

混凝土气孔结构对其强度及界面过渡区的影响

高 辉, 张 雄, 张永娟

(同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 为便于高性能混凝土引气剂的开发和应用, 采用定量体视学图像分析法, 测定掺有9种引气剂的混凝土28 d气孔结构参数, 运用灰色关联分析方法, 研究不同范围孔径对混凝土抗压强度的影响, 并采用显微硬度仪对混凝土界面过渡区进行了测试分析. 结果表明: 各范围孔径与抗压强度的关联性均为负; 但不同的范围孔径对混凝土28 d抗压强度的影响有所不同, 混凝土总孔隙率相近条件下, 增加10~200 μm 范围孔径的气孔孔隙率, 减少200~1 600 μm 范围孔径的气孔孔隙率, 使气孔的平均孔径及平均间距系数减小, 混凝土的界面过渡区宽度缩短, 显微硬度提高, 有利于减小因引气而造成的抗压强度损失.

关键词: 混凝土; 气孔结构; 抗压强度; 界面过渡区; 灰色关联

中图分类号: TU528.042

文献标志码: A

Effect of Air Void Structure on Strength and Interfacial Transition Zone of Concrete

GAO Hui, ZHANG Xiong, ZHANG Yongjuan

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: In order to facilitate the development and application of air entraining agents (AEA) in the high performance concrete, entrained air void structure parameters of 28 d concrete were measured by image analysis method. The relationship between the air void size distribution and strength of concrete was studied with the method of grey connection analysis. In addition, the effect of air voids on the paste-aggregate interfacial transition zone (ITZ) was analyzed by Microhardness. The results show that the correlation between different pore size range and the compressive strength is negative. The effect of air void size distribution on 28 days compressive strength is different; under the condition of similar total porosity, with the increase of the porosity of the air void size, ranging from 10 μm to 200 μm , and the

decrease of the porosity, ranging from 200 μm to 1 600 μm , the average air void diameter and mean free spacing are decreased; as well as the width of ITZ. On the contrary, the microhardness of the ITZ is increased while the compressive strength loss is decreased.

Key words: concrete; air void structure; compressive strength; interfacial transition zone; grey connection

掺入引气剂的混凝土是由骨料、水泥水化产物、未水化水泥颗粒、游离水和结晶水等液体, 以及气孔和裂隙中的气体所组成的复合胶凝材料^[1]. 其中硬化的引气混凝土中的数量不同、大小不等的孔, 包括引气剂引入的气泡、搅拌、成型时引入的空气、水泥浆体中的毛细孔和凝胶孔、接触处的孔穴及水泥浆体的干燥收缩和温度变化而引起的微裂纹等, 它们都是混凝土显微结构的重要组成部分. 本文所研究的气孔主要是引气剂引入的大于10 μm 的大孔, 这些气孔强烈地影响着混凝土的强度^[2-3]. 气孔结构研究主要包括孔隙率、孔级配和孔几何学. 孔隙率、孔级配、孔的状态的测试及其评价已成为混凝土材料科学研究的重要内容. 在国际上许多混凝土专家甚至把孔作为水泥石中的一个重要的组成部分. 目前文献中出现较多的是总孔隙率对混凝土强度的影响. 有很多强度与总孔隙率之间关系的半经验公式^[4-6]. 例如: 反映强度-孔隙率关系的幂函数关系式、指数关系式、对数关系式和线性关系式. 但这些公式有一定的局限性, 只考虑孔隙率对混凝土强度的影响, 没有考虑孔级配、孔空间分布等其他特性对混凝土强度的影响. 不少研究文献表明: 相同的孔隙率混凝土, 由于其孔级配分布的不同, 其强度有相当的差异^[7].

随着混凝土测孔技术的不断提高, 将计算机和

收稿日期: 2013-06-06

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划(2011BAE27B04-2); 国家自然科学基金(51378391)

第一作者: 高 辉(1981—), 女, 工学博士, 主要研究方向为建筑功能材料. E-mail: gh-online@163.com

通讯作者: 张 雄(1956—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为建筑功能材料及其功能外加剂.

