

不同集料混凝土抗冻性能与孔结构的关系

孔丽娟¹, 许旭栋², 杜渊博¹

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院 河北 石家庄 050043;

2. 湖州市建设工程质量监督站检测中心 浙江 湖州 313000)

摘要: 研究了不同品种粗集料配制的不同水灰比混凝土的抗冻性能以及水泥石孔结构, 并对两者之间的关系进行了分析。结果表明, 吸水率较大的集料有利于降低水泥石孔隙率, 而活性较高的集料则有利于降低其最可几孔径和大孔含量。本研究条件下, 玄武岩集料附近水泥石的这三个参数均较低, 故配制的混凝土抗冻性最优。花岗岩集料附近水泥石虽然最可几孔径和大孔含量均最低, 但孔隙率最高, 故配制的混凝土抗冻性较差, 特别是当水灰比较高时。而在低水灰比条件下, 较大的最可几孔径和较高的大孔含量对混凝土抗冻性的不利影响更为显著, 有着较高大孔含量的石灰岩集料配制的混凝土在冻融 200 次后的孔隙率增长幅度是花岗岩和玄武岩集料的近 4 倍, 故抗冻性最差。

关键词: 普通混凝土; 集料; 孔结构; 抗冻性

中图分类号: TU528.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0373(2014)01-0088-07

混凝土作为一个多孔材料体系, 其内部的孔结构强烈影响着混凝土的抗渗、抗冻、抗腐蚀等耐久性以及强度、刚度等力学性能^[1]。Powers 认为当水泥石的孔隙率大于 25% 时, 渗透性会随孔隙率的增大而急剧增大^[2]。然而混凝土的渗透性与孔隙率之间并不是简单的函数关系, 渗透性主要取决于孔隙的连通程度和渗透路径的曲折性。此外还有学者对混凝土中水泥石的孔隙进行了划分^[3], 认为只有大于 100 nm 的毛细孔才会影响混凝土的强度和渗透性。众所周知, 在混凝土内部骨料的表面层存在一种特殊结构的水泥石, 称之为界面。由于骨料的墙壁效应, 使得其附近界面区的局部水灰比较高, 生成的晶体都较大, 且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体有取向性, 致使孔隙率较大和结构疏松^[4-6], 虽然范围很小, 只有几十微米, 却会影响混凝土的诸多性能, 特别是耐久性。故对于界面这个混凝土中的薄弱环节, 其孔结构将尤为重要。关于界面区结构的研究现多集中在水灰比、矿物掺合料等因素上^[7-10]。对于占混凝土体积约 70% 的集料, 因常视其为惰性填充料, 重视不够。有研究发现, 粗集料中大粒径颗粒含量增加, 会增大界面区的孔隙率, 加剧混凝土的渗透性^[11-12]。集料的矿物成分不同, 其与分散相的化学作用就不同, 也必将会影响界面区结构的形成, 进而影响混凝土耐久性。故本文选取了花岗岩、石灰岩和玄武岩三个品种的粗集料, 研究了其对不同强度等级(C30、C60)混凝土抗冻性能的影响规律, 并采用压汞法系统研究了界面区水泥石的比孔容积、孔隙率、孔径分布、最可几孔径等参数, 分析了不同品种粗集料配制的混凝土抗冻性与界面区孔结构之间的关系, 为配制高耐久性混凝土提供一定的理论基础。

1 实验

1.1 原材料

试验用河北鼎鑫水泥有限公司生产的 P·O 42.5 水泥。北京石景山热电厂的 I 级粉煤灰。粗集料

DOI: 10.13319/j.cnki.sjztdxxb.2014.01.18

收稿日期: 2013-05-21

作者简介: 孔丽娟 女 1981 年出生 副教授

基金项目: 国家自然科学基金(51108282); 河北省自然科学基金(E2011210025); 河北省高等学校科学技术研究优秀青年基金(Y2011111)

为 5 ~ 20 mm 连续级配的碎石, 分别选用石家庄地区的石灰岩、南京地区的花岗岩和连云港地区的玄武岩, 具体性能指标见表 1。细度模数 2.8、含泥量 1.0%、视密度 $2\,610\text{ kg/m}^3$ 、级配合理的中砂。UNF-5 高效减水剂。各种原材料性能指标均满足标准要求。

