

原材料微观检测技术在跨海大桥混凝土质量控制中的应用

王文学

(浙江宁波舟山港主通道工程建设指挥部, 浙江 舟山 316000)

摘 要: 目前,跨海大桥混凝土原材料的检测仍停留在强度、活性指数、减水率等宏观性能指标上,尚无专门的技术标准来规范原材料的物相组成、颗粒形貌、有效含量、分子结构等微观原始特征方面的要求,从而无法做到从源头去控制原材料的质量与性能。现采用 X 射线衍射分析、扫描电镜分析、凝胶色谱分析等微观测试手段,建立了混凝土原材料成套检测方法,并应用此方法对某跨海大桥所使用的水泥、粉煤灰、磨细矿粉、外加剂等材料进行全程监控。通过对比不同批次原材料的微观特征参数,并结合现场混凝土强度的测试结果,最终实现原材料质量的可溯。研究结果表明,微观检测方法的引入有效地提升了跨海大桥混凝土原材料的管控水平,保证了混凝土强度等关键指标的均匀性。

关键词: 微观测试;原材料;物相组成;桥梁;强度

中图分类号: U441+.4

文献标志码: B

文章编号: 1009-7716(2020)12-0135-06

0 引 言

混凝土是构筑物、建筑物中用量最大、最多的一种建筑材料。混凝土质量的好坏,直接影响工程质量。其中,主要构件混凝土强度是混凝土关键质量控制指标。然而,现场生产的混凝土质量受制于自然环境的千差万别,混凝土搅拌技术的限制、材料特性的不一致等诸多因素的影响表现出一定的离散性^[1-2]。目前,大掺量矿物掺和料的使用及不同种类外加剂的掺入使得混凝土组分十分复杂;此外,我国幅员辽阔,水泥基材料区域性差异较大,应用环境变化多样,这也使得混凝土中矿物构成比例波动,导致混凝土强度离散性较大^[3-8]。传统的混凝土强度离散性研究集中于混凝土配合比、用水量的控制及施工方面、外加剂的选择等,而从水泥的矿物构成、外加剂分子结构及矿物掺合料对混凝土强度影响等微观角度开展混凝土强度离散性控制的研究尚少^[9-18]。因此,从微观层次深入理解水泥的矿物构成比例、外加剂自身微观结构,矿物掺合料与混凝土强度之间的相互作用,是降低混凝土强度离散性的先决条件,是亟需解决的关键科学问题。

目前,工程混凝土原材料的检测仍停留在强度、活性指数、减水率等宏观性能指标^[19-23],目前尚无专门的技术标准来规范原材料的物相组成、

颗粒形貌、有效含量、分子结构等微观原始特征方面的要求,无法做到从源头去控制原材料的质量与性能。

因此,现依托舟山港主通道项目建设,采用 X 射线衍射分析、扫描电镜分析、凝胶色谱分析等微观测试手段,建立了混凝土原材料成套检测方法,并应用此方法对舟山港主通道项目所使用的水泥、粉煤灰、磨细矿粉、外加剂等材料进行全程监控。该方法的顺利实施,有助于提升后续跨海大桥混凝土结构中水泥、粉煤灰、矿粉、外加剂等原材料的全过程质量控制,确保工程质量,并达到国家品质工程示范项目的要求。

1 原材料与实验方法

1.1 工程背景

舟岱跨海大桥作为宁波舟山港主通道的主体工程,海域主线桥长 16.347 km,其非通航孔主梁采用 70 m 箱梁整孔预制、架设。主梁采用 C55 海工混凝土,单片箱梁混凝土约 700 m³,共 370 片,合计混凝土 25.9 万 m³,均由金塘预制场生产。

1.2 原材料

根据实际工程现场的情况,分别抽取了 7 个标段现场总计 12 种原材料,其中包括:

