

郭寅川,张冲,申爱琴,等. 湿热环境下水性环氧树脂改性桥梁混凝土耐久性及其机理[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2022, 42(2): 32-42.
GUO Yin-chuan, ZHANG Chong, SHEN Ai-qin, et al. Durability and mechanism of waterborne epoxy resin modified bridge concrete in humid and hot environment[J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition), 2022, 42(2): 32-42.

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2022.02.004

湿热环境下水性环氧树脂改性桥梁混凝土 耐久性及其机理

郭寅川,张冲,申爱琴,丑涛,王文真,周笑寒,魏鑫

(长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室,陕西 西安 710064)

摘要:为有效改善湿热地区桥梁混凝土的内部结构,提高桥梁混凝土的耐久性,采用水性环氧树脂对桥梁混凝土进行改性处理。室内模拟湿热环境,基于电通量试验、渗水高度法以及抗硫酸盐侵蚀试验,研究水性环氧树脂掺量对桥梁混凝土的抗氯离子渗透性能、抗渗性以及耐腐蚀性的影响,并采用压汞法结合微观孔隙形貌研究分析水性环氧树脂对桥梁混凝土细观孔结构的改善机理,同时探究了桥梁混凝土孔结构与桥梁混凝土抗渗性的相关性。研究表明:合理掺量的水性环氧树脂对桥梁混凝土的耐久性有优良的改善效果,3%掺量(质量分数,下同)的水性环氧树脂显著改善了桥梁混凝土的抗氯离子渗透性能,同时3%掺量的水性环氧树脂改性桥梁混凝土的抗渗性也得到显著提高;在干湿循环60次条件下,6%掺量的改性混凝土耐腐蚀性最优,其抗压强度腐蚀系数达到92.3%;水性环氧树脂掺量为3%时,水性环氧树脂对桥梁混凝土的孔结构和孔径分布的改善效果最显著,桥梁混凝土的总孔隙量、平均孔径和孔隙率分别降低20.31%、29.11%、9.49%,且多害孔和有害孔的比例显著降低;同时研究发现,平均孔径和孔隙率与抗渗性有良好的相关性,合理掺量范围内的水性环氧树脂可以有效降低混凝土的孔隙率,填充连通孔隙,阻碍氯离子在混凝土内部的迁移,从而提高混凝土的抗渗性。水性环氧树脂对改善湿热地区桥梁混凝土的耐久性具有良好的效果。

关键词:道路工程;桥梁混凝土;水性环氧树脂;耐久性;湿热环境;抗氯离子渗透性能

中图分类号:U416.216

文献标志码:A

文章编号:1671-8879(2022)02-0032-11

Durability and mechanism of waterborne epoxy resin modified bridge concrete in humid and hot environment

GUO Yin-chuan, ZHANG Chong, SHEN Ai-qin, CHOU Tao, WANG Wen-zhen,
ZHOU Xiao-han, WEI Xin

(Key Laboratory of Highway Engineering in Special Region of Ministry of Education,
Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China)

Abstract: In order to effectively improve the internal structure of bridge concrete in hot and humid areas and improve the durability of bridge concrete, waterborne epoxy resin was used to modify

收稿日期:2021-09-20

基金项目:国家自然科学基金项目(52078050);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2020JZ-22);西安市建设科技计划项目(SZJJ2019-24)

作者简介:郭寅川(1983-),男,江西九江人,副教授,工学博士,E-mail:silver007007@163.com。

the bridge concrete. Humid and hot environment was simulated indoors. Based on the electric flux test, water seepage height method and sulfate corrosion resistance test, the influence of water-borne epoxy resin content on the chloride ion penetration resistance, impermeability and corrosion resistance of bridge concrete was studied. The improvement mechanism of water-borne epoxy resin on the micro pore structure of bridge concrete was analyzed by mercury intrusion method combined with micro pore morphology. The relationship between the pore structure of bridge concrete and the impermeability of bridge concrete was explored. The results show that the reasonable amount of water-borne epoxy resin has an excellent effect on improving the durability of bridge concrete, 3% (mass fraction the same below) of the water-borne epoxy resin significantly improves the resistance to chloride ion penetration of bridge concrete, at the same time, the impermeability of 3% water-borne epoxy resin modified bridge concrete is also significantly improved, under the condition of 60 times of dry and wet cycles, the modified concrete with 6% waterborne epoxy resin has the best corrosion resistance, and its compressive strength corrosion resistant coefficient reaches 92.3%. When the content of water-borne epoxy resin is 3%, the improvement effect of water-borne epoxy resin on the pore structure and pore size distribution of bridge concrete is the most significant. The total pore volume, average pore diameter and porosity of bridge concrete are reduced by 20.31%, 29.11% and 9.49% respectively, and the proportion of multiple harmful holes and harmful holes is significantly reduced. At the same time, it is found that the average pore size and porosity have a good correlation with the impermeability. The water-borne epoxy resin with reasonable content can effectively reduce the porosity of concrete, fill the connected pores, hinder the migration of chloride ions in the concrete, so as to improve the impermeability of concrete. The waterborne epoxy resin has a good effect on improving the durability of bridge concrete in hot and humid. 4 tabs, 13 figs, 28 refs.

Key words: road engineering; bridge concrete; waterborne epoxy resin; durability; hot and humid environment; chloride ion penetration resistance

0 引言

在湿热环境中,桥梁构造物在荷载和环境作用下极易发生开裂、腐蚀、钢筋锈蚀等影响耐久性的问题,从而影响桥梁的正常使用和结构安全,传统设计和养护方法并不能有效解决这些病害。且桥梁混凝土容易受环境温度和湿度的变化影响产生早期的收缩裂缝,尤其在湿热环境下,降水量较大,环境湿度高,在车辆荷载和动水冲刷以及干湿循环作用下,很容易产生宏观裂缝,进而导致桥梁混凝土早期开裂、抗渗性不足、易腐蚀等耐久性问题。根据美国联邦公路局的调查统计,绝大多数的桥梁工程破坏的主要原因是由于桥梁混凝土耐久性能降低和损害。中国近年来也出现了许多由混凝土耐久性问题产生的桥梁破坏,其中在湿热地区常见的破坏是由氯盐、硫酸盐的侵蚀和水流的冲刷破坏等引起的,这些耐久性问题增加了大量的桥梁维修成本。

