

# 锂盐高效减水剂抑制骨料 ASR 的试验研究

李光伟 ,周麒雯

(中国水电顾问集团成都勘测设计研究院 四川 成都 610071)

**摘要** 结合水电工程实际 ,开展了锂盐高效减水剂抑制骨料 ASR 的试验研究。试验结果表明 :锂盐高效减水剂具有一定的抑制骨料 ASR 膨胀的作用 ,采用复掺粉煤灰和锂盐高效减水剂配制水工混凝土 ,不仅能使混凝土的综合性满足设计要求 ,同时能有效抑制活性骨料 ASR 的膨胀变形 ,从而减少水工混凝土因 ASR 膨胀而破坏的风险。

**关键词** 水工混凝土 ;锂盐 ;高效减水剂 ;碱硅酸反应

中图分类号 :TV431      文献标识码 :B      文章编号 :1006-7647(2011)02-0074-03

**Experimental study on lithium superplasticizer inhibition of ASR aggregate**//LI Guang-wei ,ZHOU Qi-wen( *Hydrochina Chengdu Engineering Corporation , Chengdu 610071 , China* )

**Abstract** :Based on hydropower projects ,experimental studies on lithium superplasticizer inhibition of ASR aggregate were carried out. The results show that the lithium superplasticizer inhibits the aggregate effect of ASR expansion. By using the compound of fly ash and the lithium superplasticizer ,the overall performance of the concrete can meet the design requirements and inhibit the expansion deformation of ASR aggregate so as to reduce the damage risk of hydraulic concrete induced by the expansion of ASR aggregate.

**Key words** :hydraulic concrete ;lithium ;superplasticizer ;alkali-silica reaction

碱硅酸反应(ASR)是碱骨料反应(AAR)中的一类 ,它是混凝土孔溶液中由水泥及其他来源的碱与混凝土骨料中的活性二氧化硅进行反应生成碱硅酸凝胶 ,碱硅酸凝胶吸水后体积膨胀 ,当膨胀的压力超过混凝土的抗拉强度时引起混凝土开裂破坏 ,从而降低混凝土耐久性能的一种现象<sup>[1]</sup>。水工结构较长的使用寿命要求和水工混凝土所处的潮湿环境为 ASR 提供了充分的时间和环境条件 ,因此水工混凝土在 ASR 方面比普通混凝土具有更大的危险性<sup>[2]</sup>。

使用非活性骨料对防止 ASR 而言是最安全可靠措施 ,但由于硅质活性骨料分布广泛 ,且骨料资源亦非“取之不尽”的可再生资源 ,随资源的不断消耗和受工程造价等因素的影响 ,骨料的可选择余地越来越受到限制。另外目前对评定骨料碱活性特别是慢膨胀骨料潜在碱活性尚无绝对可靠的方法<sup>[3]</sup>。因此 ,活性骨料在水电工程中的应用在所难免。

自从 1951 年 McCoy 等<sup>[4]</sup>首次报道了含锂化合物对砂浆和混凝土中 ASR 引起的破坏性膨胀具有

抑制作用以来 ,一种采用化学外加剂抑制 ASR 膨胀的新方法已日益引起人们的注意。早期面临 ASR 严重的国家 ,如英国、美国、加拿大、日本等已经进行了大量研究 ,且积累了大量的数据和经验。与掺混合材相比 ,采用化学外加剂抑制活性骨料 ASR 膨胀具有不必改变混凝土的施工条件、操作简单可行甚至可以改善工程混凝土其他性能的优点 ,因而在混凝土工程界得以被接受<sup>[5]</sup>。目前在水工混凝土中抑制 ASR 的有效途径主要是掺入抑制碱活性的矿物掺合料<sup>[6-9]</sup> ,而对化学外加剂抑制骨料 ASR 的研究则较少。笔者结合水电工程实际 ,开展锂盐高效减水剂抑制活性骨料 ASR 的试验研究。