表 1 粗集料性能指标

品种	堆积密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	表观密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	抗压强度 / MPa	吸水率 / %
石灰岩	1 520	2 640	65	0.9
花岗岩	1 710	2 860	148	0.3
玄武岩	1 650	2 730	112	0.4

1.2 配合比

配制了水灰比为 0.49 和 0.32 的两组混凝土, 编号分别为 M 系列和 N 系列, 混凝土拌合物坍落度为 70 ~ 90 mm, 具体数据见表 2。每一组混凝土中的粗集料粒径均为 5 ~ 20 mm, 分别选用石灰岩、花岗岩和玄武岩三个不同品种, 编号依次为 MS、MH、MX 和 NS、NH、NX。

表 2 混凝土配合比

编号	水灰比	水 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	水泥 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	砂子 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	石子 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	粉煤灰 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	减水剂 / %
M	0.49	160	278	687	1 154	64	0.45
N	0.32	160	425	650	1 061	98	1.40

注: 表中碎石的质量为石灰岩。

1.3 试样制备与测试方法

1.3.1 孔结构试验

将粗集料与同水灰比水泥净浆拌合, 然后装入 $\Phi 100 \times 100\text{ mm}$ 的圆柱形模具中成型, 24 h 后脱模, 将试件放入标准养护箱 ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} > 95\%$), 养护至 28 d。将试件破碎, 然后从中间部位挑取距集料表面 1 mm 以内的水泥石, 采用美国 Micromeritics 公司生产的 AutoPore IV 9500 型压汞仪测定其孔结构。由于取样的限制, 所取试样必然包括界面区以外的一部分水泥石基体, 但通过和纯水泥石基体试样的对比试验发现还是可以反映一定影响规律的, 且相同条件下的试样之间仍具有可比性, 可定性比较。

1.3.2 抗冻性能试验

参照 GB/T50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法》中抗冻性能试验中的“快冻法”进行。

2 结果及分析

2.1 抗冻性能试验

不同品种粗集料配制的不同水灰比混凝土 28 d 时的抗冻性能试验结果见图 1 和图 2, 试验中以质量损失和相对动弹性模量两个指标进行评价。对比混凝土在冻融过程中的相对动弹性模量和质量变化可以发现, 混凝土在相对动弹性模量下降至 60% 时, 其质量损失并未达到 5%, 这说明了冻融循环对混凝土的内部损伤作用较表面剥蚀大。

当水灰比较高时, 花岗岩集料配制的混凝土 MH 抗冻性较差, 在经受到了 100 个冻融循环后其相对动弹性模量已降至近 60%, 说明耐久性即将失效, 而此时质量损失仅约为 1.7%, 远未达到 5% 的破坏标准。相比而言, 玄武岩集料配制的混凝土 MX 抗冻性最好, 其达到破坏时的冻融次数约为 180, 比 MH 的抗冻性提高了近 80%, 见图 1。当水灰比较低时, 由于水泥石结构比较致密, 冻融循环对混凝土的表面剥蚀作用相对较小, 三组不同品种集料配制的混凝土在经历了 200 多次冻融循环破坏时其质量损失仅为 1% 左右, 见图 2(a)。从相对动弹性模量结果来看, 玄武岩集料配制的混凝土 NX 抗冻性仍最优, 石灰岩集料配制的混凝土 NS 抗冻性则最差, 在经历了 200 个冻融循环后已接近破坏, 见图 2(b), 试件表面也已出现明显裂纹, 而此时花岗岩和玄武岩集料配制的混凝土试件外观无明显变化。

2.2 孔结构分析

由于普通集料结构致密, 孔隙率极低, 通常是不会被冻坏的。混凝土冻融破坏实际上是水泥石从致密到疏松的过程, 并且在这一过程中伴随着微裂纹的出现和发展。集料品种对混凝土抗冻性能的影响应