为了解决这些桥梁混凝土耐久性问题,国内外学者进行了大量的研究。传统方法主要是改善配合比、施工工艺、添加纤维或者采用涂层防护等措施来预防混凝土耐久性不足产生的病害,但此类方法仅对桥梁混凝土表层进行防护,不能从根本上解决混凝土早期开裂、抗渗性不足、易腐蚀等问题^[1-2]。

水性环氧树脂作为一种环保无公害高分子聚合物,它具有良好的黏结性、耐磨性、耐水性、耐化学腐蚀性、抗冻性等优点^[3-4],且易溶于水,不溶于有机溶剂和有害污染物,它具有聚合成膜作用,能够与水泥形成空间网状结构,减少混凝土开裂,还能够作为一种填充材料改善混凝土内部的空隙结构,减少水和有害侵蚀介质的渗透。基于这些优点,国内外学者将其加入公路桥梁混凝土中,并对此进行了大量的研究。刘其城等研究了水性环氧树脂改性混凝土的力学性能和变形能力,试验结果表明掺加水性环氧树脂后混凝土的力学性能和韧性均得到了有效提

高^[5]。Pang等研究了乳液型环氧树脂和非乳液型环氧树脂对水泥水化和微观结构的影响,结果表明2种水性环氧树脂均对水泥早期水化产物的形成有显著的影响,且水泥浆体与环氧树脂之间具有一定的网络渗透和耦合效应^[6]。阎培渝等研究表明环氧树脂被乳后主要是以膜的形式包裹在水泥水化产物表面,起到填充孔隙和优化孔结构的作用^[7]。Cestari等研究了环氧树脂乳液成膜机理和掺量对水泥浆体的影响,结果显示环氧树脂乳液网络结构通过官能团支化和交联反应形成,且水化产物类型和数量与掺量有关^[8]。田甜针对2种不同环氧当量的水性环氧树脂乳液对水泥砂浆的影响进行了研究,发现水性环氧树脂乳液具有引气和减水的作用,且能够缩短凝结时间^[9]。刘宇研究显示水性环氧树脂掺入混凝土中会延缓水泥水化反应^[10]。马旭松等研究了环氧树脂乳液对泡沫混凝土的力学性能及孔结构的影响,结果表明适量的环氧树脂乳液可以优化混凝土的孔径分布^[11]。基于其优良的性能,国内外学者将水性环氧树脂用于涂层、黏结材料及桥梁修补中并研究了水性环氧树脂对耐久性的影响。Zheng等以氧化石墨烯为增强剂制备了水性环氧树脂纳米复合涂料,使用水性环氧树脂纳米复合涂层混凝土的抗氯离子渗透性和抗渗性均得到显著增强^[12]。张荣辉等研究了水性环氧树脂在桥梁修补中的应用,结果表明水性环氧树脂乳液能够有效的封堵裂缝,提高抗渗性^[13]。刘克非研究了环氧树脂改性混凝土用于桥面铺装层的路用性能,结果表明环氧树脂混凝土满足路用性能要求,且环氧树脂表现出良好的抗紫外线老化性能^[14]。El-Hawary等将环氧树脂用于海工混凝土中以研究其对混凝土耐久性的改善效果,得出环氧树脂能够提高混凝土的抗氯离子渗透性和抗腐蚀性^[15]。陈楚洲等采用水性环氧树脂乳液作为水泥混凝土黏结材料,通过试验和扫描电镜研究表明,水性环氧树脂提高了混凝土力学强度和耐化学腐蚀性能^[16]。梁会忠等通过研究得出低掺量的水性环氧树脂乳液加入高性能混凝土中可以提高混凝土的抗冻耐久性,且新拌混凝土的工作性也得到显著改善^[17]。综上所述,虽然国内外针对水性环氧树脂改性混凝土进行了大量的研究,但主要集中在水性环氧树脂对水泥砂浆或者混凝土力学强度和微观形态的影响,而研究也主要是作为黏结材料用于桥梁裂缝的修补与养护;针对其耐久性的研究主要集中于寒冷地区水性环氧树脂改性桥梁混凝土抗冻性,对于湿热地区耐久性尚未进

行系统研究。

由于湿热环境夏季高温多雨,湿度和温度都较大,长期经受雨水冲刷使得桥梁混凝土更易发生渗透性破坏和腐蚀。因此,本文将针对湿热地区水性环氧树脂改性桥梁混凝土抗氯离子渗透性、抗渗性以及耐腐蚀性进行研究,通过试验分析水性环氧树脂对桥梁混凝土耐久性的影响,并探究水性环氧树脂对混凝土细观孔结构影响及细观孔结构与桥梁混凝土抗渗性的关系,结合改性水泥砂浆微观孔隙形貌研究性能改善的机理,提升混凝土的耐久性。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

水泥选用陕西汉中尧伯水泥有限公司生产的普通硅酸盐水泥(P·O 42.5);粗集料选用陕西省西乡县乔山石料厂生产的花岗岩碎石,粒径范围为4.75~19 mm,堆积密度为1 540 kg/m³,表观密度为2 856 kg/m³;细集料采用陕西省城固县的河砂,堆积密度为1 542 kg/m³,表观密度为2 650 kg/m³,细度模数为2.70;减水剂采用山西黄河化工有限公司生产的HL-HPC3聚羧酸高性能减水剂;消泡剂选用江苏南通哈泰化工的F111型消泡剂;水性环氧树脂选用山东瑞三化工生产的WE-8231型环氧树脂,其相关技术指标如表1所示。

表1 水性环氧树脂技术指标

Tab. 1 Technical indexes of waterborne epoxy resin

技术性能	当量 环氧当量/g	外观	固含量/ %	黏度/ (MPa·s)	pH值
检测值	450~490	乳白色 液体	50	8 000~15 000	6.5

1.2 配合比设计

试验采用的桥梁混凝土的基准配合比如表2所示,水性环氧树脂的掺量(质量分数,下同)分别按照水泥用量的3%、6%、9%掺入,消泡剂掺量为水性环氧树脂质量的0.5%。

表2 水性环氧树脂改性桥梁混凝土基准配合比

Tab. 2 Mixture ratios of bridge concrete modified by waterborne epoxy resin

强度等级	水灰比	组成材料/(kg·m ⁻³)				
		水泥	细集料	粗集料	水	减水剂
C40	0.36	439	644	1 145	158	4.83

1.3 试验方法

1.3.1 抗氯离子渗透试验

湿热地区桥梁混凝土常受到氯盐的长期侵蚀作用,结合湿热地区实际环境特点,采用电通量法测定

水性环氧树脂改性桥梁混凝土的抗氯离子渗透性,试验方法参考《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)规定进行。试件采用直径为 100 mm、高度为 50 mm 的圆柱体试件,试件养护龄期为 28 d,试件试验前进行真空保水处理,然后将其安放于试验槽中,将物质的量浓度为 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液和质量浓度为 3.0% 的 NaCl 溶液注入试验槽中准备试验,接通电源,加速侵蚀后,记录电流值,并通过下式计算电通量值