## 1 混凝土原材料基本性能

### 1.1 胶凝材料

采用西南地区某水电工程中使用的中热水泥和Ⅰ级粉煤灰 ,水泥及粉煤灰的化学成分见表 1。其中水泥的比表面积为 324 m<sup>2</sup>/kg ,粉煤灰的细度为 7.5%。

作者简介 :李光伟 (1962—) ,男 ,湖北武汉人 ,教授级高级工程师 ,从事水工混凝土原材料及水工混凝土性能试验研究。E-mail :lguangwei@chidi.com.cn

表 1 水泥及粉煤灰的化学成分

%

| 材料品种   | $u(\text{SiO}_2)$ | $u(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ | $u(\text{Al}_2\text{O}_3)$ | $u(\text{CaO})$ | $u(\text{MgO})$ | $u(\text{SO}_3)$ | 烧失量  | 碱含量  |
|--------|-------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------|------|
| 中热水泥   | 22.30             | 4.03                       | 3.68                       | 63.71           | 1.92            | 1.95             | 1.15 | 0.47 |
| I 级粉煤灰 | 57.07             | 9.43                       | 26.63                      | 3.72            | 1.07            | 0.35             | 0.61 | 0.65 |

## 1.2 骨 料

骨料为西南地区某水电工程当地的泥质粉砂岩加工而成。采用砂浆棒快速法和混凝土棱柱体法分别对泥质粉砂岩碱活性进行检验,结果(图 1)表明:14 d 的砂浆膨胀率大于 0.2%;1 年的混凝土膨胀率为 0.191%,大于 0.04% 混凝土棱柱体的评判标准,该岩石为具有潜在危害性的活性骨料。

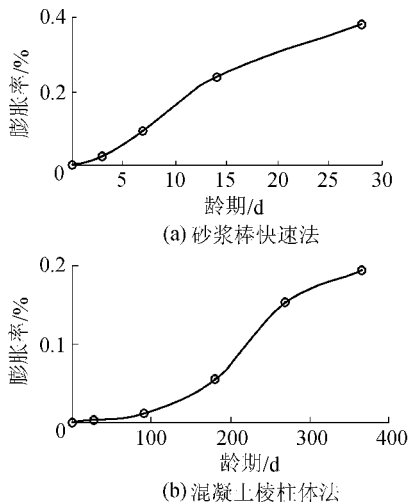


图 1 骨料(泥质粉砂岩)碱活性检验结果

## 1.3 锂盐高效减水剂

用于抑制活性骨料 ASR 膨胀的化学外加剂应具备以下条件:能形成相对可溶的碱;反应生成不溶的硅酸盐;不介入碱骨料反应形成其他膨胀性产物;不干扰和改变水泥的变化<sup>[10]</sup>。本次试验采用南京瑞迪高新技术公司研制并获得国家专利的锂盐高效减水剂 HLC-IAAR,它是以锂离子的碱替代传统碱进行合成的新型高效减水剂,外加剂基本性能见表 2。从试验成果可以看出 HLC-IAAR 的性能满足 DL/T 5100—1999《水工混凝土外加剂技术规程》<sup>[11]</sup>的标准要求,具有水工混凝土常用缓凝高效减水剂的功能。

## 2 HLC-IAAR 抑制骨料 ASR 的试验

### 2.1 抑制骨料 ASR 效果的评价

分别采用砂浆棒快速法和混凝土棱柱体法<sup>[11]</sup>进行掺 HLC-IAAR 抑制骨料 ASR 膨胀的试验研究。试验时以不掺外加剂的砂浆和混凝土为基准,通过

