

一种海工掺合料

技术领域

本发明涉及海洋工程材料技术领域，尤其涉及一种海工掺合料。

背景技术

海水环境对海洋工程设施耐腐蚀和耐久性的影响是巨大的，在沿海地区开展填海造陆和基础工程建设，面临着高温、高湿、高盐雾、水深浪大等恶劣的气候环境，这对海洋工程建筑材料性能提出了非常高的要求。然而，普通硅酸盐水泥的抗蚀性差，水化热高，而且由于混凝土早期抗拉强度很低，弹性模量小，这很容易导致混凝土，尤其是大体积混凝土出现严重的温度裂缝，从而严重影响海洋工程构筑物的强度和耐久性。

海洋环境下温度场、湿度场、有害离子侵蚀、超强台风等多因素耦合作用，对混凝土结构的安全服役和耐久性造成了严重的损害，导致混凝土建筑物服役寿命远低于规范设计的预期值。国内外海工水泥混凝土面临的最严重和普遍的耐久性问题是水泥基材料溶蚀、腐蚀和氯致钢筋锈蚀。水化产物在海水介质中不稳定是当前海洋工程结构用硅酸盐水泥（OPC）在研究及应用中存在的难题。

硅酸盐水泥水化产物氢氧化钙（CH）和水化硅酸钙（CSH）凝胶在海水介质中均易溶蚀或腐蚀。调整熟料组成、大量引入辅助性胶凝材料是降低水化热、提升抗蚀性和阻滞 CI 的重要途径，但仍然无法克服产物稳定性问题。加州伯克利大学早期的研究表明，减少水泥产物中 CH 比例，同时在 CSH 凝胶中引入铝质组分生成硅酸铝钙（CASH）凝胶，可显著提高其抗海水侵蚀性能。欧洲对古罗马具有千年历史的海工建筑物的研究表明，胶结物中形成海水中稳定的沸石类产物是其长期抗侵蚀的重要原因。这些研究启示设计引入在海水介质中稳定的产物，是开发高抗蚀胶凝材料的重要途径，目前挪威、美国、拉法基、我国都建立了海工水泥标准，并生产和工程应用。海洋施工环境恶劣及缺少专用水泥外加剂，导致施工质量不良，服役中缺少 CI 快速在线检测技术导致海洋工程耐久性差。因此，发展专用外加剂、现场无损 CI 测量、钢筋锈蚀早期诊断技术和长期服役性能检测是本领域的主要趋势。

发明内容

基于国内外水泥基海工材料现有的研发经验和启示，以增加海水介质中稳

定型产物和复合阻氯为核心，开发高抗蚀、高强、长期性能稳定的海工硅酸盐水泥满足海洋工程耐久性能的要求，本发明的目的在于提供一种海工掺合料，该海工掺合料使用大量冶金工业废弃物，如矿渣微粉、粉煤灰、脱硫石膏等，按照一定比例，添加适量的激发剂材料复配而成，可以有效地降低混凝土水化热、改善海洋工程混凝土耐久性能。

本发明的上述目的通过以下技术方案实现：

第一方面，本发明的海工掺合料，以重量份计包括以下原料：矿渣微粉 50~90 份，粉煤灰 10~50 份，或还包括激发剂 1~10 份，且经上述原料按配比复配后搅拌均匀得到。

在某些实施方案中，所述海工掺合料以重量份计包括原料：矿渣微粉 55~80 份，粉煤灰 15~40 份，激发剂 1~8 份。矿渣微粉和粉煤灰的合理配比，用于海洋工程用混凝土，可以有效降低混凝土水化热，减少混凝土温度裂缝，提高混凝土耐久性能。激发剂的加入，可以起到激发活性，提高早期强度等效果。

本发明所述矿渣微粉为 S95 级，比表面积为 $400\sim 450\text{m}^2/\text{kg}$ ，优选其比表面积为 $420\text{m}^2/\text{kg}$ 。

本发明所述粉煤灰满足 GB/T1596-2017《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》相关技术指标，含水量为 $\leq 1.0\%$ ， SO_3 含量 $\leq 3.0\%$ 。

本发明所述激发剂选自三异丙醇胺、三乙醇胺、乙二醇、脱硫石膏、氧化钙、硫酸钠中的一种或两种以上混合物。

进一步，所述的脱硫石膏为电厂脱硫石膏或烧结脱硫石膏。

在某一实施方案中，所述的海工掺合料按照重量份计，由 60 份比表面积 $420\text{m}^2/\text{kg}$ 的 S95 级矿渣微粉、35 份粉煤灰和 5 份脱硫石膏组成。

