

# 致密堆积混凝土孔结构与电通量研究

张玉喜, 高振国

(石家庄铁道大学 材料科学与工程学院 河北 石家庄 050043)

摘要: 以混凝土抗氯离子渗透为主要研究目的, 应用致密堆积理论拌制混凝土试件并与基准混凝土为对比参照, 采用压汞法测试不同水胶比和水泥浆富余系数的致密堆积混凝土的孔结构, 依据 ASTM C1202—97 标准测试致密堆积混凝土的电通量, 同时对基准混凝土的孔结构和电通量进行测试并比较, 研究孔结构对电通量的影响。结果表明: 电通量受多种因素的共同影响, 其中致密堆积结构、致密堆积混凝土的最可几孔径、通孔孔隙率及孔径分形维数对氯离子扩散有较显著的影响。

关键词: 压汞法; 致密堆积; 最可几孔径; 孔隙率; 分形维数

中图分类号: TV431 文献标识码: A 文章编号: 2095-0373(2012)04-0091-05

## 0 引言

由于氯盐侵蚀混凝土钢筋, 使之发生孔蚀, 进而导致形成宏观电池, 使混凝土内部钢筋钝化膜不能及时修复, 金属铁变成铁锈, 体积发生变化, 进而使混凝土开裂直至破坏。因而评判混凝土抗氯离子的侵蚀能力, 是非常重要的一项耐久性指标。氯盐对混凝土的侵蚀是分为混凝土内部和外部的氯盐造成的侵蚀。内部侵蚀是指由于混凝土拌制时由原材料本身带进的氯盐, 主要是指利用海盐等作为原材料生产的混凝土。外部侵蚀指由于环境主要是指海水中的氯盐侵入混凝土内部造成混凝土的钢筋锈蚀直至破坏。内部的造成的氯盐可以通过选择原材料加以控制。外部进入混凝土的氯盐就需要改变混凝土的结构以及钢筋保护层的厚度。

外部进入混凝土的氯离子扩散方式主要有扩散、毛管管吸附和渗透等迁移机制。三种机制可能同时进行, 其中渗透迁移机制和扩散与毛细管吸附相比可以忽略不计。混凝土孔结构对氯离子扩散的影响是比较显著的,  $\text{Cl}^-$  在有水的情况下, 进入混凝土内部, 并且通过毛细管吸附和扩散随水在混凝土中迁移, 结构密实度较好的混凝土, 孔径向小尺寸偏移, 毛细孔孔径减小, 使得氯盐侵入的数量减少, 而且随着孔隙结构的致密化, 孔结构连通性中断, 能有效地提高抗  $\text{Cl}^-$  渗透的性能。总之, 研究混凝土孔结构对提高抗氯离子性能有重要的意义。测试氯离子扩散的方法有很多<sup>[1-2]</sup>, 本试验主要采用致密堆积混凝土与基准混凝土试件, 根据测定方法 ASTM C1202—97 测试通过混凝土试件的电通量。采用压汞法测试试件的孔结构指标, 研究孔结构对抗氯盐扩散性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 原材料

水泥采用河北鼎新水泥厂生产的 P. O42.5, 其主要物理性能指标见表 1。

表 1 水泥物理性能

| 表观密度/<br>( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 紧堆密度/<br>( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 松堆密度/<br>( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 28 d 抗压<br>强度/MPa | 3 d 抗折<br>强度/MPa | 28 d 抗折<br>强度/MPa |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 3 100                                        | 1 470                                        | 1 040                                        | 44.6              | 5.2              | 9.0               |

收稿日期: 2012-11-01

作者简介: 张玉喜 男 1979 年出生 助理工程师

河砂为河北正定出产,表观密度为  $2\,564\text{ kg/m}^3$ ,细度模数  $\mu_f = 3.1$ 。石子为河北晋州生产的  $5 \sim 20\text{ mm}$  碎石。粉煤灰为发电厂烟道二级粉煤灰。减水剂为北京建工所研制聚羧酸减水剂。

## 1.2 试验配比

试验配比采用致密堆积理论<sup>[3]</sup>和具有相同水胶比的基准混凝土试件试验。比较试件的抗氯离子性能指标。本试验采用不同水泥浆富余系数  $n$  取值为 1.2、1.3、1.4、1.5,水胶比( $W/B$ )为 0.45、0.6,具体试验配比见表 2。A4、B4、C4、D4、C1 为致密堆积混凝土试件,P4 为基准混凝土试件。