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_t + \dots + 2I_{300} + 2I_{330} + 2I_{360}) \quad (1)$$

式中: Q 为通过试件的总电通量(C); I_0 为初始电流(A); I_t 为在时间 t (min) 的电流(A),精确到 0.001 A。

利用式(1)计算得到的电通量值,参考《混凝土耐久性检测评定标准》(JGJ/T 193—2009)来评价水性环氧树脂改性桥梁混凝土的抗氯离子渗透性能。具体评价标准如表 3 所示。抗氯离子渗透试验所用部分试件与试验仪器如图 1 和图 2 所示。

表 3 混凝土抗氯离子渗透性能评价(电通量法)

Tab. 3 Evaluation of chloride ion permeation resistance of concrete (electric flux method)

电通量/C	(4 000, +∞)	(2 000, 4 000]	(1 000, 2 000]	(100, 1 000]	(-∞, 100]
氯离子渗透性评价	高	中等	低	很低	可以忽略



图 1 混凝土氯离子电通量测定仪

Fig. 1 Chloride ion electric flux meter of concrete

1.3.2 抗水渗透试验

湿热地区高温多雨的环境使得雨水极易沿着桥梁混凝土表面裂缝下渗,混凝土受到雨水侵蚀发生耐久性问题,结合湿热地区桥梁工程的实际需要,考虑湿热地区最不利环境条件,将成型好的试件放入养护温度 40 ℃、养护湿度 60% 的环境箱中养护 28

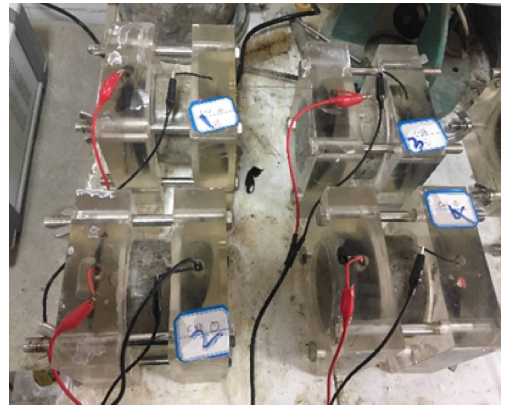


图 2 混凝土抗氯离子渗透性试件

Fig. 2 Anti chloride ion permeability test piece of concrete

d. 参照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009),采用渗水高度法研究水性环氧树脂改性桥梁混凝土的抗水渗透性能。试件为上口内部直径 175 mm、下口内部直径 185 mm、高度 150 mm 的圆台体,以 6 个试件为 1 组,将养护结束密封处理的试件安放于 HS-40 型混凝土渗透仪进行抗水渗透试验,水压恒定控制在 1.2 MPa,观察稳压状况下的试件端面的渗水情况,试验时长为 24 h,试验结束后将其置于压力机上沿纵断面劈裂为两半,并用防水笔描出水痕,将梯形板放在试件劈裂面上,用尺量 10 个测点的渗水高度,取其算数平均值作为试件的渗水高度值。抗水渗透试验所用试验仪器和试验试件如图 3 和图 4 所示。



图 3 HS-40 型混凝土渗透仪

Fig. 3 HS-40 concrete permeameter

1.3.3 抗硫酸盐侵蚀试验

根据前期调查研究,湿热地区桥梁混凝土腐蚀破坏主要包括溶析性腐蚀和硫酸盐腐蚀 2 类,因此结合湿热地区桥梁混凝土的腐蚀类型和实际工程要求,选用硫酸盐作为腐蚀介质来模拟湿热地区桥梁



图4 混凝土抗水渗透试验试件

Fig. 4 Anti water permeation test piece of concrete

混凝土的腐蚀破坏,并结合湿热地区环境特点,恒温恒湿环境箱养护温度设置为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 养护湿度为 60% 。参照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)规定的试验方法,试件选用边长为 100 mm 的正方体试件,以 3 块试件为 1 组,养护龄期为 28 d ,将养护结束后试件进行自然晾干,置于 5% 浓度的硫酸盐溶液中浸泡 15 h ,随后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干加热 6 h ,将烘干后的试件冷却 2 h ,作为 1 次干湿循环,干湿循环次数设置为 60 次,每 10 次测定 1 次试验数据。并采用质量损失率和抗压强度腐蚀系数来表征水性环氧树脂改性桥梁混凝土的耐腐蚀性。抗压强度腐蚀系数 K_f 通过下式计算

$$K_f = \frac{f_{cn}}{f_{c0}} \quad (2)$$

式中: f_{c0} 为与受硫酸盐腐蚀试件同龄期的标准养护混凝土试件抗压强度测定值; f_{cn} 为 n 次干湿循环后受硫酸盐腐蚀的混凝土试件抗压强度测定值。

1.3.4 压汞法

将成型、养护至规定龄期的混凝土试件中心部位破碎取样,放入无水乙醇中浸泡后经烘干密封待用,试验采用 AutoPore IV 9510 型水银压汞仪,经二次压汞法测定水性环氧树脂改性桥梁混凝土的孔结构参数,其中孔结构参数选用总孔隙量、总孔隙面积、中值孔径、平均孔径和孔隙率等来表征^[18]。压汞试验仪器如图 5 所示。

