

不同水灰比和养护龄期下高炉矿渣掺量 对混凝土毛细孔结构的影响

张树俊¹, 黄冬辉², 杨 兵¹, 郑一夫¹

(1. 南京市市政设计研究院有限责任公司, 江苏 南京 210098; 2. 金陵科技学院建筑工程学院, 江苏 南京 211169)

摘 要:目前高炉矿渣(BFS)混合混凝土在基础设施中被广泛应用。通过试验研究了高炉矿渣混合混凝土的毛细孔结构与抗氯离子渗透性能之间的关系。试验结果表明:1) BFS能够通过降低混凝土结构毛细孔的连通性和有害毛细孔的占比来优化 BFS混合混凝土的毛细孔结构,进而影响 BFS混合混凝土的抗氯离子渗透性能;2) 水灰比(W/C)和养护龄期可通过影响最可几孔径和有害毛细孔的占比,进而影响 BFS混合混凝土的抗氯离子渗透性能;3) BFS混合混凝土快速氯离子迁移系数与直径大于50 nm的有害毛细孔占比相关性较高,与毛细孔隙率和最可几孔径的相关性较弱。

关键词:高炉矿渣;水灰比;养护龄期;混凝土;毛细孔结构

中图分类号:TU528.33

文献标识码:A

文章编号:1672-755X(2022)01-0079-06

Influence of Blast Furnace Slag Content on the Pore Structure of Concrete under Different Water-Cement Ratio and Curing Age

ZHANG Shu-jun¹, HUANG Dong-hui², YANG Bing¹, ZHENG Yi-fu¹

(1. Nanjing Municipal Design and Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210098, China;

2. Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China)

Abstract: At present, blast furnace slag(BFS) mixed concrete is widely used in infrastructure. This paper studies the relationship between the pore structure and chloride penetration resistance of BFS mixed concrete. The test results show that:1) BFS can optimize the pore structure of BFS mixed concrete by reducing the connectivity of pores and the proportion of harmful pores, and then affect the chloride penetration resistance of BFS mixed concrete. 2) Water-cement ratio (W/C) and curing age can affect the chloride penetration resistance of BFS mixed concrete by affecting the most probable pore diameter and the proportion of harmful pores. 3) The rapid chloride ion migration coefficient of BFS mixed concrete has a high correlation with the proportion of harmful pores with diameter greater than 50 nm, but has a weak correlation with the capillary porosity and the most probable pore diameter.

Key words: blast furnace slag; water-cement ratio; curing age; concrete; pore structure

根据现有研究,氯化物引起的钢筋腐蚀是影响钢筋混凝土(RC)构件耐久性的重要因素之一^[1-2]。随

收稿日期:2021-12-05

基金项目:江苏省基础研究计划青年基金项目(BK20160106);金陵科技学院智慧建造产业学院培育项目;金陵科技学院智慧建筑与建造产教融合示范基地培育项目

作者简介:张树俊(1981—),男,江苏高邮人,高级工程师,硕士,主要从事市政结构设计、混凝土耐久性及大体积混凝土裂缝等方面的工程设计与研究。

着工业化进程的不断推进,氯化物引起的钢筋腐蚀导致 RC 基础设施的耐久性情况进一步恶化,进而使其实际寿命难以达到设计使用寿命,这一现象在工业化国家更为显著^[3]。因此,为了改善 RC 结构的抗氯化能力,在混凝土混合料中使用粉煤灰、高炉矿渣等多种矿物替代材料,以提高混凝土的抗氯离子渗透性能,进而提高 RC 结构的耐久性。

高炉矿渣(BFS)是高炉锻造生铁的一种副产品,具有类似水泥的水硬特性^[4]。高炉矿渣的潜在水化活性于 1862 在德国被首次发现,1865 年被首次应用在 BFS 混合水泥的商业生产中。自此,高炉矿渣被大规模应用于各类水泥基材料的制造中。高炉矿渣的化学组成受所用铁矿石的影响而产生一定的变化,其主要的化学组成为二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钙(CaO)和氧化镁(MgO),这些组分能占到 95% 左右。高炉矿渣的主要化学组成和普通水泥的化学组成非常相似。在实际应用中,高炉矿渣会预先经过研磨以细化其颗粒,从而提高其水化活性。经过研磨后的高炉矿渣具有和普通水泥颗粒非常接近的细度和比表面积^[5]。

