

超高性能海水海砂混凝土收缩性能研究

张钱林, 黄悦*, 司伟东, 刘文君, 刘夫帅

(青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266525)

摘要:超高性能海水海砂混凝土(UHPSSC)具有与传统超高性能混凝土(UHPC)相似的优异力学性能和耐久性,然而海水、海砂中有害离子对混凝土的性能有影响,使得它们在工程实践中的应用相当有限。收缩是影响混凝土长期强度和耐久性的重要性能。为了更好地了解和改善 UHPSSC 的收缩性能,对其进行了一系列测试,包括初凝和终凝时间测试、力学性能测试、收缩性能测试、水化产物测试,采用热重分析法(TGA)研究了混凝土的水化产物特性。试验结果表明,由于 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 的存在,海水、海砂的使用导致混凝土的初凝和终凝时间提前;前期抗压强度高于 UHPC,而后期的抗压强度低于 UHPC;自收缩和干燥收缩增加;3 d 的水化产物高于 UHPC,而 56 d 的水化产物低于 UHPC。这些离子使水泥水化加速,从而使 UHPSSC 在早期强度增长很快,收缩率提高。

关键词:超高性能混凝土(UHPC);海水;海砂;强度;收缩

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4602(2026)02-0001-07

DOI: 10.3969/j.issn.1673-4602.2026.02.001

Study on the shrinkage performance of ultra-high-performance seawater sea sand concrete

ZHANG Qianlin, HUANG Yue*, SI Weidong, LIU Wenjun, LIU Fushuai

(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

Abstract: Ultra-high-performance seawater sea sand concrete (UHPSSC) offers outstanding mechanical properties and durability comparable to those of traditional ultra-high-performance concrete (UHPC). However, the harmful ions in seawater and sea sand have an impact on the properties of concrete, and their application in engineering practice is quite limited. Shrinkage is a key factor that influences the long-term strength and durability of concrete. In order to better understand and improve the shrinkage performance of UHPSSC, a series of tests were carried out on UHPSSC, including initial setting time and final setting time test, mechanical performance test, shrinkage performance test and hydration product test, and the hydration product characteristics of the concrete were studied through thermogravimetric analysis. Experimental results demonstrate that due to the presence of Cl^- , Na^+ and K^+ the use of seawater and sea sand accelerates the concrete's initial setting time and final setting

收稿日期: 2024-08-08

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2021ME201); 山东省泰山学者项目(tsqn201909127)

作者简介: 张钱林(1998—), 男, 四川广安人。硕士, 研究方向为 UHPC 力学性能与收缩。E-mail: 1412420316@qq.com。

* 通信作者: 黄悦(1982—), 男, 河北唐山人。博士, 教授, 主要从事 FRP 结构加固、UHPC 及固废材料方面的研究。

E-mail: jeff.yue.huang@outlook.com。

time, increases its early-age compressive strength while decreasing its later-age compressive strength compared to UHPC, amplifies both autogenous and drying shrinkage, and generates a hydration product higher than UHPC at 3 days and lower than UHPC at 56 days. These ions accelerate the hydration of the cement, which leads to a rapid increase in the strength and shrinkage rate of UHPSSC in the early stages.

Key words: ultra-high-performance concrete(UHPC); seawater; sea sand; strength; shrinkage

随着经济的快速发展和基础设施建设的持续推进,混凝土需求持续增长。传统混凝土的制作需要消耗大量淡水和河砂,这不仅加剧了水资源的压力,更引发了河流生态破坏等环境问题。超高性能海水海砂混凝土(UHPSSC)通过使用海水替代淡水、用海砂替代河砂来制作。海水、海砂的使用可以在一定程度上缓解淡水和河砂短缺的问题^[1]。在混凝土凝结硬化及服役过程中,收缩是一种自发的、不可避免的体积变形^[2]。超高性能混凝土(UHPC)由于其低水胶比和胶凝材料的大量使用,使得UHPC的收缩与普通混凝土的收缩有很大不同,UHPC早期收缩较大,比普通混凝土更容易开裂^[3]。近年来,人们广泛关注UHPC的自收缩和干燥收缩,并将两者之和定义为总收缩^[4-5]。