2 试验结果与讨论

2.1 水性环氧树脂改性桥梁混凝土抗氯离子渗透性

图 6 为不同水性环氧树脂掺量条件下改性桥梁混凝土电通量的试验结果,试件编号 PM0、PM3、



图5 压汞试验仪器

Fig. 5 Mercury injection apparatus

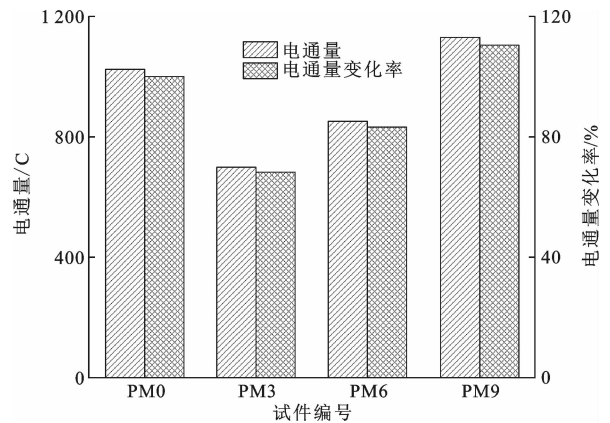


图6 水性环氧树脂掺量对混凝土抗氯离子渗透性的影响

Fig. 6 Influences of water-borne epoxy resin contents on chloride ion permeability of concrete

PM6、PM9 分别对应水性环氧树脂掺量 0% 、 3% 、 6% 、 9% 。从图 6 可以看出,随着水性环氧树脂掺量的增加,改性桥梁混凝土的电通量值呈现先降低后增加的趋势, 3% 和 6% 掺量的水性环氧树脂改性桥梁混凝土的电通量值相比于基准组分别降低了 31.8% 和 16.8% , 3% 掺量条件下,水性环氧树脂改性桥梁混凝土的电通量值最小,抗渗性最好。结合表 3 所显示的评价标准, $(0\%, 6\%]$ 掺量的水性环氧树脂改性桥梁混凝土的氯离子渗透性评级为很低, 0% 掺量的基准桥梁混凝土氯离子渗透性评级为低,这说明在较少掺量条件下,水性环氧树脂能够显著提高桥梁混凝土的抗氯离子渗透性能。当水性环氧树脂掺量为 9% 时,抗氯离子渗透性能显著降低,这是由于水性环氧树脂具有较高的黏性,在拌和过程中会引入较多的气泡,使得混凝土中孔隙数量增加^[19],同时过量的水性环氧树脂会影响水泥的水化进程,导致水化产物较少,不足以起到填充孔隙的作用,从而导致抗氯离子渗透性能的降低^[20]。

水性环氧树脂的掺入能够提高混凝土抗氯离子渗透性的机理主要是其成膜效应,随着水泥水化反应的不断进行,水泥颗粒逐渐吸水膨胀,自由水的数量逐渐降低,环氧树脂乳液破乳形成无定形的连续性薄膜结构,破乳成膜或者固化成膜以后形成的膜结构具有很高的黏性,可以有效连接水化产物和水泥颗粒,水性环氧树脂在混凝土内部形成连续的薄膜结构可以有效降低氯离子扩散,同时其形成的薄膜也能够填充混凝土内部微裂缝与裂纹,改善混凝土内部的孔结构,使得水泥石结构更加致密,将有害孔转化为无害孔,从而提高混凝土的抗氯离子渗透性^[21-22]。

2.2 水性环氧树脂改性桥梁混凝土抗水渗透性

图 7 分别为 0%、3%、6%、9% 水性环氧树脂掺量条件下的改性桥梁混凝土渗水高度试验结果。从图 7 可以看出,随着水性环氧树脂掺量的增加,渗水高度先降低后增加,相比于基准组,3% 和 6% 掺量的改性桥梁混凝土渗水高度值分别降低了 52%、36.8%,这表明水性环氧树脂在一定掺量范围内可以有效提高桥梁混凝土的抗水渗透性能。其中,3% 掺量的水性环氧树脂改性桥梁混凝土的渗水高度最低,抗渗透性最好,而掺量继续增加,抗渗性呈现降低趋势。

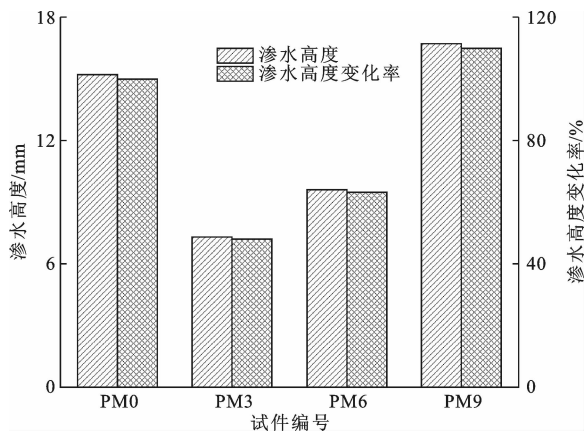


图 7 水性环氧树脂掺量对混凝土抗水渗透性的影响

Fig. 7 Influence of water-borne epoxy resin contents on water permeability of concrete

合理掺量的水性环氧树脂能够提高桥梁混凝土抗渗性的原因:一方面可能是水性环氧树脂的成膜效应,能够改善混凝土内部的孔结构,填充内部空隙,从而减少水的渗入;另一方面可能是水性环氧树脂具有一定的减水作用,且处于湿热环境条件下,养护环境中本身具有较大的湿度,能够降低水灰比,改善混凝土的工作性,使混凝土更加密实^[22]。而过量

的水性环氧树脂的加入则会导致桥梁混凝土抗渗性的降低,这可能与水性环氧树脂的引气作用相关,它会增大水泥混凝土中的连通孔,从而使自由水往水泥混凝土内部迁移速度加快,导致混凝土抗渗性能下降^[23]。

2.3 水性环氧树脂改性桥梁混凝土耐硫酸盐腐蚀性

图 8 为质量损失率随干湿循环作用次数的变化规律。从图 8 可以看出:在硫酸盐溶液干湿循环作用下,水性环氧树脂改性桥梁混凝土的质量损失率均是负值,即试件总体质量是增加的,且不同掺量的水性环氧树脂的质量损失率都随着干湿循环次数的增加呈现先降低后增加的趋势;基准桥梁混凝土在 20 次干湿循环作用下,其质量损失率开始增加,且增加速率最快,而水性环氧树脂改性桥梁混凝土的质量损失率均在 30 次干湿循环后开始增加,上升速率低于基准桥梁混凝土,且其随着水性环氧树脂掺量的增加而增加。