高炉矿渣能够改善混凝土的孔结构,提高水泥水化产物对氯离子的吸附能力,从而有效减缓氯离子在混凝土中的传输速度^[6-8]。目前许多学者研究高炉矿渣对混凝土孔结构的改善作用。如 Divsholi 等发现当混凝土中分别掺入 10%、30% 和 50% 的高炉矿渣时,混凝土的平均孔径能够降低 15%、30% 和 47%^[9]。Luo 等发现大掺量高炉矿渣混凝土的大孔含量比普通混凝土低很多^[10]。此外,许多研究试图将混凝土孔结构的特征参数与其抗氯离子渗透性能联系起来。如 Kropp 等认为 BFS 混合混凝土孔隙结构的改变是其抗氯离子渗透性能提高的主要因素^[11]。Hewlett 认为只有在特定范围内 BFS 混合混凝土的毛细孔才能影响抗氯离子渗透性能^[12]。因此,有必要对 BFS 混合混凝土的毛细孔结构特征进行分析研究,进而分析其对抗氯离子渗透性能的影响。

为了研究 BFS 用量、水灰比(W/C)和养护时间对 RC 构件毛细孔结构及其抗氯离子渗透性能的影响,本文试图将快速氯离子迁移(RCM)系数与毛细孔隙率、最可几孔径和有害毛细孔占比等毛细孔结构特征联系起来。采用两种不同 W/C 比(0.45、0.35)和两种不同养护时间(28 d、90 d)的混凝土试件,通过压汞孔隙率法(MIP)测试 RC 试件毛细孔结构,采用快速氯离子迁移(RCM)测试 RC 试件抗氯离子渗透性能。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

混凝土试件的材料为波特兰水泥、粗骨料、细骨料和高炉矿渣。其中水泥是符合 ASTM C150 标准的 I 型波特兰水泥混凝土,抗压强度为 $52.5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$;采用碎石石灰石作粗骨料,河砂作细骨料;高炉矿渣为符合国家标准 GB/T 203 的 S95 型。

混凝土试件采用 0.45 和 0.35 两种 W/C 比,每组试件采用 4 种不同比例的高炉矿渣,4 种比例分别为 0%、20%、30% 和 40%,两组试件的详细信息见表 1。其中,所有混凝土试件均为直径 100 mm、高 200 mm 的圆柱体,同时分别养护至 28 d 和 90 d 龄期。

表 1 混凝土配合比

试件 编号	W/C	高炉矿渣 掺量/%	组分含量/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)				
			水	水泥	高炉矿渣	细骨料	粗骨料
C1	0.45	0	180	400	0	637	1 183
C2	0.45	20	180	320	80	637	1 183
C3	0.45	30	180	280	120	637	1 183
C4	0.45	40	180	240	160	637	1 183
C5	0.35	0	140	400	0	637	1 183
C6	0.35	20	140	320	80	637	1 183
C7	0.35	30	140	280	120	637	1 183
C8	0.35	40	140	240	160	637	1 183

本文采用快速氯离子迁移(RCM)测试混凝土的抗氯离子渗透性能,同时采用压汞孔隙率法(MIP)测量混凝土的毛细孔结构。因此,在测试试件抗氯离子渗透性能和毛细孔结构之前,需要对试件进行一定的处理,即将圆柱体试件分割为 50 mm 厚的圆柱体试样,并将分割后的试样放入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中饱和浸泡 18 h;进行 MIP 测试之前,需要将圆柱体试样压为大约 1 cm^3 的小碎块。

1.2 试验方法

1.2.1 快速氯离子迁移(RCM)测试

采用符合 NT Build 492^[13] 混凝土氯离子扩散系数的快速测定方法进行 RCM 测试。具体过程为:首先通过电流加速使得氯离子进入试件中;然后通过喷洒 AgNO_3 溶液来测量氯离子的最终渗透深度;最后将测量出的氯离子最终渗透深度代入给定的公式,并计算出 RCM 系数。

1.2.2 压汞孔隙率法(MIP)

使用 PoreMaster 60GT 水银孔隙度仪,并通过 MIP 测试方法来测试混凝土试样的毛细孔结构。从试验数据中提取混凝土试样的毛细孔隙率、最可几孔径和毛细孔径分布情况。本文中的毛细孔是指直径在 $10 \sim 10\,000 \text{ nm}$ 的孔隙^[14]。