减少用水量,调整掺入外加剂的砂浆和混凝土与基准样的和易性相同(HLC-IAAR 的减水率达到 24.8%),试验结果见图 2。

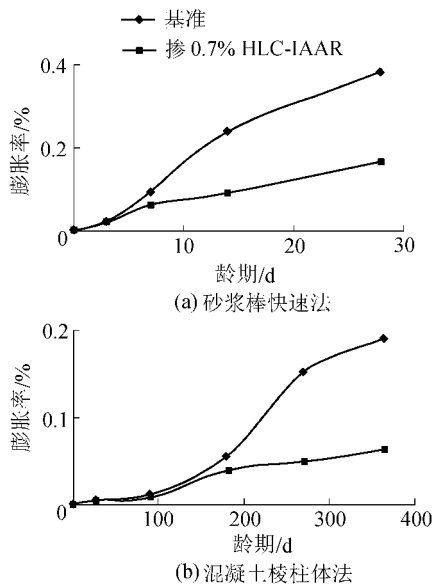


图 2 掺 HLC-IAAR 抑制骨料 ASR 试验结果

由砂浆棒快速法试验结果可以看出:与基准砂浆相比,掺 0.7% HLC-IAAR 的 14 d 和 28 d 砂浆 ASR 膨胀率分别可以减少 64.6% 和 62.9%。由混凝土棱柱体法试验结果可以看出:与基准混凝土相比,掺 0.7% HLC-IAAR 的 1 年混凝土 ASR 膨胀率可以减少 67.0%。试验结果表明掺 0.7% HLC-IAAR 具有一定的抑制骨料 ASR 膨胀的作用。

掺 HLC-IAAR 具有抑制骨料 ASR 膨胀作用的机理在于:同属于碱金属元素族的 Li、Na 和 K 的行为是相似的,但由于  $\text{Li}^+$  有比  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  更小的离子半径,使它在许多方面不同于  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ ,而显示其特殊性<sup>[12]</sup>。在碱骨料反应中,锂盐可能起着与钠盐、钾盐不同的作用。与  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  相比, $\text{Li}^+$  特别小的离子半径及较高的电荷密度以及由此引起的 Li—Si 比 Na—Si( K—Si)更强的离子结合力,导致  $\text{Li}^+$  取代  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  优先与骨料中的活性  $\text{SiO}_2$  反应,生成性质完全不同于碱硅酸凝胶的非膨胀性产物 L-S-H 凝胶。这些更致密的产物包裹在骨料周围,也阻止了  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  对骨料的进一步侵蚀<sup>[13]</sup>。

表 2 锂盐高效减水剂基本性能

| 外加剂         | 减水率/<br>% | 泌水率比/<br>% | 含气量/<br>% | 凝结时间/min  |           | 28 d 收缩<br>率比/% | 抗压强度比/%    |            |            |
|-------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|------------|------------|------------|
|             |           |            |           | 初凝        | 终凝        |                 | 3 d        | 7 d        | 28 d       |
| HLC-IAAR    | 24.8      | 71         | 2.3       | 120       | 110       | 112             | 138        | 133        | 129        |
| 文献 [11] 推荐的 | $\geq 15$ | $\leq 100$ | $< 3.0$   | 120 ~ 240 | 120 ~ 240 | $< 125$         | $\geq 125$ | $\geq 125$ | $\geq 120$ |

由砂浆棒快速法试验结果可以看出:当掺 0.7% 的 HLC-IAAR 时,砂浆的 14 d 膨胀率小于 0.1% ,其抑制效果满足砂浆棒快速法标准的要求,表明掺 0.7% 的 HLC-IAAR 能有效地抑制骨料的 ASR 膨胀。从混凝土棱柱体法的试验结果来看:当掺 0.7% 的 HLC-IAAR 时,混凝土 1 年的膨胀率为 0.063% ,没有满足混凝土棱柱体法 1 年膨胀率应小于 0.04% 的标准,表明掺 0.7% 的 HLC-IAAR 不能有效抑制骨料的 ASR 膨胀。

采用不同试验方法判断掺 0.7% 的 HLC-IAAR 抑制骨料 ASR 效果的结论不相同的原因在于:采用锂盐化合物抑制骨料 ASR 膨胀的抑制效果取决于锂盐化合物的种类、Li/Na 摩尔比以及活性骨料的种类等,对于同种骨料而言,不同温度、不同碱含量、不同养护条件下掺加锂盐化合物的量是不相同的<sup>[4]</sup>。