在某一实施方案中，所述的海工掺合料按照重量份计，由 65 份比表面积 $420\text{m}^2/\text{kg}$ 的 S95 级矿渣微粉、32 份粉煤灰和 3 份硫酸钠组成。

在某一实施方案中，所述的海工掺合料按照重量份计，由 70 份比表面积 $420\text{m}^2/\text{kg}$ 的 S95 级矿渣微粉、22 份粉煤灰、5 份脱硫石膏和 3 份硫酸钠组成。

第二方面，本发明的海洋工程用混凝土为 C30 等级，包含上述任一所述海工掺合料，且其添加量占所述混凝土总重量的 30%~35%，还包括水泥、中砂、石子、外加剂和水。

在某一实施方案中，所述海工掺合料的添加量占所述混凝土总重量的33%。

与现有技术相比，本发明的有益效果在于：

1、本发明的海工掺合料以冶金固废如矿渣微粉、粉煤灰等为主要原料，按照一定的比例，添加适量的激发剂材料复配而成，一方面减少水泥用量，有效降低混凝土水化热，同时有利于减少混凝土的温度裂痕，提高海洋工程混凝土抗硫酸、抗氯离子等耐久性能。

2、本发明的海工掺合料可以提高混凝土材料的致密度，形成低渗透、高密实、低缺陷的混凝土结构，从根本上改善混凝土结构在海洋中的防腐能力，提高混凝土抗碳化、抗渗透、抗冻能力。

3、本发明通过添加激发剂可以提高早期强度，改善混凝土的工作性能。

4、本发明的海工掺合料以固体废弃物为主要原料，对于资源再生和环境保护具有积极意义，产品加工工艺可控，便于实施。

具体实施方式

下面结合实施例，对本发明作进一步说明：

以下实施例中制备的海工掺合料，以重量份计包括以下原料：矿渣微粉 50~90 份，粉煤灰 10~50 份，激发剂 1~10 份，且经上述原料按配比复配后搅拌均匀得到；

矿渣微粉为 S95 级，比表面积为 $400\sim 450\text{m}^2/\text{kg}$ 。

粉煤灰满足 GB/T1596-2017《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》相关技术指标，含水量为 $\leq 1.0\%$ ， SO_3 含量 $\leq 3.0\%$ 。

激发剂选自三异丙醇胺、三乙醇胺、乙二醇、脱硫石膏、氧化钙、硫酸钠中的一种或两种以上的混合物。

脱硫石膏为电厂脱硫石膏或烧结脱硫石膏。

以下通过实施例 1~3 进一步解释说明，原料按以下配比投入搅拌设备，搅拌 4 分钟，混合均匀得到海工掺合料，不同之处在于：

实施例 1

按照重量份计，比表面积 $420\text{m}^2/\text{kg}$ 的 S95 级矿渣微粉 60 份，粉煤灰 35 份，脱硫石膏 5 份。

实施例 2

按照重量份计,比表面积 $420\text{m}^2/\text{kg}$ 的 S95 级矿渣微粉 65 份,粉煤灰 32 份,硫酸钠 3 份。

实施例 3

按照重量份计,比表面积 $420\text{m}^2/\text{kg}$ 的 S95 级矿渣微粉 70 份,粉煤灰 22 份,脱硫石膏 5 份,硫酸钠 3 份。

测试数据

以配置的海工掺合料进行混凝土试验,混凝土设计为 C30 等级,配合比选用常用泵送混凝土配合比,用水量基本不变,通过调整外加剂掺量控制混凝土坍落度为 $180\pm 30\text{mm}$, C30 等级混凝土的配合比如表 1 所示,其中:

对比例 1 是基准混凝土。

对比例 2 是在基准混凝土的原料组成上添加比表面积 $420\text{m}^2/\text{kg}$ 的 S95 级矿渣微粉,同时相应减少水泥使用量。

效果例 1~3 是在基准混凝土的原料组成上分别添加实施例 1~3 得到的海工掺合料,且添加量均为胶凝材料的 33%,同时相应减少水泥使用量。

混凝土力学性能见表 2,按照 GB/T 50082-2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》测算混凝土耐久性能,结果见表 3~6。

