

热带海洋环境下珊瑚混凝土研究综述

袁冰涛, 侯雯丽, 梁一鸣, 李 豪, 李 铭

西京学院土木工程学院, 陕西 西安

收稿日期: 2024年6月29日; 录用日期: 2024年7月19日; 发布日期: 2024年7月30日

摘 要

我国在热带海洋环境和中南海岛礁基础上仍缺乏我国大陆最常见到的天然砂石, 其中珊瑚礁岛(砂)化石资源较丰富。珊瑚混凝土作为一种特殊的建筑材料, 在海洋环境和特定工程领域具有潜在应用价值。然而, 其耐久性能特别是抗氯离子渗透性和抗碳化性能一直是研究的热点。多项研究表明, 珊瑚混凝土相较于普通混凝土在抗氯离子渗透性方面存在不足, 但添加偏高岭土(MK)等添加剂可以显著增强其抗氯离子渗透能力。此外, 珊瑚混凝土中的钢筋容易受到氯离子渗透导致的腐蚀影响, 而掺入氨基醇类阻锈剂或采用抗硫酸镁水泥等措施可以有效减缓钢筋的锈蚀速率。养护龄期的延长和混凝土强度等级的提高也有助于降低珊瑚混凝土表面氯离子浓度及其增长速率。在抗碳化性能方面, 珊瑚混凝土通常不如普通混凝土, 但添加偏高岭土等添加剂可以提高其抗碳化性能。冻融循环对珊瑚混凝土的性能有不利影响, 而添加粉煤灰等添加剂可以减少冻融循环带来的损失。这些研究为珊瑚混凝土在实际工程应用中的耐久性设计和优化提供了重要参考。

关键词

热带海洋环境, 珊瑚礁(砂), 珊瑚骨料, 珊瑚混凝土

Review of Research on Coral Concrete in Tropical Marine Environment

Bingtao Yuan, Wenli Hou, Yiming Liang, Hao Li, Ming Li

School of Civil Engineering, Xijing University, Xi'an Shaanxi

Received: Jun. 29th, 2024; accepted: Jul. 19th, 2024; published: Jul. 30th, 2024

Abstract

Given the tropical marine environment and the presence of coral reefs and islands in the South China Sea, China still lacks the natural sandstone commonly found in mainland of China, with coral

reef (sand) fossil resources being relatively abundant. Coral concrete, as a special building material, has potential application value in marine environments and specific engineering fields. However, its durability, especially chloride ion permeability and carbonation resistance, has always been a research focus. Numerous studies have shown that coral concrete is inferior to ordinary concrete in terms of chloride ion permeability, but the addition of additives such as metakaolin (MK) can significantly enhance its chloride ion permeability resistance. Additionally, the steel bars in coral concrete are prone to corrosion caused by chloride ion penetration, while the incorporation of amino alcohol corrosion inhibitors or the use of magnesium sulfate-resistant cement can effectively slow down the corrosion rate of steel bars. Extending the curing age and increasing the concrete strength grade also helps reduce the chloride ion concentration on the surface of coral concrete and its growth rate. In terms of carbonation resistance, coral concrete is generally inferior to ordinary concrete, but the addition of additives such as metakaolin can improve its carbonation resistance. Freeze-thaw cycles have an adverse effect on the performance of coral concrete, while the addition of additives such as fly ash can reduce the losses caused by freeze-thaw cycles. These studies provide important references for the durability design and optimization of coral concrete in practical engineering applications.

Keywords

Tropical Marine Environment, Coral Reef (Sand), Coral Aggregate, Coral Concrete

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

珊瑚混凝土最初被用于远海岛礁的军事基地建设, 取代了普通混凝土中的碎石骨料。但是, 在这个领域里, 需要注意珊瑚混凝土中氯离子的含量和保护层的厚度。在中国, 由于资源开发主要集中在内陆, 对于海洋资源的研究相对滞后。近年来, 中国在南海诸岛的建设中加强了对珊瑚混凝土的研究和应用, 以适应海洋工程的需求。

南海诸岛包括东沙、西沙、中沙和南沙四大群岛, 关系到重要的政治、军事和海洋等资源利益。中国在南海建设的过程中, 特别关注了南沙群岛的多个岛礁, 如永暑礁、赤瓜礁等。珊瑚骨料混凝土被广泛应用于岛礁港口、堤坝、机场和海上道路等工程, 为岛礁防护提供了高性能材料。