(1)水泥 2 种:海螺 PII 52.5 水泥,铜陵海螺 PII52.5 水泥。

(2)粉煤灰 2 种:宁海国华 I 级粉煤灰,镇江谏壁 I 级粉煤灰。

收稿日期:2020-06-12

作者简介:王文学(1967—),男,高级工程师,工程处副处长,从事工程建设管理工作。

(3)磨细矿粉1种:恒昌S95级磨细矿粉。

(4)外加剂7种:苏博特、科之杰、黄河新型等缓凝型聚羧酸减水剂。

1.3 测试方法

1.3.1 X射线衍射图谱分析

特征X射线的波长和晶体内部原子面之间的间距相近,晶体可以作为X射线的空间衍射光栅,即一束X射线照射到物体上时,受到物体中原子的散射,每个原子都产生散射波,这些波互相干涉,结果就产生衍射。当X射线波长 λ ,入射角 θ ,晶体某一点阵晶格间距 d 满足布拉格方程(1)时,在反射方向上得到因叠加而加强的衍射线。

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

对于晶体材料,当待测晶体与入射X射线光束呈不同角度时,那些满足布拉格衍射的晶面就会被检测出来,体现在XRD图谱上就是具有不同的衍射强度的衍射峰(见图1)。因此,对于同一种晶体物质,它具有唯一的XRD图谱。测试设备:Bruker AXS D8 Advance X射线衍射仪;光源与探测器:使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,Lynxeye XE阵列探测器;测试速度:步长(2θ) 0.020° ,步进 $0.2^\circ/\text{step}$;测试范围:扫描范围(2θ) 5.00° 至 80.00° ;测试温度: 25°C ;同一批次矿物掺合料重复测试三次后取平均值作为最终的测试结果。将后续批次样品的测试谱图与基准谱图进行比对。

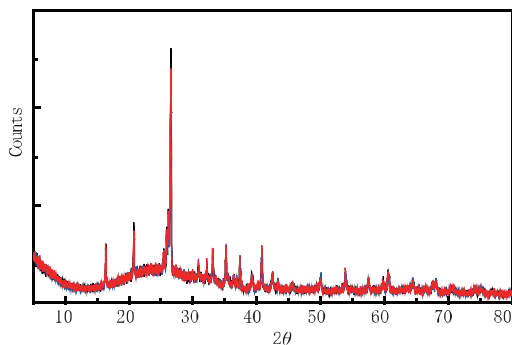
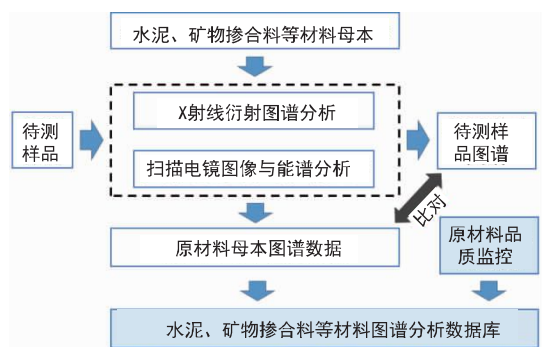


图1 水泥、矿物掺合料X射线图谱分析步骤与示例图

1.3.2 扫描电子显微镜图像分析

扫描电子显微镜图像分析作为X射线衍射分

析的辅助手段,主要用于观测样品的微观形貌,通过统计分析样品(尤其粉煤灰)中球型颗粒和不规则状多空颗粒的比例,判断该批次矿物掺合料是否与基准样品存在较大的差异。测试设备:美国FEI Quanta 250扫描电子显微镜;放大倍数: $1\,000\times$, $3\,000\times$, $6\,000\times$;加速电压: 15 kV ;样品室压力: 0 Pa ;测试温度: 25°C 。

