

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.262



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



持续负温(-5°C)养护条件下含气混凝土 性能劣化及孔结构发展规律试验研究

张戎令^{a,b}, 于博^a, 郭海贞^a

(兰州交通大学 a. 土木工程学院; b. 道桥工程灾害防治技术国家地方联合工程实验室, 兰州 730070)

摘要: 通过对比负温养护、标准养护条件下5种不同含气混凝土试块在不同龄期下的抗压强度值及内部孔结构, 分析持续负温(-5°C)养护条件下含气混凝土抗压强度的发展规律, 针对持续负温(-5°C)养护条件, 对少害孔的范围进一步明确; 并从混凝土内部孔隙分布状况对引气类混凝土普遍存在的强度缺失进行研究。试验结果表明: 持续负温(-5°C)条件养护对含气混凝土抗压强度的增长有明显的抑制作用, 相同引气剂掺量下混凝土试块强度均小于标准养护试块的强度; 同种养护条件下, 受引气剂影响, 混凝土的强度与引气剂掺量间均呈现负相关; 在负温养护环境条件下, 实验中设置的最高掺量(0.2%引气剂掺量组别)含气混凝土结构整体密实性因浆体内部孔隙数量的增加而减弱, 对混凝土自身的强度有一定影响, 但引气剂的加入对负温环境混凝土的抗冻作用不可忽视。为了分析负温环境与引气剂掺量之间的平衡性, 通过对含气混凝土在不同养护条件下孔结构发展规律的研究, 在保证含气混凝土抗压强度劣化程度低、孔径结构相对优化的前提下, 明确了负温(-5°C)条件下含气混凝土引气剂的最优掺量。

关键词: 含气混凝土; 引气剂; 负温养护; 抗压强度; 孔结构

中图分类号: TU528.31 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2024)03-0180-09

Experimental study on performance deterioration and pore structure development law of aerated concrete under negative temperature curing

ZHANG Rongling^{a,b}, YU Bo^a, GUO Haizhen^a

(a. School of Civil Engineering; b. Key Laboratory of Road & Bridges and Underground Engineering of Gansu Province, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, P. R. China)

Abstract: In this experiment, by comparing the compressive strength values and internal pore structure of five

收稿日期: 2021-09-29

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划滚动支持项目(IRT_15R29); 国家自然科学基金(51768033); 甘肃省高校协同创新科技团队支持计划资助(2017C-08); 陇原青年创新人才(团队)项目; 甘肃省教育厅高等学校科研项目(2018B-054)

作者简介: 张戎令(1984-), 男, 教授, 博士, 主要从事干寒地区材料耐久性与结构全寿命关键技术及应用研究, E-mail: 414731257@qq.com。

Received: 2021-09-29

Foundation items: Scholars and Innovation Team Development Program (No. IRT_15R29); National Natural Science Foundation of China (No. 51768033); University Collaborative Innovation Science and Technology Team Support Program of Gansu Province (No. 2017C-08); Longyuan Youth Innovative Talents (Team) Project; Scientific Research Project of Higher Education Institutions of Gansu Province (No. 2018B-054)

Author brief: ZHANG Rongling (1984-), professor, PhD, main research interest: durability of concrete at low negative temperature, E-mail: 414731257@qq.com.

different aerated concrete test blocks at different ages under the conditions of negative temperature curing and standard curing, the development law of the compressive strength of aerated concrete is analyzed based on the (-5℃) curing condition, and the range of less harmful pores under this condition is further clarified based on the relationship between the pore size and the pore water; and the inherent lack of strength of aerated concrete is analyzed from a microscopic point of view. The experimental results show that the continuous (-5℃) curing has an obvious restraining effect on the growth of the compressive strength of aerated concrete, and the strength is less than the standard curing test block at the same content; under the same curing conditions, the strength and content are affected by the air-entraining agent. There is a negative correlation between them; based on the negative temperature curing environment, the high content of aerated concrete will reduce the compactness of the concrete due to the increase in the number of pores in the slurry, which will affect the compressive strength of the concrete to a certain extent, but it will cause the resistance of the aerosol to the negative temperature environment cannot be ignored. In order to analyze the balance between the negative temperature environment and the amount of air-entraining agent, the pore structure development law and strength growth system of cement-based materials under negative temperature are used to ensure that the compression the strength of aerated concrete is low and the pore structure is relatively optimized. Under the premise of finding the content of aerated concrete under the condition of negative temperature (-5℃).