有学者发现,较低的水胶比会导致较大的总收缩^[6]。但这一机理是否适用于UHPSSC仍值得进一步探讨。因此,本研究对比了海水、天然海砂配制的UHPSSC与淡水、石英砂制成的UHPC的力学性能和收缩性能,研究了水胶比对UHPSSC的初凝和终凝时间、力学性能、收缩性能、水化产物的影响。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

本研究所用的胶凝材料为P·O 52.5普通硅酸盐水泥(来自诸城市杨春水泥有限公司)和硅粉(来自巩义市龙泽净水材料有限公司, SiO₂含量≥98%)。高效减水剂由山东省莱阳市宏祥建筑外加剂厂生产,减水率为18%~25%。石英砂来自河南铭海环保科技有限公司,粒径范围为40~110目。海砂的堆积密度和表观密度分别为1460和2610 kg/m³,含泥量为1.6%,Cl⁻质量分数为0.012%,硫酸盐质量分数为0.11%,贝壳质量分数为1.85%。水泥、硅粉、石英砂、海砂的外观见图1。使用激光衍射粒度分析仪对胶凝材料和砂子的粒径进行分析,结果如图2所示。海水、海砂取自同一地点,利用离子色谱仪(ICS-5000, Dionex)、重量法、pH计法分析海水的基本理化性质,结果见表1。本试验选用的钢纤维为长度13 mm、直径0.2 mm的表面镀铜钢纤维。

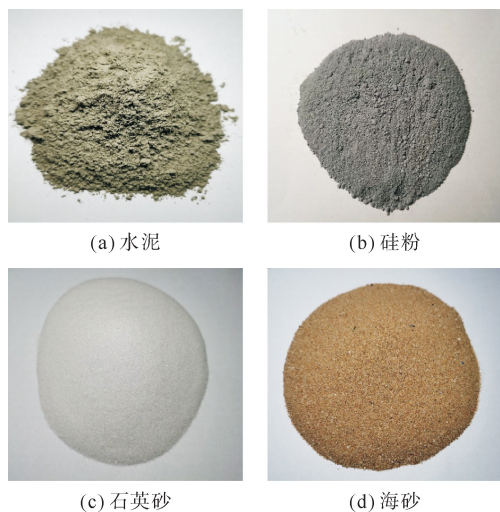


图1 胶凝材料和砂子的外观

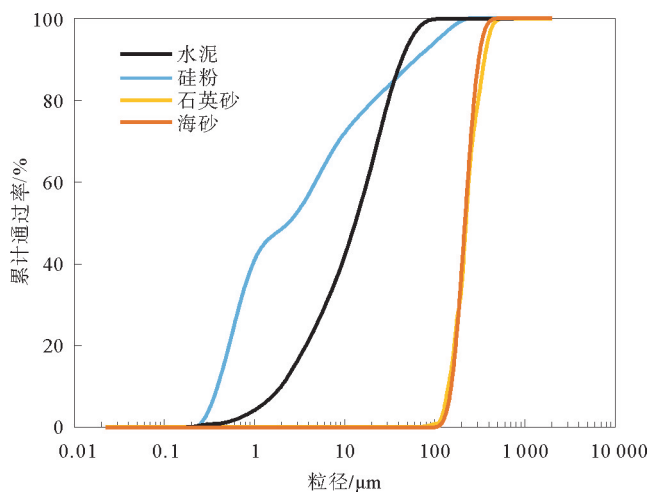


图2 胶凝材料和砂子的粒径分布

表 1 海水的基本理化性质

海水离子浓度/(mg·L ⁻¹)					总盐浓度/ (mg·L ⁻¹)	pH
SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺		
2 400	16 000	1 445	9 950	315	29 040	8.0