2.2 与掺低碱高效减水剂抑制骨料 ASR 效果的对比

高效减水剂是配制水工高性能混凝土必不可少的组分。采用碱含量低的高效减水剂,可以使所配制的水工混凝土性能在满足设计要求的前提下减少混凝土中的可溶性碱含量,从而降低水工混凝土中活性骨料发生 ASR 的风险。分别选用低碱萘系高效减水剂(碱含量为 2.43% )和聚羧酸高效减水剂(碱含量为 0.18% ),采用混凝土棱柱体法进行抑制骨料 ASR 的对比试验,试验时以不掺外加剂的混凝土为基准,通过减少用水量,调整掺入外加剂的混凝土和易性与基准混凝土相当,3 种外加剂的用水量保持一致(减水率均为 24.8% ),不同外加剂抑制骨料 ASR 的试验结果见图 3。

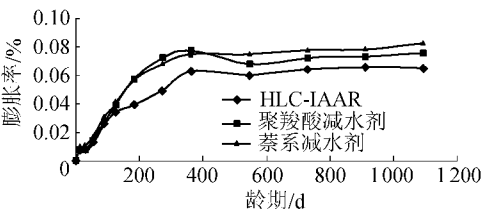


图 3 减水剂抑制骨料 ASR 的比较

由试验结果可见:在相同条件下,掺 HLC-IAAR 混凝土的 ASR 膨胀率要低于掺低碱高效减水剂混凝土的 ASR 膨胀率。与掺萘系低碱高效减水剂相比,掺 HLC-IAAR 混凝土 1 年的膨胀率降低了 16.0% ;与掺聚羧酸高效减水剂相比,掺 HLC-IAAR 混凝土 1 年的膨胀率降低了 18.2% 。表明在相同条件下,掺 HLC-IAAR 抑制 ASR 的作用优于掺低碱萘系高效减水剂以及掺聚羧酸高效减水剂。

为了考察 HLC-IAAR 抑制骨料 ASR 的长期作用,将试验龄期延长至 3 年。从长龄期的试验结果可以看出:掺 HLC-IAAR 混凝土的膨胀率仍然低于

掺聚羧酸减水剂和低碱萘系减水剂混凝土的膨胀率。掺 HLC-IAAR 混凝土 3 年的膨胀率比掺低碱萘系高效减水剂混凝土的膨胀率降低了 20.7% ,比掺聚羧酸高效减水剂混凝土的膨胀率降低了 14.5% 。

2.3 复掺粉煤灰和 HLC-IAAR 抑制骨料 ASR 的试验

结合水电工程的实际,采用砂浆棒快速法进行了复掺粉煤灰和 HLC-IAAR 抑制骨料 ASR 的试验研究。其中粉煤灰的掺量为 30% ,HLC-IAAR 的掺量为 0.7% ,试验结果见表 3。从试验结果可以看出:单掺 30% 粉煤灰时可以有效地抑制骨料的 ASR 膨胀,与基准砂浆相比,其 14 d 砂浆膨胀率降低 96.3% ,28 d 砂浆膨胀率降低 94.6% 。与单掺粉煤灰相比,当复掺 0.7% 的 HLC-IAAR 后,骨料的 ASR 膨胀率有所降低。其 14 d 砂浆膨胀率降低 36.4% ,28 d 砂浆膨胀率降低 58.3% 。可见复掺粉煤灰和锂盐外加剂抑制骨料 ASR 膨胀的效果要优于单掺粉煤灰的效果。这是由于优质粉煤灰和 HLC-IAAR 复合使用时,砂浆的密实度和抗渗透能力均增大,碱离子( $\text{Na}^+$  ,  $\text{K}^+$  )和其他离子迁移到活性骨料表面的阻力增大,活性骨料颗粒内部的  $\text{Si}^{2+}$  也因砂浆的密实度增大,其分散性能减小,因此骨料 ASR 发生的几率降低。