Keywords: aerated concrete; air entraining agent; negative temperature curing; compressive strength; pore structure

长期以来,高寒高海拔地区的恶劣环境严重影响混凝土结构的使用寿命,甚至存在结构因材质劣化而过早失效的现象^[1-2]。随着川藏铁路项目建设逐步推进,作为雪域高原的第2条“天路”项目,本身起到加强生态保护、防止水土流失等诸多关键性作用,项目需跨越温度极不稳定且高含水量的冻土区,而提高混凝土抗冻性的主要技术措施——掺加引气剂,早已在工程实践应用中得到了认可^[3-4]。引气剂的加入可在混凝土拌制过程中带入大量气泡,而气泡在后期混凝土硬化后将形成大量气孔,引气剂的使用对混凝土的工作性能等多种性能具有显著的改善^[5-6]。针对混凝土发生的冻融及碱-硅酸反应复合破坏作用,引气剂同样产生着至关重要的影响^[7],学者们进行了大量含气混凝土的研究,Sakai等^[8]指出引气方式的不同会造成混凝土性能发生显著变化,并提出了含气混凝土孔径与气泡间距的关联参数。李丹等^[9]研究了不同含气量和水灰比下含气混凝土强度及氯离子扩散系数的变化情况,并指出含气量对不同水灰比混凝土的气泡分布及孔道连通性带来的显著影响。Dong等^[10]主要从不同负温条件入手,从微观结构上对不同龄期孔径变化进行研究,着重研究了-5~-15℃各温度区间宏观孔隙体积相对标准养护条件的变化特征。胡玉兵等^[11]结合微观测试对混凝土早期强度及负温养护造成的微裂缝进行了研究,揭示了负温养护、交变温度养护条件下,混凝土强度及动弹性模量随龄期的变化规律。张凯等^[12-13]针对含气混凝土早期强度发

展规律对混凝土实际早期强度与抗冻性能进行了研究,提出了抗冻融性能及抗冻性能最优情况下对应的最优含气量。王起才等^[14]探讨了负温养护下混凝土含气量随电通量与氯离子迁移系数遵循的规律,发现了负温养护下混凝土气泡弦长以及比表面积均不再遵循标养下的特定规律。现有研究从不同角度出发对负温养护条件下的含气混凝土多项相关性能进行了研究分析,而针对高强含气混凝土的相关性能较少研究。受中国北部严寒地区自身环境、气候条件的限制,Shi等^[15]指出,高海拔低气压区域的混凝土内部气泡表面张力增加,大幅影响引气剂成泡质量,从而造成较大的内部孔隙和不均匀的气泡分布。而文献^[16]通过探索不同大气压力对微观孔结构的影响,同样阐述了在不同环境中引气剂性能差异对混凝土内部孔结构的强力影响。因此,混凝土结构的强度增长机理以及从微观入手对混凝土内部结构分布规律进行研究将是重中之重,特别是基于定量分析的研究。

笔者以不同掺量引气剂的混凝土在持续负温养护条件下的抗压强度为目标,考虑多数常年冻土温度分布属于稳定型冻土,依据文献^[17],选择(-5℃)为试验负温养护条件的限制温度。设置不同引气剂掺量组别的混凝土,对其负温(-5℃)养护条件下的强度进行研究,对负温养护条件下混凝土抗压强度与龄期的关联性及其内部孔结构的发展规律进行深入研究。对不同引气剂掺量混凝土抗压强度损失的原因进行研究,并对不同引气剂掺量

对混凝土强度的影响以及持续负温条件对混凝土强度的影响进行对比分析。

1 试验

1.1 原材料

水泥:采用甘肃省永登县祁连水泥公司生产的42.5级普通硅酸盐水泥;细砂选用天然河砂:细度模数为2.47,表观密度为 $2\ 645.8\text{ kg/m}^3$,含泥量2.4%,堆积密度(松散 $1\ 585.8\text{ kg/m}^3$,紧密 $1\ 765.5\text{ kg/m}^3$);碎石(河卵石):实验用5~31.5 mm直径且呈连续级配分布、外观较为粗糙的反击破碎碎石,表观密度为 $2\ 670.8\text{ kg/m}^3$,含泥量为0.36%,泥块含量0.43%,压碎指标12.2%,各项指标见表1;减水剂与引气剂:聚羧酸型高性能减水剂母液、格瑞特SJ-2型液体引气剂,具体参数如表2所示。

表1 粗细骨料颗粒级配

Table 1 Fine coarse aggregate particle grading

碎石颗粒级配		细砂颗粒级配	
筛孔孔径/mm	累计筛余/%	筛孔孔径/mm	累计筛余/%
31.50	0.00	4.75	4.00
26.55	7.60	2.27	21.30
19.10	38.10	1.21	39.90
15.88	52.40	0.62	60.70
9.75	85.10	0.32	79.80
4.75	97.70	0.17	97.90
2.33	99.50		

表2 引气剂参数指标

Table 2 Parameters of entrainment agent

pH值	浓度/%	气泡容	5 min泡沫容	泡沫稳定
		量/mL	量/mL	
6.3	0.67	59.2	54.8	90.3

1.2 混凝土配合比

经过多次试拌确定配合比,负温养护和标准养护下两种工况均采用水胶比为0.38的配合比,配合比详见表3。新拌制混凝土扩展度 $>480\text{ mm}$,坍落度大于 $>180\text{ mm}$,各试验组实测值见表4,拌和过程未产生分层离析等现象,和易性满足规范要求。