1.2 配合比设计

在本研究中采用了两种胶凝材料,即水泥和硅粉。水源包括淡水和海水,细骨料为石英砂和天然海砂,纤维类型为钢纤维。分别配制水胶比为 0.18 和 0.22 的超高性能混凝土(UHPC)和超高性能海水海砂混凝土(UHPSSC)。同时,使用减水剂(SP)调节混合物的流动性,试验配合比如表 2 所示。试验中,用硅粉替代 10% 的水泥,钢纤维掺量为 2%,减水剂掺量为胶凝材料的 2.5%。为方便起见,对所有试件进行编号:U 代表 UHPC,第 1 个 S 代表 UHPSSC,第 2 个 S 代表钢纤维,18、22 代表水胶比为 0.18、0.22,因此,U-S-18 表示加入钢纤维且水胶比为 0.18 的 UHPC;S-S-18 表示加入钢纤维且水胶比为 0.18 的 UHPSSC。

表 2 试验配合比

试件编号	kg/m ³								
	淡水	海水	水泥	硅粉	石英砂	海砂	钢纤维	减水剂	水胶比
U-S-18	193	—	967	107	1074	—	157	27	0.18
U-S-22	236	—	967	107	1074	—	157	27	0.22
S-S-18	—	193	967	107	—	1074	157	27	0.18
S-S-22	—	236	967	107	—	1074	157	27	0.22

1.3 试件制备

首先将原材料在砂浆搅拌机中低速干拌 3 min,然后再向搅拌机中加入水和高效减水剂进行湿拌,在 68 r/min 下搅拌 1 min,最后逐渐加入钢纤维,并在 147 r/min 下持续搅拌 3 min。搅拌后,将新拌混凝土浇筑成 40 mm×40 mm×160 mm 的试件进行力学试验,浇筑成 25 mm×25 mm×280 mm 的试件进行收缩试验。浇筑完成后在振动台上振动 1 min,除去残留的空气。

1.4 测试方法

1.4.1 初凝、终凝时间测试

混合物的凝结时间按照《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》(GB/T 50080—2016)^[7]进行测试。将新拌的混凝土混合物浇筑到上口内径 160 mm、下口内径 150 mm、净高 150 mm 的金属圆筒内进行测试,2 h 后进行初始测试,每隔 0.5 h 测试 1 次,在临近初凝和终凝时,缩短测试时间间隔。从加入拌和水开始到混凝土强度达到 3.5 MPa 为初凝时间,终凝时间为混凝土抗压强度达到 28 MPa。

1.4.2 力学性能测试

试件均为标准养护 24 h 脱模,第 3、7、14、28、56、90 和 180 天的抗压强度按《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)^[8]进行测试。抗压强度加载区为 40 mm×40 mm,控制抗压强度加载速率为 2400 N/s。4 组试件每个龄期均制备 3 个 40 mm×40 mm×160 mm 混凝土试件进行试验。将每个试件的两端用于抗压强度测试,共获得 6 个压缩测试结果,最后混凝土的抗压强度取 6 次测量结果的平均值。

1.4.3 收缩性能测试

参考《水泥胶砂干缩试验方法》(JC/T 603—2004)^[9]使用 25 mm×25 mm×280 mm 的试件进行收缩性能测试。4 组配合比各制备 6 个试件,其中 3 个用于自收缩测试,3 个用于总收缩测试,测试时间为 180 d。所有试块在终凝时脱模,将用于测试自收缩的试样用保鲜膜密封,避免水分蒸发。所有试件均放置在温度为(23±2)℃、湿度为(60±5)%的干燥室内养护。对于自收缩和总收缩,在混凝土终凝后开始初始测量。自收缩和总收缩的测试方法均为在第 1 周前 3 d 每天测量 3 次,后 4 d 每天测量 2 次;第 2 周每天测量 1 次,之后每 2 天测 1 次。每个配合比所测的自收缩率和总收缩率均为 3 个试件收缩率的平均值,干燥收缩率由总收缩率减去自收缩率确定。

1.4.4 水化产物测试(TGA)

TGA 测试的原始试件来自 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(60 \pm 5)\%$ 湿度条件下覆膜养护的混凝土。分别在 3 和 56 d 的时候将试件加工成小薄片 ($4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$), 并在异丙醇中浸泡 7 d, 以防止进一步水化。在进行 TGA 测试之前, 先将小薄片从溶液中取出并在 80°C 下进行干燥, 以去除有机溶剂, 然后研磨成粉末, 并用 $125\ \mu\text{m}$ 的方孔筛筛分, 获得待测粉体。最后, 取 20 mg 的粉体进行热重分析。TGA 测试的条件是在 $40\ \text{mL}/\text{min}$ 流动氮气环境下, 将该粉体从室温以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热到 1000°C 。