南海中和诸岛群岛中的除了在西沙群岛上出现的高山尖石岛礁群以外, 其它群岛的附近诸岛环礁上全部都是珊瑚岛群和珊瑚礁。其中的珊瑚礁土(砂)层群则是用一种珊瑚虫体所分泌所发育生长出来形成的外壳, 是一种属于另一种较有特殊构造类型特征的浅海岩土类型, 其外壳的表层主要固含的矿物成分则多是海文石蜡壳和钙质方解石, 碳酸钙含量的平均含量更是均可以达到 96%以上。因此, 这些天然质地极为特殊的坚固稳定的天然海底岛礁堆积物又为国家未来海域岛礁资源综合开发等工程开发建设提供了一种内涵更加丰富与多样的建筑材料, 一种新型轻质的建筑材料——珊瑚骨料, 可以直接大量地被用于配制珊瑚混凝土。

为了削减成本、确保工程进度并解决原材料短缺问题, 中国在珊瑚混凝土的应用中采取了创新措施。通过就地取材, 利用海底珊瑚碎屑和海砂土来替代传统的骨料, 并使用洁净海水替代淡水。同时, 采用洁净海水作为基质, 以制备材料, 并采用与人工养护相似的方法, 实现珊瑚混凝土的快速制备与应用。这种做法不仅降低了建设成本, 还符合岛礁生态环境保护的原则, 具有重要的地学研究和国防工程实践意义。

2. 珊瑚骨料力学特性

珊瑚虫在海洋环境中通过吸收钙和碳酸盐离子来构建其外骨骼，当这些生物族群因各种原因灭绝或迁徙后，它们遗留下来的珊瑚石灰岩因其多孔性而显著。值得注意的是，不同种类的珊瑚虫所形成的外骨骼在成分和形态上均有所差异。其中，软珊瑚产生的几丁质骨骼并不具备显著的强度，而只有苍珊瑚和石珊瑚生成的碳酸钙骨骼才具备作为新型集料的潜力。这些碳酸钙骨骼通常呈现为板状、球状、树状或柱状。珊瑚石的 XRD (X 射线衍射) 图谱[1]所展示的复杂且数量众多的峰，是自然珊瑚石展现分形结构的典型标志。见图 1 所示，这些图谱反映了珊瑚石中纳米级团簇的存在。进一步分析估计，Arnab [1]珊瑚的分形维数约为 1.92。此外，通过 FTIR (傅里叶变换红外光谱) 分析，珊瑚石的吸收光谱[1]揭示了其富含的蛋白质成分。见图 2 所示，这些光谱数据表明珊瑚石中含有酰胺、酮、芳香硝基化合物等残留微生物和几丁质的特征。这些发现不仅增进了我们对珊瑚石成分的理解，也为我们提供了研究其结构和性质的宝贵线索。

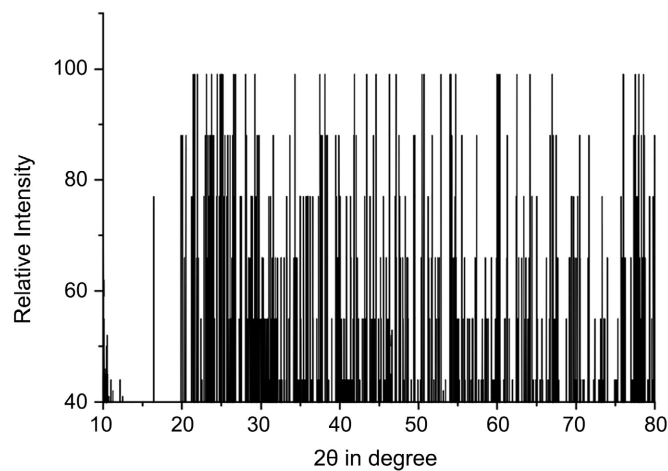


Figure 1. XRD of coral wafer [1]

图 1. 珊瑚切片 XRD 图谱[1]

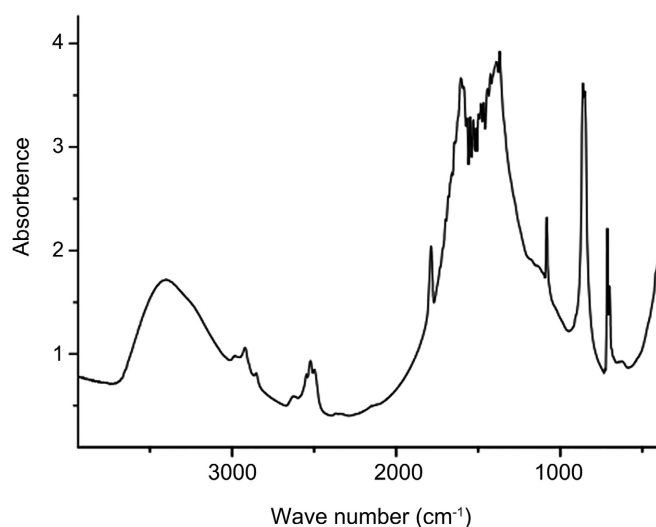


Figure 2. FTIR absorption spectra of coral [1]