1.3 养护方式

标准养护:浇筑工作完成后,在室内常温养护1 d

表3 含气混凝土配合比

Table 3 Comparison of changes in vertical displacement of system beams

水胶比	水/ (kg/m^3)	水泥/ (kg/m^3)	碎石/ (kg/m^3)	砂子/ (kg/m^3)	减水剂/ (kg/m^3)	砂率/%
0.38	146	381	1 058	868	7.5	45.7

表4 各组别混凝土坍落度实测值

Table 4 Test values of concrete slump of each group

引气剂掺量/%	坍落度/mm	扩展度/m
0.00	185	460
0.05	185	460
0.10	190	485
0.15	195	500
0.20	205	525

后,脱模放入标准养护室(20 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 进行养护。

持续负温($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$)养护:入模工作完成后,连同模具使用保鲜袋封装,置于大气模拟箱内维持 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件进行养护,不同于标准养护的1 d脱模,负温养护应在3 d后脱模(为了使初始养护环境和现场环境保持一致,混凝土浇筑后不能过早脱模,在 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护条件试验中发现,试件基本终凝完成在浇筑3 d后,故需带模养护3 d后再脱模继续养护),并继续完成养护工作。

1.4 试验方案及方法

试验主要研究内容包括:混凝土试块在持续负温($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$)和标准养护两种养护条件下,不同引气剂掺量(0.00%、0.05%、0.10%、0.15%、0.20%)对混凝土抗压强度、孔结构造成的影响及变化差异。

考虑低温地区现场实际情况,依据混凝土配合比设计,通过冷却骨料和水的方式,将原材料一并放入恒温养护箱冷却24 h,以满足试验要求。预温完成后,及时进行相关混凝土拌制、入模、振捣等工作,尽可能避免拌制过程中温度变化造成的影响,整个拌制过程控制在15 min内完成。

1)强度测定:依据《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019)^[18]进行标准立方体混凝土试块抗压强度试验。依次对试验设定的两种养护条件不同引气剂掺量组别混凝土试块进行17个龄期的抗压强度测试(试验组别每组预留3个试块进行强度测试,龄期取3、7 d,随后以每7 d为一测试期,连续测试到112 d共17个测试周期)。

2)孔结构:采用Auto Pore IV9500测孔仪测试微观孔结构。试验前单独预留砂浆试样,为了消减试样中存在水的含量,制样完毕后放置于环境温度设定为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘烤24 h,烘烤完成后冷却至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。试样质量标准为 $(7\pm 0.5)\text{ g}$ 。制备工作完成后,进行全自动测孔仪低压测试和高压测试分析。

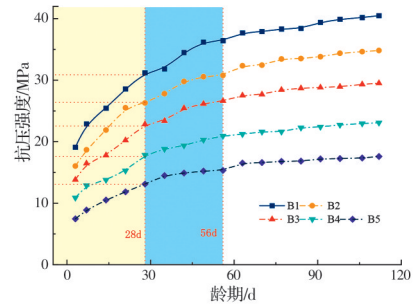
2 试验结果及分析

2.1 不同养护条件下各引气剂掺量混凝土强度变化试验组别B1~B5、F1~F5分别对应标准养护

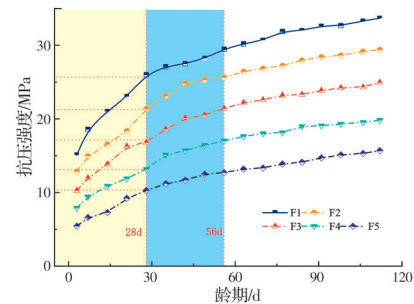
条件与持续负温(-5℃)养护条件下不同引气剂掺量(0~0.20%),其中,0为未掺引气剂的基础对照组。