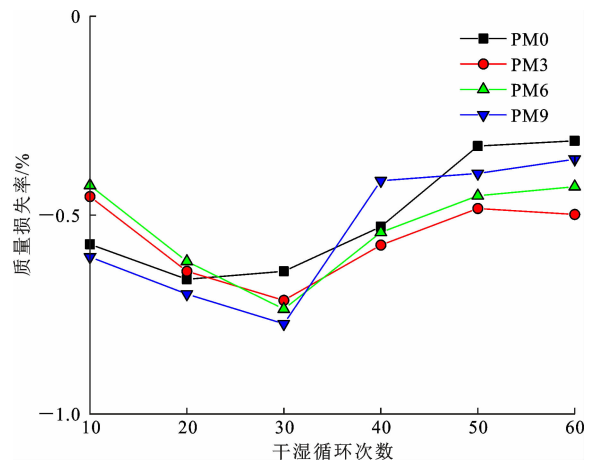


图 8 质量损失率随干湿循环作用次数的变化规律

Fig. 8 Variation of mass loss rates with dry wet cycles

以上情况产生的主要原因是:湿热地区的硫酸盐侵蚀现象较严重,在硫酸盐侵蚀初期,硫酸盐溶液与水泥水化产物中的 C_3A 、 C_3S 发生反应生成石膏和钙矾石等溶解性低的腐蚀性产物,这些腐蚀产物会填充混凝土空隙,从而导致混凝土质量增加;而随着硫酸盐溶液的不断进入,生成的膨胀产物会加速混凝土的开裂,导致混凝土的剥落和损失,从而引起质量损失率的增加^[24],而水性环氧树脂的掺入显著降低了这种质量损失的速率,减少了混凝土的剥落。

图 9 为抗压强度腐蚀系数随干湿循环作用次数的变化规律。从图 9 可以看出,基准桥梁混凝土随干湿循环次数的增加,其抗压强度腐蚀系数下降速

率最快,而掺入3%、6%、9%的水性环氧树脂,经过60次干湿循环后,混凝土的抗压强度腐蚀系数分别达到了90.8%、92.3%、82.2%,均高于基准桥梁混凝土的78.1%。这说明水性环氧树脂的掺入可以有效提高桥梁混凝土的耐腐蚀性能,而混凝土抗压强度腐蚀系数总体上随着水性环氧树脂掺量的增加呈现先增加后减少的趋势,6%掺量时的耐腐蚀性能最佳。

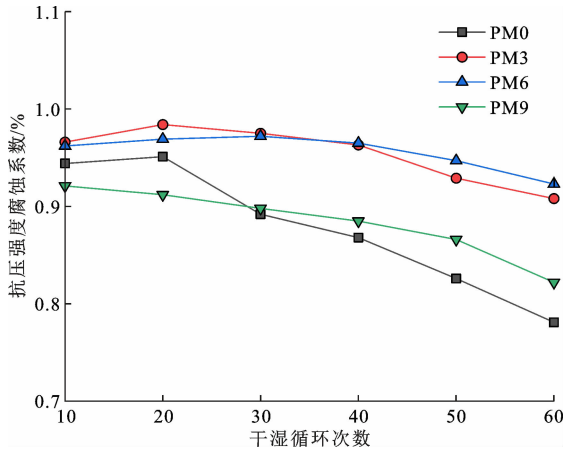


图9 抗压强度腐蚀系数随干湿循环作用次数的变化规律

Fig. 9 Variation of corrosion resistance coefficients of compressive strength with dry wet cycles

综合图8和图9可以看出,质量损失率和抗压强度腐蚀系数所反映的耐腐蚀性是基本一致的,在水性环氧树脂掺量为3%与6%时,耐腐蚀系数降低速率较慢,耐腐蚀性较好。在腐蚀初期,由于水化产物与硫酸盐溶液反应产生的腐蚀产物填充作用,表现为混凝土的密实度增加,质量和抗压强度腐蚀系数随之增加;随着腐蚀过程的不断深入,膨胀产物产生了较大的膨胀应力,从而引起混凝土的开裂以致剥落,抗压强度逐渐降低。而水性环氧树脂的掺入有效提高了混凝土的耐腐蚀性能,这主要与水性环氧树脂的成膜效应有关,水性环氧树脂能够在混凝土内部形成空间网状结构,在受外力作用时起到缓冲桥接作用,分散一部分能量,从而减少或延缓裂缝的产生和扩展,减少混凝土的剥落,起到提高混凝土的耐腐蚀性的作用^[2]。

2.4 水性环氧树脂改性桥梁混凝土孔结构参数及抗渗性相关性分析

表4为不同水性环氧树脂掺量下桥梁混凝土的孔结构参数变化。从表4可以看出,随着水性环氧树脂掺量的增加,总孔隙量、平均孔径、孔隙率都呈现先减少后增加的趋势,而总孔隙面积则呈现先增

加后降低的趋势,水性环氧树脂掺量为3%时,总孔隙量、平均孔径、孔隙率都达到最小值,分别为0.051 mL/g、30.2 nm、11.73%。相比于基准混凝土,掺量为3%时,混凝土孔隙率降低了9.49%,而当掺量达到9%时,混凝土的孔隙率增加了3.94%;水性环氧树脂掺量为3%和6%时,混凝土总孔隙量分别降低20.31%和10.93%,平均孔径分别降低29.11%、19.01%。孔结构参数试验结果表明,3%掺量的水性环氧树脂改性效果更好,具有更低的孔隙率和平均孔径,能够有效降低氯离子的渗透。

表4 不同水性环氧树脂掺量下桥梁混凝土孔结构参数

Tab. 4 Pore structure parameters of bridge concrete with different water-borne epoxy resin contents

试件编号	掺量/%	总孔隙量/(mL·g ⁻¹)	总孔隙面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	孔隙率/%
PM0	0	0.064	10.36	42.6	12.96
PM3	3	0.051	12.22	30.2	11.73
PM6	6	0.057	13.06	34.5	12.75
PM9	9	0.070	11.57	44.7	13.47

合理掺量的水性环氧树脂会降低混凝土的孔隙率,而当掺量进一步增加时,孔隙率则会增大,一方面是因水性环氧树脂的高黏性,在拌和过程中会引入较多的气泡,导致孔隙率上升^[19, 25-27];另一方面则是水性环氧树脂虽能在中空的孔中形成薄膜,阻止一般介质的渗透,但压汞法中的汞在较高压力下能够突破水性环氧树脂形成的薄膜结构,导致封闭孔隙也能够被检测到。合理掺量的水性环氧树脂加入到桥梁混凝土中后,随着水泥水化作用的不断发展,自由水数量不断减少,水性环氧树脂膜因失去水分而逐渐团聚在一起,填充了混凝土中的大孔隙,起到优化混凝土内部孔结构的作用,混凝土结构更加密实,能够有效阻止氯离子、水分等有害介质的渗入,从而提高湿热地区桥梁混凝土的耐久性。

