

曹娥江大闸高性能混凝土抗氯离子渗透性能

林 军¹ 李克亮² 黄国泓² 唐修生² 王 毅²

(1. 绍兴市曹娥江大闸建设管理委员会, 浙江 绍兴 312000; 2. 南京水利科学研究院瑞迪高新技术公司, 江苏 南京 210029)

摘要 : 针对曹娥江大闸枢纽工程的特点, 研究普通混凝土和 4 种配合比高性能混凝土的抗氯离子渗透性能, 并进行混凝土抗氯离子侵蚀机理分析及工程寿命预测。自然浸泡法测得高性能混凝土的氯离子有效扩散系数在 $0.91 \times 10^{-12} \sim 1.96 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 之间, 试验结果表明: 高性能混凝土的氯离子扩散系数显著小于普通混凝土, 具有更好的抗氯离子侵蚀性能, 能显著延长工程寿命。
关键词 : 高性能混凝土; 氯离子; 扩散系数; 工程寿命; 曹娥江大闸
中图分类号: TV43 文献标识码: A 文章编号: 1006-7647(2007)04-0071-03

Ability of high performance concrete of Cao 'e River floodgate to resist chloride ion penetration//LIN Jun¹, LI Ke-liang², HUANG Guo-hong², TANG Xiu-sheng², WANG Yi²(1. Shaoxing Municipal Cao 'e River Floodgate Construction Administration Committee, Shaoxing 312000, China; 2. R&D High Technology Co., Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)
Abstract : According to the characteristics of Cao 'e River floodgate, the ability of ordinary Portland concrete (OPC) and high performance concrete (HPC) to resist chloride ion penetration as well as the mechanism of the concrete to resist the corrosion of chloride ions were investigated, and the service life of the project was predicted. The effective diffusion coefficient of chloride ions in HPC measured by natural marination method was in the range of $0.91 \times 10^{-12} \sim 1.96 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$. The result of experiments shows that the chloride ion diffusion coefficient of HPC is much smaller than that of OPC. Therefore, HPC is of high ability to resist the corrosion of chloride ions, and it can significantly prolong the service life of the project.
Key words : high performance concrete; chloride ion; diffusion coefficient; service life of project; Cao 'e River floodgate

浙江省曹娥江大闸枢纽工程是国内第一河口大闸, 列入国家重大水利基础设施项目。曹娥江大闸位于浙江省绍兴市、钱塘江下游右岸主要支流曹娥江河口。根据《浙江省曹娥江大闸枢纽工程可行性研究报告》^[1], 曹娥江河口地表水中氯离子质量浓度为 $3\,042 \sim 3\,181 \text{mg/L}$, 根据 GB 50021—2001《岩土工程勘察规范》^[2], 在干湿交替条件下, 曹娥江河口高平潮地表水、低平潮地表水和右岸地下水对钢筋混凝土结构中的钢筋均具有中等腐蚀性。

氯离子侵入混凝土, 导致对钢筋起保护作用的钝化膜破坏, 钢筋开始锈蚀, 钢筋锈蚀必然导致体积膨胀, 从而使混凝土开裂, 严重开裂则导致整个结构破坏。本文针对曹娥江大闸的具体工程特点, 研究普通混凝土和 4 种配合比高性能混凝土的抗氯离子渗透性能, 期望使用高性能混凝土达到延缓钢筋锈蚀、延长结构使用寿命的目的。

1 高性能混凝土配合比

试验采用普通硅酸盐 42.5 级水泥, 性能指标符

合 GB175—1999《硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥》^[3] 标准要求。矿物掺合料有: II 级粉煤灰、磨细矿渣和硅粉, 化学成分见表 1。根据 GB/T 18736—2002《高强高性能混凝土用矿物外加剂》^[4] 测得粉煤灰、磨细矿渣和硅粉的活性指数分别为 85.5%、108.2% 和 107.4%。细骨料采用细度模数为 2.78 的中砂, 粗骨料为 5 ~ 20 mm 和 20 ~ 40 mm 碎石。外加剂为萘系复合外加剂。

表 1 胶凝材料化学成分

胶凝材料	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	烧失量
水 泥	5.42	58.08	2.89	0.81	2.27	0.15	24.34	0.26	1.68
粉 煤 灰	40.47	1.12	4.33	0.48	0.38	0.21	44.17	1.47	2.62
磨细矿渣	15.28	39.48	1.40	0.33	7.28	0.34	32.72	1.41	
硅 粉	0.90	0.37	1.65	1.26	1.93	0.54	90.74	0.16	