2 结果与讨论

2.1 初凝、终凝时间

图 3 为各个配合比的初凝、终凝时间测试结果。从图 3 可以看出, 海水、海砂的加入缩短了混凝土的初凝、终凝时间。例如, 在水胶比同为 0.18 的情况下, UHPSSC 的初凝时间和终凝时间都小于 UHPC, 这与许多研究结果类似。这可能是海水、海砂中的氯化物加速了胶凝材料的反应, 使得水化过程加快, 从而缩短了 UHPC 的初凝、终凝时间。随着水胶比增加, 水分增多, 稀释效应增强, 导致反应物浓度降低, 水化反应减慢, 从而延长了混凝土的初凝、终凝时间。

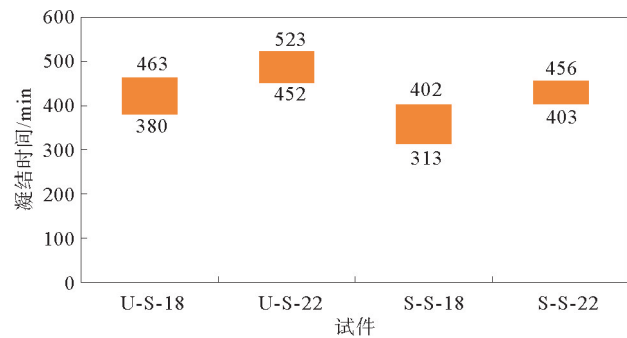


图3 UHPC和UHPSSC的初凝和终凝时间

2.2 力学性能

图 4 为各个配合比的力学性能测试结果。由图 4 可知, 在水胶比为 0.18 的试件中, UHPSSC 在 90 d 以前的抗压强度高于 UHPC, 90 d 后低于 UHPC; 而在水胶比为 0.22 的试件中, UHPSSC 在 28 d 以前的抗压强度高于 UHPC, 28 d 后低于 UHPC。对比可知, 随着水胶比从 0.18 增大至 0.22, UHPSSC 相对 UHPC 的抗压强度由高转低的“转折点”明显前移。这可能是因为海水、海砂中存在一些有害离子以及较大的水胶比导致混凝土内部孔隙增多, 因此, 相对于高强度混凝土, 低强度混凝土的抗劣化能力相对较差^[10]。在前期, UHPSSC 的强度高于 UHPC, 原因可能是海水、海砂中大量 Cl^- 加快了水泥的水化作用, 从而在 UHPSSC 中产生了更多可以填充孔隙的水化产物, 防止有害物质渗入混凝土中^[11-12]。然而, 在后期, UHPSSC 的强度低于 UHPC 可能是因为 UHPSSC 中存在 CaCO_3 、 MgCO_3 等盐类杂质, 导致机械强度下降; 另一方面, UHPSSC 基体中的 MgSO_4 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应, 生成可溶性氢氧化镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 和石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 它们都会引起结晶压力膨胀, 容易在基体中产生微裂纹等缺陷, 从而导致混凝土强度降低^[13]。

