

学校编码：10384
学号：25320141151804

密级_____

厦门大学

硕士 学位 论文

**磨细矿粉、HP-CSA 对模拟海砂海水混凝土
性能的影响研究**

**Study on the Effect of GGBS and HP - CSA on the
Performance of the Artificial Seasand-Seawater Concrete**

郑伟

指导教师姓名：薛昕 副教授

专业名称：建筑与土木工程

论文提交日期：2017年4月

论文答辩时间：2017年5月

学位授予日期：

答辩委员会主席：_____
评阅人：_____

2017年4月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

随着我国经济增长，建筑业的蓬勃发展导致建设用砂的需求量大增，河砂资源过度开采造成严重环境生态问题的同时，河砂资源日益枯竭稀缺，寻找河砂资源的替代产品越发变得紧迫。我国海岸线狭长，海域国土面积辽阔，海水、海砂资源储备较为丰富，因此在此背景下，将海砂作为河砂的替代产品就成了解决问题的可能的有效途径之一。

海砂在淡化过程中，存在淡化效率低、空间利用率低、经济效益不佳等凸出问题，尤为重要的是海砂淡化过程中会消耗大量的淡水资源，我国又是世界上主要缺水国家之一，大量淡水资源的消耗不满足可持续发展的需求。因此对于将海水、海砂直接应用于混凝土工程的试探性研究就变得意义重大。

海水和海砂的直接使用必然会在混凝土中引入诱发钢筋锈蚀的劣化因子 Cl^- ，如何固化 Cl^- 成为海水和海砂直接应用中亟待解决的重要问题。本研究拟采用大掺量磨细矿粉的方式解决 Cl^- 固化的问题，但磨细矿粉的大量掺入会不可避免的在混凝土中产生较多干燥收缩裂缝，鉴于此，本研究拟采取添加膨胀剂的方式来弥补混凝土收缩变形，避免裂缝的出现。

综上所述，本研究拟采用人工模拟海砂与人工模拟海水作为基础原材料，复掺矿物掺合料和膨胀剂，通过试验研究海砂和海水混凝土直接应用的可行性并探讨可能存在的课题。本研究的主要自变量为矿物掺合料的掺量、膨胀剂加入与否以及内掺 Cl^- 存在与否。

本研究的所做的主要工作及所得研究成果如下所示：

(1) 试验材料层面确定了：人工模拟海砂及海水能够在本研究的范围内较好的模拟天然海砂及海水，人工模拟方法具有可行性及科学性；选用磨细矿粉作为矿物掺合料、HP-CSA 作为膨胀剂在本研究范围内的合理性与优越性；以及各试验原材料在本研究范围内具有良好的相容性。

(2) 进行了人工模拟海砂海水混凝土的抗压强度试验，分别研究分析了标养组与水养组试样各龄期抗压强度同磨细矿粉掺量、HP-CSA 膨胀剂存在与否、内掺 Cl^- 存在与否之间的关系，并以标养组试样的抗压强度为因变量进行了多元

线性回归分析,将回归所得经验公式的计算结果同实测数据进行了对比分析研究。

(3) 进行了人工模拟海砂海水混凝土的加速碳化试验, 研究了混凝土碳化深度同磨细矿粉掺量、HP-CSA 膨胀剂存在与否、内掺Cl⁻存在与否之间的关系, 并以碳化深度为因变量进行了多元线性回归分析, 将回归所得经验公式的计算结果同实测数据进行了对比分析研究。对代表性的混凝土碳化预测模型进行了文献调研与研究, 并采用本试验数据对张翼模型等 4 个经典模型进行了验证, 分析了适用性及误差原因。

(4) 进行了人工模拟海砂海水混凝土的水溶性Cl⁻含量检测试验及人工孔溶液的碱度检测试验。因试验材料中含有较多的Cl⁻、矿物掺合料对固化Cl⁻有一定的效果, 但并不显著。HP-CSA 的使用对于磨细矿粉的固化作用没有负面影响。

关键词: 磨细矿粉; HP-CSA; 混凝土强度; 碳化; Cl⁻

Abstract

With the growth of China's economy, the vigorous development of the construction industry has led to a significant increase in the demand for construction sand, river sand resources over-exploitation caused serious ecological and environmental problems at the same time, river sand resources are increasingly depleted scarce. Looking for river sand resources alternative products is getting more and more urgent. Our country has a long coastline, the sea area is vast, seawater and sea sand resources are more abundant. So in this context, the sea sand as a substitute for river sand has become one of the effective ways to solve the problem.