1.3.3 凝胶色谱分析

采用凝胶色谱分析对外加剂进行图谱分析,获得分子量分布等特征参数。采用Agilent凝胶渗透色谱仪,检测器为示差折光检测器;凝胶柱:TSK SW系列两根色谱柱串联;流动相: 0.1 M NaNO_3 溶液;流动相速度: 1.0 ml/min ;标准物:聚乙二醇GPC标样(Sigma-Aldrich,分子量 $1010\,000$, $478\,000$, $263\,000$, $118\,000$, $44\,700$, $18\,600$, $6\,690$, $1\,960$, 628 , 232)。同一批次外加剂重复测试三次后取平均值作为最终的测试结果。取第一批次的测试结果作为基准样,将后续批次样品的测试结果与基准样进行比对。

2 结果与分析

2.1 粉煤灰检测结果

2.1.1 X射线衍射分析

首先,在材料供应商处选取了母本样品,并经采用X射线衍射分析获得其衍射图谱,如图2所示。通过对衍射图谱进行定性分析可以发现,该母本样品的主要衍射峰位为 16.4° , 20.8° , 26.4° , 33.1° 和 40.9° 。其中: 20.8° 和 26.4° 峰位所对应的晶体成分为石英(二氧化硅),而 16.4° , 33.1° 和 40.9° 峰位所对应的晶体成分为莫来石。同时,从图2中可以发现在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 出现了明显的峰包,这表明样品中含有较多的非晶相组分。以上分析结果表明,该粉煤灰的主要成份为石英、莫来石,以及大量的非晶相,符合传统I级低钙粉煤灰的图谱和成分特征。大量的非晶相组分具有火山灰活性,能与水化产物发生二次水化反应,起到密实孔径结构,提高混凝土后期强度和耐久性的作用。

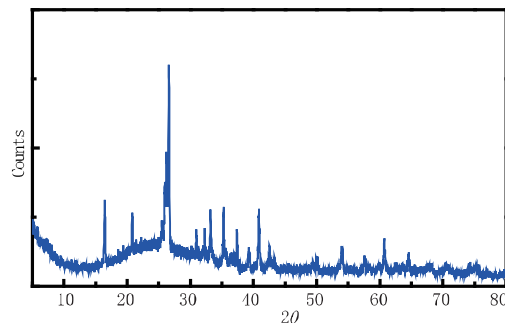


图2 粉煤灰母本样品X射线衍射图谱

随后,采用抽检的方式,获得舟山港主通道项目 7 个标段现场所使用的粉煤灰样品,并利用 X 射线衍射分析,在相同测试条件下,获得了其衍射图谱,结果如图 3 所示。从图 3 的结果中可以看出,现场抽样粉煤灰的衍射图谱与标样基本保持一致,并没有出现新的衍射峰。这表明,与母本样品相比,现场粉煤灰样品中并没有出现新的组分。同时,采用 Bruker EVA 软件,将现场粉煤灰样品的图谱与母本样品的图谱进行了定量比对,结果如表 1 所列。从分析结果可以明显发现,现场粉煤灰样品与母本样品的峰位相似度为 100%,而峰强相似度均在 95%以上。根据 X 射线衍射分析原理,衍射峰的出峰位置对应样品中晶体的某一晶面,也是该晶体的物相组成;衍射峰的强度对应的是单位体积中晶面的相对数量,也就是晶体物质的相对含量。因此,通过对比抽检样品和母本样品的峰位与峰强相似度,基本可以判断 7 个标段现场粉煤灰的物相组成与含量与母本样品基本一致,并没有出现采用劣质灰、假灰,或者掺假其他原材料(如石灰石粉)的现象。

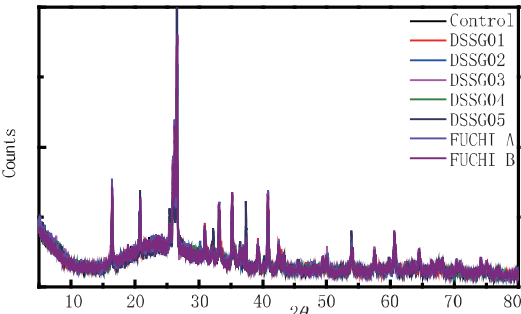


图 3 不同标段粉煤灰抽样 X 射线衍射图谱

表 1 粉煤灰图谱比对结果一览表

项目	DSSG01	DSSG02	DSSG03	DSSG04	DSSG05	富翅 A	富翅 B
峰位相似度	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
峰强相似度	95.3%	99.2%	97.8%	98.6%	97.3%	99.3%	99.3%