经过配合比设计和试拌, 确定普通混凝土和高性能混凝土的配合比, 表 2 列出每立方米混凝土原材料用量, I 号配合比的混凝土为普通混凝土, 水胶比为 0.45, II 号、III 号和 IV 号配合比的混凝土为高性能混凝土, 水胶比皆为 0.35。II 号配合比高性能

混凝土掺加 10% 粉煤灰和 40% 磨细矿渣,Ⅲ号配合比高性能混凝土掺加 3% 硅粉、20% 粉煤灰和 40% 磨细矿渣,Ⅳ号配合比高性能混凝土掺加 5% 硅粉和 30% 粉煤灰,Ⅴ号配合比高性能混凝土掺加 65% 磨细矿渣。所有混凝土的砂率为 40%,初始坍落度在 200 mm ± 10 mm 之间。普通混凝土含气量为 3.2%,4 个配合比的高性能混凝土含气量分别为 2.2%、2.8%、2.3% 和 2.3%。各配合比混凝土的力学指标见表 3。试验结果显示,高性能混凝土的抗压强度、劈裂抗拉强度、轴心抗压强度、静力抗压弹模均高于普通混凝土。

表 2 每立方米混凝土原材料用量									kg
配合比 编号	水泥	粉煤灰	矿渣	硅粉	砂	石	水	外加剂	
I	440				665	998	198.0	4.40	
II	219	44	175		690	1036	153.3	7.00	
III	162	87	175	13	689	1035	153.0	7.87	
IV	285	132		22	692	1040	153.7	10.54	
V	154		287		696	1045	154.4	6.62	

表 3 混凝土的力学性能				
配合比 编号	28 d 抗压 强度/MPa	劈裂抗拉 强度/MPa	轴心抗压 强度/MPa	静力抗压 弹性模量/GPa
I	41.9	2.46	32.8	32.0
II	61.8	3.72	36.7	35.3
III	58.3	3.31	38.7	36.0
IV	53.6	4.43	43.9	38.4
V	50.7	2.76	37.1	36.8

2 氯离子扩散系数

2.1 自然浸泡法

混凝土试件尺寸为 100 mm × 100 mm × 100 mm,混凝土成型后 1 d 拆模,放入标准养护室养护 28 d,试件取出自然晾干,然后把试件的 5 个面涂上 2 层环氧树脂,另外一个面作为渗透面,环氧树脂固化后,将试件放入 3.5% 氯化钠溶液中,并密封,防止蒸发,放入标准养护室。试件浸泡 5 个月后,将试件取出,用清水冲掉试件表面盐溶液,把试件晾干。用能严格控制钻孔深度的设备进行钻孔取样。取样从渗透面开始钻起,共布置 9 个孔,钻取深度分别为 0 ~ 5 mm,5 ~ 10 mm,10 ~ 20 mm,20 ~ 30 mm,30 ~ 40 mm,40 ~ 50 mm 共 6 层,分别代表 2.5 mm、7.5 mm、15 mm、25 mm、35 mm、45 mm 深度,同一层所钻取的混凝土粉末收集在一起,作为该层的代表样品。根据 JTJ 270—98《水运工程混凝土试验规程》^[5]中 7.16 和 7.17 测定混凝土中水溶性氯离子质量分数和氯离子质量分数。图 1 和图 2 分别为 5 个配合比的混凝土不同深度的水溶性氯离子质量分数和氯离子质量分数变化趋势。