E-mail: xiong.zhang@vip.sina.com

电子显微镜结合,研究出一种基于定量体视学的光学显微图像分析法^[8],通过该方法可以获得包括孔径、孔级配、孔空间分布等一系列参数.本文测试混凝土大于 10 μm 的气孔结构及其抗压强度.运用灰色关联分析方法,研究引气混凝土气孔结构与强度的关系,并研究了掺入引气剂后其界面过渡区的变化,为高性能混凝土引气技术的应用提供理论依据.

1 试验原材料与测试方法

1.1 原材料

水泥:安徽宁国海螺 PⅡ 52.5. 细集料:中砂,细度模数 2.54. 粗集料:选用了粒径为 5~25 mm,表面比较粗糙且质地坚硬的玄武岩碎石. 水:上海自来水. 引气剂:试验中应用了 9 种引气剂,其主要成分及性能指标见表 1.

表 1 引气剂的性能指标

Tab.1 Properties of air-entraining agent

引气剂	主要成分	颜色	性状
A	三萜皂甙类	浅黄色	粉末
B	碳氟表面活性剂	黄色	液体
C	十二烷基硫酸钠	白色	粉末
D	十二烷基苯磺酸钠	白色	粉末
E	烷基醚硫酸盐类合成引气剂	浅棕色	液体
F	烷基乙氧硫酸铵和脂肪醇混合物	浅黄色	液体
G	烷基磺酸盐类	黄色	液体
H	脂肪醇、聚醚等阴离子、非离子混合物	黄色	粉末
I	松香类	深棕色	液体

1.2 试件制备

本次试验首先用上述材料配制混凝土试件,每立方混凝土中水、水泥、砂、石子的质量配合比为 204:370:818:1 000,试件采用标准养护,养护龄期为 28

d. 该试件尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm,每个配合比成型 4 个试件,3 个试件用于测试其抗压强度,1 个试件用于测试其气孔结构.

引气剂按水泥用量的百分比掺加,通过控制不同引气剂的不同掺量及搅拌时间,成型出不同孔隙率的混凝土试件,用于测试硬化混凝土气孔特征参数.

1.3 测试方法

1.3.1 混凝土性能测试

参照国家标准(GB/T50107—2010)《混凝土强度检验评定标准》对上述混凝土试样进行 28 d 抗压强度测定,结果见表 2.

1.3.2 混凝土气孔结构参数测试

从养护 28 d 的 100 mm×100 mm×100 mm 混凝土试件上切割 100 mm×100 mm×20 mm 的薄片,对观测面进行打磨、抛光、清洗,并用黑色墨水均匀涂黑后,将混凝土切片置入烘箱在 105 ℃±5 ℃条件下烘干.用 50 nm 级碳酸钙填充气孔,并用绒布擦掉表面多余纳米碳酸钙,此时可以清晰分辨出观测面上的气孔.用带电子目镜的体视显微镜观察拍照,其测试面积为 8 100 mm²,根据 ASTM C457 “Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete”(《硬化混凝土气泡参数显微镜测定方法标准》),测试最小样本数为 1 个面.最后用软件 Image-Pro Plus 6.0 对显微图片进行处理测量,得到所需气孔结构参数(包括孔直径、孔隙率、孔级配、平均间距系数^[7]).图 1 为混凝土气孔结构定量体视学图像分析图谱.其中,图 1a 为原始图像,图 1b 为灰度处理后的灰阶八位图像,图 1c 为二值化后的图像.