表 2 氯离子试件试验配比

| 编号 | $n$ | $W/B$ | $F/$<br>( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | $S/$<br>( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | $G/$<br>( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | $C/$<br>( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | $W/$<br>( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 外加剂/<br>kg |
|----|-----|-------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|------------|
| A4 | 1.2 | 0.45  | 101                                         | 674                                         | 1 162                                       | 281                                         | 172                                         | 2.81       |
| B4 | 1.3 | 0.45  | 98                                          | 657                                         | 1 133                                       | 306                                         | 182                                         | 3.06       |
| C4 | 1.4 | 0.45  | 96                                          | 641                                         | 1 105                                       | 330                                         | 192                                         | 3.30       |
| D4 | 1.5 | 0.45  | 94                                          | 626                                         | 1 079                                       | 353                                         | 201                                         | 3.53       |
| C1 | 1.4 | 0.60  | 96                                          | 641                                         | 1 105                                       | 261                                         | 214                                         | 2.61       |
| P4 | —   | 0.45  | 113                                         | 609                                         | 1 182                                       | 290                                         | 181                                         | 2.635      |

## 1.3 氯离子扩散试验方法

试验采用 ASTM C1202—97 检测评价标准氯离子通过混凝土壁面的总电荷,见表 3。将混凝土试件预先按配比拌制养护 28 d 后,取出试件将其钻心、切割成直径  $\Phi 100\text{ mm}$  高度  $50\text{ mm}$  的氯离子电通量试件。采用真空泵对混凝土试件抽真空 4 h,而后保水浸泡 18 h。将试件侧面蜡封并将两端用橡胶垫圈固定在电池盒中。阳极一端接入  $0.3\text{ N/L}$  的 NaOH 溶液,阴极接入 3% 的 NaCl 溶液。通入直流电压  $60\text{ V}$ ,每 5 min 测试一次电流,连续测试 6 h 通过的总电量单位为 C。

此法方便可行,以确定的水胶比(水灰比)检测其导电量,以此评价混凝土的耐久性指标(电通量)。

表 3 ASTM C1202—97 对混凝土渗透性评价

| 6 h 总导电量/C           | $\text{Cl}^-$ 渗透性 | 相应类型的混凝土                     |
|----------------------|-------------------|------------------------------|
| $>4\,000$            | 高                 | $W/C > 0.6$ 的普通混凝土           |
| $2\,000 \sim 4\,000$ | 中                 | 中等水灰比( $0.5 \sim 0.4$ )普通混凝土 |
| $1\,000 \sim 2\,000$ | 低                 | 低水灰比( $0.4$ 以下)普通混凝土         |
| $100 \sim 1\,000$    | 非常低               | 低水胶比含硅粉混凝土                   |
| $<100$               | 可忽略不计             | 聚合物混凝土及含硅粉混凝土                |

## 1.4 压汞法试验原理

压汞法的原理比较简单,依据汞对水泥基复合材料的不润湿性特性(汞和固体之间润湿角  $\theta$  大于  $90^\circ$ )。所以只有借助外力作用于汞,汞才能压入多孔固体中微小的孔内。通常,外界所施加的压力等于汞在毛细孔内的表面张力。毛细孔半径与外界施加的压力之间的关系式为<sup>[4]</sup>

$$r = \frac{-2\sigma\cos\theta}{P} \quad (1)$$

式中, $\sigma$  为汞的表面张力; $r$  为毛细孔半径; $\theta$  为汞对固体的润湿角; $P$  为作用于汞的压力。压汞法就是应用施加于汞的压力进而确定汞压入孔的最小半径,即一定压力对应一定的孔径。应用此方法,可以求出混凝土水泥砂浆的孔径分布。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 致密堆积结构对电通量的影响

试验混凝土全部试件的电通量指标见图 1。由图 1 可知,致密堆积混凝土试件电通量指标除 C1 外,其余的电通量均小于 P4。这是因为由表 2 可知 A4、B4、C4、D4 的砂率( $S_p = 36.7\%$ )大于 P4 的砂率( $S_p = 34\%$ ),因为致密堆积混凝土的砂率是由填充法<sup>[3]</sup>求得的较为科学合理,其致密堆积的骨