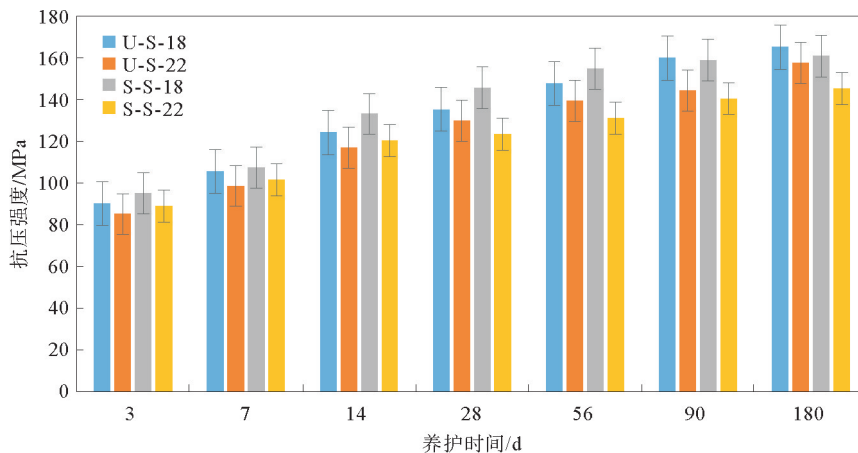


图4 不同龄期下UHPC和UHPSSC的抗压强度

2.3 收缩性能

图 5 为各个配合比的收缩性能测试结果。从图 5 中可以看出,无论是自收缩还是总收缩,水胶比为 0.18 和 0.22 的 UHPSSC 收缩值均大于 UHPC,结果与文献[10,14]一致,可能的原因是 Cl^- 加速了水化反应,产生了更多可以填充孔隙的胶凝水化产物,从而形成更多的微孔^[14]。C-S-H 凝胶的内部孔隙率(即凝胶孔)为 $5\sim 100\text{ \AA}$ 。由于水化反应消耗水分,内部相对湿度下降,从而引起自干燥效应,而微孔中弯液面会导致更大的毛细孔压力。微孔孔隙率增加,最终导致自收缩增大。由于水胶比的降低,低水胶比的混凝土总孔隙体积减小,孔隙结构得到细化,水在更细微的孔隙内部重新分布,加速了临界半径的减小,增大了孔隙负压和收缩。当水胶比从 0.18 增加到 0.22 时,UHPC 和 UHPSSC 的自收缩分别降低了 384 和 249 $\mu\epsilon$,这与前人的研究结果一致^[15-16]。混凝土的总收缩由内部水分的损失引起,包括参与水化反应被消耗的水分以及散失到外界环境中的水分。总收缩和自收缩规律一致,当水胶比从 0.18 增加到 0.22 时,UHPC 和 UHPSSC 的总收缩分别降低了 368 和 235 $\mu\epsilon$ 。加入海水、海砂后,UHPSSC 的干燥收缩率高于 UHPC。S-S-18 的极限干燥收缩应变为 137 $\mu\epsilon$,高于 U-S-18 的 123 $\mu\epsilon$;S-S-22 的极限干燥收缩应变为 152 $\mu\epsilon$,高于 U-S-22 的 142 $\mu\epsilon$,这与文献[17-18]的结果相似。同时,也可观察到,随着水胶比的增加,干燥收缩也增大。

海水、海砂的加入增大了收缩,可能归因于:①氯化钙(CaCl_2)的存在加速了水泥的水化, Cl^- 浓度的提高增加了表面张力,导致 UHPSSC 的用水量增加;②海水、海砂中存在 Na^+ 和 K^+ 等阳离子,这些阳离子参与了水化硅铝酸钙(C-A-S-H)的形成,通过减少 C-A-S-H 层的规则堆叠,使 C-A-S-H 结构在干燥后更容易坍塌和重新分布^[19]。