In the process of desalination, the desalination efficiency of sea sand is low, taking up large space, poor economic efficiency and other prominent issues. It is particularly important that the process of sand desalination will consume a lot of fresh water resources, China is one of the water shortage countrys in the world, the consumption of large quantities of fresh water resources does not meet the needs of sustainable development. Therefore, directly applying the seawater, sea sand to the concrete engineering becomes a significant tentative research.

The direct use of seawater and sea sand is bound to introduce Cl^- in the concrete and how to cure Cl^- in the concrete, which is the most important problem to be solved urgently in the application of seawater and sea sand. In this study, it is proposed to solve the above Cl^- curing problem by using high-volume ground slag, but the extensive incorporation of ground slag will inevitably produce more dry shrinkage cracks in concrete. In view of this, it is proposed to add the expansion agent to compensate for the shrinkage of concrete deformation, to avoid the emergence of cracks.

In summary, this study intends to simulate the seawater and sea sand as the basic raw material, complexing slag and expansion agent, through the experimental study of sea sand and seawater concrete direct application feasibility .

The main work of this study and the results of the research are as follows:

(1) Artificial sea sand and sea water in the scope of this study can be a good simulation of natural sea sand and sea water is feasible and scientific, the use of slag as mineral admixture, The rationality and superiority of HP-CSA as expansion agent in the scope of this study, and the compatibility of the test materials within the scope of this study.

(2) The compressive strength of seawater concrete was simulated by artificial simulation. The compressive strength of the test groups and the water-curing group were studied and analyzed. The multivariate linear regression analysis of the compressive strength of the labeled group was carried out. The calculated results of the empirical formula were analyzed with the measured data ;

(3) The artificial accelerated carbonization test of artificial seawater concrete was carried out. The effects of the depth of concrete carbonation on the slag, the presence of HP-CSA, and the presence of Cl^- .The linear regression analysis was carried out with the carbonation depth as the dependent variable. The calculated results of the empirical formula were compared with the measured data. The representative concrete carbonation prediction model was researched and the four classical models were validated by using the experimental data. The results show that the applicability of the traditional models were quite limited.

(4) The water-soluble Cl^- content test and the alkalinity test of artificial pore solution were carried out. Because the test material contains more Cl^- , the mineral admixture has a certain effect on the curing Cl^- , but it is not significant. The use of HP-CSA has no negative effect on the curing of the ground slag.

Key words: GGBS, HP-CSA, concrete strength, carbonization, Cl^-

目 录

摘 要	1
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 海砂的应用现状	2
1.3 直接使用海砂海水配制混凝土的可行性分析及国内外相关研究	5
1.4 本文研究目的及技术路线	7
第二章 试验材料的选择	9
2.1 矿物掺合料的选择	9
2.1.1 矿物掺合料在混凝土中的效应及作用	9
2.1.2 磨细矿粉的特性与优势	10
2.2 膨胀剂的选择	12
2.2.1 膨胀剂的发展及其分类	12
2.2.2 膨胀剂应用中的问题	13
2.2.3 膨胀剂的选择	15
2.3 本章小结	16
第三章 模拟海水海砂混凝土强度研究	17
3.1 试验原材料与仪器	17
3.2 配合比设计	22
3.3 强度试验	24
3.3.1 试验步骤	24
3.3.2 混凝土强度试验结果	26
3.4 标养组试验结果分析	32
3.4.1 磨细矿粉掺量、HP-CSA 等各因素对于强度的影响分析	32
3.4.2 强度的多元线性回归分析	34
3.4.3 误差分析	37
3.5 水养组试验结果分析	39
3.6 本章小结	42
第四章 模拟海砂海水混凝土抗碳化性能研究	44
4.1 混凝土快速碳化试验	44
4.1.1 试验材料、仪器设备及试剂	44
4.1.2 试验步骤及结果处理	44
4.2 混凝土碳化试验结果	46
4.3 混凝土碳化试验结果分析	54