2.1.2 扫描电镜微观形貌分析

随着高品质粉煤灰和矿粉日益紧俏,供需矛盾逐渐突出。由于供需矛盾的加剧和相关行业标准的不足,导致市场上出现大量的低品质和劣质粉煤灰。这些劣质粉煤灰不但无法起到提高混凝土流动性、密实孔径、改善力学和耐久性的作用,反而会影响混凝土的早期和后期性能,严重威胁着混凝土的质量和寿命。图 4 为某低品质、含杂质粉煤灰的微观形貌照片,从图 4 中可以看出,此类粉煤灰中含有大量多孔、不规则杂质组分,这些组分会大量吸附外加剂和水,导致混凝土流动性能

下降,从而造成混凝土浇筑不密实等现象,严重影响结构的长期服役寿命。

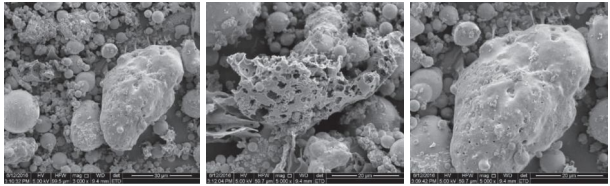


图 4 低品质粉煤灰形貌照片

现采用扫描电子显微镜技术对舟山港主通道项目所使用粉煤灰的微观形貌进行分析,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,舟山港主通道项目所使用的粉煤灰普遍品质较高,其形貌主要以球形颗粒为主,同时含有少量不规则颗粒。这种粉煤灰的需水量较低,有利于提高混凝土的早期流动性,同时球形微珠除了具有火山灰活性外,还具有微集料效应,可以显著填充空隙,密实结构,提高混凝土的力学与耐久性能。

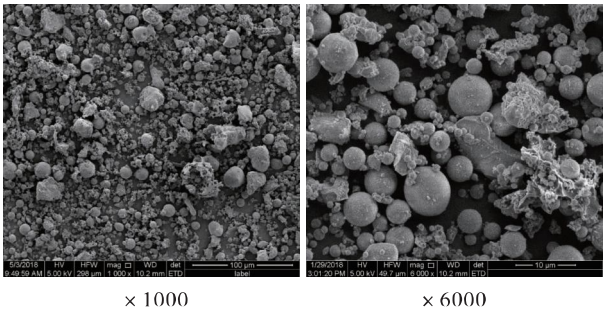


图 5 粉煤灰样品微观形貌照片

2.2 矿粉测试结果

采用与粉煤灰同样的分析方法,首先在材料供应商处选取母本样品,并进行采用 X 射线衍射分析获得了其衍射图谱,如图 6 所示。通过对衍射图谱进行定性分析可以发现,该母本样品没有明显的衍射峰位,但是在 20°~40°之间出现了明显的峰包,这表明样品中不含任何晶体组分,基本都是非晶相组。这符合急冷高炉矿渣物相组成特征,主要由非晶相的玻璃体所组成。这些非晶相玻璃体组分具有较高的火山灰活性,促进水泥进一步水化生成更多的 C-S-H 凝胶,使集料界面区的 Ca(OH)₂ 晶粒变小,改善了混凝土微观结构,降低了水泥浆体的孔隙率,提高了集料界面粘结力,使混凝土的物理力学性能大大提高。