表 1: C30 等级混凝土配合比/kg

编号	水泥	粉煤灰	矿渣微粉	海工掺合料	中砂	石子	外加剂	水
对比例 1	324	54	0	0	790	1007	5.67	192
对比例 2	252	54	72	0	788	1004	5.67	192
效果例 1	252	0	0	126	788	1004	5.67	192
效果例 2	252	0	0	126	788	1004	5.67	192
效果例 3	252	0	0	126	788	1004	5.67	192

表 2: 混凝土力学性能

编号	抗压强度/Mpa			抗折强度/Mpa		
	3d	7d	28d	28d	60d	90d
对比例 1	13.6	24.2	33.0	5.5	6.3	6.5
对比例 2	12.3	20.4	37.6	5.6	6.5	6.7
效果例 1	11.1	20.0	33.5	5.9	6.2	6.6
效果例 2	12.2	20.3	33.1	6.2	6.8	7.0
效果例 3	11.7	19.9	33.7	5.7	6.5	6.8

由表 2 可以看出, 掺加海工掺合料的混凝土(效果例 1~3)抗压强度基本早期略低于基准混凝土(对比例 1), 后期逐渐超过基准混凝土, 抗折强度与基准混凝土接近。

按照 GB/T50082-2009 对混凝土抗干缩性能进行测试, 分别测试不同龄期的混凝土干缩值, 结果如表 3 所示。

表3: 混凝土抗干缩性能

干缩率/ $\times 10^{-6}$	对比例1	对比例2	效果例1	效果例2	效果例3
1d	65.23	53.26	34.93	34.85	35.65
3d	126.12	112.70	91.55	88.04	82.15
7d	174.95	164.94	122.04	130.82	135.69
14d	216.28	194.77	173.75	172.10	173.66
28d	246.73	214.82	203.08	204.75	211.04
45d	263.48	226.56	208.66	208.87	221.95
60d	276.67	238.14	215.68	214.01	225.96

从表 3 可以看出, 掺加海工掺合料的混凝土(效果例 1~3)干缩率明显低于基准混凝土(对比例 1), 并略优于同掺量矿渣微粉混凝土(对比例 2), 说明海工掺合料对于降低混凝土早期收缩有利。

参照 GB/T50082-2009 对标准养护 28d 的试件进行碳化试验。碳化箱内 CO_2 浓度为 20%, 温度为 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $70\% \pm 5\%$ 。试验结果如表 4 所示。

表4: C30混凝土抗碳化试验结果

试验项目	对比例1	对比例2	效果例1	效果例2	效果例3
14d碳化深度(mm)	3.2	2.9	3.0	2.7	2.7
28d碳化深度(mm)	5.7	5.1	5.2	4.2	4.9
60d碳化深度(mm)	8.2	7.0	5.9	5.4	6.0

由表 4 可知, 相比基准混凝土(对比例 1), 掺海工掺合料的混凝土(效果例 1~3)碳化深度有不同程度的降低, 并随着碳化时间的延续, 这种降低趋势愈发明显, 表明掺入海工掺合料可以在一定程度上改善混凝土抗碳化性能。

混凝土养护 28d 后, 试件抗水深度及氯离子电通量试验结果如表 5 所示。

表5: 混凝土抗水渗试验及抗氯离子渗透结果

试验项目	对比例1	对比例2	效果例1	效果例2	效果例3
水渗透高度 (mm)	7.2	6.9	5.6	5.2	6.4
电通量(C)	2244	2062	1550	1201	1892

由表 5 可以看出, 掺入海工掺合料后, 混凝土抗渗性能得到明显改善。

胶砂试块在 10%硫酸盐溶液中浸泡相应龄期后, 试件抗压及抗折强度比见

表 6。

表6：胶砂试件硫酸盐溶液浸泡后抗压及抗折强度比

试验项目	对比例1	对比例2	效果例1	效果例2	效果例3
3d抗压强度比%	104	105	102	109	107
3d抗折强度比%	104	105	116	120	114
7d抗压强度比%	109	113	108	122	118
7d抗折强度比%	109	115	120	120	128
28d抗压强度比%	102	102	106	101	103
28d抗折强度比%	113	110	124	116	119
60d抗压强度比%	103	101	107	102	105
60d抗折强度比%	100	103	109	108	102

从表 6 可知，浸泡在硫酸盐溶液中的胶砂试件，抗压、抗折强度均比在自来水中养护的相同配比试件要高。

以上所述为本发明的较佳实施例而已，但本发明不应该局限于该实施例所公开的内容。所以凡是不脱离本发明所公开的精神下完成的等效或修改，都落入本发明保护的范围。