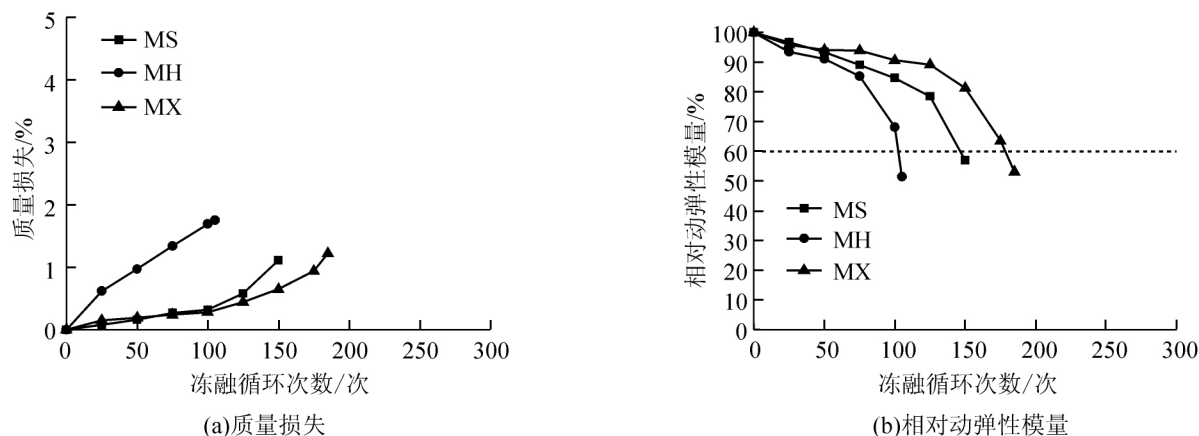


图 1 粗集料品种对水灰比 0.49 混凝土抗冻性能的影响

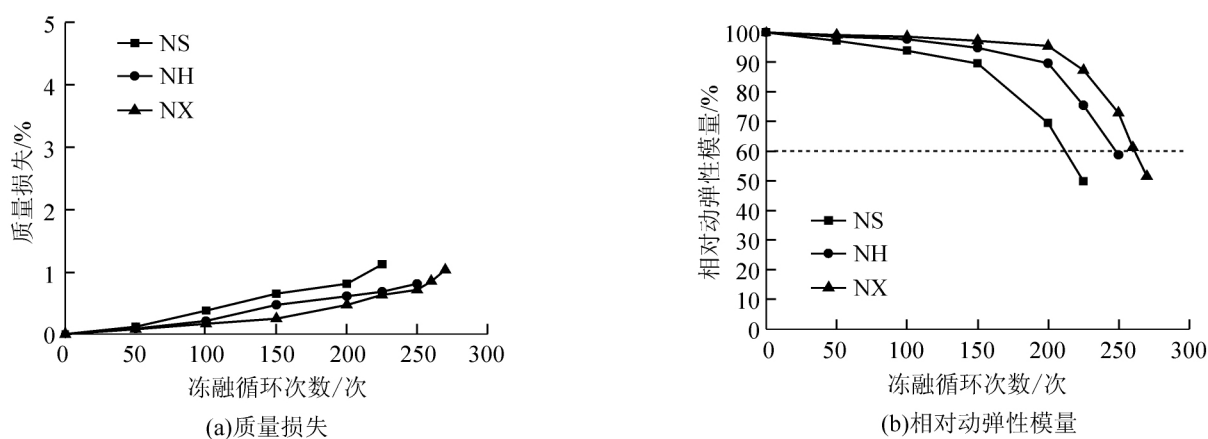


图 2 粗集料品种对水灰比 0.32 混凝土抗冻性能的影响

考虑为不同品种集料带来的界面区结构的差异,特别是孔结构的不同。为此采用压汞法对不同品种粗集料附近水泥石的孔结构进行系统的研究分析,其中包括比孔容积、孔隙率、最可几孔径、孔径分布等参数。

2.2.1 累计进汞曲线和比孔容积

孔径的累计进汞曲线为汞的压入量 V 与孔隙直径 d 之间的关系: $V = f_1(\log d)$ 。不同品种粗集料配制的不同水灰比试样 28 d 时其附近水泥石的累计进汞曲线见图 3。从图 3 中可以看出,在对汞加压的过程中,水泥石中孔隙较大时的累计进汞量都较小,直到某一孔径时,进汞量开始显著增大,该孔径为临界孔径。随着水灰比的减小,水泥石的临界孔径减少,且吸水率较低的花岗岩与玄武岩附近水泥石的临界孔径小于石灰岩,具体排序为: $MS > MH > MX > NS > NH > NX$ 。

单位质量试样中的最大进汞量为比孔容积,可以反映不同水泥石中孔隙总量的多少,结果见表 3。从表 3 可看出,随着水灰比的减小,水泥石的比孔容积显著降低,且集料品种对不同水灰比水泥石比孔容积和孔隙率的影响规律一致,均是吸水率较大的石灰岩集料附近水泥石的比孔容积和孔隙率最小,而吸水率最小的花岗岩集料附近水泥石的比孔容积和孔隙率最大。排序为: $MH > MX > MS > NH > NX > NS$ 。

