认为,该钝化膜由铁的氧化物构成,但最近研究表明,该钝化膜中含有 Si-O 键,它对钢筋有很强的保护能力。然而,该钝化膜只有在高碱性环境中才是稳定的,当 $\text{pH} < 11.5$ 时,钝化膜就变得不稳定,当 $\text{pH} < 9.88$ 时,该钝化膜生成困难或已经生成的钝化膜逐渐被破坏。氯离子是极强的去钝化剂,氯离子进入混凝土到达钢筋表面吸附于局部钝化膜处时,可使该处的 pH 值迅速降低到 4 以下,从而破坏钢筋表面的钝化膜^[17-19]。

1.3.1.2 形成腐蚀电池

如果在大面积的钢筋表面上具有高浓度氯化物,则氯化物所引起的腐蚀可能是均匀腐蚀,但是在不均质的混凝土中常见的是局部腐蚀。氯离子对钢筋表面钝化膜的破坏发生在局部,使这些部位露出了铁基体,与尚完好的钝化膜区域形成电位差;铁基体作为阳极而受腐蚀,大面积钝化膜区域作为阴极。腐蚀电池作用的结果是,在钢筋表面产生蚀坑,由于大阴极对应于小阳极,蚀坑发展十分迅速。

1.3.1.3 去极化作用

氯离子不仅能促成钢筋表面的腐蚀电池,而且能加速电池的作用。氯离子(Cl^-)与阳极反应产物 Fe^{2+} 结合生成 FeCl_2 ,将阳极产物及时地搬运走,使阳极过程顺利进行甚至加速进行。通常把使阳极过程受阻称作阳极极化作用,而把加速阳极极化作用称作去极化作用,氯离子正是发挥了阳极去极化作用。

在存在氯离子的混凝土中,在钢筋的锈蚀产物中是很难找到 FeCl_2 的,这是由于 FeCl_2 是可溶的,在向混凝土内扩散时遇到 OH^- 就能生成

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,再进一步氧化成铁的氧化物,就是通常说的铁锈。由此可见, Cl^- 起到了搬运的作用,却并不被消耗,也就是说,进入混凝土中的游离 Cl^- 会周而复始地起到破坏作用,这是氯离子危害的特点之一。^[20]

1.3.1.4 导电作用

腐蚀电池的要素之一是要有离子通路。混凝土中氯离子的存在强化了离子通路,降低了阴阳极之间的欧姆电阻,提高了腐蚀电池的效率,从而加速了电化学腐蚀过程。氯化物还提高了混凝土的吸湿性,这也能减小阴阳极之间的欧姆电阻^[3]。

1.3.2 混凝土抗氯离子渗透性能的影响因素

影响因素众多是致使氯离子对混凝土渗透过程异常复杂的重要原因。总体来看,影响因素可分为两大类,即内部因素和外部因素。内部因素主要有混凝土的孔结构、矿物成分、饱水状态等。其中混凝土的孔结构受水灰比、应力状态、胶凝材料和掺合料及龄期等因素的影响。混凝土的矿物成分在骨料相同时受胶凝材料及掺合料的类型、用量及水化程度等影响。混凝土的饱水状态与所处的环境有关。外部因素包括环境氯离子浓度、氯盐的种类以及其他因素对混凝土的破坏等。图1-4是对混凝土抗氯离子渗透性能影响因素的归纳。

1.3.2.1 水灰比

通常情况下,水灰比越小,混凝土的孔隙率就越小,抗氯离子渗透性能也越好。巴恒静等选择水灰比为0.35、0.4和0.45的混凝土^[21],袁承斌等选择水灰比为0.4和0.5的混凝土^[22],赵尚传等选择水灰比为0.29、0.33、0.35、0.4和0.5的混凝土^[23],Pa Pa Win等选择水灰比为0.45和0.65的混凝土^[24],采用不同的试验方法进行的研究结果都表明:水灰比越小,混凝土的抗氯离子渗透能力越强。杨建森等采用正交试验研究了水灰比、含气量和粉煤灰掺量三个参数对混凝土氯离子扩散系数的影响。结果表明,水灰比对混凝土28d的氯离子扩散系数影响最大,随着水灰比的增大,氯离子扩散系数也增大^[25]。