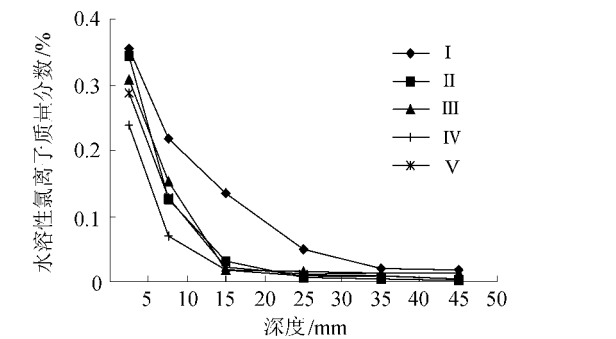


图 1 混凝土不同深度的水溶性氯离子质量分数变化趋势

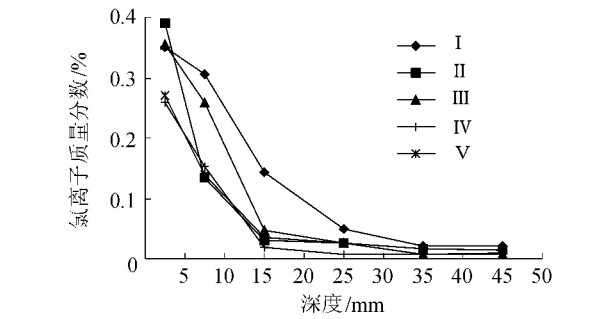


图 2 混凝土不同深度的氯离子质量分数变化趋势

由图 1 和图 2 可看出,普通混凝土不同深度的水溶性氯离子质量分数和氯离子质量分数都高于 4 个配合比高性能混凝土,说明氯离子渗入混凝土内部的量较多。I 号配合比普通混凝土的水溶性氯离子质量分数和氯离子质量分数降低速率相对平缓,深度为 35 mm 时,水溶性氯离子质量分数和氯离子质量分数分别为 0.021% 和 0.022%,当深度大于 35 mm 时,氯离子质量分数才趋于平衡。高性能混凝土中水溶性氯离子质量分数和氯离子质量分数随着深度的增加迅速降低,Ⅳ号配合比的混凝土抗氯离子性能最好,其各个不同深度的水溶性氯离子质量分数和氯离子质量分数基本上最小,深度为 15 mm 时,水溶性氯离子质量分数和氯离子质量分数均为 0.019%,当深度大于 15 mm 时,氯离子质量分数已经趋于稳定。相对普通混凝土,Ⅱ,Ⅲ,Ⅴ号配合比高性能混凝土的抗氯离子渗透性能也较好,在深度大于 25 mm 以后,其氯离子质量分数已趋于稳定。

假设混凝土的氯离子渗透符合 Fick 扩散第二定律,其基本关系式为^[6]

$$c(x,t) = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) \right] \quad (1)$$

式中: x 为扩散深度,mm; $c(x,t)$ 为在浸泡时间 t 、深度 x 的混凝土的氯离子质量分数,%; c_0 为在浸泡时间 $t=0$ 、 $x=0$ 处的混凝土的氯离子质量分数,%; D_c 为有效扩散系数, m^2/s ; t 为扩散时间,即浸泡时间,本文浸泡时间为 5 个月, $1.296 \times 10^7 \text{ s}$; erf 为误差函数。

由图 1 中的数据,根据最小二乘法原理进行曲

线拟合,可得氯离子有效扩散系数 D_c 。普通混凝土(Ⅰ号配合比)的氯离子有效扩散系数最大,达到 $7.34 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$,配合比Ⅳ号的氯离子有效扩散系数最小,为 $0.91 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$,只有普通混凝土的 12.4%。Ⅱ,Ⅲ,Ⅴ号配合比的混凝土的氯离子有效扩散系数分别是 $1.29 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$, $1.96 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$, $1.71 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$,占普通混凝土的 17.6%,26.7%,23.3%。相对于普通混凝土,高性能混凝土氯离子有效扩散系数显著降低,具有更好的抗氯离子侵蚀性能。

2.2 抗氯离子渗透快速试验

该方法作为一种简便、快速的方法,具有相当的实用价值,可作为对自然浸泡法的补充。参照 DL/T 5150-2001《水工混凝土试验规程》^[7]4.29 条进行了混凝土抗氯离子渗透快速试验。该方法的原理是:氯离子在直流电压作用下,能透过混凝土试块向正极方向移动,测量流过混凝土的电荷量,就能反映出透过混凝土的氯离子量,测量混凝土试件的电导,与测量电荷一样,也能评定混凝土抵抗氯离子的渗透性能。相对氯离子扩散系数大说明混凝土抗氯离子侵蚀性能较差。试验结果见表 4,普通混凝土的相对氯离子扩散系数最大,达到 $3.65 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$;Ⅳ号配合比的相对氯离子扩散系数最小,为 $1.02 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$,只有普通混凝土的 27.9%。Ⅱ,Ⅲ,Ⅴ号配合比的高性能混凝土的相对氯离子扩散系数分别是普通混凝土的 54.8%,46.0%,34.2%。抗氯离子渗透快速试验试验结果说明:高性能混凝土具有比普通混凝土更好的抗氯离子侵蚀性能。