表 3 各集料品种对 28 d 水泥石比孔容积及孔隙率的影响

集料品种	比孔容积/($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙率/%
MS	0.171	26.87
MH	0.191	28.69
MX	0.187	27.27
NS	0.076	14.40
NH	0.084	15.56
NX	0.082	15.15

2.2.2 微分进汞曲线和最可几孔径

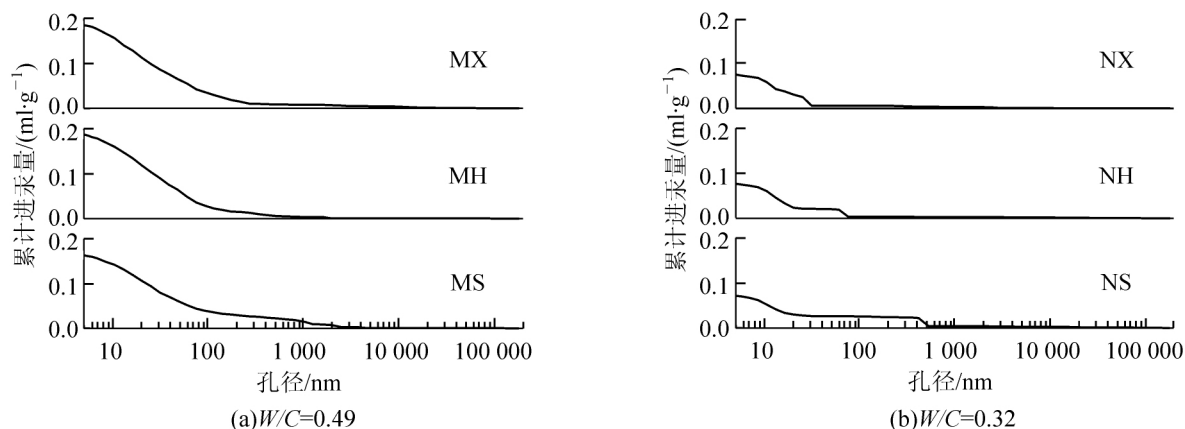


图 3 不同品种粗集料界面区水泥石的累计进汞曲线

压汞法测得的微分曲线为: $dV/dd = f_2(\log d)$, 可以表征孔径的分布。不同品种粗集料配制的不同水灰比试样 28 d 时水泥石的微分进汞曲线见图 4。图中峰值处所对应孔径的孔隙数量占总孔隙的大部分, 即最可几孔径。结果见表 4, 可表征孔隙连通的大小程度, 最可几孔径越小, 连通性越差。

表 4 各集料品种对 28 d 水泥石最可几孔径的影响

集料品种	左峰/nm	右峰/nm
MS	20.3	643.1
MH	16.4	138.9
MX	13.6	218.2
NS	—	62.1
NH	—	20.5
NX	—	31.2

从图 4(a) 中可看出, 当水灰比较高时, 各组试样均为双峰曲线, 其中左峰峰值相对于集料品种比较稳定, 在 13 ~ 20 nm 之间, 见表 5, 属于无害孔的范畴。而右峰峰值对应于使毛细孔相互连通起来的孔径, 即最可几毛细孔孔径, 是相对于左峰峰值更为重要的孔结构参数, 其中石灰岩附近水泥石中的最可几孔径最大。随着水灰比的降低, 右峰峰值对应的孔径由大变小, 花岗岩配制的低水灰比试样的右峰峰值对应的最可几孔径甚至接近无害孔的范围, 见图 4(b)。具体最可几毛细孔孔径的排序为: $MS > MX > MH > NS > NX > NH$ 。