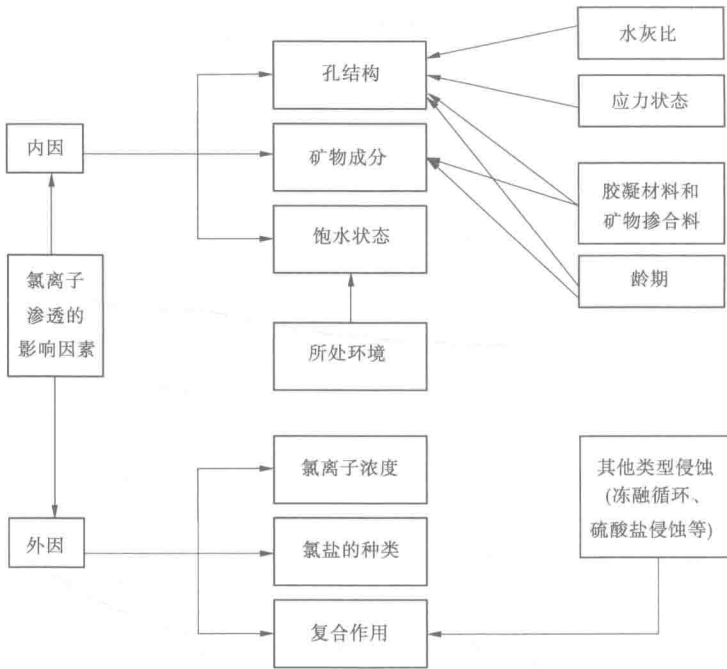


图 1-4 混凝土抗氯离子渗透性能的影响因素

1.3.2.2 应力状态

混凝土所处的应力状态不同,对混凝土抗氯离子渗透性能的影响也不同。处于压应力状态下的混凝土中氯离子的扩散系数比处于无应力状态下的小,而处于拉应力状态下的混凝土中氯离子的扩散系数则较无应力状态下的大^[26,27]。其原因主要是施加应力对混凝土内部的微细裂缝起到了抑制或扩展的作用^[22]。

1.3.2.3 胶凝材料和矿物掺合料

胶凝材料和矿物掺合料不仅影响混凝土的孔结构,也对混凝土固化氯离子的能力有很大影响。现代混凝土大量使用矿物掺合料,使矿物掺合料成了混凝土中除胶凝材料、水、砂、石及化学外加剂外的第六组分。矿物掺合料的作用一方面降低材料成本,另一方面是改善混凝土的物理力学性能。用于混凝土中的矿物掺合料可分为活性矿物掺

合料和非活性矿物掺合料两大类。非活性矿物掺合料一般与胶凝材料组分不起作用,或化学作用很小,如磨细石英砂、石灰石、硬矿渣等。活性矿物掺合料虽然本身不硬化或硬化速度很慢,但能与水泥熟料水化生成的氢氧化钙发生化学反应,生成具有水硬性的胶凝材料。混凝土中使用的矿物掺合料一般来自工业废料,如磨细矿渣、粉煤灰、硅灰等。

强度等级较高的混凝土一般水灰比小,同时胶凝材料在混凝土中的用量也大,这样的混凝土结构致密,孔隙率低。使用矿物掺合料的混凝土,由于矿物掺合料具有增加堆积密度、降低水化温升等作用,所以混凝土的结构也更加致密。