4.3.1 磨细矿粉掺量、HP-CSA 等各因素对于碳化的影响分析	54
4.3.2 多元线性回归分析	55
4.3.3 误差分析	59
4.4 现有的混凝土碳化模型	60
4.4.1 代表性理论模型	60
4.4.2 代表性经验模型	62
4.5 典型经验模型与本实测数据的对比及分析.....	64
4.6 本章小结	65
第五章 水溶性Cl⁻浓度及人工孔溶液碱度研究.....	71
5.1 钢筋锈蚀机理及Cl⁻临界值研究.....	71
5.2 人工孔溶液与真实孔溶液碱度相关性研究.....	74
5.2.1 混凝土孔溶液的碱度	74
5.2.2 人工孔溶液碱度与真实孔溶液碱度的相关性研究	75
5.3 硬化混凝土中水溶性Cl⁻含量检测试验	76
5.3.1 试验材料、仪器设备及试剂	76
5.3.2 试验用溶液试剂的配制及试验步骤	76
5.3.3 试验结果计算	77
5.4 混凝土人工孔溶液碱度检测试验	78
5.4.1 试验材料	78
5.4.2 试验仪器	79
5.5 试验结果分析	79
5.6 本章小结	81
第六章 结论与展望	83
6.1 结论	83
6.2 展望	84
参考文献	85
致 谢	88

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Research Background.....	1
1.2 Status of Sea Sand.....	2
1.3 Feasibility analysis of directly mixing of seawater and sea sand.....	5
1.4 The purpose of this study and technical route	7
Chapter 2 Selection of materials	9
2.1 Selection of mineral admixture.....	9
2.1.1 Effects of mineral admixtures in concrete	10
2.2.2 Advantages of slag	12
2.2 Selection of expanding agent.....	12
2.2.1 Development and classification of Expanding Agents	12
2.2.2 Problems in the application of expansive agents	13
2.2.3 Selection of expanding agents	15
2.3 Chapter summary	16
Chapter 3 Artificial seawater seasand concrete strength	17
3.1 Test materials and instruments.....	17
3.2 Mix design.....	22
3.3 Strength test.....	24
3.3.1 Experiment method	24
3.3.2 Test results.....	26
3.4 Analysis of test results of standard series	32
3.4.1 Content and other factors on the impact of strength	32
3.4.2 Multiple linear regression analysis	34
3.4.3 Error analysis	37
3.5 Analysis of the results of water curing series test.....	39
3.6 Chapter summary	42
Chapter 4 Artificial seawater seasand concrete carbonation	44
4.1 Carbonation test.....	44
4.1.1 Test materials,instruments and reagents.....	44
4.1.2 Test procedure	44
4.2 Concrete carbonation test results	46
4.3 Analysis of test results.....	54

4.3.1 Content and other factors on the impact of carbonation	54
4.3.2 Multiple linear regression analysis	55
4.3.3 Error analysis	59
4.4 Concrete carbonization models.....	60
4.4.1 Theoretical models	60
4.4.2 Empirical model.....	62
4.5 Typical empirical model values and measured data	64
4.6 Chapter summary	65
Chapter 5 Cl⁻ test and artificial pore solution alkalinity.....	71
5.1 Corrosion mechanism and Cl⁻ critical value.....	71
5.2 The correlation between the real and artificial pore solution.....	74
5.2.1 Alkalinity of concrete pore solution.....	74
5.2.2 Correlation between alkalinities of artificial and real hole solution	74
5.3 Cl⁻ content in hardened concrete test.....	75
5.3.1 Materials,instruments and reagents.....	75
5.3.2 Experiment procedure	76
5.3.3 Test results' calculation	79
5.4 Alkalinity test of artificial pore solution	79
5.4.1 Test materials	79
5.4.2 Test instruments	79
5.5 Test results	80
5.6 Chapter summary	81
Chapter 6 Conclusions and prospects.....	83
6.1 Conclusions.....	83
6.2 Prospects	84
Reference.....	85
Thanks.....	88

