

文章编号:1673-2049(2011)03-0083-05

气泡特征对混凝土抗盐冻性能的影响

张云清^{1,2}, 余红发², 王甲春³

(1. 南京农业大学 工学院, 江苏 南京 210031; 2. 南京航空航天大学 土木工程系, 江苏 南京 210016;
3. 厦门理工学院 土木工程与建筑系, 福建 厦门 361024)

摘要:采用快冻法研究了普通混凝土(OPC)、引气混凝土(APC)和高性能混凝土(HPC)在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的抗盐冻性能,并借助低真空扫描电子显微镜(SEM)观测了水泥浆体中气泡特征,研究了混凝土气孔结构对混凝土抗盐冻性能的影响规律。结果表明:在水胶比 0.50 的 OPC 浆体中,引入直径小于 30 μm 、间距小于 60 μm ,且均匀、独立分布的密闭气泡可以显著提高 OPC 的抗盐冻性能;对于强度等级 C40 的 HPC,气泡结构是影响混凝土抗盐冻性能的主要因素,掺加引气剂、获得优异的气泡结构是提高其抗盐冻性能的有效途径;对于掺硅粉的 HPC,当水胶比小于 0.31 时,气泡结构特征不再是影响其抗盐冻性的主要因素,即使不添加引气剂,这种混凝土也具有较高的抗盐冻性能。

关键词:高性能混凝土;引气混凝土;抗盐冻性能;气泡特征;冻融循环;相对动弹性模量

中图分类号:TU528 **文献标志码:**A

Effect of Air-bubble Characteristics on Salt Frost Resistance of Concrete

ZHANG Yun-qing^{1,2}, YU Hong-fa², WANG Jia-chun³

(1. School of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, Jiangsu, China;
2. Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, Jiangsu, China; 3. Department of Architectural Engineering, Xiamen
University of Technology, Xiamen 361024, Fujian, China)

Abstract: The salt frost resistance and air void parameters with ordinary Portland concrete (OPC), air-entrained Portland concrete (APC) and high performance concrete (HPC) subjected to the action of 3.5% (in mass fraction) sodium chloride (NaCl) solution were studied by the accelerated freezing-thawing method. The air-bubble characteristic was examined through scanning electron microscopy (SEM). The results show that the diameter is less than 30 μm , the spacing factor is less than 60 μm , and independent distribution of the sealed air-bubble can significantly improve the salt frost resistance of the OPC with water-binder ratio of 0.50; for C40 of the HPC, the air-bubble structure is a major factor for salt frost resistance; adding air entraining agent to obtain excellent air-bubble structure is the effective means for improving salt frost resistance of concrete. Adding silica fume, water-binder ratio is less than 0.31 for HPC, air-bubble structure characteristic is not a major factor for salt frost resistance, this concrete has higher salt frost resistance, even without adding air-entraining agents.

Key words: high performance concrete; air-entrained Portland concrete; salt frost resistance; air-

收稿日期:2011-06-17

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“九七三”计划)项目(2009CB623203);江苏省自然科学基金前期预研项目(BK2005216);
中国博士后科学基金项目(20060400284);南京航空航天大学博士生创新基金项目(BCXJ07-04)

作者简介:张云清(1977-),女,吉林九台人,南京航空航天大学工学博士研究生,E-mail:zhangyunqing@nuaa.edu.cn.

bubble characteristic; freezing-thawing cycle; relative dynamic elastic modulus

0 引言

掺加引气剂及活性矿物掺合料是目前各国混凝土工程普遍采用的改善和保证混凝土抗冻性的有效技术手段。然而,随着科研的不断深入,人们发现引气剂提高混凝土抗冻性机理的本质取决于硬化混凝土中的气泡特征,如气泡尺寸、数量及分布状态等^[1-2]。如何在具有不同水胶比、外加剂及活性矿物掺料的混凝土中有效地引入气泡,使得硬化混凝土具有合理的气泡结构,是混凝土抗冻性得以真正改善的关键。在以往的研究^[3-5]中,人们较多讨论混凝土抗冻性与含气量的关系,关注的是引气剂品质和掺量,较少涉及如何在不同混凝土中建立起所需的气泡体系。这种气泡结构与混凝土抗冻性的关系,能否适用于盐冻环境,即气泡结构对混凝土抗盐冻性能的影响行为,是否与对抗冻性存在相同的影响规律,文献报道极少。本文中笔者利用扫描电子显微镜研究硬化混凝土的气泡结构,通过图像分析软件观测气泡结构的特征参数,总结了在盐冻环境下,各矿物掺合料、不同配合比的混凝土对气泡体系形成与稳定性的影响以及气泡特征体系对混凝土的抗