随后,采用抽检的方式,获得舟山港主通道项目 7 个标段现场所使用的粉煤灰样品,并利用 X 射线衍射分析,在相同测试条件下,获得了其衍射图谱,结果如图 7 所示。从图 7 的结果中可以看出,现场抽样矿粉的衍射图谱与标样基本保持一致,并没有出现新的衍射峰。同时,采用与粉煤灰

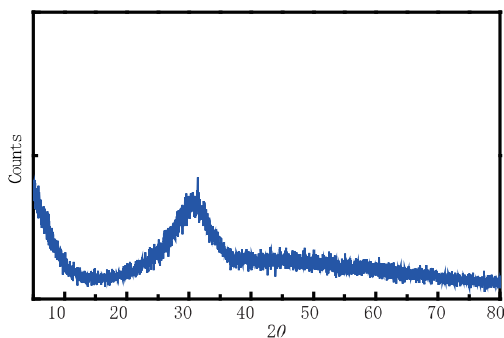


图 6 矿粉母本样品 X 射线衍射图谱

同样的方法,将现场矿粉样品的图谱与母本样品的图谱进行了定量比对,结果如表 2 所列。从分析结果可以明显发现,现场矿粉样品与母本样品的峰位和峰强相似度均在 95%以上,只有 DSSG04 标段的矿粉中出现了石英的衍射峰,这可能是现场取样送样过程中发生了样品污染所导致的。通过对比抽检样品和母本样品的峰位与峰强相似度,基本可以判断 7 个标段现场矿粉的物相组成与含量与母本样品基本一致,并没有出现掺加其他原材料,以次充好的现象。

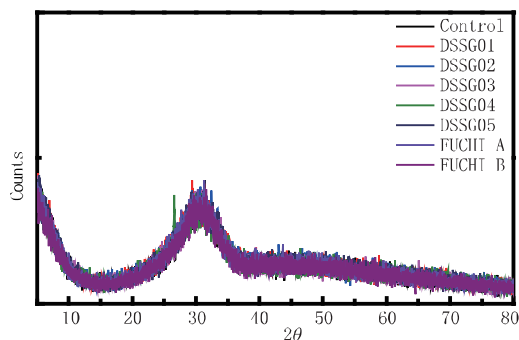


图 7 不同标段矿粉抽样 X 射线衍射图谱

表 2 矿粉图谱比对结果一览表

项目	DSSG01	DSSG02	DSSG03	DSSG04	DSSG05	富翅 A	富翅 B
峰位相似度	100%	100%	100%	95%	100%	100%	100%
峰强相似度	100%	100%	100%	98%	100%	100%	100%

2.3 水泥 XRD 测试分析

采用同样的分析方法测试获得水泥母本样品的衍射图谱,如图 8 所示。通过对衍射图谱进行定性分析可以发现,水泥中的主要晶体组分为 C3S、C2S、C3A、C4AF 和石膏,同时存在少量的石灰石粉。

随后,采用抽检的方式,获得舟山港主通道项目 7 个标段现场使用的水泥样品,并利用 X 射线衍射分析,在相同测试条件下,获得了其衍射图谱,结果如图 9 所示。从图 9 的结果中可以看出,现场抽样水泥的衍射图谱与标样基本保持一致,

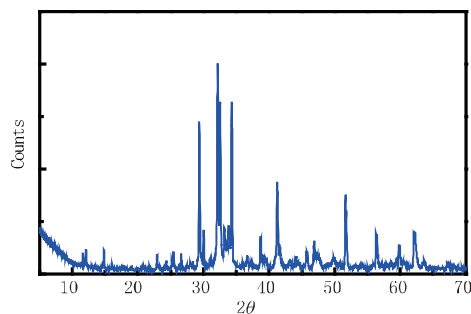


图 8 水泥母本样品 X 射线衍射图谱

并没有出现新的衍射峰。但是,同时发现 DSSG01 标段水泥中石膏的组分发生了变化,有水石膏的峰强有所减弱,无水石膏的峰强增加。富翅 A 标和 B 标的水泥中 C3S 对应的峰强较母本有所降低,非晶相(通常为掺合料)含量大幅增加。这些水泥组分上的变化有可能会混凝土强度产生一定的波动。