第一章 绪论

1.1 研究背景

20世纪以来，各国建筑业随世界经济的持续增长而蓬勃发展，混凝土作为建筑领域最大宗的人造材料，在发展中起到了举足轻重的作用，而砂石作为混凝土骨料的原材料，其需求量也在发展过程中被逐步放大。据研究^[1]，我国自改革开放以来，建筑业快速发展，为满足建筑行业发展要求，砂石需求量逐年增加，至2013年已突破120亿吨。

混凝土的大量消耗为建筑业蓬勃发展添砖加瓦的同时，也带来了诸多的问题。砂石骨料作为混凝土组成材料中的最大基本组成部分，因巨额消耗而日渐枯竭，其中砂占砂石消耗量的40%^[2]。建设用砂的主要来源为河砂、机制砂及海砂，其中河砂作为建设用砂的最主要来源。河砂资源的过度开采不仅使得河砂资源日趋枯竭，而且带来了诸如水土流失、河道变更等严重的环境生态问题。



图1.1 河砂过度开采所造成的环境生态破坏

河砂资源过度开采所造成的问题已在全国多地陆续出现，为了防止其对生态环境的进一步破坏，保证建筑业的可持续发展，逐步降低对河砂资源的过度依赖，寻求河砂资源的替代品已成为建筑业发展的趋势之一。

我国海域辽阔，海岸线长达18000km，是拥有众多海岛资源的海洋大国，我国所拥有的海域国土面积约为 $299.7 \times 10^5 \text{ km}^2$ 。这一方面说明了我国海砂资源储量丰富，据初步估算^[3]，各类砂体面积达 $34.2 \times 10^5 \text{ km}^2$ ，近海的海砂资源总量约

为 $67.96 \times 10^{10} \sim 68.49 \times 10^{10} \text{ m}^3$, 为海砂作为河砂的替代资源在建筑业中的应用奠定了良好的物质基础; 另一方面也说明了我国有大量的潜在近岸、离岸工程例如海上渔业工程、油气工程、深水良港工程需要开发建设, 对建筑砂石的潜在需求十分巨大。

建设用砂是一种低附加值的非金属矿种产品, 运费在建设用砂的应用成本中占据了很大比重, 不同于石油、天然气等油气资源, 可采取“西部开发、东部使用”的模式而达到大规模推广应用的目的, 地理区位因素在建设用砂的规划、开采及利用过程中起到了决定性作用。国内外研究资料表明^[4], 只有开采、使用目的地在 60km 以内的建设用砂资源在经济层面才是合理的。因此, 为满足各种近岸、离岸工程的建设需求, 海砂资源的开发与利用迫在眉睫。

1.2 海砂的应用现状

现阶段满足各国规范要求的达标海砂正在国内外建筑业中发挥着越来越重要的作用。荷兰作为世界上最早系统性开展海砂资源调查、评价和应用的国家之一, 现阶段是欧洲国家中海砂需求量最高、开采量最大的国家, 2002 至 2006 年其年均海砂使用量最高达 $2907 \times 10^5 \text{ m}^3$, 紧随其后的是英国, 其海砂的年均使用量为 $1313 \times 10^5 \text{ m}^3$ 。比利时虽年使用量仅 $163 \times 10^5 \text{ m}^3$, 但海砂在建筑业中的使用比例高达 93.8%。在亚洲, 日本是使用海砂资源历史最长的国家, 自 1960 年起, 日本在河砂资源较为匮乏的地区就开始采掘利用海砂。从上世纪 80 年代至本世纪初, 日本建设用砂中海砂所占的比例已从 30% 左右发展至沿海工程中 90% 以上用砂为海砂^[5]。我国浙江等沿海地区从上世纪 80 年代起就已开始使用海砂, 发展至今, 部分沿海地区的淡化海砂的使用量已超河砂。我国达标海砂应用的代表性工程为上海宝钢马迹山港中转码头工程, 该工程质量等级验收时评定为优良, 不仅节约了 70 万元左右的工程成本, 创造了良好的社会效益。