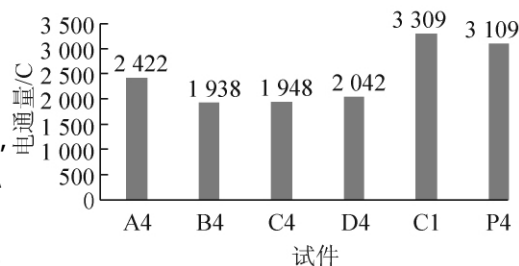


图 1 混凝土电通量

料空隙率比基准混凝土 P4 的空隙率小,结构更加致密,在相同水胶比条件下 P4 的相对孔隙率就会更大,所以 P4 电通量数值较大。而 C1 虽然是致密堆积结构,但是 C1 的水胶比最大,砂浆孔隙较多,且粉煤灰含量又小于 P4,因而 C1 结构不如 P4 密实,C1 的电通量值最大。

2.2 混凝土孔结构指标对电通量的影响

本试验测试采用的压汞设备为 AutoPore IV 9500 V1.09 系列全自动压汞仪,该压汞仪使用汞侵入法来测定总孔体积、孔径分布、密度、孔隙率等,测量孔径范围:0.003 ~ 1 000 μm,封闭式汞系统。测试试件的压汞法结构指标见表 4,各个试件的孔径分布曲线见图 2 ~ 图 7。

表 4 试件孔结构试验结果

| 试样 | 孔隙率/%    | 孔隙比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 最可几孔径/nm | 墨水瓶状孔相对量/% | 分形维数  |
|----|----------|---------------------------------------------|----------|------------|-------|
| A4 | 7.854 8  | 4.445                                       | 40.4     | 75.357 1   | 2.372 |
| B4 | 13.407 1 | 8.156                                       | 40.3     | 73.182 7   | 2.541 |
| C4 | 8.161 9  | 4.840                                       | 40.3     | 69.871 8   | 2.217 |
| D4 | 15.884 7 | 11.914                                      | 40.3     | 55.208 3   | 2.190 |
| C1 | 8.344 3  | 4.302                                       | 62.5     | 61.809 5   | 2.647 |
| P4 | 11.223 2 | 7.232                                       | 40.3     | 61.513 2   | 2.348 |

2.2.1 最可几孔径对电通量的影响

由表 4 可知,A4、B4、C4、D4、C1、P1 的最可几孔径值,可知致密堆积混凝土具有相同水胶比的不同水泥浆富余系数的试件具有相同或相似的最可几孔径值。再结合图 1 的电通量指标可知,最可几孔径值相差最大的 C1 与其他试件的电通量指标相比,电通量值最大。即最可几孔径越大其抗氯离子渗透能力越差。这是因为最可几孔径越大,则砂浆中的毛细孔越大,由公式(1)可知,在不润湿情况下,压进入毛细孔的所压力值就会比较小。因而最可几孔径越大,水分或氯离子就比较容易浸润毛细孔,形成氯离子扩散。

2.2.2 孔隙率对电通量的影响

孔隙率对混凝土的抗氯离子渗透性能有影响。一般而言,孔隙率越大,试件的致密性变差,氯离子越容易扩散。但图 1 所示的电通量指标与孔隙率相关性较差,这是因为混凝土电通量还受其他因素的影响。一般情况下水泥石内的孔径分为圆柱孔、板隙孔、球形孔和无模型孔。由图 2 ~ 图 7 所显示的孔径分布曲线可知,试件的进汞和退汞曲线并未完全重合,说明进汞量和退汞量存在差值,该差值是由试件内墨水瓶状孔中的汞不能自动退出造成的<sup>[5]</sup>。可见混凝土中存在开口孔、通孔及墨水瓶状孔等多种孔隙。孔隙率大,不表明开口孔或通孔量大,因而孔隙率高电通量不一定大,需要进一步的分析。排除试件内部的墨水瓶状孔,分析试件的贯通孔的分布情况,见表 5。墨水瓶孔隙量是指孔隙率与表 4 中的墨水瓶状孔相对量的乘积。贯通孔率指孔隙率与墨水瓶孔隙量之差。