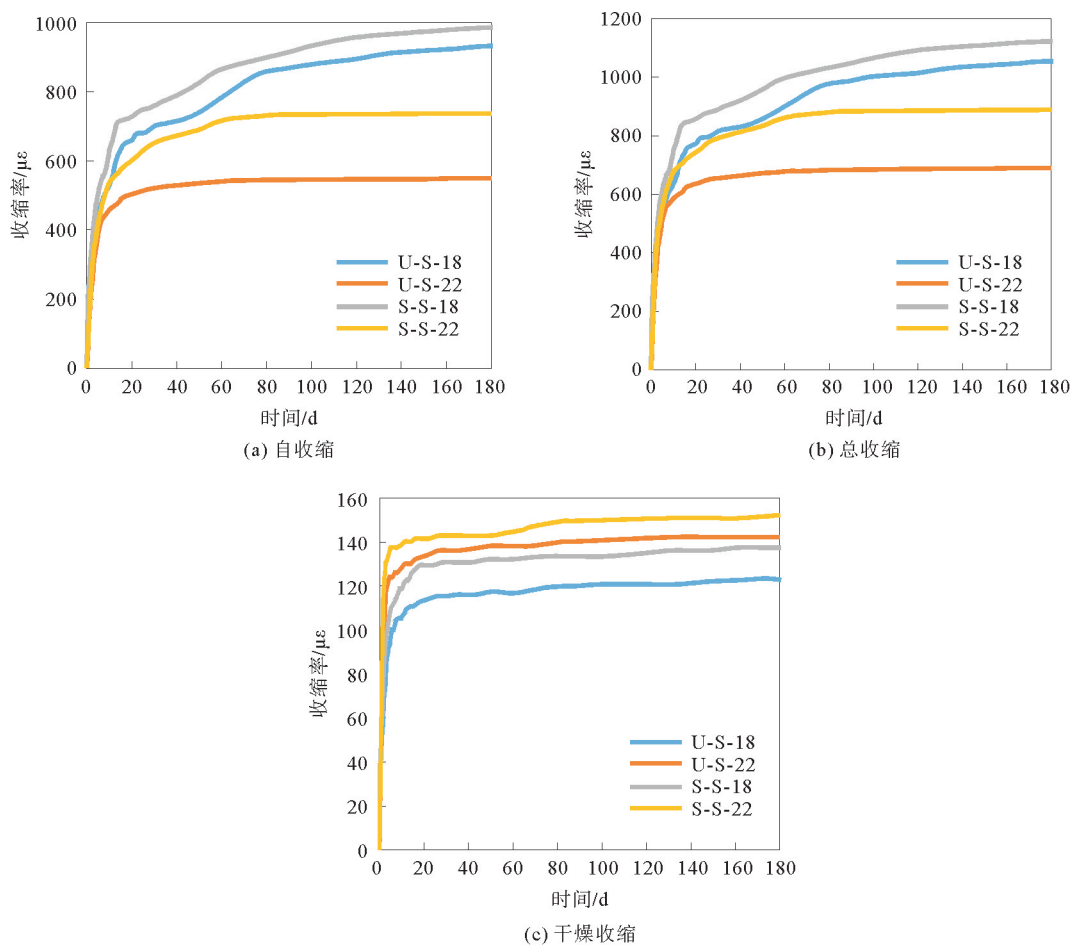


图 5 UHPC 和 UHPSSC 的收缩测试结果

2.4 TGA 结果

图6为3和56 d的混凝土在环境温度至1000℃高温下的热重分析结果。TGA试验设计以水胶比为0.18的UHPC为基准参照,研究水胶比为0.18时UHPSSC与UHPC水化产物的差异及水胶比变化对UHPSSC水化产物的影响规律,暂不考虑水胶比0.22的UHPC。总体而言,加热过程中,所有样品的质量持续下降,而样品中的质量损失主要是由于水化产物的分解。在3 d时,TG曲线上S-S-18的失重率高于U-S-18,这是由于 Cl^- 加速了反应,使得S-S-18的水化产物更多。试验结束时,U-S-18和S-S-18的总失重率分别为10.52%和11.78%;而在56 d时,U-S-18和S-S-18的总失重率分别为11.79%和11.52%,呈现出相反的趋势,表明此时U-S-18的水化产物含量更高,这一结果与文献[14]研究一致。