图 2. 珊瑚的 FTIR 吸收光谱[1]

在深入研究骨料表面微观结构的过程中, Lyu [2]结合了球度(sphericity ψ)、角数(angular number)以及颗粒形状与质地的指数(IAPST, Index of Aggregate Particle Shape and Texture), 提出了一个新的量化指标——质地指数(texture index)。经过对珊瑚表面的精心清理, 去除内部孔隙的杂质和残留盐分后, 研究结果显示珊瑚集料的孔隙率范围在 48.2%至 55.6%之间, 且其 24 小时的吸水率可达 12%, 甚至在某些情况下高达 18.6%。与天然砂石相比, 珊瑚的球度较低, 而角数则显著偏高。研究还发现, 单颗珊瑚的体积与其孔隙大小成正比, 即体积越大, 孔隙也越大。这种增大的孔隙导致珊瑚的吸水性、保水性和强度性能相应降低。进一步观察发现, 珊瑚的孔隙结构主要可以分为三种类型: 蚁巢结构、孔簇结构和核壳结构。其中, 孔簇结构因其开放的特性可能更有利于水泥浆体的渗透和填充; 而蚁巢结构和核壳结构由于外部开口较小, 容易导致水泥浆体的堵塞, 从而难以完全填充其内部孔隙。

Lyu [2]通过采用 XRD 衍射和 XRF 光谱分析技术, 对珊瑚骨料的化学成分及组成进行了深入研究。见表 1 和图 3 所示, 珊瑚骨料的主要成分被确定为 CaCO_3 , 即它属于钙质骨料, 其主要矿物组成为文石。这些特有的分形结构、丰富的孔隙结构以及内部可能残留的微生物, 共同构成了珊瑚骨料强度相对较低的主要原因, 同时也是其展现出较高吸水性和保水性的关键因素。

Table 1. XRF analysis for chemical composition [2]
表 1. XRF 光谱分析化学成分[2]

骨料						%
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	LOI (1000℃)
珊瑚骨料	50.69	1.74	0.20	0.32	0.82	43.33
石灰岩骨料	54.35	1.41	0.21	0.33	0.33	42.17

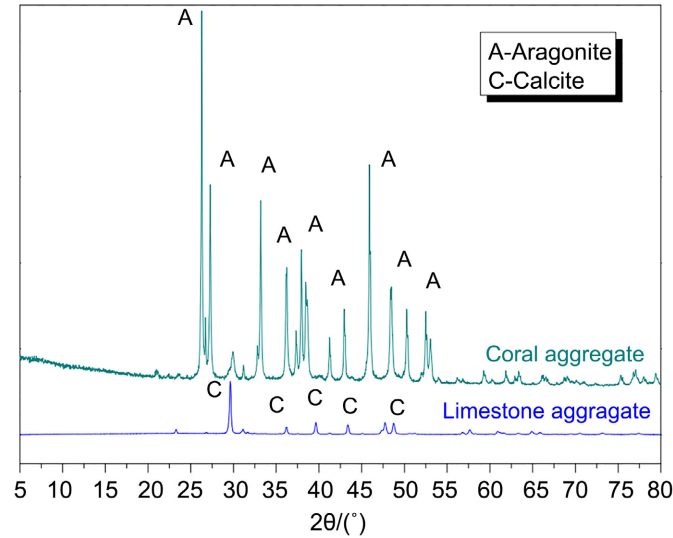


Figure 3. XRD patterns of coral aggregate and limestone aggregate [2]
图 3. 珊瑚骨料及石灰岩骨料 XRD 图谱[2]

3. 珊瑚混凝土的耐久性

在 Cheng 等[3]人的研究中, 他们观察到珊瑚混凝土相较于普通混凝土, 展现出了更佳的抗氯离子渗透性能。特别地, 添加偏高岭土(MK)显著增强了这种混凝土的抗氯离子渗透能力。然而, Watanachai 等