图1(a)、(b)分别为各龄期下两种养护方式对应不同掺量含气混凝土抗压强度变化情况,分析可知,在标准养护条件和持续负温(-5℃)养护条件下,同一龄期的混凝土抗压强度均呈 $B1 > B2 > B3 > B4 > B5$, $F1 > F2 > F3 > F4 > F5$,但两种养护方式下,强度增长速率显然不同。标准养护条件下,各掺量组别,从水化反应开始至28d,抗压强度均呈现不同速率的快速增长趋势,至28d时,B1~B5的抗压强度发展程度达到了112d龄期强度的74.5%~77.3%;持续负温(-5℃)养护条件下,强度发展存在较为短暂的迅速发育期,随后其增长速率受到抑制,28d时,F1~F5的抗压强度发展程度仅达到了112d龄期强度的65.6%~77.2%。在同龄期相同引气剂掺量时,持续负温养护条件下混凝土强度仅为标准养护条件下混凝土强度的73.5%~83%,而56d时,相同引气剂掺量混凝土负温(-5℃)养护条件下的强度发展仅达到标准养护条件下混凝土强度的80%~83.2%。可见,持续负温养护环境对于混凝土的强度发展有着较为不利的影响,而这种不利的影响在强度发展早期较为显著,这是因为持续负温的条件下,水分子临近自身的冰点,其自身活跃度不够。Li等^[16]指出,分子平均动能与温度成正比,环境温度的提高将促进分子运动的频率,而持续的负温养护一定程度上降低了水分子的运动能力,水分子与水泥颗粒间的碰撞次数也受到影响,从而造成了水泥水化速率的降低,也是导致负温养护条件下存在龄期滞后现象的因素之一;其次,受持续负温的影响,部分水泥基材料的孔隙中水分会凝结成冰,间接性减少了实际参与水化反应的水分,这在一定程度上影响了水化反应的发展程度,最终影响水泥基材料强度发展速率。

以每7d划分测试周期,就相同养护条件、不同引气剂掺量而言,标准养护条件下,未掺引气剂的基础对照组B1,28d混凝土抗压强度分别是引气掺量0.05%、0.10%、0.15%、0.20%混凝土抗压强度的1.19、1.37、1.75、2.38倍,56d龄期抗压强度分别是其余组别抗压强度的1.18、1.37、1.74、2.38倍;持续负温(-5℃)养护条件下,龄期28d普通混凝土的抗压强度是含气混凝土组别的1.22、1.55、1.98、2.53倍,同样,在龄期56d时抗压强度分别对应1.15、1.38、1.73、2.32倍。负温养护条件下,28d



(a) 标准养护条件



(b) 负温(-5℃)养护条件

图1 混凝土抗压强度与引气剂掺量关系曲线

Fig. 1 Relation curve between concrete compressive strength and Air-entraining agent content

龄期时,F2组(0.05%)相较零掺量的基础对照组强度下降17.8%,而F3、F4、F5各组别引气剂掺量增加0.05%后,相较前一组别强度下降21.4%、21.6%、21.8%,56d时,强度相对基础对照组,F2组(0.05%)强度下降13.1%,而F3、F4、F5分别为16.4%、20.5%、25.3%,相对于28d龄期各组所对应的强度,其中,F2~F4各组试块不同掺量引气剂对强度的抑制作用均呈一定幅度的下降态势;标准养护条件下,28、56d龄期时,随着引气剂掺量的增加,相对零掺对照组,B3(0.10%)强度损失13.2%和13.5%,B2(0.05%)次之,相对B3(0.10%)组,试块B4(0.15%)强度下降超两倍,而(0.20%)随着引气剂掺量增加,B5强度下降越发显著,实验中负温养护条件引气剂掺量为0.05%的F2组对强度造成影响最小,而在标准养护环境下引气剂掺量为(0.1%)的B3组强度受影响最小。

试验结果表明,在试验设定的引气剂掺量条件下,引气剂掺量与抗压强度不论在标准养护条件还是负温条件下均呈现负相关性;通过对比不同养护方式可知,两种养护方式下混凝土早期强度增长较快,强度增长率较高,引气剂的加入对混凝土抗压强度的抑制作用涵盖了整个强度增长周期,引气剂掺量越多对混凝土强度抑制程度越显著,相同条件下,混凝土抗压强度均随引气剂掺量的增加逐渐减

小,这是因为过多的引气剂提高了混凝土的含气量,减小了骨料与水化物的界面胶结强度,并导致混凝土的孔隙率增大,有效承载界面减少;而在受到荷载时,孔隙附近又易产生应力集中现象,从而降低混凝土的整体强度。

在入模温度和水胶比相同的条件下,环境养护温度成为唯一影响水泥水化反应的决定因素,养护温度越低,早期水化反应初始反应温度就越低,水化反应速率越慢,水化程度受到较大抑制。耦合引气剂作用后,不同材料界面间黏结力不足,从而降低了水泥基材料早期强度的增长率;随着龄期的增长,引气剂造成强度不足的问题得到部分改善,影响程度均在降低,而个别掺量不遵循这一规律。

分析试验结果可知,含气混凝土在不同养护条件下强度损失的影响因素存在差异,引气剂引入的微小不连续气泡,在不同环境中发挥着不同的作用。在标准养护条件下,混凝土强度的损失主要是因为气泡数量的增多,混凝土内部存在大量的孔隙。而在负温养护条件下,强度的损失则主要是由水化反应缓慢和引气剂提高了混凝土孔隙率两种因素共同造成的,在负温条件下,虽然水化反应相对较慢,但仍在持续进行,随着龄期的增长,水化反应最终也会终止。文献[12]指出,龄期滞后的天数与混凝土含气量关系不紧密,仅与养护环境有关。这也验证了在龄期到达一定阶段后,混凝土强度的损失主要是由负温环境造成,而引气剂的掺量并不能起决定性作用。