众所周知 Cl^- 的存在会对结构耐久性造成重大安全隐患, 世界各国规范均对海砂中的 Cl^- 含量做出了严格限制。欧盟国家^[6]均采用的英国标准 BS882-1992 与 BS4027-1996 对混凝土用砂的 Cl^- 含量做出了严格的限制: 钢筋混凝土中 Cl^- 含量限值为 0.03%, 预应力混凝土、热养护钢筋混凝土中 Cl^- 含量限值为 0.01%。亚洲

国家以日本为例，其国家规范 JIS-A6205 与 JASS-5 中规定：混凝土中 Cl^- 含量的限值为 $0.3\text{kg}/\text{m}^3$ ，如使用阻锈剂则 Cl^- 含量限值为 $0.6\text{kg}/\text{m}^3$ 。我国规范亦对砂中的 Cl^- 的含量做出了严格限制，JGJ206-2010 中规定：建筑用海砂中 Cl^- 含量限值为 0.03%，且不得应用于预应力混凝土；JGJ/T281-2012 中也规定：建筑用海砂的 Cl^- 含量限值为 0.03%。

但现阶段，由于市场规范化及行政监管等诸多方面的问题，海砂资源在利用过程中在全世界范围内出现了诸如“海砂屋”^[7]的负面现象，造成了较为重大的使用事故、经济损失以及较为恶劣的社会影响。造成“海砂屋”的主要原因是建筑物在建造过程中使用了淡化不达标的或未经淡化处理的海砂，该类砂中含有大量 Cl^- ，因 Cl^- 在钢筋锈蚀过程中起到：钝化膜破坏、加速腐蚀电池形成、阳极去极化、促进导电等作用，该类建筑内的钢筋受上述作用影响，在仅仅短时间服役后即出现锈蚀，极大的降低了结构的服役周期，一般该类结构 10~20 年即会出现倒塌等破坏现象。自上世纪 90 年代，我国台湾省首先披露“海砂屋”问题以来，越来越多的海砂问题工程引起了社会的广泛关注。“海砂屋”在地震中尤为危险：据 1999 年台湾“9.21”大地震后的调查显示，该地震中倒塌破坏的建筑构筑物大多涉嫌使用不达标海砂。我国大陆地区海砂滥用情况亦不容乐观，尽管近年来监管从严，滥用不达标海砂的现象得到了有效遏制，但一些沿海省市也因使用不达标海砂而出现了成批的问题建筑，该类建筑已呈现出不可逆的早期劣化；以宁波市为例^[8]，仅 2003 年宁波市投入使用的未经淡化的海砂已占其总用砂量的 52%，为工程结构埋下了较大的安全隐患。



图 1.2 不合格海砂对结构造成的严重破坏

综上，海砂虽具有强度高、含泥量低、粒形好、细度均匀等优点，但贝壳、有机物等有害物质及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等劣化因子的存在会对结构耐久性造成重大隐患，在应用于实际工程时需要进行淡化处理，传统的主要淡化方法为：自然放置法、淡水冲洗法、机械法等^[9]。为规范海砂的使用，防范安全隐患，国家规范JGJ206-2010做出了严格规定：海砂的净化处理需要采用专用设备进行淡水淘洗，并去除泥、泥块、粗大的砾石和贝壳等杂质。但目前我国海砂的淡化过程中存在如下凸出问题：

- (1) 淡化周期长、淡化厂占用大量用地空间利用率低下，不能满足应急要求；
- (2) 专用的冲洗设备造价高昂，且对水资源浪费、消耗严重，以机械法为例，每淡化 1m^3 海砂需消耗淡水 1.5t 以上。在世界上我国并不是一个水资源储量丰沛的国家，为全球人均水资源最为匮乏的国家之一，人均占有淡水资源仅为世界平均水平的25%左右，因此如若海砂淡化过程需要大量淡水，对我国珍贵的淡水资源保护非常不利，并不满足可持续发展的要求；
- (3) 淡化技术及其设备工艺目前尚处混乱无序的状态。淡化生产线的管控不够规范成熟，影响淡化质量的关键参数如淡水水质、用水量、淘洗时间等尚无标准，即使同一条生产线出产的不同批次净化砂含盐量也相差较大，在这种条件下，为满足对 Cl^- 含量的控制要求，一般会恶性循环式的根据经验加大用水量，这在现有大部分工艺不能使用循环水的技术背景下，造成了淡水资源的巨大浪费。