[4]人的研究则揭示了珊瑚混凝土在抗氯离子渗透性方面的不足。Da 等[5]人的研究进一步指出, 珊瑚混凝土表面的自由氯离子浓度和扩散系数与暴露时间之间存在特定的指数关系, 同时他们建议采用抗硫酸镁水泥来增强珊瑚混凝土的抗氯离子渗透性能。

Ehlen [6]的研究同样强调了珊瑚混凝土的高氯离子渗透性对钢筋长期耐久性的潜在威胁。Kakooei 等人的工作则揭示了珊瑚混凝土中钢筋的腐蚀速度是普通混凝土的两倍。为了应对这一挑战, 余红发等[7]人提出, 在钢筋珊瑚混凝土中掺入氨基醇类阻锈剂可有效减缓钢筋的锈蚀速率。Wang 等[8]人的研究则表明, 硅灰和粒化高炉矿渣的掺入能够确保珊瑚骨料中的氯离子不会引发钢筋锈蚀。

窦雪梅等[9]人的研究聚焦于海洋环境, 他们发现珊瑚混凝土的表面氯离子浓度随着暴露时间的增加而呈幂指数增长, 但养护龄期的延长和混凝土强度等级的提高能够降低这一浓度和增长速率。此外, 他们还指出珊瑚混凝土的氯离子渗透性和增长速率在相同条件下远高于普通混凝土, 因此建议延长养护时间。

韦灼彬等[10]人的研究表明, 降低预湿程度以及掺入粉煤灰、偏高岭土和硅灰等添加剂, 都能显著提高珊瑚混凝土的抗氯离子渗透能力。朱寿永等[11]人的工作则进一步揭示了合理复掺偏高岭土、粉煤灰、矿粉等添加剂能够将珊瑚混凝土的氯离子渗透系数降低至 66.7%到 71%。然而, 陆金驰等[12]人的研究则表明, 玻璃纤维的掺入对珊瑚混凝土的氯离子抗渗性并无显著影响。

在抗碳化性能方面, Cheng 等[3]人的研究指出珊瑚混凝土的表现不如普通混凝土, 但他们发现添加偏高岭土比添加粉煤灰和高炉矿渣更有效地提高珊瑚混凝土的抗碳化性能。Li 等[13]人的研究则关注了冻融循环对珊瑚混凝土的影响, 他们发现珊瑚混凝土在经历冻融循环后, 其质量损失率和抗压强度损失率均高于普通混凝土。然而, 通过添加粉煤灰可以减少这些损失, 而掺入矿渣则会进一步降低其抗冻性能。

4. 珊瑚混凝土工程应用与研究方向

在 1943 年至 1946 年期间, 美国学者 Nutter B E [14]和 Rasmussen I S [15]主张 CAC 需要采用较高的水泥用量。二战时期, 为了军事需要, 美国和日本在太平洋的多个岛礁上, 如夏威夷群岛、中途岛、吉尔伯特群岛、马绍尔群岛(包括夸贾林环礁和比基尼环礁)、约翰斯顿岛、威克岛、马里亚纳群岛(特别是塞班岛和关岛)、萨摩亚群岛、所罗门群岛以及冲绳宫古岛等地, 广泛采用 CAC 来建设机场、道路和建筑物。这些 CAC 建筑物主要分为三种类型: 首先是二战期间及战后重建的建筑; 其次是 20 世纪 40 年代后期至 50 年代初期在埃尼威托克岛和比基尼环礁上修建的核试验设施; 最后是 20 世纪 50 年代中期在中途岛上建设的海军先进预警设施。这些建筑体现了当时对 CAC 技术的广泛应用和依赖。1982 年, 澳大利亚学者 Vines F R [16]考察南太平洋萨摩亚群岛(Samoa)发现: CAC 结构强度较低, 耐久性差。

南京航空航天大学的余红发、达波等[17]研究团队在 2013 年对南海岛礁的 CAC (珊瑚骨料混凝土)结构耐久性进行了调研, 结果揭示了在多风、高温、潮湿的海洋环境下, CAC 结构面临着严重的腐蚀破坏, 包括混凝土保护层的胀裂、剥落、垮塌、钢筋的锈蚀和箍筋的锈断等。进一步地, 该团队在 2017 年基于文献和实地调查, 深入研究了太平洋与我国南海岛礁环境下 OPC (普通混凝土)与 CAC 结构的宏观破坏现状、内部钢筋的锈蚀情况和氯离子含量分布。通过计算 C 和 D 值, 并探讨了一维半无限大体混凝土结构的 D 值计算方法, 他们发现采用 Fick 第二扩散定律结合最小二乘法计算混凝土 D 值的方法最为可靠。研究结果显示, OPC 的 D 值小于 CAC, 并且当水灰比(W/C)减小、强度提升时, CAC 的 D 值也会相应减小。