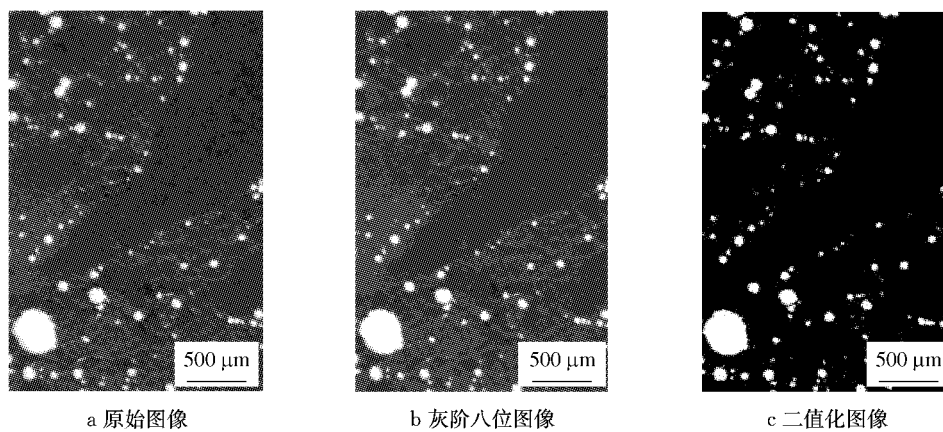


图 1 混凝土气孔结构分析图谱

Fig.1 Analysis map of air void structures of concretes

1.3.3 界面过渡区测试分析

从养护 28 d 的 100 mm×100 mm×100 mm 混凝土试件上切割 100 mm×100 mm×20 mm 的片状试样,用磨片机打磨试样,然后将试样在抛光机上进行抛光处理得到平整光滑的待测表面,采用 HXS-1000A 型数字式智能显微硬度仪做界面过渡区显微硬度测试,采用三棱锥形金刚石压头,体积尺寸小于 50 μm ,顶部曲率半径为 50 nm,所加载荷为 240 mN,测试随机选取骨料上下界面各 5 个面,每个面沿界面法线方向以 10 μm 间隔交互取 10 个点,最后取 10 组数据的平均值作为每个样品的显微硬度值。

2 试验结果与分析

2.1 抗压强度与分级孔隙率的关联度分析

所测混凝土 28 d 强度及气孔结构特征参数,如表 2 所示。为了进一步分析不同孔径(表 3)对混凝土抗压强度的影响,将气孔划分为 6 个等级: $>10\sim 100\ \mu\text{m}$, $>100\sim 200\ \mu\text{m}$, $>200\sim 500\ \mu\text{m}$, $>500\sim 800\ \mu\text{m}$, $>800\sim 1\ 200\ \mu\text{m}$, $>1\ 200\sim 1\ 600\ \mu\text{m}$ 。

一般系统都包含许多因素,而多种因素共同作用的结果决定了系统的发展态势。灰色关联分析^[9-10]的基本原理是考察系统各因素之间微观或宏观的几何接近,根据序列曲线几何形状的相似程度来判断各因素联系是否紧密。曲线越接近,相应序列(因素)之间的关联度就越大,反之就越小。关联度是因素之间关联极性的量度,其值愈大,反映子序列与母序列的相关性愈大,正关联表示子序列对母序列起增强作用;而负关联则表示子序列对母序列起削弱作用。有关灰色关联度计算方法参见文献[11]。现以 28 d 的抗压强度为母序列,以相应的不同范围的孔径孔隙率为子序列,计算出不同范围孔径孔隙率与混凝土抗压强度的关联度,其关联度结果分别为: $>10\sim 100\ \mu\text{m}$, -0.618 9; $>100\sim 200\ \mu\text{m}$, -0.565 9; $>200\sim 500\ \mu\text{m}$, -0.742 2; $>500\sim 800\ \mu\text{m}$, -0.842 5; $>800\sim 1\ 200\ \mu\text{m}$, -0.895 3; $>1\ 200\sim 1\ 600\ \mu\text{m}$, -0.947 3。可见不同范围孔径对混凝土 28 d 抗压强度的影响有所不同,关联度从大到小顺序为: $>1\ 200\sim 1\ 600\ \mu\text{m}$, $>800\sim 1\ 200\ \mu\text{m}$, $>500\sim 800\ \mu\text{m}$, $>200\sim 500\ \mu\text{m}$, $>10\sim 100\ \mu\text{m}$, $>100\sim 200\ \mu\text{m}$ 。其中,混凝土 28 d 抗压强度与孔径范围为 $>1\ 200\sim 1\ 600\ \mu\text{m}$ 的关联度最大,也就是说,越大孔径使混凝土的抗压强度损失越大。