2.2 不同养护条件下各引气剂掺量含气混凝土孔隙结构规律

含气混凝土存在的大量的微小气泡可以缓冲混凝土内部自由水的部分冻胀应力,并可使未结冰的多余水进入其中,而水在结冰时会膨胀,当压强增大时,膨胀会受到阻碍,从而使水的冰点发生变化,增大后的压强为气压和液面弯曲产生的附加压力共同组成累加^[19],而此时压力将大于标准大气压,所以孔径大小不同,水的冰点也不同。

根据谢超等^[20]中给出的孔径与孔隙水的冰点关系公式可求得当水的冰点为 -5°C 时对应孔径的大小,计算式为

$$t_1 = T_1 - 273.15 = -\frac{2\sigma V_L T_0}{\Delta H_m r} \quad (1)$$

将表5参数带入式(1)反算可求得水的冰点为 -5°C 时孔径的半径大小为 24.9 nm (直径 49.8 nm)。

基于理论计算结果可知,持续负温(-5°C)养护条件下,当孔径直径小于 49.8 nm 时,孔隙中水呈

表5 计算参数

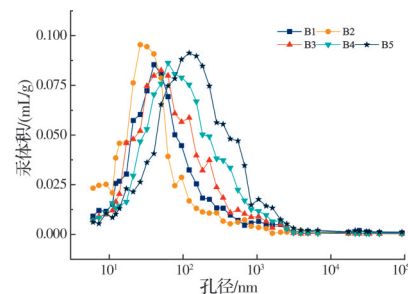
Table 5 Calculation parameters

$t_1/^{\circ}\text{C}$	T_0/K	$\sigma/(\text{N/m})$	V_L/m^3	$\Delta H_m/\text{kJ}$
-5	273.15	76.14×10^{-3}	18×10^{-6}	6.008

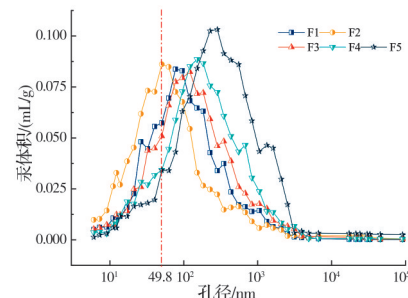
注:表面张力 σ 由文献[21]计算得到; V_L 与 ΔH_m 由文献[22-23]得到。

液相,并不会结冰,这部分液相水将参与水化反应,而当孔径大于 49.8 nm 时,孔径中部分水将冻结成冰,无法及时参与水化反应。按吴中伟等^[24]对孔的分类,这类孔径属于少害孔。

取龄期为 28 d 时的孔径分布作为分析对象,如图2所示。



(a) 标准养护条件



(b) 负温(-5°C)养护条件

图2 含气混凝土孔径分布

Fig. 2 Pore diameter distribution of gas-bearing concrete

由图2(a)可知,持续负温养护(-5°C)和标准养护条件下,最可几孔径均随引气剂掺量的增加表现出先减小后增大的变化趋势。标准养护条件下,掺量为 0.05% 的B2组孔径分布最优,最可几孔径仅为 26.27 nm ,属于少害孔接近无害孔的界限,零掺加引气剂的B1组对照组次之,最可几孔径为 40.28 nm ,属于少害孔范围内,而其他组孔径分布优劣表现为 $B1(40.28\text{ nm}) > B3(50.38\text{ nm}) > B4(62.54\text{ nm}) > B5(120.70\text{ nm})$,引气剂掺量大于等于 0.10% 后的各组均出现不同程度劣化,以B5组别劣化程度最为严重。

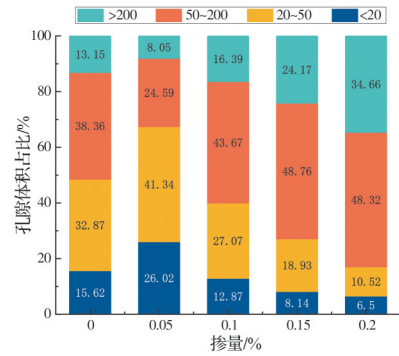
B2~B5组每增加掺量 0.05% ,最可几孔径均呈不同程度的非线性增长趋势,B3到B2组最可几孔径增加 24.11 nm ,B4到B3组增大了 12.16 nm ,B5到B4组增加了 58.16 nm 。相比对照组,掺加

0.05%引气剂最可几孔径减少了34.7%;引气剂掺量为0.10%时,最可几孔径增大了25.1%;引气剂掺量为0.15%时;最可几孔径增大了55.3%;引气剂掺量为0.2%时,最可几孔径增大了200%,由试验现象可知,随着引气剂掺量的增加,相比普通混凝土,含气混凝土的孔径分布发生了较为显著的变化,但引气剂掺量超过0.05%后,效果转变为负向反馈。