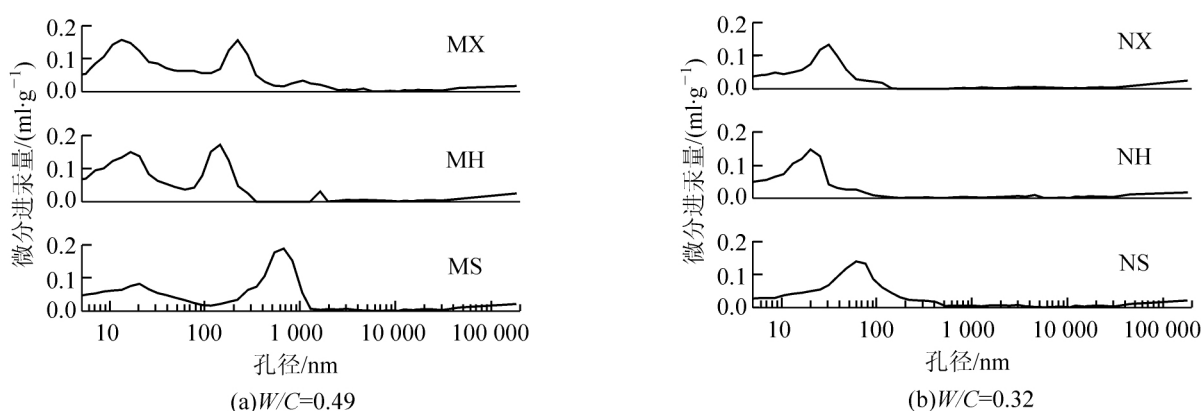


图 4 不同品种粗集料界面区水泥石的微分进汞曲线

2.2.3 孔隙的分级

为进一步研究集料品种对附近水泥石不同孔径孔隙数量的影响规律, 以及不同孔径孔隙对混凝土抗冻性的影响规律, 将水泥石中的孔隙划分为四个等级: < 10 nm、 $10 \sim 100$ nm、 $100 \sim 1\,000$ nm、 $> 1\,000$ nm。 < 10 nm 的孔隙可看作是微毛细孔, 主要包括 C-S-H 凝胶颗粒间的孔隙, 对水泥石的各项性能影响不大。

10 ~ 100 nm 间的孔隙称为小毛细孔,主要会产生较大的毛细管收缩力而引起混凝土的收缩。100 ~ 1 000 nm 和 > 1 000 nm 范围内的孔隙属于中等毛细孔和大毛细孔,当此部分孔含量较高时,可能形成连续的、贯通的网络体系,极大地影响水泥石的抗渗、抗冻等耐久性。不同品种粗集料配制的不同水灰比混凝土内部骨料附近水泥石的 28 d 孔结构试验结果见图 5。

从图 5 中可以看出,花岗岩和玄武岩集料附近水泥石的总孔体积含量略高于石灰岩,但其中 100 nm 以上的大孔所占的比例相对较低,相应小于 100 nm 的小孔含量有所增加,这说明两种火成岩附近水泥石中的孔结构更加细化,特别是当水灰比较低时,NH 和 NX 中几乎看不到 100 ~ 1 000 nm 范围内的大孔,其体积含量仅分别为 0.60% 和 2.2%,远远小于 NS 中 21.32% 的体积含量。这或许是因为火山喷发作用形成花岗岩和玄武岩中活性成分较高,其与附近水泥石发生了一些化学反应,使得水化产物增多,结构更加致密。