混凝土对氯离子的固化方式有两种:物理固化和化学固化。物理固化也即物理吸附,它主要通过分子间的相互吸引,即靠范德华力结合,结合力较弱,容易破坏,但物理吸附不仅可以吸附一层离子,还可吸附多层离子,因而吸附量较多。化学固化则是通过化学键的方式结合在一起,在化学结合过程中,可以发生电子的转移、原子的重排、化学键的破坏与形成等过程。化学固化的作用力较强,相对稳定,不易破坏。混凝土对氯离子化学固化的机理是 C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$, 铝酸三钙)的水化产物与氯离子结合生成一种氯铝酸盐 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$),称为“弗里得尔盐”(简称 F 盐)^[28-30]。因此,凡影响 F 盐生成的因素都影响氯离子的固化。

当水灰比一定时,混凝土的胶凝材料用量越多,其固化氯离子的能力就越强^[31],因为真正固化氯离子的物质主要存在于胶凝材料中。胶凝材料成分不同时, C_3A 含量多的胶凝材料固化氯离子能力较强,高抗硫酸盐水泥由于 C_3A 含量少,对氯离子的化学固化能力较弱^[32]。磨细矿渣和粉煤灰由于含有比水泥多的氧化铝,因此掺入矿渣或粉煤灰的混凝土不仅结构致密,而且对氯离子的固化能力较强,所以抗氯离子渗透能力较强^[33-36]。硅灰掺入混凝土中,由于其微粒填充效应、火山灰活性效应和晶核效应等而使混凝土的密实度得以提高,因此掺入硅灰的混凝土抗氯离子渗透能力增强^[37,38]。此外,掺入适量火山灰也可增强混凝土的抗氯离子渗透能力^[39]。叶建雄等比较了单掺磨细粉煤灰、矿渣和硅灰对改善混凝土抗氯离子渗透能力的影响,结果显示:单掺硅

灰效果最佳,粉煤灰次之,矿渣最差。但和空白样相比,混凝土的抗氯离子渗透能力都得到提高^[40]。胡红梅等研究了多种磨细工业废渣及天然矿物材料的不同组合与叠加效应对混凝土抗氯离子渗透性的影响。通过理论分析和试验,证实了硅灰与偏高岭土、粉煤灰、矿渣之间存在着“超复合叠加效应”^[41]。我国矿渣、粉煤灰等工业固体废料较多,用作混凝土掺合料具有广阔的前景。

1.3.2.4 龄期

随龄期的增长,胶凝材料的水化程度增加。不同龄期混凝土中的孔结构和矿物成分不同。一般随着龄期增长,混凝土的孔隙率减小,抗氯离子渗透性能增强。

1.3.2.5 混凝土的饱水状态

在环境氯离子对混凝土渗透的影响因素中,混凝土的饱水状态是最重要的。因为混凝土的饱水状态决定了氯离子的传输机理。对于完全饱水的混凝土结构,如海工结构长期被海水浸泡的部分,混凝土内外环境的氯离子浓度差是氯离子入侵的主要动力,氯离子主要以扩散形式向混凝土内部迁移。这种扩散在物理学上属于非稳定扩散,即扩散物质在扩散层内各处的浓度为时间的函数,可以用菲克(Fick)第二定律来近似描述氯离子在混凝土中的浓度分布。对于那些处于干湿循环环境的混凝土结构,除扩散作用外,氯离子还可通过毛细吸收作用向混凝土内部渗透,由这种渗透机理所传输的氯离子量远大于扩散过程。Nagesh M. 等学者指出^[42],不完全饱水条件下氯离子的传输可由扩展达西(Darcy)定律和菲克扩散定律来描述。由于相当多的实际结构所处的环境属于这种情况(如冬季撒除冰盐的路面结构),因此部分饱水条件下氯离子的传输机理正在逐渐成为今后研究的一大热点。

1.3.2.6 氯离子浓度

其他条件相同时,环境溶液中氯离子浓度越大,则扩散进混凝土中的氯离子量越多。

1.3.2.7 氯盐种类

环境溶液中的阳离子类型也对氯离子的传输过程有显著影响。环境溶液中的阳离子会与电阴性的硬化浆体发生作用,形成双电层结构,