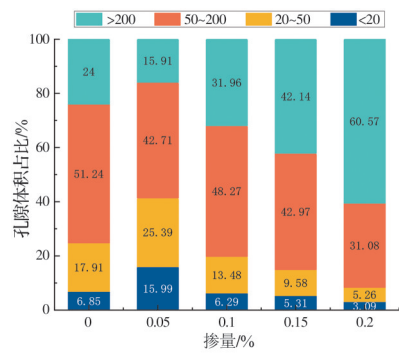
在持续负温养护的条件下,各组最可几孔径均大于标准养护条件下对应组最可几孔径,分别增长了74%、91%、140%、141.6%、135.4%。显然,按照孔径划分,负温养护条件下各组最可几孔径均为有害孔,其中F3(0.10%)、F4(0.15%)、F5(0.20%)3组为多害孔,各组最可几孔径变化规律与标准养护条件下变化规律相似,随着引气剂掺量的增加,标准养护下各组间孔径变化率分别为-35%、92%、24%、92%;负温养护下各组别孔径变化率为-35%、140%、25%、88%。不同条件下各组别变化率大多相差不超4%,仅在掺量为0.1%时不同养护条件下变化率差异较大,由图2(b)也可看出,各组孔径分布曲线峰值对应的最可几孔径均大于冰点为-5℃时水的孔径49.8nm,再次验证了负温环境养护对孔径分布造成的影响要远大于引气剂掺量变化带来的影响。

负温养护条件和标准养护条件下,混凝土的孔体积占比随着引气剂掺量的变化如图3所示。在标准养护条件下,B1~B5五组引气剂掺量的混凝土有害孔及多害孔占总孔体积的比例之和分别为51.51%、32.64%、60.06%、72.93%、82.98%,在不掺加引气剂的条件下,B1对照组有超总孔体积50%的孔属于有害孔,在掺加引气剂后,发生明显改善,有害孔及多害孔的占比下降了18.87%,但随着引气剂掺量继续增加,孔径占比再次发生变化,且呈现出随掺量增加,有害孔及多害孔占总孔体积比例逐渐增加的趋势,在B5(0.20%)组中,有害孔与多害孔占比之和达到了82.98%,其中有害孔高达48.32%。

在持续负温(-5℃)养护条件下,F1~F5五组引气剂掺量的混凝土有害孔及多害孔占总孔体积的比例之和分别为:75.24%、58.62%、80.23%、85.11%、91.65%,相比标准养护条件,整体上升了1.46、1.80、1.33、1.17、1.10倍。有害孔及多害孔占比之和和逐渐上升,但与标准养护条件相比,占比



(a) 标准养护条件



(b) 负温(-5℃)养护条件

图3 含气混凝土孔体积占比

Fig. 3 Proportion of hole volume in aerated concrete

放大系数表现为先上升后降低的趋势。其中多害孔在引气剂掺量为0.05%时占比最小,仅为15.91%,但增加0.05%掺量后的F2组,多害孔比例扩大近两倍,且随掺量0.05%递增后,多害孔也随之增加,引气剂掺量为0.20%的F5组多害孔达到试验组别峰值,多达60.57%,严重影响了混凝土的性能,这是由负温条件与引气剂掺量自身耦合下造成的结果。通过计算可知,持续-5℃养护条件下,当孔径直径小于49.8nm时,孔隙中水呈液相,并不会结冰,这部分液相水将参与水化反应,而负温环境下的5种组别,F1~F5各组孔径小于49.8nm的占比依次为24.76%、41.38%、19.77%、14.89%、8.35%,5组负温养护条件下的引气混凝土可参加水化反应的液相水含量均不超过50%,其余水分冻结成冰,水化反应得不完全,致使了混凝土性能的劣化,造成了与标准养护条件下混凝土性能较大的差异。

图4为含气混凝土的孔隙率和平均孔径随着引气剂掺量的变化关系,针对不同养护条件下两种含气混凝土的指标也进行了进一步的区分。随着引气剂掺量的累加,孔隙率及平均孔径均呈现增大的趋势,表现出较显著的正相关性。