表 3 复掺 HLC-IAAR 和粉煤灰抑制骨料 ASR 的试验结果

| HLC-IAAR<br>掺量/% | 粉煤灰<br>掺量/% | 砂浆膨胀率/% |       |       |       |
|------------------|-------------|---------|-------|-------|-------|
|                  |             | 3 d     | 7 d   | 14 d  | 28 d  |
| 0                | 0           | 0.031   | 0.164 | 0.294 | 0.442 |
| 0                | 30          | 0.004   | 0.007 | 0.011 | 0.024 |
| 0.7              | 30          | 0.003   | 0.006 | 0.007 | 0.010 |

3 结 语

由于客观条件的限制,某些水电工程不得不选用具有一定活性的硅质骨料作为水工混凝土的骨料。如何有效地抑制水工混凝土的 ASR 膨胀变形,是水电站设计者不得不面对的问题。笔者结合水电工程的实际,进行 HLC-IAAR 抑制骨料 ASR 的试验研究,结果表明:HLC-IAAR 具有一定的抑制骨料 ASR 膨胀的作用,其抑制骨料 ASR 膨胀的效果要优于水工混凝土中目前常用的低碱萘系高效减水剂以及聚羧酸高效减水剂;在水电工程中采用复掺粉煤灰和 HLC-IAAR 配制水工混凝土,不仅能使混凝土的综合性能满足设计要求,同时能有效地抑制骨料 ASR 的膨胀变形,从而减少水工混凝土因 ASR 膨胀而破坏的风险。

参考文献:

[ 1 ] 金伟良,赵羽习.混凝土结构耐久性[M].北京:科学出版社,2002:93. (下转第 80 页)

范<sup>[7]</sup>计算,本工程 的单体筒桩极限弯矩为 1 772.47 kN·m。由此可见,前、后排桩桩身弯矩均未超出桩身极限弯矩。

筒桩间用系梁和压顶梁刚性连接,因此整体刚度较大。整体稳定计算简化为水泥土重力式挡土结构模式,表 2 为正常使用下最不利荷载组合和施工条件下最不利荷载组合的抗滑移、抗倾覆稳定计算结果。

表 2 不同工况下筒桩海堤结构稳定性验算结果

| 工 况              | 抗倾覆                                | 抗滑移                                |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 正常使用下<br>最不利荷载组合 | $\gamma_d = 1.6 (> 1.5)$<br>满足规范要求 | $\gamma_d = 2.9 (> 1.4)$<br>满足规范要求 |
| 施工条件下<br>最不利荷载组合 | $\gamma_d = 1.5 (> 1.5)$<br>满足规范要求 | $\gamma_d = 2.1 (> 1.4)$<br>满足规范要求 |

注:  $\gamma_d$  表示抗力分项系数。

由表 2 计算结果可知,该工程筒桩海堤的稳定性满足规范要求。

通过上述演算分析可知,增加排距和系梁刚度可以减少侧向变形,但后者减小侧向变形更加有效。地基土弹性模量增大时,虽然前、后排桩桩顶处弯矩和桩身最大正弯矩变化不大,但桩身最大负弯矩却显著减小。因此,提高淤泥质土弹性模量可以有效减小筒桩侧向变形,并大幅度减小前、后排桩最大桩身弯矩,同时提高海堤整体稳定性。

## 5 结 论

对新型海堤结构——筒桩结构海堤进行了研究,重点研究了淤泥土土体弹性模量对结构内力和变形的影响,得到了以下结论:

a. 提高淤泥质土弹性模量可以有效减小筒桩的侧向变形,并大幅度减小前、后排桩最大桩身弯矩。

b. 海底淤泥进行抛石处理既可以有效减小筒

桩海堤的侧向变形,还可以提高海堤的整体稳定性,防止波浪冲刷带走堤底泥沙。研究结果表明,当抛石范围  $B = 3d$  时,筒桩侧向变形较小,而且前后排桩最大桩身弯矩增幅不大。

c. 筒桩海堤结构有很多优点,但应用时一定要注意其适用条件。若涂面较低,且持力层较深,超出筒桩目前施工最大桩长的情况时,要慎重考虑,或结合其他措施联合使用。

d. 本文虽然通过简化建立了双排结构筒桩的有限元模型,并通过典型工程进行了计算验证分析,但是模型设定与工程实际还有诸多不符,例如各连接处是否能满足刚性连接、土体采用线弹性计算模型等,同时也缺乏更多的实际工程资料验证,因此使用时要根据工程实际进行模型优化。

## 参考文献:

[ 1 ] 王哲.大直径灌注筒桩承载性状研究[ D ]. 杭州:浙江大学,2005.