图10为不同水性环氧树脂掺量下桥梁混凝土的孔径分布变化规律。由图10可以看出:在合理掺量范围内,随着水性环氧树脂掺量的增大,桥梁混凝土中有害孔和多害孔的比例逐渐降低,提高了桥梁混凝土中无害孔的比例;相比于基准桥梁混凝土,在水性环氧树脂掺量为3%和6%时,桥梁混凝土中多害孔比例分别降低25.24%、38.49%,有害孔比例分别降低54.91%、26.89%,而无害孔的比例则分别提高了92.77%、52.52%;而9%掺量的水性环氧树脂的加入反而使得多害孔及有害孔的比例显著增加;3%掺量的水性环氧树脂改性桥梁混凝土的孔径

分布最好,无害孔比例显著提高,多害孔和有害孔的比例较低。

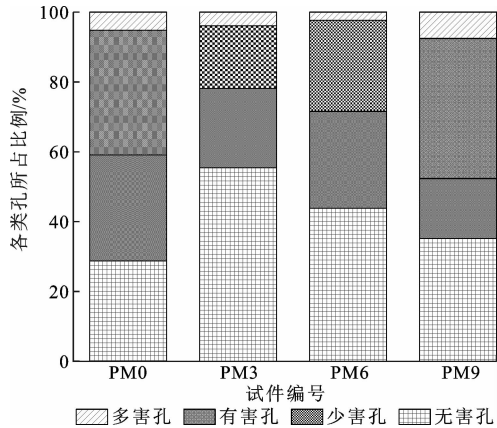


图 10 不同水性环氧树脂掺量下桥梁混凝土孔径分布规律
Fig. 10 Pore size distribution of bridge concrete with different contents of waterborne epoxy resin

图 10 表明:合理掺量的水性环氧树脂可以改善桥梁混凝土的孔径分布,这主要是因水性环氧树脂乳液的成膜作用,能够有效填充桥梁混凝土的较大孔隙,减少大孔径的比例,从而改善桥梁混凝土的孔结构;另一方面环氧树脂膜可以将集料表面和水化凝胶与水泥颗粒表面黏结起来,减少水化产物之间的孔隙,形成密实的整体^[28]。较高掺量的水性环氧树脂恶化了桥梁混凝土的孔径分布,其主要原因在于混凝土拌和过程中,水性环氧树脂较高的黏性会引入大量的气泡且不易排出,同时较多掺量的水性环氧树脂会影响水泥的水化作用,从而减少了水泥水化产物的产生,进而导致大孔隙数量的增加^[20]。

图 11 为混凝土抗渗性与平均孔径的关系,图 12 为混凝土抗渗性与孔隙率的关系。从图 11 和图 12 可以看出,电通量与平均孔径和孔隙率呈现相同的变化规律,均随着水性环氧树脂掺量的增加而呈现先降低后增加的趋势,表明桥梁混凝土平均孔径越小,孔隙率越低,抗渗性越好,在水性环氧树脂掺量为 3% 时,桥梁混凝土的平均孔径最小,孔隙率最低,抗渗性最好。

混凝土的平均孔径和孔隙率与桥梁混凝土的抗渗性具有较强的相关性。桥梁混凝土抗渗性与平均孔径和孔隙率的判定系数 R^2 分别达到 0.982 和 0.919,说明混凝土的平均孔径能够一定程度上反映混凝土内部孔隙的连通情况,平均孔径越小,孔隙越小,孔隙连通性越低,抗渗性越好。合理掺量范围内的水性环氧树脂可以降低混凝土的孔隙率,填充连通孔隙,对氯离子的迁移造成阻碍,同时形成的聚合

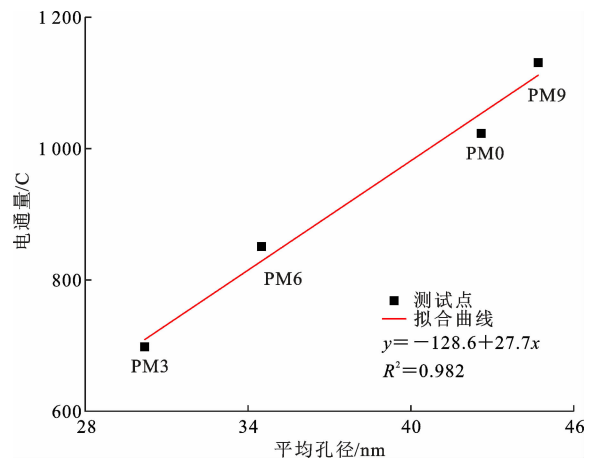


图 11 混凝土抗渗性与平均孔径相关性
Fig. 11 Correlation between impermeability and average pore size of concrete

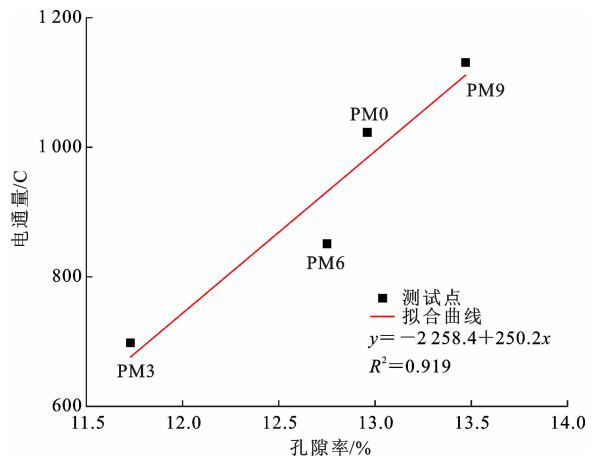


图 12 混凝土抗渗性与孔隙率相关性
Fig. 12 Correlation between impermeability and porosity of concrete