B1~B5各试验混凝土组的孔隙率分别为

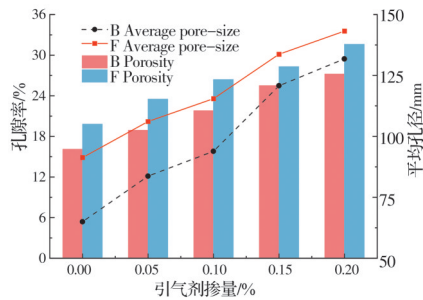


图4 含气混凝土孔隙率和平均孔径

Fig. 4 Porosity and average pore size of gas-bearing concrete

16.1%、18.9%、21.8%、25.5%、27.2%，随各组引气剂掺量的增加，其各级增长率为17.39%、35.40%、58.38%、68.94%。平均孔径为65.0、83.7、93.9、120.8、131.8 nm；平均孔径的增长率分别是28.77%、44.46%、85.84%、102.77%，B5组相较零掺对照组增长达到了102.77%，增长量扩大了一倍有余。F1~F5组随引气剂掺量梯度增加后各含气混凝土组别的孔隙率分别为19.8%、23.5%、26.4%、28.3%、31.6%，随引气剂掺量的增加，各级增长率为18.68%、33.33%、42.93%、59.59%；平均孔径为91.3、106.1、115.5、133.7、143.2 nm，各组别增长率分别是16.21%、26.51%、46.44%、56.85%。仅从增长率而言，负温养护下，随引气剂掺量的增加，孔隙率及平均孔径增长幅度远小于标准养护条件下的增长幅度。

分析各组混凝土的孔隙率和平均孔径变化规律可知，与标准养护条件相比，负温养护条件下孔隙率最小增长率9.8%，平均孔径最小增长率7.9%为掺量0.15%的试验组别；平均孔径变化最大为19.57%，为掺量0.05%的试验组别。当普通混凝土处于负温养护环境时孔隙率相比标准养护环境增大了28.9%，在后续试验组，随着引气剂的加入两种不同环境下混凝土孔隙率间的变化得到显著改善。

3 结论

1)相比零掺引气剂的对照组而言，引气剂掺量为0.05%的B2、F2在两种养护环境下均对混凝土的孔隙结构有所改善，表现为小孔分布数量的增加和原有大孔分布数量的降低，最可几孔径分布也均有朝向小孔方向移动的趋势，试验现象清晰地表明了含气混凝土较高抗冻性能的微观机理，当引气剂掺量大于0.05%时，整体效果呈负向反馈。

2)通过不同养护环境下各不同组别强度变化的规律可知，当工程环境为负温条件时，在龄期到

达一定规模后，强度的损失主要是由负温环境造成。标准养护下所呈现的由引气剂掺量增多混凝土密实度降低，抗压强度劣化的演变规律在负温环境的条件下并不适用，含气量与负温环境对混凝土抗压强度产生的影响，负温条件所占权重更高。

3)持续负温(-5℃)养护条件下，当孔径直径小于49.8 nm时，孔隙中水呈液相，对持续负温(-5℃)养护条件而言，将直径小于49.8 nm的孔径划分为少害孔，当孔径大于49.8 nm时，孔径中部分水将冻结成冰，不参与水化反应，从而造成水化发育缺失，强度不及标准养护强度。水泥基材料的水化反应与微观孔结构之间存在相互作用的关系，而水化过程中实际参与反应的液相水的数量是水化及孔结构发展程度的重要影响因素。

4)尽管负温条件下各组混凝土的孔隙率和平均孔径均大于标准养护条件，但随掺量的增加，含气混凝土负温环境条件下孔隙率及平均孔径增长幅度远小于标准养护条件平均孔径和孔隙率增长幅度，从侧面体现了引气剂的加入一定程度上优化了混凝土内部微观孔结构的孔径分布。

参考文献

- [1] 郭海贞, 张戎令, 王起才, 等. 负温条件和矿物掺合料耦合作用对混凝土强度和抗渗性影响[J]. 铁道科学与工程学报, 2019, 16(10): 2475-2482.
GUO H Z, ZHANG R L, WANG Q C, et al. Influence of negative temperature condition and mineral admixture coupling on strength and impermeability of concrete [J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2019, 16 (10): 2475-2482. (in Chinese)
- [2] 张鲁新, 熊治文, 韩龙武. 青藏铁路冻土环境和冻土工程[M]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
ZHANG L X, XIONG Z W, HAN L W. Permafrost environment and permafrost engineering on Qinghai-Tibet Railway [M]. Beijing: China Communications Press, 2011. (in Chinese)
- [3] 段运, 王起才, 张戎令, 等. 负温(-3℃)养护下混凝土抗压强度增长试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(1): 244-249.
DUAN Y, WANG Q C, ZHANG R L, et al. Compressive strength growth of minus temperature (-3℃) curing concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(1): 244-249. (in Chinese)
- [4] 王庆石, 张凯, 王起才, 等. 低温养护下引气混凝土的孔结构对力学性能及耐久性能影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(8): 2095-2099.
WANG Q S, ZHANG K, WANG Q C, et al. Effect of