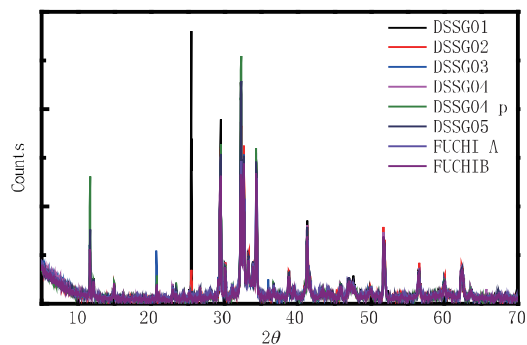


图 9 不同标段水泥抽样 X 射线衍射图谱

2.4 外加剂凝胶色谱分析

采用凝胶色谱分析方法测试获得母本外加剂的图谱,以 DSSG02 标段为例,结果如图 10 所示。图中左侧主峰为较大分子量的聚合物的出峰位置,而右侧为小分子的出峰位置。在聚羧酸减水剂中,主峰即对应减水组分,也就是母体,而右侧的次峰对应一些助剂,如未转化聚醚、缓凝剂、保坍组分等等。

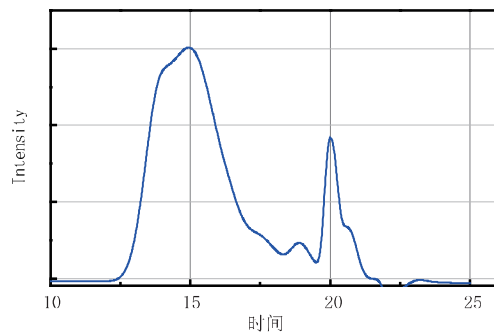


图 10 外加剂凝胶色谱分析结果曲线图(DSSG02)

分别在 3 月份和 7 月份两次现场抽样进行对比分析,结果如图 11 所示。从图 11 可以看出,两个批次外加剂的主峰出峰位置与强度与母本样品

基本相同。这表明外加剂母体成分与含量基本是一致的,并没有出现变化。但是,后面次峰的强度有所增加,这表明外加剂中小分子物质的含量有所提高,这可能是因为随着气温上升,为了保证混凝土的正常施工泵送,减水剂中保坍和缓凝组分含量有所增加所导致的。总体来说,外加剂的组成的含量基本保持稳定,确保混凝土流动性稳定,满足现场的正常施工要求。

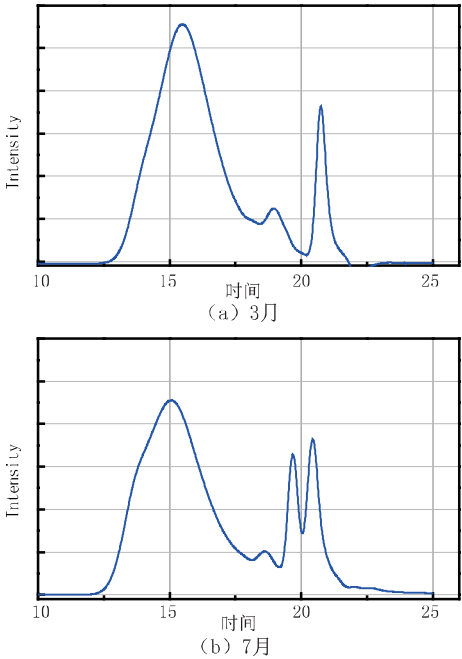


图 11 不同批次外加剂凝胶色谱分析结果曲线图

2.5 工程应用

抽样进行原材料检测的同时,开展不同部位

混凝土强度数据的现场取样检测工作。分别选取了 C35,C40,C45 三种不同强度等级,四类典型结构中的混凝土作为对比。从表 3~ 表 6 的结果可以看出,不同取样时间点混凝土强度的偏差值非常小。由此可见,以微观测试技术为手段,确保混凝土原材料性能的稳定,有利于控制混凝土强度的均匀性。