物膜能够有效联结各组成部分,形成致密的网状结构,有助于桥梁混凝土抗渗性的提高。

2.5 水性环氧树脂改性水泥浆体孔隙形貌

图 13 为不同掺量下的水性环氧树脂改性水泥砂浆微观形貌。从图 13(a)可以看出,基准组可见孔较明显,大孔较多,结构较为疏松。由图 13(b)和图 13(c)可以看出,当水性环氧树脂掺量为 3%、6% 时,水泥浆体中的可见孔大幅减少,同时孔隙减小,孔结构得到了明显改善,结构更加致密。而图 13(c)中由于水性环氧树脂掺量较多,相比于图 13(b)形成了更多的环氧树脂膜包裹于水泥浆表面,较多的聚合物薄膜会影响水泥与水的接触进而影响水化反应进行^[20],这是导致 6% 掺量的水性环氧树脂改性混凝土抗渗性略低于 3% 掺量的原因。从图 13(d)可以看出,当水性环氧树脂掺量为 9% 时,水泥浆体结构疏松,大孔含量明显增多。分析微观形貌

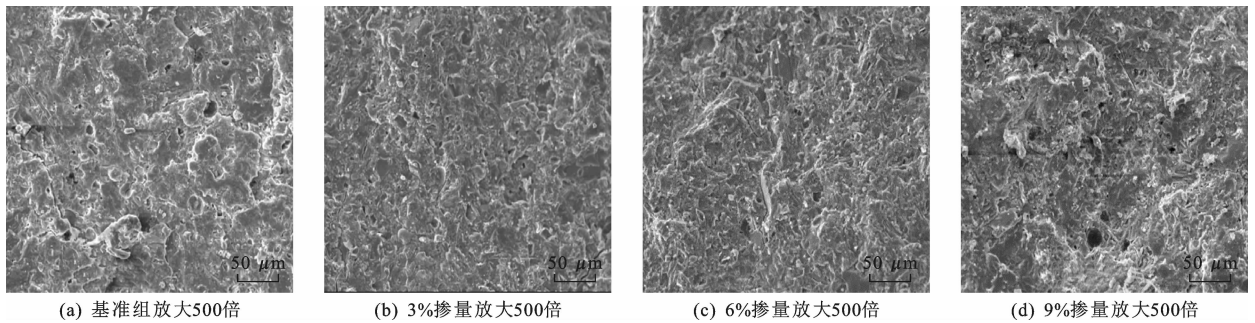


图 13 不同水性环氧树脂掺量下水泥浆体微观形貌

Fig. 13 Morphology of cement paste with different contents of waterborne epoxy resin

结果可知,3%的水性环氧树脂掺量的改性效果更好。

由图 13 可以看出,相比于基准组,加入水性环氧树脂乳液后,水泥浆体中大孔减少,浆体结构更加致密。随着水泥凝胶结构发展,吸附在水化相和未水化相表面的水性环氧树脂颗粒逐渐絮凝在一起,形成环氧树脂密封膜,而颗粒大小在 0.4~5 600 nm 范围之间的水性环氧树脂均匀分散在水泥浆体中,完全可以填充水泥浆体内的各类孔隙,而湿热地区桥梁混凝土长期受到雨水及腐蚀性物质的侵蚀,孔隙是水分及有害介质传输的重要通道,水泥浆体中大孔被具有黏性的环氧树脂和水化产物填充,提高了浆体的密实性,结合孔结构参数试验可知,连通孔隙减少,抗渗性和耐腐蚀性提高。而当掺量进一步增加,由于水性环氧树脂黏性较大,在搅拌过程中会引入气泡且不易排出,增大了孔隙率,导致水泥浆体结构疏松,从而引起抗渗性和耐腐蚀性降低。

3 结 语

(1)水性环氧树脂的掺入可以有效提高桥梁混凝土的抗氯离子渗透性能,随着水性环氧树脂掺量的增加,桥梁混凝土的电通量值呈现先降低后增加的趋势,3%掺量条件下的水性环氧树脂改性桥梁混凝土的抗氯离子渗透性能最好,其电通量值相对于基准桥梁混凝土降低了 31.8%。

(2)水性环氧树脂能够有效提高桥梁混凝土的抗水渗透性能,通过渗水高度试验可以看出,渗水高度随着水性环氧树脂掺量的增加呈现先降低后增加的趋势,3%掺量的渗水高度最低,抗水渗透效果最好,相比于基准组,3%掺量的桥梁混凝土渗水高度值降低了 52%。

(3)水性环氧树脂可以有效改善桥梁混凝土的

耐腐蚀性,在硫酸盐溶液 60 次干湿循环作用下,随着水性环氧树脂掺量的增加,抗压强度腐蚀系数先增加后降低,掺加水性环氧树脂的桥梁混凝土的抗压强度腐蚀系数均高于基准桥梁混凝土,3%和 6%掺量的水性环氧树脂对改性桥梁混凝土的耐腐蚀性改善效果较好,抗压强度腐蚀系数分别达到了 90.8%和 92.3%。

(4)水性环氧树脂通过聚合成膜作用、减水作用和填充作用,改善了混凝土内部的空隙结构,有效提高了混凝土的耐久性。

(5)平均孔径和孔隙率与抗渗性具有良好的相关性,合理掺量范围的水性环氧树脂能够优化桥梁混凝土内部的孔隙结构和孔径分布,降低桥梁混凝土的平均孔径和孔隙率,提高桥梁混凝土的耐久性。

(6)本文主要针对湿热地区水性环氧树脂改性桥梁混凝土的抗渗性、耐腐蚀性及其机理进行了研究,下一步将针对水性环氧树脂改性混凝土的碳化性能进行研究,以充分揭示水性环氧树脂对混凝土耐久性能的影响规律。

参考文献:

References:

- [1] 刘 宾. 钢-聚乙烯醇混杂纤维混凝土力学性能及耐久性试验研究[D]. 锦州: 辽宁工业大学, 2019.
LIU Bin. Study on durability and mechanical properties of hybrid fiber reinforced concrete[D]. Jinzhou: Liaoning University of Technology, 2019.
- [2] 张二芹. 聚合物改性水泥混凝土的力学性能及耐久性研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.
ZHANG Er-qin. Research on mechanical properties and durabilities of polymer modified cement concrete [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2016.
- [3] XIE X Y, ZHANG X, JIN Y J, et al. Research progress of epoxy resin concrete[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018,