表 2 28 d 混凝土性能及气孔结构特征参数

Tab.2 Properties and air void structure parameters of 28 d concrete

试样	搅拌时间/min	引气剂掺量/%	抗压强度/MPa	总孔隙率/%	平均孔径/ μm	平均间距系数/ μm
O	3	0	42.0	1.05	91.41	306.14
A1	3	0.005	40.7	1.81	95.43	221.51
A2	3	0.010	38.0	2.62	101.39	208.49
A3	3	0.015	32.9	3.31	103.04	192.59
A4	1	0.020	35.1	3.16	98.09	187.39
A5	1	0.025	33.4	4.12	86.84	171.62
A6	1	0.030	31.4	4.86	99.81	178.12
A7	3	0.050	27.5	8.21	96.74	128.25
B1	3	0.005	39.7	2.51	97.48	202.91
B2	3	0.010	30.3	4.62	110.85	184.47
C1	1	0.002	38.8	1.95	120.59	240.58
C2	1	0.003	37.5	2.11	121.62	228.19
C3	1	0.004	36.4	2.29	129.18	224.87
C4	1	0.005	32.1	3.54	128.68	196.79
D1	3	0.002	28.0	5.78	119.87	166.18
D2	3	0.003	27.8	6.07	112.72	165.13
D3	3	0.004	24.2	8.28	113.99	141.41
E1	3	0.004	37.8	2.60	115.51	214.57
E2	3	0.010	29.8	5.87	118.00	162.83
F1	1	0.002	37.2	1.66	126.97	245.41
F2	1	0.004	34.4	2.47	132.85	239.06
F3	3	0.010	27.6	6.74	125.68	151.29
G1	3	0.002	27.5	6.81	119.05	143.84
G2	3	0.004	26.1	7.09	116.17	142.16
G3	3	0.006	25.0	8.29	112.50	132.41
H1	3	0.020	24.2	6.70	138.93	159.00
H2	3	0.030	26.2	7.18	121.56	147.53
H3	3	0.040	23.7	7.33	125.97	153.88
I1	3	0.005	29.5	5.35	114.77	169.51
I2	3	0.010	24.0	8.34	109.06	135.30
I3	3	0.015	21.9	8.68	123.83	138.11

2.2 总孔隙率与抗压强度的关系

图 2 显示了混凝土总孔隙率与抗压强度的关系。从图 2 可看出,虽然混凝土总孔隙率与抗压强度线性拟合较好,但存在个别点偏离直线较远。

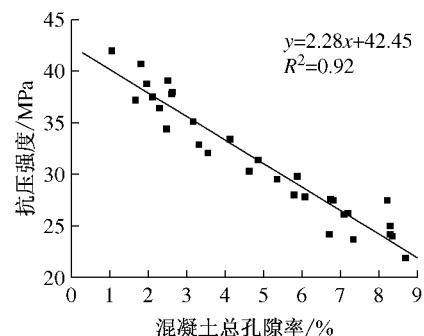


图 2 混凝土总孔隙率与抗压强度关系

Fig.2 Relationship between total porosity and compressive strength of concrete

表 3 28 d 混凝土不同孔径范围分级孔隙率
Tab.3 Graded porosity of different air void size range of 28 d concrete

试样	分级孔隙率/%					
	>10~ 100 μm	>100~ 200 μm	>200~ 500 μm	>500~ 800 μm	>800~ 1 200 μm	>1 200~ 1 600 μm
O	0.10	0.11	0.18	0.24	0.20	0.21
A1	0.36	0.45	0.41	0.30	0.15	0.14
A2	0.38	0.61	0.73	0.35	0.35	0.20
A3	0.37	0.79	1.04	0.55	0.36	0.20
A4	0.62	0.97	0.90	0.33	0.23	0.10
A5	0.61	1.39	1.31	0.43	0.25	0.13
A6	0.72	1.75	1.67	0.42	0.16	0.15
A7	1.06	2.56	2.74	1.07	0.50	0.28
B1	0.44	0.64	0.57	0.41	0.21	0.24
B2	0.46	0.94	1.44	0.89	0.56	0.32
C1	0.28	0.34	0.50	0.36	0.25	0.24
C2	0.31	0.39	0.55	0.37	0.31	0.17
C3	0.32	0.40	0.62	0.45	0.23	0.26
C4	0.55	0.90	1.11	0.57	0.29	0.12
D1	0.50	1.55	1.87	0.89	0.65	0.32
D2	0.56	1.76	1.89	0.93	0.55	0.39
D3	0.81	2.22	2.82	1.21	0.75	0.46
E1	0.28	0.62	0.75	0.43	0.28	0.23
E2	0.31	1.51	2.36	0.96	0.49	0.24
F1	0.20	0.29	0.50	0.32	0.18	0.17
F2	0.21	0.23	0.84	0.45	0.44	0.29
F3	0.57	1.60	2.81	1.05	0.53	0.19
G1	0.48	2.00	2.71	0.93	0.47	0.22
G2	0.63	1.85	2.51	1.09	0.55	0.45
G3	0.90	2.38	2.96	1.15	0.59	0.31
H1	0.23	1.55	2.86	1.07	0.59	0.40
H2	0.52	2.07	2.44	1.02	0.63	0.49
H3	0.55	1.87	2.70	1.14	0.68	0.39
I1	0.49	1.31	1.79	0.82	0.52	0.41
I2	0.92	2.41	2.94	1.09	0.57	0.41
I3	0.82	2.36	3.07	1.26	0.70	0.47