盐冻性能的影响,对于混凝土工程界对引气剂应用技术的深刻认识具有明显的指导作用。

1 试验概况

1.1 原材料

江苏南京江南小野田水泥厂生产的 P. II 52.5 硅酸盐水泥,其基本物理力学性能和化学成分分别见表 1 和表 2,其熟料组成为: $w(C_3S) = 55.5\%$, $w(C_2S) = 19.9\%$, $w(C_3A) = 6.6\%$, $w(C_4AF) = 10.2\%$ 。江苏江南粉磨公司的 S95 级磨细矿渣(SG),化学成分见表 2。镇江产风选 I 级粉煤灰(FA),细度 6.8%,含水率 0.04%,烧失量(质量分数)2.04%,需水量比(质量比)93%,化学成分见表 2。埃肯国际贸易(上海)有限公司提供的埃肯牌微硅粉(SF),化学成分见表 2。南京产黄砂,表观密度 2 500 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,堆积密度 1 615 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,含泥量(质量分数)1.0%,细度模数 2.72,属于 II 区级配,中砂。南京六合产玄武岩碎石,最大粒径 10 mm,表观密度 2 820 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,堆积密度 1 435 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,含泥量 0.3%,针片状颗粒含量(质量分数)11.4%,压碎指标 6%,基本属于 5~10 mm 连续级配。江

表 1 P. II 52.5 硅酸盐水泥的物理力学性能

Tab. 1 Physical and Mechanical Properties of P. II 52.5 Portland Cement

| 细度 80 μm 筛余/% | 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) | 凝结时间/min | | 标准稠度 用水量/% | 3 d 抗折强度/ MPa | 8 d 抗折强度/ MPa | 3 d 抗压强度/ MPa | 28 d 抗压强度/ MPa |
|-----------------------------|--|----------|-----|---------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | | 初凝 | 终凝 | | | | | |
| 0.3 | 341 | 103 | 159 | 26.00 | 6.4 | 9.2 | 35.4 | 65.2 |

表 2 主要胶凝材料的化学成分

Tab. 2 Chemical Compositions of Main Cementitious Materials

| 胶凝材料 | $w(\text{SiO}_2)$ | $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ | $w(\text{CaO})$ | $w(\text{MgO})$ | $w(\text{SO}_3)$ | $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ | $w(\text{Na}_2\text{O})$ | $w(\text{K}_2\text{O})$ | $w(\text{I. L.})$ | w_r |
|------|-------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|-------|
| 水泥 | 20.60 | 5.03 | 65.06 | 0.55 | 2.24 | 4.38 | | | 1.30 | 0.84 |
| 磨细矿渣 | 33.48 | 12.21 | 36.35 | 10.59 | 0.66 | 1.40 | 0.34 | 2.17 | 1.27 | 1.53 |
| 粉煤灰 | 52.37 | 32.13 | 2.16 | 0.47 | 0.33 | 4.13 | 0.25 | 0.61 | 1.30 | 6.25 |
| 硅粉 | 93.10 | 0.61 | 0.52 | | | 0.22 | | | 5.55 | |

注: w_r 为剩余成分质量分数; $w(\text{I. L.})$ 为烧失量的质量分数; $w(\cdot)$ 为各化学成分质量分数。

苏省建筑科学研究院有限公司生产的 JM-B 型聚系高效减水剂,黄褐色粉末,减水率在 20% 以上, Na_2SO_4 质量分数小于 2%,氯离子质量分数小于 0.01%。江苏省建筑科学研究院有限公司生产的液体 JM-2000c 高效引气剂,推荐质量掺量为 $0.5 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ 。水为南京市自来水。

1.2 配合比

本文中试验设计了强度等级分别为 C30、C40、C70 的常用配合比混凝土,具体配合比见表 3,其

中,C30 是非引气的普通混凝土(OPC),A30 是在 C30 基础上的普通引气混凝土(APC),其余是掺加磨细矿渣、粉煤灰或硅粉的引气高性能混凝土(HPC)。