综上所述, 国际上的 CAC 主要采用淡水拌合与养护, 最高强度等级达到 C40。为了提升 CAC 的耐久性, 未来的发展方向将聚焦于降低珊瑚骨料的氯盐含量, 提高其抗氯离子扩散性能, 进而降低钢筋的锈蚀速率。目前, 国外的 CAC 主要目标用途是发展钢筋 CAC 结构, 这与美国、日本等发达国家在珊瑚

岛礁的基础设施建设经验紧密相关。值得注意的是, 这些国家目前并不特别关注采用海水拌合和养护的 CAC 问题。

虽然我国对 CAC (珊瑚骨料混凝土) 的研究与应用起步较晚, 但发展迅速。目前, 我们主要研究和应用了三种与珊瑚相关的混凝土: 一是由中科院南海海洋研究所[18]主导的采用珊瑚砂的碎石海水混凝土; 二是广西大学[19]主导的使用珊瑚粗骨料的河砂海水混凝土; 三是南海舰队、海军设计局和南京航空航天大学共同研究的, 完全利用珊瑚礁、珊瑚砂和海水的 CASC (全珊瑚骨料海水混凝土)。

在远海岛礁环境中, 前两种 CAC 并不适用, 因为它们需要远距离从大陆运输碎石或河砂以及淡水进行拌合与养护, 成本高昂。而第三种 CASC 则完全符合岛礁实际情况, 具有大规模应用于南海岛礁工程的潜力。

南海的热带海洋环境以其高温、高湿、高盐和多风特点, 对混凝土结构造成了严重的腐蚀破坏。氯离子侵蚀、硫酸盐侵蚀、碳化作用、微生物腐蚀以及海浪冲刷磨损等因素共同作用, 加剧了混凝土的损伤和钢筋的锈蚀。特别是 CASC, 由于其珊瑚的天然多孔结构和海水中高含量的氯离子, 钢筋锈蚀问题尤为严重。

鉴于我国南海岛礁的重要战略地位和复杂的国际局势, CASC 结构不仅需要具备强大的军事防护能力, 还必须具备卓越的耐久性和长期服役能力。因此, 研究高强度、高耐久性的钢筋 CASC 对于南海岛礁的建设和维护具有重要的战略意义。

5. 结论

1) 珊瑚混凝土在南海诸岛建设中发挥了重要作用。由于南海诸岛主要由珊瑚岛群和珊瑚礁构成, 珊瑚混凝土成为了一种理想的建筑材料, 广泛应用于岛礁港口、堤坝、机场和海上道路等工程, 有效提升了岛礁的防护能力。

2) 珊瑚骨料的特性对其混凝土性能有显著影响。珊瑚骨料具有特殊的分形结构、高孔隙率和丰富的内部微生物残留, 这些因素共同导致了珊瑚骨料相对较低的强度和较高的吸水性、保水性。因此, 在配制珊瑚混凝土时, 需要充分考虑这些特性, 以确保混凝土的性能满足工程要求。

3) 在南海等热带海洋环境中, CAC 结构面临严重的腐蚀破坏问题, 包括氯离子侵蚀、硫酸盐侵蚀、碳化作用、微生物腐蚀以及海浪冲刷磨损等。这些环境因素共同作用, 加剧了 CAC 结构的损伤和钢筋的锈蚀, 尤其是在使用全珊瑚骨料海水混凝土(CASC)时, 由于珊瑚的天然多孔结构和海水中高含量的氯离子, 钢筋锈蚀问题更为突出。

4) 尽管 CASC 在海洋环境中存在耐久性挑战, 但其完全符合南海岛礁的实际情况, 具有大规模应用于岛礁工程的潜力。鉴于南海岛礁的重要战略地位和复杂的国际局势, 研究高强度、高耐久性的钢筋 CASC 对于南海岛礁的建设和维护具有重要的战略意义。这不仅涉及军事防护能力的提升, 也关系到基础设施的长期服役能力和稳定性。

5) 为了提升 CAC 的耐久性, 未来的发展方向将聚焦于降低珊瑚骨料的氯盐含量, 提高其抗氯离子扩散性能, 进而降低钢筋的锈蚀速率。此外, 考虑到 CASC 在南海岛礁工程中的实际应用, 未来的研究还需要关注 CASC 在复杂海洋环境下的长期性能评估和监测, 以及开发新型材料和技术来进一步提升 CASC 的耐久性和服役寿命。