- the pore structure of air concrete on the mechanical properties and durability at low temperature curing [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(8): 2095-2099. (in Chinese)
- [5] GIRSKAS G, SKRIPKIŪNAS G. The effect of synthetic zeolite on hardened cement paste microstructure and freeze-thaw durability of concrete [J]. Construction and Building Materials, 2017, 142: 117-127.
- [6] ZIAEI-NIA A, TADAYONFAR G R, ESKANDARI-NADDAF H. Effect of air entraining admixture on concrete under temperature changes in freeze and thaw cycles [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(2): 6208-6216.
- [7] GONG F Y, TAKAHASHI Y, MAEKAWA K. Strong coupling of freeze-thaw cycles and alkali silica reaction - multi-scale poro-mechanical approach to concrete damages [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2017, 15(7): 346-367.
- [8] SAKAI E, YAMADA K, OHTA A. Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003, 1(1): 16-25.
- [9] 李丹, 吴建伟, 张鹏, 等. 引气混凝土抗氯离子渗透性及其微观孔结构[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(11): 3797-3802.
- LI D, WU J W, ZHANG P, et al. Resistance of chloride ion penetration and the microstructure of air-entrained concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(11): 3797-3802. (in Chinese)
- [10] DONG S H, FENG D C, JIANG S H, et al. Effect of freezing temperature on the microstructure of negative temperature concrete [J]. Advanced Materials Research, 2013, 663: 343-348.
- [11] 胡玉兵, 苗广营, 熊羽. 负温环境下混凝土力学性能及水化特征研究[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(6): 975-980.
- HU Y B, MIAO G Y, XIONG Y. Mechanical properties and hydration characteristics of concrete subject to subzero temperature condition [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(6): 975-980. (in Chinese)
- [12] 张凯, 王起才, 杨子江, 等. 多年冻土区引气混凝土抗压强度及抗冻性研究[J]. 铁道学报, 2019, 41(5): 156-161.
- ZHANG K, WANG Q C, YANG Z J, et al. Effect of air-entrained concrete on compressive strength and frost resistance in permafrost regions [J]. Journal of the China Railway Society, 2019, 41(5): 156-161. (in Chinese)
- [13] 张凯, 王起才, 杨子江, 等. 季节性活动层中混凝土强度与抗冻性显著性分析及预测模型研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(8): 2384-2390.
- ZHANG K, WANG Q C, YANG Z J, et al. Significant analysis and prediction model research on the concrete strength and frost resistance in seasonal frozen regions [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(8): 2384-2390. (in Chinese)
- [14] 王起才, 张凯, 王庆石. -3℃养护下引气混凝土渗透性能与孔结构特性[J]. 材料导报, 2015, 29(14): 131-134, 139.
- WANG Q C, ZHANG K, WANG Q S. Permeability and properties of pore structure in air-entraining concrete under -3℃ curing [J]. Materials Review, 2015, 29(14): 131-134, 139. (in Chinese)
- [15] SHI Y, YANG H Q, ZHOU S H, et al. Effect of atmospheric pressure on performance of AEA and air entraining concrete [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2018: 1-7.
- [16] LI Y, WANG Z D, WANG L. The influence of atmospheric pressure on air content and pore structure of air-entrained concrete [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2019, 34(6): 1365-1370.
- [17] 郭海贞. 基于等强度持续负温(-5℃)下C30混凝土性能劣化演变规律研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- GUO H Z. Research on the evolution of performance degradation of C30 concrete under constant negative temperature (-5℃) [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiatong University, 2020. (in Chinese)
- [18] 混凝土物理力学性能试验方法标准: GB/T 50081—2019 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- Standard for test methods of concrete physical and mechanical properties: GB/T 50081—2019 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press. (in Chinese)
- [19] 傅鹰. 化学热力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1963.
- FU Y. Introduction to chemical thermodynamics [M]. Beijing: Science Press, 1963. (in Chinese)
- [20] 谢超, 王起才, 于本田, 等. 负温下混凝土孔结构及抗氯离子渗透性发展规律[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2020, 41(11): 1703-1709.
- XIE C, WANG Q C, YU B T, et al. The developing law of pore structure and resistance to chloride ion permeability of concrete at negative temperatures [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2020, 41(11): 1703-1709. (in Chinese)
- [21] 吴义彬. 定量计算水表面张力系数及其温度变化率[J]. 物理通报, 2015(1): 103-106.
- WU Y B. Quantitative calculation on water surface tension coefficient and its temperature variation percentage [J]. Physics Bulletin, 2015(1): 103-106. (in

- Chinese)
- [22] 王竹溪. 热力学简明教程[M]. 北京: 商务印书馆, 1975: 160.
WANG Z X. Brief course on thermodynamics [M]. Beijing: The Commercial Press, 1975:160. (in Chinese)
- [23] 郭天同. 冰水固流转化理论研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
GUO T T. The theoretical resrarch on transformation between solide and liquid of water and ice [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University of Science & Technology, 2011. (in Chinese)
- [24] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.
WU Z W, LIAN H Z. High performance concrete [M]. Beijing: China Railway Publishing House, 1999. (in Chinese)

(编辑 胡玲)