1.3 试验方法

1.3.1 抗冻性试验

按照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)中的“快冻法”进行抗冻性能试验。冻融设备采用 CDR-2 型混凝土快速冻融试验机,冻融介质为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液。

表 3 混凝土的配合比与基本性能

Tab. 3 Mixing Ratios and Basic Properties of Concrete

| 试件编号 | 各材料用量/(kg·m ⁻³) | | | | | | | 减水剂质量 分数/% | 引气剂质量 掺量/10 ⁻⁴ | 水胶比 | 坍落度/ mm | 28 d 抗压 强度/MPa | 90 d 抗压 强度/MPa |
|---------|-----------------------------|------|-----|----|-----|-------|-----|---------------|------------------------------|------|------------|-------------------|-------------------|
| | 水泥 | 磨细矿渣 | 粉煤灰 | 硅粉 | 砂 | 石 | 水 | | | | | | |
| C30 | 340 | | | | 734 | 1 207 | 169 | | | 0.50 | 10 | 42.3 | 54.4 |
| A30 | 340 | | | | 734 | 1 207 | 169 | | 0.8 | 0.50 | 20 | 32.4 | 41.6 |
| A40SG50 | 240 | 240 | | | 681 | 1 117 | 159 | 0.5 | 0.8 | 0.33 | 185 | 44.8 | 57.6 |
| A40SG30 | 336 | 144 | | | 693 | 1 148 | 178 | 0.5 | 0.5 | 0.37 | 205 | 42.4 | 54.5 |
| A40FA40 | 288 | | 192 | | 677 | 1 117 | 178 | 0.5 | 0.5 | 0.37 | 190 | 46.8 | 60.2 |
| A70SF10 | 477 | | | 53 | 683 | 1 133 | 163 | 2.0 | 0.5 | 0.31 | 170 | 77.3 | 99.4 |

注:试件编号中,C代表非引气,A代表引气,前面的2位数字代表强度等级,后面的2位数字代表矿物掺合料的掺量比(质量分数)。

试件质量变化采用精度 0.1 g 的电子天平测定, NM-4B 型非金属超声波检测分析仪测定混凝土试件的动弹性模量变化,具体量测计算方法参见文献[6]。

1.3.2 气泡特征的 SEM 测试

试验采用日本电子光学公司(JEOL)生产的 JSM-5610LV 低真空扫描电子显微镜(SEM)观测水泥浆体中气泡特征,SEM 分辨率为 3.5 nm,仪器加速电压为 20 kV。取混凝土试件新鲜断面,观察断面尽量平整,置于 JEE-420 真空喷涂机中,喷镀 1 层约 10 μm 的金膜导电层,加装样品,待 SEM 的真空度达到要求后,对样品表面形貌和表面结构进行观察和分析,随机配套软件 SMILE VIEW 量测标注气泡结构特征值,如图 1 所示。表 4 为混凝土试件气泡特征观测数据统计分析结果。

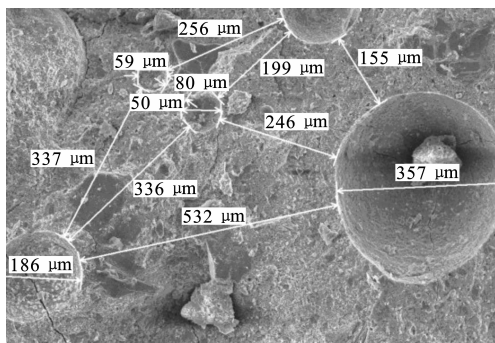


图 1 气泡结构特征值量测示意

Fig. 1 Instrumentation Schematic of Air-bubble Characteristic Values

2 结果分析

2.1 C30 的 APC 抗盐冻性能

水胶比的大小决定混凝土毛细孔中可冻结水的多少,硬化水泥浆体中毛细孔水的含量和温度又决定了结冰量。由此可知,水胶比和含气量及气泡特征是控制混凝土抗盐冻性能最关键的技术指标。