参考文献

- [1] Gangopadhyay, A., Sarkar, A. and Sarkar, A. (2012) A Study on Natural Coral Stone—A Fractal Solid. *Applied Physics A*, **109**, 979-983. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7422-4>
- [2] Lyu, B., Wang, A., Zhang, Z., Liu, K., Xu, H., Shi, L., *et al.* (2019) Coral Aggregate Concrete: Numerical Description

- of Physical, Chemical and Morphological Properties of Coral Aggregate. *Cement and Concrete Composites*, **100**, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.016>
- [3] Cheng, S., Shui, Z., Sun, T., Yu, R., Zhang, G. and Ding, S. (2017) Effects of Fly Ash, Blast Furnace Slag and Meta-kaolin on Mechanical Properties and Durability of Coral Sand Concrete. *Applied Clay Science*, **141**, 111-117. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.026>
- [4] Wattanachai, P., Otsuki, N., Saito, T. and Nishida, T. (2009) A Study on Chloride Ion Diffusivity of Porous Aggregate Concretes and Improvement Method. *Doboku Gakkai Ronbunshuu E*, **65**, 30-44. <https://doi.org/10.2208/jsceje.65.30>
- [5] Da, B., Yu, H., Ma, H., Tan, Y., Mi, R. and Dou, X. (2016) Chloride Diffusion Study of Coral Concrete in a Marine Environment. *Construction and Building Materials*, **123**, 47-58. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.135>
- [6] Kakooei, S., Akil, H.M., Dolati, A. and Rouhi, J. (2012) The Corrosion Investigation of Rebar Embedded in the Fibers Reinforced Concrete. *Construction and Building Materials*, **35**, 564-570. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.051>
- [7] 达波, 余红发, 麻海燕, 等. 阻锈剂种类对珊瑚混凝土中钢筋锈蚀的影响[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2019, 40(11): 1735-1740.
- [8] Wang, Y., Zhang, S., Niu, D., Su, L. and Luo, D. (2019) Effects of Silica Fume and Blast Furnace Slag on the Mechanical Properties and Chloride Ion Distribution of Coral Aggregate Concrete. *Construction and Building Materials*, **214**, 648-658. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.149>
- [9] 窦雪梅, 余红发, 麻海燕, 等. 海洋环境下珊瑚混凝土的表面氯离子浓度规律[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2695-2700.
- [10] Wu, W., Wang, R., Zhu, C. and Meng, Q. (2018) The Effect of Fly Ash and Silica Fume on Mechanical Properties and Durability of Coral Aggregate Concrete. *Construction and Building Materials*, **185**, 69-78. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.097>
- [11] 朱寿永, 水中和, 余睿, 等. 多元矿物掺合料对珊瑚砂混凝土性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(12): 3951-3957.
- [12] 陆金驰, 陈焕裕, 林印飞, 等. 玻纤对珊瑚混凝土力学性能及耐久性的影响[J]. 广州化工, 2016, 44(19): 52-54.
- [13] Li, Y.T., Zhou, L., Zhang, Y., Cui, J.W. and Shao, J. (2013) Study on Long-Term Performance of Concrete Based on Seawater, Sea Sand and Coral Sand. *Advanced Materials Research*, **706**, 512-515. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.706-708.512>
- [14] Nutter, B.E. (1943) The Use of Coral Aggregate. *Journal of American Concrete Institute*, **15**, 61-65.
- [15] Rasmussen, I.S. (1946) Concrete at Advance Bases. *Journal of the American Concrete Institute*, **17**, 541-551.
- [16] Vines, F.R. (1982) Experience with Use of Coral Detritus as Concrete Aggregate in Western Samoa. *Australian Road Research*, **12**, 17-28.
- [17] 余红发, 达波, 朱海威, 等. 南海岛礁混凝土结构的耐久性调查与研究[C]//中国硅酸盐学会, 中国建筑学会. “科之杰”杯第一届全国可持续混凝土理论与应用技术学术交流会论文集. 2016: 399-416.
- [18] 卢博, 梁元博. 海水珊瑚砂混凝土的实验研究[J]. 海洋通报, 1993, 12(5): 69-74.
- [19] 赵艳林, 韩超, 张栓柱, 等. 海水拌养珊瑚混凝土抗压龄期强度试验研究[J]. 混凝土, 2011(2): 43-45.