[ 2 ] 蔡袁强,阮连法,吴世明,等.软黏土地基基坑开挖中双排桩式围护结构的数值分析及应用[ J ].建筑结构学报,1999,20( 4 ):65-71.

[ 3 ] 俞建霖,曾开华,温晓贵,等.深埋重力-门架式围护结构性状研究与应用[ J ].岩石力学与工程学报,2004,23( 9 ):1578-1584.

[ 4 ] 熊巨华,杨敏,冯又全.水泥土复合式围护结构的稳定性验算方法[ J ].工业建筑,1999,29( 8 ):32-43.

[ 5 ] 郑尔康,姜贤放.大亚湾石化区筒桩结构海堤及相关工程优化设计报告[ R ].惠州:铁道第四勘察设计院大亚湾分院,2003.

[ 6 ] JTJ 213—1998 海港水文规范[ S ].

[ 7 ] JTJ 267—1998 港口工程混凝土结构设计规范[ S ].

[ 8 ] YB9258—1997 建筑基坑工程技术规范[ S ].

( 收稿日期 2010-04-08 编辑:方宇彤 )

( 上接第 76 页 )

[ 2 ] 王爱勤,张承志.水工混凝土的碱骨料反应问题[ J ].水利学报,2003,34( 2 ):117-121.

[ 3 ] 卢都友,许仲梓,吕亿农,等.集料 ASR 活性检测方法评述[ J ].南京化工大学学报,2000,22( 3 ):72-77.

[ 4 ] McCoy W J, Caldwell A G. New approach to inhibiting alkaliaggregate expansion[ J ]. Journal of the American Concrete Institute,1951,22( 9 ):693-706.

[ 5 ] 莫祥银,许仲梓,吴科如.不同因素对外加剂抑制碱集料反应的影响[ J ].混凝土与水泥制品,2002( 4 ):3-6.

[ 6 ] 李光伟,周麒麟.锦屏一级水电站大坝混凝土的碱骨料反应[ C ]//王任坤.水工大坝混凝土材料和温度控制研究与进展.北京:中国水利水电出版社,2009:68-74.

[ 7 ] 周麒麟.两河口水电站砂板岩骨料碱活性抑制试验研究[ J ].水电站设计,2008( 3 ):50-53.

[ 8 ] 李光伟,周麒麟.硅粉对碱硅反应的抑制作用[ J ].商品混凝土,2008( 5 ):29-31.

[ 9 ] 周麒麟,李光伟.磷渣抑制集料碱硅酸反应的试验研究[ J ].水利水电科技进展,2008,28( 2 ):39-41.

[ 10 ] RAMACHANDRAN V S, Mailvaganan NP miscellaneous in concrete admixtures handbook[ M ]. New Jersey: Noyes Publications,1984:525-526.

[ 11 ] DL/T5151—2001 水工混凝土砂石骨料试验规程[ S ].

[ 12 ] 天津化工研究院.无机盐工业手册:下册[ M ].2 版.北京:化学工业出版社,1995:67-69.

[ 13 ] 莫祥银,许仲梓,吴科如.不同因素对外加剂抑制碱集料反应的影响[ J ].混凝土与水泥制品,2002( 4 ):3-6.

[ 14 ] 吴建华,邓敏,张士萍.锂盐抑制碱硅酸反应研究进展[ J ].材料导报,2008,22( 专辑 XI ):187-189.

( 收稿日期 2010-07-23 编辑:高建群 )