2.3 孔径分布与抗压强度的关系

对表 2、表 3 中混凝土孔径分布与强度的关系进行分析,有 64.5%的数据呈现总孔隙率相近(差值<0.5%),但抗压强度存在较大差异(>3 MPa)的现象;有 45.5%的数据呈现总孔隙率相近(差值<0.5%),抗压强度无明显差别现象。

现以两组对比试样为例进一步分析,对比试样 F2 和 B1 的总孔隙率相近(2.5%±0.5%),但 B1 比 F2 的抗压强度高 4.7 MPa。图 3a 与 3b 是两者的气孔结构分析图谱。图 4 是两者的孔径分布图。

如图 3 所示,两者的气孔结构有明显差别,从图 4 也可以看出,两者的孔径分布存在较大差异,与 F2 比较,B1 的孔径分布更加合理,即在>10~200 μm 孔径范围气孔孔隙率大,在>200~1 600 μm 孔径范围气孔孔隙率小,B1 的平均孔径小,抗压强度高。

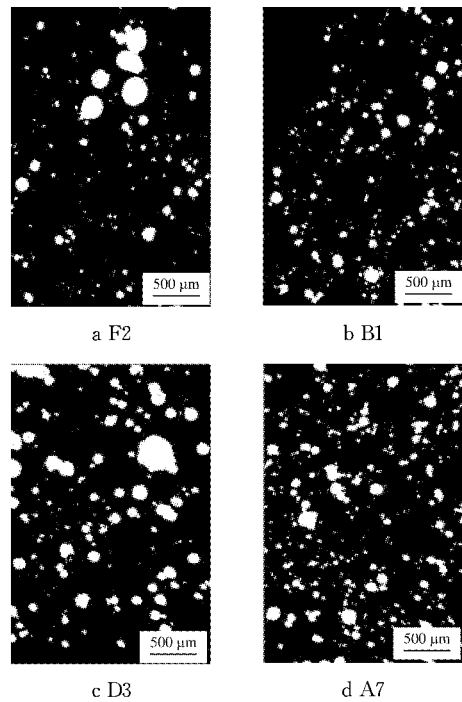


图 3 混凝土气孔结构分析图谱
Fig.3 Analysis map of air void structures of concretes

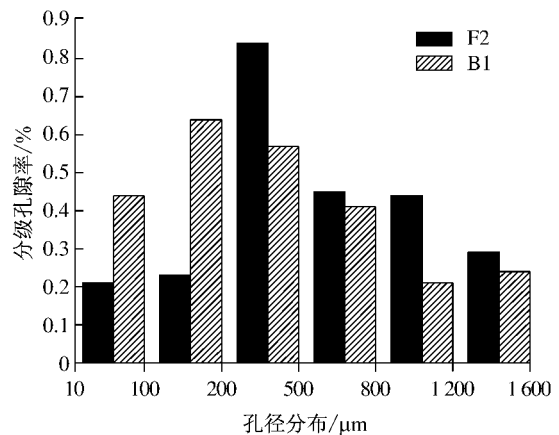


图 4 F2 与 B1 的孔径分布
Fig.4 Air void size distribution of F2 and B1

另一组对比试样 D3 与 A7 也呈现上述规律,两者的总孔隙率相近(8.22%+0.5%),但 A7 比 D3 的抗压强度高 3.5 MPa。图 3c 与 3d 是两者的气孔结构分析图谱,图 5 是两者的孔径分布图。从图中可以看出,A7 的孔径分布更加合理,所以其抗压强度高。这与前面的关联度分析是相对应的,即增加>10~200 μm 范围较小气孔的孔隙率,减少>200~1 600 μm 范围较大气孔的孔隙率,有利于减小因引气而造成的抗压强度损失。