表 4 混凝土试件气泡特征观测数据统计分析结果

Tab. 4 Statistical Analysis Results for Observation Data of Air-bubble Characteristics in Concrete

| 试件编号 | 含气量/% | 气泡平均直径/μm | 气泡平均间距/μm |
|---------|-------|-----------|-----------|
| C30 | 2.1 | 175 | 921 |
| A30 | 7.8 | 33 | 57 |
| A40SG50 | 5.1 | 28 | 373 |
| A40SG30 | 4.8 | 58 | 221 |
| A40FA40 | 4.7 | 79 | 434 |
| A70SF10 | 3.6 | 39 | 415 |

注:含气量为体积分数。

C30 和 A30 混凝土的水胶比均为 0.50,混凝土毛细孔中富含可冻水;在冻融循环条件下,温度变化迅速,热胀冷缩作用或泵的抽压作用以及结冰压的作用,使混凝土的吸水速率高于常温条件的吸水速率。图 2 为 A30 混凝土的 SEM 形貌,图 3 为普通混凝土相对动弹性模量和质量损失。盐冻条件下,混凝土中的毛细孔、气孔等孔隙在冻融循环过程中继续吸水,试件质量增加,同时促使胶凝材料继续水化,相对动弹性模量增加;冻融循环 20 次时,C30 混凝土吸水特征显著,相对动弹性模量增加 109.3%,质量增加 0.23%;持续冻融循环作用,由于冻融破坏作用,混凝土的相对动弹性模量呈线性急速下降,质量损失呈线性急速增长,混凝土表层剥落严重;冻融循环 150 次时,试件酥碎、断裂。而 A30 引气混凝土表现出优越的抗冻性能,在经历 300 次冻融循环后,相对动弹性模量变化不明显,质量无损失,试件表面完好。由图 2 可以看出,混凝土浆体中的微小气泡不仅分布均匀而且密闭独立。由图 4 可以看出,气泡直径多分布在 10~30 μm,气泡间距在 20~60 μm。混凝土中的空气泡主要起卸压作用,减少冻融循环过程中所产生的静水压和渗透压对混凝土的破坏。有研究表明:毛细孔壁所受的压力与空气泡间距有关,水压力随空气泡间距的平方成正比增加,即减小

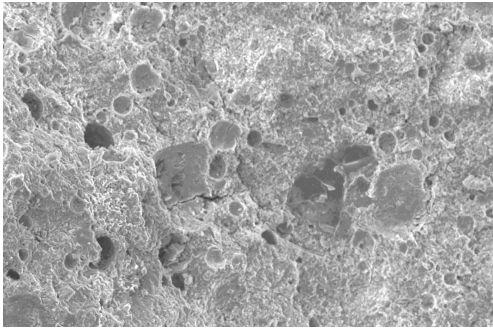
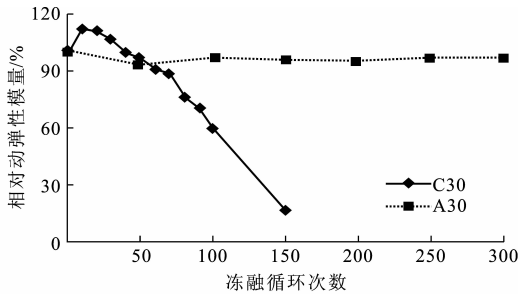
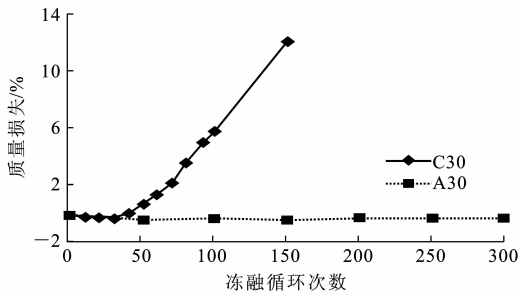