表 4 混凝土抗氯离子渗透快速试验结果

配合比编号	电导值 $G_{20}/(10^{-4} \text{S})$	相对氯离子扩散系数 $D/(10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Ⅰ	15.52	3.65
Ⅱ	8.52	2.00
Ⅲ	7.16	1.68
Ⅳ	4.34	1.02
Ⅴ	5.32	1.25

3 抗氯离子侵蚀机理

混凝土自然浸泡法和抗氯离子渗透快速试验证明,高性能混凝土具有比普通混凝土更优异的抗氯离子侵蚀性能,其机理主要包括:

- a. 高性能混凝土水胶比小,孔隙率降低,多害孔和有害孔比普通混凝土减少,混凝土更为密实,氯离子渗透进入混凝土内部变得困难,氯离子渗透进入混凝土内部的数量减少。
- b. 矿物掺合料的稀释效应和火山灰效应,减少了粗大结晶、稳定性极差的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体数量,也降

低了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体在界面过渡区上的富集与定向排列程度,优化了界面结构,矿物掺合料火山灰效应生成低碱度水化硅酸钙凝胶,提高了混凝土的密实性。

c. 矿物掺合料对氯离子的物理吸附和二次水化产物对氯离子的化学固化与物理吸附,减少了混凝土孔隙液中有害的游离氯离子数量。对矿物功能材料的氯离子固化机理研究表明:高性能混凝土水化早期的氯离子固化主要与矿物功能材料的初始固化力(物理吸附)有关,该能力的大小与材料种类有关,到了混凝土水化的中、后期,氯离子固化是二次水化反应形成的 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水化氯铝酸钙的化学固化^[8]。

4 寿命预测

实际上,氯离子扩散系数并不是固定不变的,而是随着养护龄期的增长呈递减变化,还受到矿物掺合料的影响,文献[6]中,认为经验氯离子扩散系数和有效扩散系数之间的关系式为

$$D_c = D_i(t)^m \tag{2}$$

式中 D_i 是在时间等于 1 s 时的有效扩散系数,如果时间不等于 1 s,则公式(2)变为

$$D_c = D_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^{-n} \tag{3}$$

考虑公式(3),则公式(1)变为

$$\alpha(x,t) = c_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{\frac{D_0 t_0^n}{1-n} t^{(1-n)}}} \right) \right) \tag{4}$$

式中: D_0 为时间 t_0 的氯离子扩散系数 m^2/s ; n 为拟合的指数,反映混凝土渗透性对时间的依赖程度; t_0 为水化龄期。

确定钢筋开始腐蚀时的临界氯离子浓度后,代入式(4),以混凝土保护层厚度作为 x ,当确定氯离子扩散系数 D_0 (即氯离子有效扩散系数)后,即可推测混凝土中钢筋开始腐蚀的使用寿命。

普通混凝土的 n 值在 0.20~0.30 之间,本次预测取为 0.25;矿渣混凝土的 n 值在 0.60~0.67 之间,粉煤灰混凝土的 n 值在 0.79~0.86 之间,硅粉混凝土的 n 值在 0.81~0.89 之间^[9]。为偏于保守,本次预测取高性能混凝土的 n 值为 0.30。

曹娥江大坝周围水中氯离子质量浓度较低,约 3000 mg/L,远小于一般海水(约 15000 mg/L),不能根据常规海洋环境选取 C_0 。距曹娥江大坝上游 3.6 km 的绍兴县迎阳闸(建成 12 年)所处的环境和曹娥江大坝相近,以该工程表面砂浆的 C_0 值作为

(下转第 95 页)

[30] DEY S. Experimental study on incipient motion of sediment particles on generalized sloping fluvial bed[J]. International Journal of Sediment Research , 2001 ,16(3) 391-398.

[31] OLSEN N R B. 3D CFD modeling of a self-forming meandering channel[J]. Journal of Hydraulic Engineering , 2003 ,129(5) 366-372.

[32] FRIEDKIN J F. A laboratory study of the meandering of alluvial rivers [R]. Mississippi : US Army Engineer Waterways Experiment Station ,1945.

[33] RUETHER N , OLSEN N R B. CFD modeling of meandering river evolution[C]//GANOULIS J ,PRINOS P. Proceeding of 30st IAHR Congress. Thessaloniki , Greece 2003.

[34] RUETHER N , OLSEN N R B. Advances in 3D modeling of free-forming meander formation from initially straight alluvial

channel[C]//BYONG H J ,SANG L ,WON S et al. Water engineering for the future : choices and challenges :Proceeding of 31st IAHR Congress. Seoul ,Korea 2005 :1465-1472.