2.4 界面过渡区测试分析

试验选取了总孔隙率相近,但孔径分布不同的

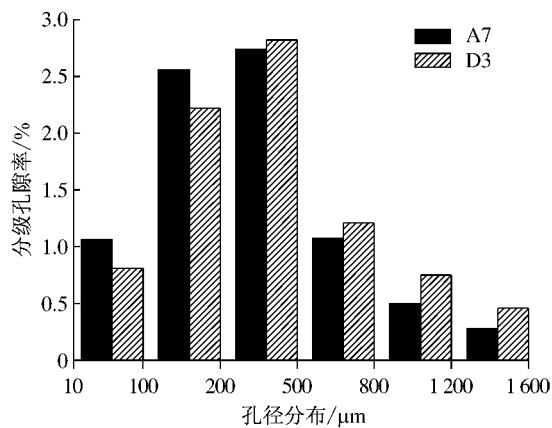


图5 A7与D3的孔径分布

Fig.5 Air void size distribution of A7 and D3

两组混凝土试样进行对比分析,测试其界面过渡区处显微硬度.图6给出了两者界面过渡区显微硬度图,根据参数特征曲线趋于平缓时,就表示界面已经过渡至水泥石本体部分.如图6所示,试样B1的界面过渡区宽度大约为40 μm,而试样F2的界面过渡区宽度大约为50 μm,且B1界面过渡区的显微硬度比F2高.另一组对比试样A7与D3也呈现上述规律,图7给出了两者界面过渡区显微硬度图,试样A7的界面过渡区宽度大约为55 μm,而试样D3的界面过渡区宽度大约为65 μm,且A7界面过渡区的

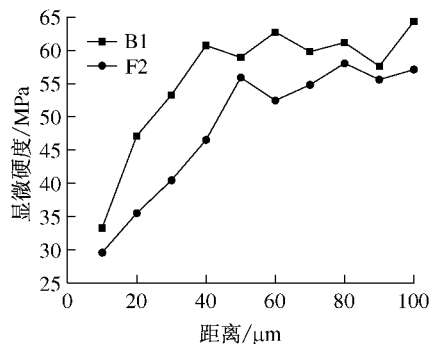


图6 B1与F2界面过渡区的显微硬度图

Fig.6 The microhardness of ITZ of B1 and F2

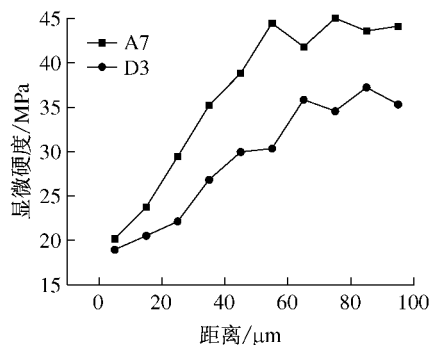


图7 A7与D3界面过渡区的显微硬度图

Fig.7 The microhardness of ITZ of A7与D3

显微硬度比D3高.这说明混凝土总孔隙率相近时,孔径分布越合理,即增加10~200 μm范围较小气孔的孔隙率,减少200~1600 μm范围较大气孔的孔隙率,使平均孔径减小,气泡间距系数减小,混凝土的界面过渡区宽度减小,显微硬度增高,从而致使混凝土的强度增高.

分析原因,混凝土总孔隙率相近时,孔径分布越合理,即小气孔所占比例越大,如图3所示,单位体积水泥浆体中会存在更多的气孔,致使气孔与骨料的间距减小.英国伦敦帝国理工大学的H. S. Wong等人^[12]研究发现,Ca(OH)₂晶体在气孔与水泥浆体界面区富集量小于其在骨料与水泥浆体界面区富集量,且Ca(OH)₂晶体取向指数减小.由此可以推断,气孔与骨料的间距减小,会导致骨料与水泥浆体界面过渡区Ca(OH)₂晶体富集量减小,Ca(OH)₂晶体取向指数减小,从而使混凝土的界面过渡区宽度减小,显微硬度增高.