3 结 论

本文采用 X 射线衍射分析、扫描电镜分析、凝胶色谱分析、气相色谱分析等微观测试手段,建立了混凝土原材料成套检测方法,并应用此方法对某跨海大桥所使用的水泥、粉煤灰、磨细矿粉、外加剂等材料进行全程监控。通过对比不同批次原材料的微观特征参数,并结合现场混凝土强度的测试结果,最终实现原材料质量的可溯。

(1) 舟山港主通道项目 7 个标段第二批次送检的粉煤灰、矿粉样品的图谱与微观分析结果与第一批基本保持一致,峰位相似度基本为 100%,峰强相似度都保持在 95% 以上,并没有出现采用劣质灰、假灰,或者掺假其他原材料(如石灰石粉)的现象。

(2) 水泥的峰形相似度基本都在 95% 以上,个别标段的水泥可能存在熟料与石膏组分比例调整的现象,需要后期持续关注。

(3) 图谱分析结果表明,外加剂送检样品与母体的出峰位置和峰面积基本保持一致。同时,第二

表 3 南通航孔桥 NT1-1# 桩基 C35 河砂混凝土取样检测一览表

水泥	粉煤灰	矿粉	河砂	碎石	外加剂	阻锈剂	水	28 d 强度 /MPa		
								1	2	3
189	113	76	766	1 016	3.78	11.34	140	50.7	49.2	50.2

表 4 东海农场大桥 11-0 桩基 C35 机制砂混凝土取样检测一览表

水泥	粉煤灰	矿粉	河砂	碎石	外加剂	阻锈剂	水	28 d 强度 /MPa		
								1	2	3
173	173	86	799	939	5.18	12.96	160	49.2	51.1	48.5

表 5 南通航孔桥 NT1 墩承台第一层 C40 机制砂混凝土取样检测一览表

水泥	粉煤灰	矿粉	河砂	碎石	外加剂	阻锈剂	水	28 d 强度 /MPa		
								1	2	3
216	130	86	948	1 016	5.62	12.96	160	56.2	56.6	57.1

表 6 南通航孔桥 NT1 墩身 C45 河砂取样检测一览表

水泥	粉煤灰	矿粉	河砂	碎石	外加剂	阻锈剂	水	28 d 强度 /MPa		
								1	2	3
218	131	87	707	1 016	4.36	13.08	148	56.5	55.2	55.6

批次外加剂抽检样品中普遍发现小分子物质峰面积增加,含量有所提高的现象。这可能是因为随着气温上升,减水剂中保坍和缓凝组分含量有所增加而导致的。

(4)现场混凝土强度结果表明,微观检测方法的引入有效地提升了跨海大桥混凝土原材料的管控水平,保证了混凝土强度等关键指标的均匀性。

参考文献:

- [1] Taylor H F W. Cement chemistry[M]. Thomas Telford, 1997: 113–114.
- [2] 杨文玲. 水泥对混凝土耐久性的影响分析[J]. 四川水泥, 2018(1): 5.
- [3] 陈立军, 黄德馨, 孔令伟, 等. 水泥组成和粉磨细度对混凝土耐久性的影响及改善途径[J]. 建筑技术, 2009, 40(1): 62–64.
- [4] 徐铜鑫, 吴笑梅, 樊粤明. 不同熟料矿物含量的水泥对混凝土部分性能的影响[J]. 水泥, 2013(4): 4–9.
- [5] 王立久. 建筑材料学[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2008: 60–61.
- [6] 陈立军. 水泥粉磨工艺对透水性混凝土路面性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2003(1): 22–23.
- [7] 谢依金. 水泥混凝土的结构与性能[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984: 5–6.
- [8] 伍小成. 水泥工艺对混凝土耐久性的影响[J]. 四川水泥, 2014(7): 329.
- [9] 蒋亚清. 混凝土外加剂应用基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [10] 彭雄义. 聚羧酸系减水剂的分子结构与应用性能关系及作用机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [11] Parichatprecha R., Nimityongskul P. Analysis of durability of high performance concrete using artificial neural networks[J]. Construction & Building Materials, 2009, 23(23): 910–917.
- [12] Gundersen S.A., Sjoblom J. High- and low-molecular-weight lignosulfonates and Kraft lignins as oil/water-emulsion stabilizers studied by means of electrical conductivity [J]. Colloid & Polymer Science, 1999, 277(5): 462–468.
- [13] 王子明. 聚羧酸系高性能减水剂—制备性能与应用[M]. 中国建筑工业出版社, 2009.
- [14] 黄欣. 保坍型醚类聚羧酸减水剂的合成及其性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [15] 王玲, 田培, 白杰, 等. 我国混凝土减水剂的现状及未来[J]. 混凝土与水泥制品, 2008(5): 1–7.
- [16] Kinoshita M, Sugita T. Method of producing polyetherester monomer and cement dispersants: EP, US 6444780 B1 [P]. 2002.
- [17] Shun L.L., Wen Z., Wang H. Synthesis of polycarboxylate-type superplasticizer and its effects on the performance of cement-based materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(7): 884–889.
- [18] E.Sakai, J.K.Kang, M.Daimon. Action mechanism of comb type superplasticizer containing grafted polyethylene oxide chains[J]. Cement and Concrete Research, 2000, (6): 69–81.
- [19] 王娜, 卢俊. 混凝土外加剂分类及发展趋势[J]. 中国建材科技, 2017(06): 42–44.
- [20] 赵勇, 白宏伟. 早强剂对混凝土性能的影响[J]. 辽宁建材, 2009(7): 19–21.
- [21] 何廷树. 混凝土外加剂[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [22] 蒋亚清, 等. 外加剂应用基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [23] 刘建忠, 刘加平, 邓敏, 等. 矿物掺合料对混凝土抗压强度和氯离子渗透性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2005(4): 11–13.
- 农田水利与小水电, 1993(06): 34–36.
- [7] 陈国主, 王赞翔. 静压植桩机在水利工程中的应用[J]. 市政技术, 2017, 35(6): 7–8.
- [8] 詹耀裕, 罗兆峰, 谢协伦. 艺术装饰混凝土工艺与成本分析[J]. 混凝土世界, 2020(1): 49–55.
- [9] 康其熙. 清水混凝土装饰元素在室内设计中的应用分析[J]. 绿色环保建材, 2019(2): 3–4.
- [10] 李小丽, 马剑雄, 李萍, 等. 3D 打印技术及应用趋势[J]. 自动化仪表, 2014, 35(1): 1–5.
- [11] 张彦芳. 3D 打印技术及其应用[J]. 科技视界, 2013(13): 123.

(上接第 117 页)

- 6–8.
- [2] 蒋力俭, 马如彬. 十六铺地区综合改造一期工程的“三墙合一”防汛墙设计[J]. 城市道桥与防洪, 2014(9): 54–57.
- [3] 陈峰, 田利勇, 卢伟华. 盾构隧道穿越苏州河对防汛墙的影响分析[J]. 岩土力学, 2010, 31(12): 3855–3860, 3866.
- [4] 侯剑锋, 母冬青, 王晨. 地下通道明挖穿越苏州河方案研究[J]. 上海公路, 2018(S1): 130–134.
- [5] 张力鹏. 装配式结构水利工程中的应用回顾与建议[J]. 黑龙江水利科技, 2014, 42(9): 67–68.
- [6] 熊义辉. 江苏省农田水利装配式配套建筑物技术发展和特色[J].