[35] ABAD J D , GARCIA M H. Hydrodynamics in Kinoshita-generated meandering bends : importance for river-planform evolution[C]//River ,Coastal and Estuarine Morphodynamics : RCEM 2005. London : Taylor & Francis Group , 2006 :761-771.

[36] BECK S M. Computer-simulated deformation of meandering river patterns[D]. Minnesota : University of Minnesota , 1988.

[37] 黄国鲜. 弯曲和分叉河道水沙输运及其演变的三维数值模拟研究[D]. 北京 :清华大学 2006.

(收稿日期 2006-09-02 编辑 :马敏峰)

(上接第 73 页)

曹娥江大闸的 C_0 值。取样地点在标高 5.0 m(黄海标高 ,浪溅区)处 ,所测得的水溶性氯离子质量分数为 0.34% ,所以取 $C_0 = 0.34\%$ 。钢筋腐蚀开始时临界氯离子质量分数可取为砂浆质量的 0.18%。 x 为保护层厚度 ,分别取 40 mm 和 60 mm 时 ,基于室内氯离子有效扩散系数的工程预测寿命见表 5。

由表 5 可知 ,当保护层厚度为 40 mm 和 60 mm 时 ,Ⅰ号配合比的普通混凝土预测寿命最短 ,分别只有 17 a 和 49 a ,是难以保证工程百年耐久性的。Ⅳ号配合比的高性能混凝土预测寿命最长 ,分别达到 384 a 和 1 223 a。基于室内氯离子有效扩散系数的工程预测寿命表明 ,高性能混凝土能显著延长工程寿命。

表 5 基于室内氯离子有效扩散系数的工程预测寿命

配合比编号	工程预测寿命/a	
	保护层厚度 40 mm	保护层厚度 60 mm
Ⅰ	17	49
Ⅱ	233	743
Ⅲ	128	409
Ⅳ	384	1223
Ⅴ	156	497

5 结 论

高性能混凝土的氯离子有效扩散系数在 $0.91 \times 10^{-12} \sim 1.96 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间 ,小于普通混凝土 ,具有比普通混凝土更好的抗氯离子侵蚀性能。高性能混凝土有助于提高混凝土耐久性能 ,延缓钢筋锈蚀 ,显著延长曹娥江大闸的工程寿命。

参考文献 :

[1] 浙江省曹娥江大闸枢纽工程可行性研究报告[R]. 杭州 :浙江省水利水电勘测设计院 2003.

[2] GB 50021—2001 岩土工程勘察规范[S].

[3] GB 175—1999 硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥[S].

[4] GB 1718736—2002 高强高性能混凝土用矿物外加剂[S].

[5] JTJ 270—98 水运工程混凝土规程[S].

[6] MANGAT P S , MOLLOY B T. Prediction of long term chloride concentration in concrete[J]. Materials and Structures ,1994 , 27 338-346.

[7] DL/T 5150—2001 水工混凝土试验规程[S].

[8] 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.

[9] 胡彦军. 掺合料混凝土氯离子渗透快速试验校正及渗透性能规律研究[D]. 南京 :南京水利科学研究院 2003.

(收稿日期 2006-02-21 编辑 :熊水斌)

(上接第 66 页)

4.3.2 质量分析

通过对防渗墙进行墙体钻孔检查和墙体注水试验 ,钻孔取芯的芯样获得率可达 91.4% ;注水试验测得最大渗透系数为 $1.16 \times 10^{-6} \text{ cm}$,满足设计值 $K_{20} \leq 1 \times 10^{-5} \text{ cm}$ 的要求。

三期土石围堰防渗工程完工后 ,经抽水检验 ,围堰的最大渗漏量为 350 L/h ,满足设计要求 ,证明墙体质量优良。

综上所述 ,三峡三期土石围堰防渗墙施工所选择的成墙工艺实用有效 ,施工方案正确合理 ;4 种成墙工艺在施工中各显神通 ,成墙质量好 ,施工速度快 ,为三峡工程三期基坑提前闭气抽水及 RCC 围堰的尽早施工创造了良好的条件。

参考文献 :

[1] 水利水电工程施工手册编委会. 水利水电工程施工手册 第 1 卷 :地基与基础工程[M]. 北京 :中国电力出版社 , 2004 371-372.

[2] 中国葛洲坝集团公司. 三峡工程施工技术 :二期工程卷 [G]. 北京 :水利电力出版社 2003 672-676.

(收稿日期 2006-04-05 编辑 :熊水斌)