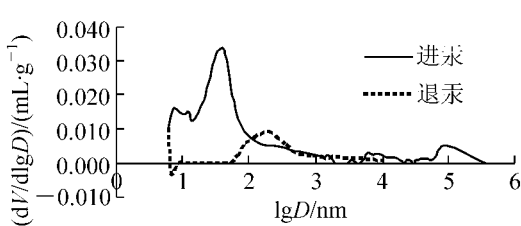


图 2 A4 孔径分布曲线

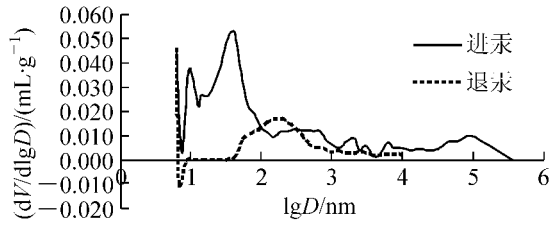


图 3 B4 孔径分布曲线

表 5 孔径部分情况

| 试件 | 孔隙率/%    | 孔隙比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 墨水瓶孔隙量/% | 贯通孔率/% | 电通量/C |
|----|----------|---------------------------------------------|----------|--------|-------|
| A4 | 7.854 8  | 4.445                                       | 5.92     | 1.94   | 2 422 |
| B4 | 13.407 1 | 8.156                                       | 9.81     | 3.60   | 1 938 |
| C4 | 8.161 9  | 4.84                                        | 5.70     | 2.46   | 1 948 |
| D4 | 15.884 7 | 11.914                                      | 8.77     | 7.12   | 2 042 |
| C1 | 8.344 3  | 4.302                                       | 5.16     | 3.19   | 3 309 |
| P4 | 11.223 2 | 7.232                                       | 6.90     | 4.32   | 3 109 |

由表 5 可知,砂浆试件的贯通孔含量体现了砂浆的渗透性能。以 B4 和相同水胶比的 D4 为例。B4

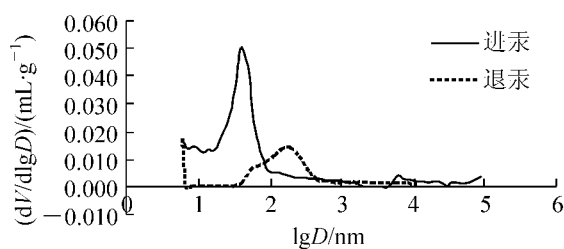


图 4 C4 孔径分布曲线

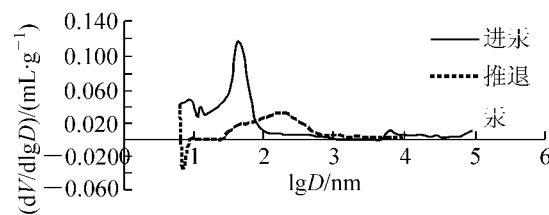


图 5 D4 孔径分布曲线

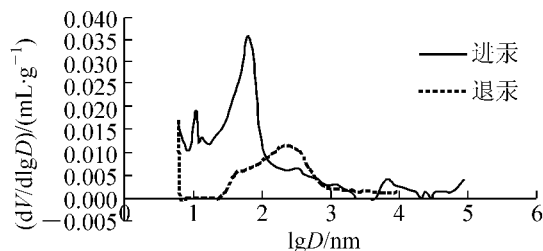


图 6 C1 孔径分布曲线

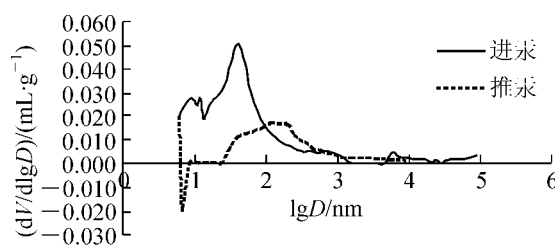


图 7 P4 孔径分布曲线

的贯通孔含量小于 D4, 因而其抗渗性能要优于 D4, 电通量低于 B4 试件的电通量。

### 2.2.3 分形维数对电通量的影响

分形几何学一门新的数学分支,用于描述自然界的不规则以及杂乱无章的现象和行为,分形的主要概念是分形维数,它可以定量地描述几何形体的复杂性及空间填充能力<sup>[6]</sup>。分形维数在混凝土孔隙中的应用,体现在表达混凝土孔隙的连续与离散程度上。由表 4 可知, C4、D4 的分形维数较小,所以其砂浆孔隙的复杂程度较低,孔隙与孔隙之间孔隙内部无序程度较小,孔隙较规整,不利于氯离子的扩散,因而电通量指标较小。而 C1、P4 的分形维数值较大,孔径较复杂,较易形成网络状孔结构,电通量值较大。B4 的分形维数也较大,但是 B4 的墨水瓶状孔相对量较多,不利于氯离子的扩散。A4 的分形维数大于 C4、D4,所以电通量指标也较大。