3 结论

本文通过混凝土试验,实测引气混凝土大于10 μm的气孔结构,研究气孔结构对混凝土抗压强度的影响,并研究了引入引气剂后其界面过渡区的变化.得出以下结论:

(1)各范围孔径与混凝土抗压强度的关联性均为负,但不同范围孔径对混凝土28 d抗压强度的影响有所不同,混凝土总孔隙率相近条件下,增加10~200 μm范围孔径的气孔孔隙率,减少200~1600 μm范围孔径的气孔孔隙率,使气孔的平均孔径减小,有利于减小因引气而造成的抗压强度损失.

(2)混凝土总孔隙率相近时,孔径分布越合理,即平均孔径及平均间距系数越小,混凝土的界面过渡区宽度越窄,显微硬度越高,从而使混凝土的抗压强度也越高.

参考文献:

- [1] 赵铁军. 混凝土渗透性[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
ZHAO Tiejun. The permeability of concrete [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [2] Kim H K, Jeon J H, Lee H K. Workability, and mechanical, acoustic and thermal properties of lightweight aggregate concrete with a high volume of entrained air[J]. Construction and Building Materials, 2012, 29:193.
- [3] 王晓冰,蔡燕霞,臧芝树. 引气剂掺量对水泥混凝土流变性能影响分析[J]. 河北交通职业技术学院学报, 2010, 7 (3): 32.

- WANG Xiaobing, CAI Yanxia, ZANG Zhishu. The effect of the dosage of air-entraining agent on cement concrete rheological [J]. Journal of Hebei Jiaotong Vocational and Technical College, 2010, 7 (3): 32.
- [4] SHI Caijun. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(12):1789.
- [5] Rao G A. Generalization of Abrams' law for cement mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(3):495.
- [6] 黄大能, 沈威. 新拌混凝土的结构与流变特征[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- HUANG Daneng, SHEN Wei. The structure and rheological characteristic of fresh concrete [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1983.
- [7] Deo O, Neithalath N. Compressive behavior of pervious concretes and a quantification of the influence of random pore structure features[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 528:402.
- [8] 张辉, 丁建彤, 高培伟. 混凝土气孔结构自动测试方法对比分析[J]. 低温建筑技术, 2009, 31(12): 7.
- ZHANG Hui, DING Jiantong, GAO Peiwei. Analysis on the air-void system test methods of concrete[J]. Low Temperature Architecture Technology, 2009, 31(12):7.
- [9] ZHANG Yongjuan, ZHANG Xiong. Grey correlation analysis between strength of slag cement and particle fractions of slag powder [J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(6): 498.
- [10] Patton M Q. Qualitative evaluation and research methods[M]. Calif: Sage Publications, 1990.
- [11] 邓聚龙. 灰色控制系统[M]. 武汉: 华中工学院出版社, 1985.
- DENG Julong. Grey control system [M]. Wuhan: Huazhong Engineering College Press, 1985.
- [12] Wong H S, Pappas A M, Zimmerman R W, et al. Effect of entrained air voids on the microstructure and mass transport properties of concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(10):1067.

(上接第750页)

- [15] 马少健, 陈炳辰. 冲击力的测定及其数学建模研究[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2010, 26(1): 63.
- MA Shaojian, CHEN Bingchen. Determination and modeling of impact force [J]. Journal of Guangxi University: Natural Science, 2010, 26(1): 63.
- [16] Carroll M M, Holt A C. Static and dynamic pore collapse relations for ductile porous materials [J]. Journal of Applied Physics, 1972, 43(4): 1626.
- [17] Herrmann W. Constitutive equation for the dynamic compaction of ductile porous materials [J]. Journal of Applied Physics, 1969, 40(6): 2490.
- [18] 王海福, 冯顺山. 爆炸载荷下多孔材料中理论初始冲击波特性 [J]. 北京理工大学学报, 1998, 18(5): 634.
- WANG Haifu, FENG Shunshan. Theoretical initial shock properties of porous materials under explosion loads [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 1998, 18(5): 634.
- [19] Resnyansky A D, Bourne N K. Shock-wave compression of a porous material [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 15(4): 1760.
- [20] 刘海燕, 李然. 泡沫混凝土吸能机理试验研究[J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2010, 29(2): 166.
- LIU Haiyan, LI Ran. Experimental study on endergonic mechanism of foam concrete [J]. Journal of Chengdu University: Natural Science Edition, 2010, 29(2): 166.