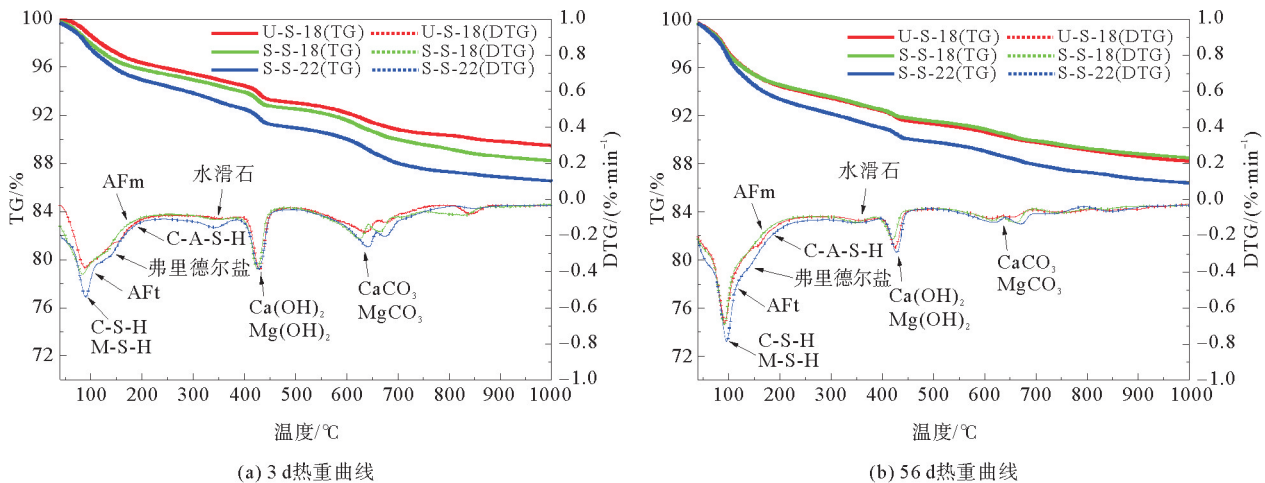
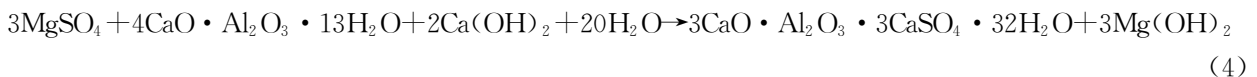
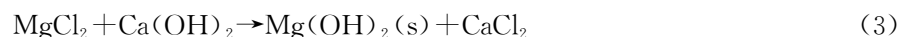
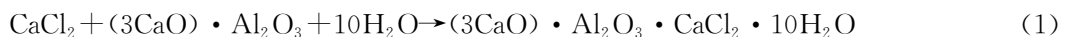


图6 UHPC和UHPSSC水化3 d和56 d的热重分析曲线

从热重曲线上可以观察到整个升温过程中质量持续下降,这一过程可划分为4个主要失重阶段。第1次质量的下降发生在室温至400℃范围内。DTG曲线上100℃附近的峰对应着自由水的蒸发损失以及C-S-H凝胶等水化产物表面物理吸附水的脱附损失^[20]。在90~400℃分解的水化产物主要是C-S-H凝胶、C-A-S-H凝胶、弗里德尔盐、水化硅酸镁(M-S-H)、钙矾石(AFt)、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)。弗里德尔盐由 CaCl_2 与水泥水化物中的铝酸三钙(C_3A)和AFm反应生成(反应式(1)),M-S-H是在 MgSO_4 存在下,由部分C-S-H转化而成^[21]。430℃附近的峰值归因于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的去羟基化^[22]。3 d时,DTG曲线上UHPSSC样品的C-S-H峰值强度明显高于UHPC样品,说明海水增强了硅粉的火山灰反应,提高了C-S-H的生成速率。所涉及的机理是 NaCl 和 MgCl_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成了 NaOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCl_2 (反应式(2)和(3))^[23]。而 CaCl_2 能够非常有效地促进水泥水化,这也使得UHPSSC混合物在早期的强度和收缩均高于UHPC。

第2次质量的下降发生在400~470℃,在这段时间内,波特兰石($\text{Ca}(\text{OH})_2$)的脱水是主要的质量损失^[24]。此外,反应(4)中的 MgSO_4 与水化铝酸四钙(C_4AH_{13})反应形成的水镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$)以及氯化镁(MgCl_2)与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的脱水,也导致了该温度区间的质量损失。



第3次质量的下降发生在470~600℃,此阶段的失重主要是由于C-S-H和波特兰石的连续分解,但在此温度区间的质量损失率大大降低。第4次质量的下降发生在600~720℃, CaCO_3 和 MgCO_3 发生分解,导致质量显著下降^[24]。在720~1000℃时,试样的质量在下降之后又有轻微的减轻。

3 结论

本研究探讨了超高性能海水海砂混凝土(UHPSSC)的初凝和终凝时间、力学性能、收缩性能、水化产物,并与超高性能混凝土(UHPC)比较。得出以下结论:

1) 海水、海砂的加入使凝结时间提前。这是由于海水的加入加快了胶凝材料之间的反应,使得 UHPSSC 的凝结时间早于 UHPC。

2) UHPSSC 的前期强度高于 UHPC,对于水胶比为 0.18 的试件,在 90 d 以后 UHPSSC 的强度低于 UHPC;对于水胶比为 0.22 的试件,在 28 d 以后 UHPSSC 的强度低于 UHPC。这是由于海水中的 Cl^- 加快了水化反应,使得 UHPSSC 的前期强度高于 UHPC,然而,海水、海砂中存在一些有害离子,使得 UHPSSC 的强度在后期低于 UHPC。并且,水胶比越大,在混凝土内部留下的孔隙会越多,抗劣化的能力会降低,所以水胶比增大,UHPSSC 相对 UHPC 的抗压强度由高转低的“转折点”会提前。

3) 水胶比为 0.18 和 0.22 的 UHPSSC 自收缩、总收缩值均大于 UHPC。 Cl^- 加速了水化反应,产生更多可以填充孔隙的胶凝水化产物,微孔数量更多,从而加速自收缩和总收缩。而水胶比的增大,UHPC、UHPSSC 的干燥收缩也将增大。

参考文献(References):

- [1] SANTHOSH K G, SUBHANI S M, BAHURUDEEN A. Cleaner production of concrete by using industrial by-products as fine aggregate; A sustainable solution to excessive river sand mining[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 42: 102415-102432.
- [2] LIU K Z, YU R, SHUI Z H, et al. Optimization of autogenous shrinkage and microstructure for ultra-high performance concrete (UHPC) based on appropriate application of porous pumice[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 214: 369-381.
- [3] CHENG S K, WU Z Y, WU Q Y, et al. Mitigation on the shrinkage properties of ultra-high strength concrete via using porous coral sand and shrinkage reducing agent[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 57: 104861-104872.
- [4] SHEN P L, LU L N, HE Y J, et al. Investigation on expansion effect of the expansive agents in ultra-high performance concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 105(C): 103425.
- [5] DOO-YEOL Y, SOONHO K, MIN-JAE K. Comparative shrinkage behavior of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete under ambient and heat curing conditions[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 162: 406-419.
- [6] FU D B, XIA C, XU S, et al. Effect of concrete composition on drying shrinkage behavior of ultra-high performance concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 62: 105333-105345.
- [7] GB/T 50080—2016, 普通混凝土拌合物性能试验方法标准[S].
GB/T 50080—2016, Standard for test methods of performance on ordinary fresh concrete[S].
- [8] GB/T 17671—2021, 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S].
GB/T 17671—2021, Test method of cement mortar strength(ISO method)[S].
- [9] JC/T 603—2004, 水泥胶砂干缩试验方法[S].
JC/T 603—2004, Standard test method for drying shrinkage of mortar[S].
- [10] KHATIB M, RAMANTHAN S, SURANENI P, et al. Shrinkage behavior of cementitious mortars mixed with seawater[J]. *Advances in Civil Engineering Materials*, 2019, 8(2): 64-78.
- [11] WANG J J, LIU E G, LI L. Multiscale investigations on hydration mechanisms in seawater OPC paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 191: 891-903.
- [12] LI Z L, AN R, ZHANG W Z, et al. Investigating the effects of seawater and sea sand aggregates and supplementary cementitious materials on the early shrinkage and crack resistance of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 392: 131719-131734.
- [13] WEGIAN F M. Effect of seawater for mixing and curing on structural concrete[J]. *The IES Journal Part A: Civil Structural Engineering*, 2010, 3(4): 235-243.
- [14] VAFAEI D, MA X, HASSANLI R, et al. Microstructural behaviour and shrinkage properties of high-strength fiber-reinforced seawater sea-sand concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 320: 126222-126233.
- [15] WU L M, NIMA F, SHI C J, et al. Autogenous shrinkage of high performance concrete; A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 149: 62-75.
- [16] LIU J H, FARZADNIA N, SHI C J, et al. Effects of superabsorbent polymer on shrinkage properties of ultra-high strength concrete under drying condition[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 215: 799-811.