图2 A30混凝土的SEM形貌

Fig. 2 SEM Photographs of A30 Concrete



(a) 相对动弹性模量



(b) 质量损失

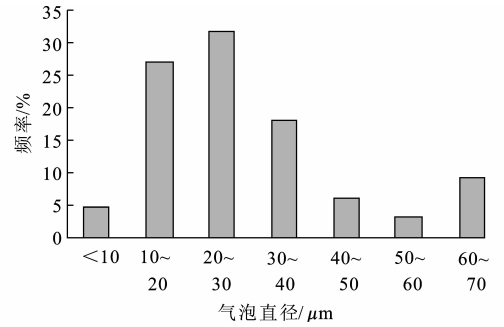
图3 普通混凝土相对动弹性模量和质量损失

Fig. 3 Relative Dynamic Elastic Moduli and Mass Losses of OPC

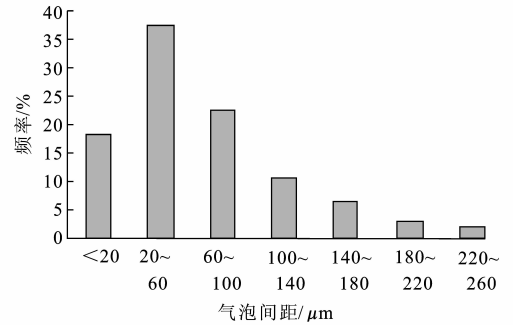
空气泡间距,可以显著改善静水压和渗透压对混凝土的破坏作用;同时,引气可以提高混凝土的抗渗性能,即减少自由可冻水进入到混凝土的内部。由图2和图4还可以看出,A30混凝土浆体中存在大量的微小、均匀分布的气泡,使水分迁移更加困难,气泡本身也很难被水充满,故A30引气混凝土表现出优异的抗盐冻性能。

2.2 C40的HPC抗盐冻性能

有研究表明:如果以部分矿渣代替水泥,不掺加引气剂,抗冻性能得不到改善;以部分粉煤灰代替水泥,抗冻性能降低。由于普通强度混凝土的胶凝材料中掺入矿渣或粉煤灰等活性矿物,改善了混凝土的界面结构和细化了浆体中孔径分布;同时,水泥浆体中的C-S-H凝胶增加,混凝土致密性显著提高,



(a) 气泡直径分布



(b) 气泡间距分布

图4 A30混凝土试件气泡特征分布

Fig. 4 Distributions of Air-bubble Characteristics of A30 Concrete

混凝土中的可冻水难以迁移,渗透压得不到有效释放,与此同时静水压增加,导致混凝土在2种压力作用下冻酥、破坏,因此,对于普通强度高性能混凝土,仍需要添加引气剂来提高抗盐冻性能。

掺加引气剂的强度等级C40的HPC的相对动弹性模量和质量损失如图5所示。A40SG50和A40SG30混凝土水胶比分别为0.33和0.37,如前所述,水胶比的大小影响可冻水的含量,静水压和渗透压对混凝土的破坏作用取决于气泡间距的大小,尽管A40SG30的气泡平均间距 $221\mu\text{m}$ 远小于A40SG50的气泡平均间距 $373\mu\text{m}$,但是A40SG50混凝土表现的抗盐冻性优于A40SG30混凝土,由此可知,可冻水的含量是影响混凝土抗盐冻性能的最主要因素。

水胶比同为0.37的A40SG30和A40FA40混凝土的气泡平均间距分别为 $221, 434\mu\text{m}$,A40SG30混凝土的抗盐冻性能优于A40FA40混凝土,水压力随气泡平均间距的平方而成正比的增长,可以得知,在水胶比相同的条件下,气泡特征是影响HPC抗盐冻性能的主要因素。由此,在强度等级为C40的HPC引气后,一方面空气泡能使混凝土中可冻水结冰时所产生的膨胀压得以缓解,一方面减小气泡间距、缩短可冻水的迁移距离,可以有效起到卸