综上所述，在河砂及淡水资源日益稀缺，海砂、海水资源储量丰富且应用前景广阔的大背景下，能否直接将海砂、海水应用于实际工程则日益引起国内外学者的关注。如直接应用的愿景能够实现，在大量节约资源的同时，亦可满足建筑业发展的需求。

1.3 直接使用海砂海水配制混凝土的可行性分析及国内外相关研究

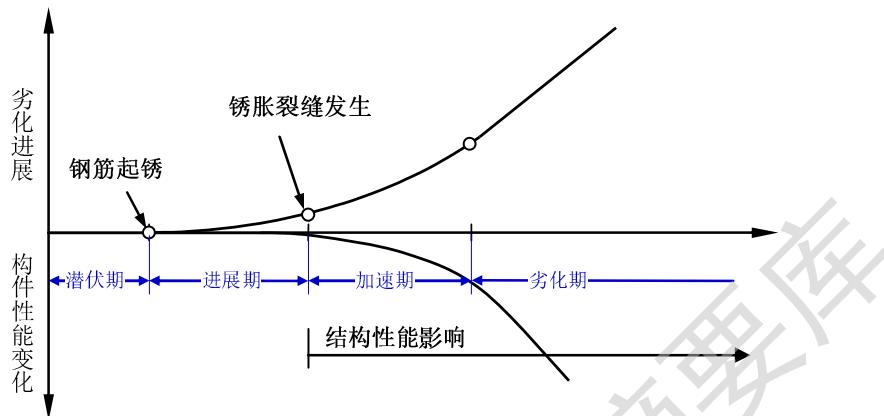


图 1.3 一般混凝土结构性能随劣化进展的变化

(1) 直接使用海砂、海水的可行性分析

如果将海砂、海水直接应用于实际工程，首先要面临的是内存 Cl^- 引起的耐久性问题。以下将从理论的角度分析直接将海砂海水用于实际工程的可行性。图 1.3 描述了 Cl^- 侵蚀下结构性能随钢筋锈蚀发展的经时演变过程。钢筋锈蚀引起的结构性能快速衰退一般发生在进展期以后，因此国内外规范都将耐久性极限状态设定在钢筋起锈或混凝土出现锈胀裂缝这 2 个节点，即为了保证混凝土结构的适用性和安全性能能够满足规定的要求，至少要使锈蚀进程的“潜伏期+进展期”大于设计使用年限。对于使用了海砂和海水的钢筋混凝土结构，内存 Cl^- 主要影响“潜伏期”，使其大幅减短。如能迟滞钢筋起锈到来的时间点并延长进展期，则使用海砂、海水的钢筋混凝土结构依然能在相对安全的条件下服役较长时间。

以往的研究表明矿物掺和料的使用为解决海砂中 Cl^- 的问题提供了可能性。矿物掺合料对于海砂中的主要劣化因子 Cl^- 有固化的作用，其主要通过化学结合与物理吸附来实现。矿物掺合料水化所生成的铝酸盐水化物，其会结合混凝土中的 Cl^- ，进而生成 Friedel 盐，起到了化学结合的作用。其次，矿物掺合料颗粒具有较大比表面积，故可起到物理吸附 Cl^- 的作用。另外，矿物掺合料水化反应所生成的稳定的 CSH 凝胶能够有效的填充原混凝土结构中的大孔结构，使得混凝土结构小径化，增强了混凝土的密实程度，降低了混凝土中离子通道的顺畅性，最终提高了混凝土结构抗 Cl^- 渗透的能力。以上作用的发挥能够迟滞内部钢筋的起锈时间点，即在一定程度上延长“潜伏期”。与此同时，孔隙的小径化以及密实

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库