### 2.3 其他因素对电通量的影响

氯离子在混凝土的扩散是一个极其复杂动态的过程,除了受到以上的因素影响之外,还受其他因素影响。氯离子在有水的情况下,进入混凝土内部,其中部分  $\text{Cl}^-$  会与水泥水化产物生成 Friedel 盐和其他水化产物,此外混凝土内部的毛细孔壁也会吸附部分  $\text{Cl}^-$ ,因而这部分  $\text{Cl}^-$  被固化在混凝土内部,不会形成扩散,但是这部分固化的  $\text{Cl}^-$  会由于混凝土碳化和其他盐类腐蚀会将 Friedel 盐分解掉,重新形成  $\text{Cl}^-$  扩散;此外  $\text{Cl}^-$  的扩散在混凝土和水泥石中的扩散是不同的,混凝土的渗透除了砂浆的界面和孔结构以外,还有骨料与砂浆以及骨料界面和各类尺寸的孔结构等相,骨料对氯离子的扩散有阻止作用<sup>[7]</sup>。所以致密堆积混凝土的结构较为致密,抗氯离子渗性能较好。

## 3 结论

致密堆积混凝土的结构较为密实,电通量较低。混凝土砂浆最可几孔径对氯离子渗透影响显著,最可几孔径增大则电通量指标升高。水泥石孔隙中的贯通孔含量高,则电通量指标也较高。孔隙分形维数值较高,则其电通量指标较高。

## 参 考 文 献

- [1] 庞超明,高美蓉,徐剑,等. 试验方法及碳化对混凝土氯离子扩散系数的影响[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2001, 31(6): 1313-1318.
- [2] 杨进波, FOLKER H WITTM ANN, 赵铁军, 等. 混凝土氯离子扩散系数试验研究[J]. 上海市: 建筑材料学报, 2007, 10(2): 223-228.

- [3]黄兆龙. 混凝土性质与行为[M]. 台北: 詹氏书局, 1997: 292-300.
- [4]唐明, 王甲春, 李连君. 压汞测孔评价混凝土材料孔隙分形特征的研究[J]. 沈阳: 沈阳建筑工程学院学报: 自然科学版, 2001, 17(4): 272-275.
- [5]段雪, 马力, 王琪, 等. 压汞法计算模型的理论修正[J]. 催化学报, 1987, 8(1): 108-112.
- [6]郭伟, 秦鸿根. 分形理论在混凝土研究中的应用[C]//中国商品混凝土可持续发展论坛暨第六届全国商品混凝土技术与管理交流大会论文集. 青岛: 建筑材料工业技术情报研究所, 中国硅酸盐学会科普工作委员会, 2009: 181-186.
- [7]冯乃谦, 邢锋. 混凝土与混凝土的结构耐久性[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 130, 182.

## Study on Pore Structure of Dense Packed Concrete and Electric Flux

Zhang Yuxi, Gao Zhenguo

(Material Science and Engineering Institute, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

**Abstract:** The resistance to permeability of concrete's anti-chloride is researched in this paper. The concrete specimens that are mixed according to the dense packed theory and the controlled concrete is also mixed for comparison reference. The pore structure of dense packed concrete which are different in water-binder ratio and cement grout surplus rate is tested by adopting the mercury intrusion method. The electric flux of dense packed concrete is tested according to the standard of ASTM C1202-97. The pore structure, the electric flux of controlled concrete are tested and compared with the dense packed concrete. Then the influences of pore structure to electric flux are studied. The results show that the electric flux is affected by the combination's varieties of factors. The structure of dense packed concrete, the most probable pore diameter, the via hole porosity, and the pore diameter fractal dimension of dense packed concrete have a significant effect on the diffusion of Chloride.

**Key words:** mercury intrusion method; dense packed; most probable pore diameter; porosity; fractal dimension

(责任编辑 刘宪福)