- 186;012038.
- [4] 张荣辉,郭建,吕惠卿.水性环氧树脂混凝土性能研究[J].混凝土,2006(12):71-73.
ZHANG Rong-hui, GUO Jian, LU Hui-qing. Study on performance of waterborne epoxy resin concrete[J]. Concrete, 2006(12):71-73.
- [5] 刘其城,李强,徐协文.环氧树脂混凝土力学性能及增强机理[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2009,6(3):28-32.
LIU Qi-cheng, LI Qiang, XU Xie-wen. Epoxy resin modified concrete material for mechanical properties and strengthen mechanism[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2009, 6(3):28-32.
- [6] PANG B, ZHANG Y S, LIU G J. Study on the effect of waterborne epoxy resins on the performance and microstructure of cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2018, 167:831-845.
- [7] 阎培渝,岳蕾,代丹,等.环氧树脂乳液对油井水泥水化过程和力学性能的影响[J].硅酸盐通报,2016,35(7):2019-2023.
YAN Pei-yu, YUE Lei, DAI Dan, et al. Effect of epoxy resin on the hydration and mechanical property of oil well cement stone[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(7):2019-2023.
- [8] CESTARI A R, VIEIRA E F S, TAVARES A M G, et al. Cement-epoxy/water interfaces-energetic, thermodynamic, and kinetic parameters by means of heat-conduction microcalorimetry[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343(1):162-167.
- [9] 田甜.水性环氧树脂乳液改性水泥砂浆性能的研究[D].长沙:湖南大学,2007.
TIAN Tian. Study on properties of waterborne epoxy resin emulsion modified cement mortar[D]. Changsha: Hunan University, 2007.
- [10] 刘宇.水性环氧基聚合物混凝土的制备及性能[D].广州:华南理工大学,2012.
LIU Yu. Preparation and property of waterborne epoxy based polymer concrete[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [11] 马旭松,封孝信,刘刚.环氧树脂乳液对泡沫混凝土性能及孔结构的影响[J].混凝土与水泥制品,2018(6):64-66.
MA Xu-song, FENG Xiao-xin, LIU Gang. The effects of epoxy resin emulsion on properties of foamed concrete and the pore structure[J]. China Concrete and Cement Products, 2018(6):64-66.
- [12] ZHENG W, CHEN W G, FENG T, et al. Enhancing chloride ion penetration resistance into concrete by using graphene oxide reinforced waterborne epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 138:105389.
- [13] 张荣辉,何远航.水性高含量环氧树脂乳液对水泥混凝土桥面裂缝灌缝[J].公路,2007,52(7):204-208.
ZHANG Rong-hui, HE Yuan-hang. Waterborne high content epoxy resin emulsion for cement concrete bridge crack[J]. Highway, 2007, 52(7):204-208.
- [14] 刘克非.环氧树脂混凝土路用性能研究[J].东南大学学报(自然科学版),2009,39(增2):274-278.
LIU Ke-fei. Study on pavement performance of epoxy resin concrete[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2009, 39(S2):274-278.
- [15] EL-HAWARY M M, ABDUL-JALEEL A. Durability assessment of epoxy modified concrete[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(8):1523-1528.
- [16] 陈楚洲,邓辉.水性高含量环氧树脂与水泥混凝土复合特性及应用[J].工业建筑,2007,37(增1):1137-1141.
CHEN Chu-zhou, DENG Hui. Composite property and application of high content water-epoxy resin and cement concrete[J]. Industrial Construction, 2007, 37(S1):1137-1141.
- [17] 梁会忠,韩飞,钱慧丽,等.低掺量水性环氧树脂对高性能混凝土抗冻耐久性的研究[J].混凝土与水泥制品,2012(1):9-12.
LIANG Hui-zhong, HAN Fei, QIAN Hui-li, et al. Study on the effects of low volume waterborne epoxy resin on freezing resistance durability of high performance concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2012(1):9-12.
- [18] 邓雯琴.纤维混凝土的孔结构特征与耐久性分析[D].大连:大连交通大学,2010.
DENG Wen-qin. Pore structure characteristics and durability analysis of fiber reinforced concrete[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2010.
- [19] 宋阳.水性环氧基聚合物混凝土的基本力学性能试验研究[D].长春:吉林大学,2019.
SONG Yang. Experimental study on basic mechanical properties of waterborne epoxy-based polymer concrete[D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [20] 钟慧荣,姜城成,查亚刚,等.环氧树脂乳液改性水泥基水下修补砂浆的制备与性能研究[J].新型建筑材料,2017,44(5):33-35,57.
ZHONG Hui-rong, JIANG Cheng-cheng, ZHA Ya-gang, et al. Preparation and performance of repair cement mortar modified by epoxy resin emulsion[J].

- New Building Materials, 2017, 44(5): 33-35, 57.
- [21] 岳蕾. 环氧树脂水泥石性能和机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
YUE Lei. Research on performance and mechanism of epoxy resin modified cement paste[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [22] 黄展魏. 水性环氧树脂对水泥基材料微结构演变过程的影响[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
HUANG Zhan-wei. The influence of waterborne epoxy resin on the microstructure evolution of cement-based materials [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [23] 朱伟超, 张荣辉. 水性环氧树脂在路面及桥面铺装层维修中的应用[J]. 新型建筑材料, 2008, 35(4): 78-80.
ZHU Wei-chao, ZHANG Rong-hui. Application of waterborne epoxy resin to maintenance of pavement and bridge decking paving[J]. New Building Materials, 2008, 35(4): 78-80.
- [24] 牛憧宇. 硫酸盐侵蚀混凝土开裂机理与离子传播研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
NIU Chong-yu. Study on mechanism of cracking and ion propagation in sulfate attacked concrete[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [25] 郭寅川, 丑涛, 申爱琴, 等. 湿热地区水性环氧树脂对桥面板混凝土疲劳性能的改善[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2021, 41(4): 1-10.
GUO Yin-chuan, CHOU Tao, SHEN Ai-qin, et al. Improvement of fatigue performance of bridge deck concrete by waterborne epoxy resin in hot and humid regions[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2021, 41(4): 1-10.
- [26] 郭寅川, 陈志晖, 申爱琴, 等. 基于抗裂性能的高寒地区桥面板混凝土配合比优化设计[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2019, 39(4): 1-8.
GUO Yin-chuan, CHEN Zhi-hui, SHEN Ai-qin, et al. Optimization mix design of bridge deck concrete based on crack resistance in alpine regions[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2019, 39(4): 1-8.
- [27] ZHAO Kai-yin, ZHAO Li-jun, HOU Jin-ru, et al. Effect of vibratory mixing on the slump, compressive strength, and density of concrete with the different mix proportions [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 4208-4219.
- [28] 陈宗瑞. 环氧树脂改性水泥修补砂浆的性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
CHEN Zong-rui. Study on performance of cement repair mortar modified by epoxy resin[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.