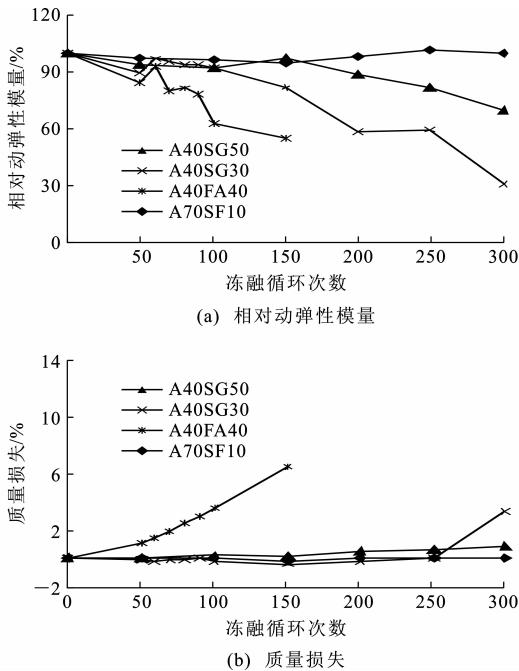


图5 高性能混凝土相对动弹性模量和质量损失

Fig. 5 Relative Dynamic Elastic Moduli and Mass Losses of HPC

压、减压的作用,即降低静水压和渗透压对混凝土的破坏作用。

综合上述分析,混凝土中可冻水的含量是影响其抗盐冻性能的最主要因素;水胶比相同的条件下,气泡间距是影响混凝土抗盐冻性能的主要因素。因此,对于强度等级为 C40 的 HPC,掺加引气剂、获得优异的气泡结构是提高抗盐冻性能的有效途径。

2.3 C70 的 HPC 抗盐冻性能

由图 5 可以看出,在经历 300 次冻融循环后,对比其他配合比的 HPC, A70SF10 混凝土表现出优异的抗盐冻性能,其相对动弹性模量变化不大,试件外观完好,表面无剥落。由表 4 可以看出,掺加硅粉 A70SF10 混凝土的气泡平均间距为 $415 \mu\text{m}$,超过了通常认可的抗冻混凝土要求的气泡平均间距小于 $250 \mu\text{m}$ 的限值,因此,对于掺加硅粉的 HPC,当水胶比小于 0.31 时,其内部可冻水大大减少,密实度提高,孔隙率降低,即使没有获得优异的气泡结构,混凝土本身也具有较好的抗盐冻和抗盐冻剥落性能。

3 结语

(1)水胶比 0.50 的混凝土浆体中富含可冻水,在混凝土浆体中引入分布均匀而且密闭独立的空气泡,可以有效地减少冻融循环过程中所产生的静水

压和渗透压对混凝土的破坏。当气泡直径小于 $30 \mu\text{m}$ 、气泡间距小于 $60 \mu\text{m}$ 时,可以显著提高 OPC 的抗盐冻性能。

(2)对于强度等级 C40 的 HPC,气泡结构是影响其抗盐冻性能的主要因素,因此,掺加引气剂、获得优异的气泡结构是提高 C40 强度 HPC 抗盐冻性能的有效途径。

(3)对于强度等级 C70,掺加硅粉的 HPC,低水胶比使其内部可冻水大大减少,矿物掺合料使其密实度提高、孔隙率降低,即水胶比小于 0.31,气泡结构特征不是影响混凝土抗盐冻性的主要因素,即使不掺加引气剂,也具有较高的抗盐冻性能。

参考文献:

References:

- [1] AITCIN P C. The Durability Characteristics of High Performance Concrete; a Review[J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(4/5): 409-420.
- [2] CHATTERJI S. Aspects of Freezing Process in Porous Material-water System—Part 2. Freezing and Properties of Frozen Porous Materials[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(5): 781-784.
- [3] 毛继泽, 齐辉, 鲇田耕一. 轻骨料含水率对混凝土吸水性及抗冻性的影响[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 473-477.
MAO Ji-ze, QI Hui, AYUTA K. Effects of Water Content in Lightweight Aggregate on Water-absorbing Property and Freeze-thaw Resistance of Concrete[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(4): 473-477.
- [4] 朱蓉蓉, 杨全兵, 吴学礼, 等. SJ-2 新型引气剂及其引气混凝土性能[J]. 混凝土, 2001(4): 21-24.
ZHU Bei-rong, YANG Quan-bing, WU Xue-li, et al. Properties of Concrete with a New Type of Air-entraining Agent(Trademark SJ-2)[J]. Concrete, 2001(4): 21-24.
- [5] 李兴翠, 邓德华, 何富强. 混凝土中含气量影响因素的研究[J]. 低温建筑技术, 2008(1): 17-19.
LI Xing-cui, DENG De-hua, HE Fu-qiang. Study on Factors Influencing Air Content of Air-entrained Concrete[J]. Low Temperature Architecture Technology, 2008(1): 17-19.
- [6] ABABNEH A N. The Coupled Effect of Moisture Diffusion, Chloride Penetration and Freezing-thawing on Concrete Durability[D]. Denver: University of Colorado, 2002.