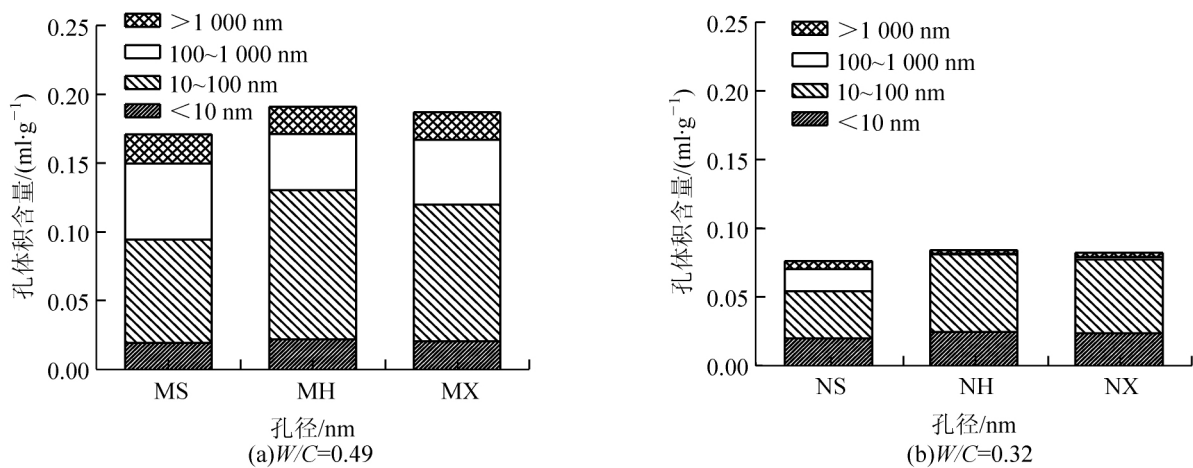


图 5 不同品种粗集料界面区水泥石的孔径分布图

2.2.4 冻融前后的孔结构

此外还对低水灰比试样冻融 200 次前后的孔结构参数进行了对比,结果见表 5。从表 5 中可以发现,冻融 200 次后,三组试样的平均孔径和孔隙率均比冻融前增大,表明冻融作用使混凝土孔结构发生劣化,其中 NS、NH 和 NX 的孔隙率比冻融前分别增加了 103%、26% 和 20%,可见石灰岩集料附近水泥石的孔结构劣化显著。虽然花岗岩和玄武岩集料附近水泥石冻融前的孔隙率略高,但其 100 nm 以上的大孔含量少,见图 5(b),故经受冻融循环后的孔隙率增加也较少,说明有害孔数量的减少可以大大提高抗冻性。

表 5 混凝土冻融 200 次前后孔结构参数

编号	平均孔径 /nm		孔隙率 /%	
	冻融前	冻融后	冻融前	冻融后
NS	14.6	16.1	14.40	29.28
NH	13.9	14.7	15.56	19.64
NX	13.2	13.8	15.15	18.23

综上所述可以看出,不同品种的粗集料对其附近水泥石的孔结构及混凝土抗冻性能均会产生一定的影响,且当水灰比不同时影响规律也不同,在评价混凝土耐久性的孔结构参数中,各个指标(如临界孔径、最可几孔径、孔隙率等)的影响规律也不尽一致。通过分析不同集料混凝土抗冻性能与孔结构的关系发现,本研究条件下抗冻性能最优的是玄武岩集料配制的混凝土,其集料附近水泥石有着较低的孔隙率和较小的最可几孔径,大孔含量也相对较少;而花岗岩集料配制的混凝土虽然其水泥石中的最可几孔径和大孔含量均最低,但孔隙率最高,故配制的混凝土抗冻性也较差,特别是在高水灰比条件下;当水灰比较低时,水泥石孔隙率较低,结构比较致密,此时水泥石中最可几孔径和大孔含量均最高的石灰岩集料配制的混凝土抗冻性则最差。

3 结论

(1) 在评价混凝土的孔结构参数中, 孔隙率和最可几孔径是和混凝土抗冻性关系最密切的指标, 大于 100 nm 的有害孔数量的减少也可大大降低冻融后孔结构的劣化, 提高混凝土抗冻性能。

(2) 当水灰比较高时, 集料附近水泥石结构较疏松, 此时较高的孔隙率对混凝土抗冻性的不利影响更为显著, 故配制混凝土时宜选取吸水率较高的集料, 有利于降低其附近水泥石的孔隙率, 提高混凝土抗冻性。本研究条件下, 吸水率最低的花岗岩集料配制的混凝土虽然其附近水泥石的最可几孔径和大孔含量均最低, 但孔隙率最高, 故抗冻性最差。

(3) 当水灰比较低时, 集料附近水泥石结构较致密, 此时较大的最可几孔径和较高的大孔含量对混凝土抗冻性的不利影响更为显著, 故配制混凝土时宜选择活性较高的集料有利于提高其附近水泥石中的水化产物生成量, 从而填充大尺寸的毛细孔隙, 降低有害孔含量。本研究条件下, 有着较高大孔含量的石灰岩集料配制的混凝土在冻融 200 次后, 其孔隙率的增加率是花岗岩和玄武岩集料试样近 4 倍, 故抗冻性最差。

参 考 文 献

- [1] Delagrave A, Marchand J, Pigeon M. Influence of microstructure on the tritiated water diffusivity of mortars [J]. *Advanced Cement-based Materials*, 1998, 7(2): 60-65.
- [2] Neville A M. 混凝土的性能 [M]. 李国泮, 马贞勇, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983: 453-454.
- [3] 赵铁军. 混凝土渗透性 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 29-31.
- [4] Elsharief A, Cohen M D, Olek J. Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial zone [J]. *Cement and Concrete Research* 2003, 33(11): 1837-849.
- [5] Belaid F, Arliguie G, Francois R. Porous structure of the ITZ around galvanized and ordinary steel reinforcement [J]. *Cement and Concrete Research* 2001, 31(11): 1561-1566.
- [6] Scrivener K L. Backscattered Electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification [J]. *Cement and Concrete Composites* 2004, 26(8): 935-945.
- [7] Huo J F. Effect of silica fume and fibers on frost resistance durability of lightweight aggregate concrete [J]. *Journal of Wuhan University of Technology* 2008, 30(11): 65-68.
- [8] Rangaraju P R, Olek J, Diamond S. An investigation into the influence of inter-aggregate spacing and the extent of the ITZ on properties of Portland cement concrete [J]. *Cement and Concrete Research*. 2010, 40(11): 1601-1608.
- [9] Xuan D X, Shui Z H, Wu S P. Influence of silica fume on the interfacial bond between aggregate and matrix in near-surface layer of concrete [J]. *Construction and Building Materials* 2009, 23(7): 2631-2635.
- [10] Jiang L H. The interfacial zone and bond strength between aggregate and cement paste incorporating high volumes of fly ash [J]. *Cement and Concrete Composites*, 1999, 21(4): 313-316.
- [11] Pereira C G, Gomes J C, Oliveira L P. Influence of natural coarse aggregate size, mineralogy and water content on the permeability of structural concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(2): 602-608.
- [12] Basheer L, Basheer P A M, Long A E. Influence of coarse aggregate on permeation, durability and microstructure characteristics of ordinary Portland cement concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2005, 19(9): 682-690.

Relationship Between the Pore Structure and Frost-resistance of Concrete with Different Types of Aggregate

Kong Lijuan¹, Xu Xudong², Du Yuanbo¹

(1. School of Material Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;

2. Testing Center of Huzhou Construction Engineering Quality Supervision Station, Huzhou 313000, China)

Abstract: The frost-resistance and pore structure of concrete prepared with different water-cement ratios

containing different types of coarse aggregates were tested , and the relationship between them was studied. The results show that , the aggregate with a higher water absorption is beneficial to reduce the porosity of the cement paste around it , whereas the most probable pore size and the volume content of the macropore content can be reduced by the high activity of the aggregates. Under the condition of this study , all the three pore parameters in the paste around basalt aggregate are lower , so the frost-resistance of concrete is the best. Although the most probable pore size and macropore content of the cement paste around granite aggregate are the lowest , the porosity is the highest , so the concrete frost-resistance is worse , especially for concrete with a higher water-cement ratio. However , under the low water-cement ratio condition , the adverse effect of the paste with a larger most probable pore size and higher macropore content on the frost-resistance of concrete is more significant. After 200 freeze-thaw cycles , the increase rate of the porosity of the paste around limestone is about 4 times of that around granite and basalt due to its higher macropore content , thus leading to the worst concrete frost-resistance.

Key words: ordinary concrete; aggregate; pore structure; frost-resistance

(责任编辑 车轩玉)

~~~~~  
(上接第 68 页)

## Analysis and Dynamic Simulation of Underpass Bridges Submergence Based on Exact Algorithm of Small Region Submergence

Zhang Wensheng<sup>1 2</sup> , Xie Qian<sup>1 2</sup> , Xie Jintong<sup>3</sup> ,  
Song Jinhui<sup>3</sup> , Zhang Chunluan<sup>3</sup> , Xiao Hongsheng<sup>3</sup>

( 1. Shijiazhuang Tiedao University Transportation Institute , Shijiazhuang 050043 , China;

2. Traffic Safety and Control Lab of Hebei Province , Shijiazhuang 050043 , China;

3. Hengshui Longxiang Highway Engineering Survey and Design Consulting Co. , LTD , Hengshui 053000 , China)

**Abstract:** The terrain of urban underpass bridges is relatively low , so it's easily flooded in a rainstorm , which not only has great impact on transportation but also threatens the cars and people's lives and property. Seed spread algorithm is improved by analyzing urban underpass bridge and surrounding small region's topography , and solves the issue that the accuracy of catchment area partition. Through the analysis of heavy rains flood process and calculation of water-collecting amount and submerged depth , this method can quickly simulate the water area and dynamically display water depth. The submerging analysis and dynamic simulation of underpass bridge submergence is implemented through the secondary development of skyline , a 3D-GIS software , which will provide decision support for municipal drainage and traffic emergency dispatching system.

**Key words:** small region; submerging algorithm; underpass bridge; GIS; submerging analysis; three-dimensional dynamic simulation

(责任编辑 刘宪福)