2 结果与分析

2.1 BFS 混合混凝土毛细孔结构参数

2.1.1 毛细孔隙率

本文试件的毛细孔隙率在不同条件下与高炉矿渣掺量的关系如图 1 所示。由图 1 可知:1)当养护龄期一致时,W/C 比为 0.45 时混凝土试件的毛细孔隙率比 W/C 比为 0.35 时的大;当 W/C 比相同时,养护龄期越长混凝土试件的毛细孔隙率越小。由此表明 W/C 比和养护龄期是影响 BFS 混合混凝土毛细孔结构的重要因素。2)当 W/C 比为 0.45 养护龄期为 28 d 时,BFS 混合混凝土毛细孔隙率随着矿渣掺量的增加而增加;在其他 3 种 W/C 比和养护龄期条件下,BFS 混合混凝土毛细孔隙率随着矿渣掺量的增加,呈现出先增加后降低的趋势,并在掺量为 20% 时表现为最大,表明通过增加矿渣掺量并不能保证优化 BFS 混合混凝土的毛细孔隙率,此变化规律可能是 BFS 水泥水化和 BFS 火山灰反应的结果。

2.1.2 最可几孔径

混凝土试件最可几孔径在不同条件下与高炉矿渣掺量的关系如图 2 所示。由图 2 可知:1)在不同 W/C 比和养护龄期下,混凝土试件的最可几孔径均呈现出随矿渣掺量增加而减小的趋势,由此说明高掺量矿渣使得混凝土试件得到了更细的毛细孔结构,此结果与 Uysal 等^[15]的研究结论一致,说明 BFS 的火山灰反应产物可以填充结构构件的孔隙并降低孔隙系统的连通性。2)在相同水灰比及矿渣掺量条件下,混凝土试件最可几孔径随养护龄期的增加而降低,这与混凝土结构常识完全相符,由此表明更长的养护时间可保证 BFS 火山灰反应和水泥水化发生更完全,进而使得更多的反应产物填充初始孔隙。

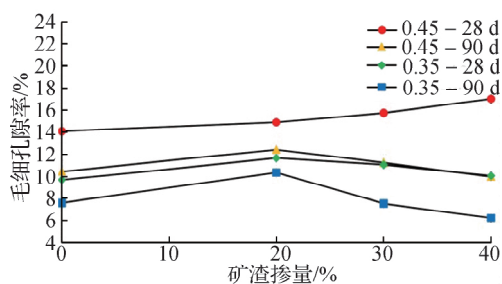


图 1 不同矿渣掺量、W/C 比及养护龄期下混凝土试件的毛细孔隙率

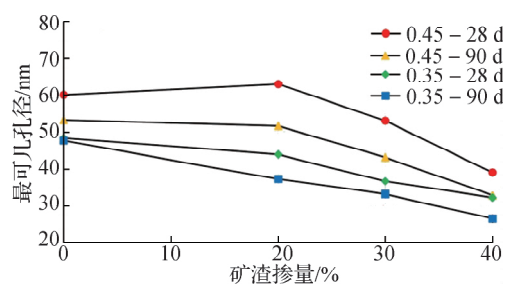


图 2 不同矿渣掺量、W/C 比及养护龄期下混凝土试件的最可几孔径

2.1.3 毛细孔径分布

直径大于 50 nm 的毛细孔为水通道形成一个连续的孔隙系统,输送氯离子溶液,最终影响混凝土的渗透性^[11]。为了更好地分析 BFS 对混凝土毛细孔结构的影响,本文假定直径大于 50 nm 的毛细孔对混凝土的渗透性有影响,并将直径大于 50 nm 的毛细孔定义为有害毛细孔。同时假设有害毛细孔的占比代表毛细孔系统质量的一个参数,将此参数定义为“有害毛细孔占比”。通过试验分析,本文混凝土试件在养护龄期为 28 d 和 90 d 下,有害毛细孔占比情况如图 3 所示。

由图 3 可知,有害毛细孔占比随着矿渣掺量的增加而呈现下降趋势。其中,当 W/C 比为 0.45,矿渣掺量为 40% 时,养护龄期 28 d 和 90 d 混凝土试件的有害毛细孔占比分别为普通混凝土的 36.87% 和 38.46%;当 W/C 比为 0.35,矿渣掺量为 40% 时,养护龄期 28 d 和 90 d 混凝土试件的有害毛细孔占比分别为普通混凝土的 54.12% 和 11.23%。由此说明矿渣掺量和养护龄期越大,BFS 混凝土试件毛细孔结构的质量就越高。

2.2 快速氯离子迁移(RCM)系数

不同养护龄期下 RCM 系数分布情况如图 4 所示。由图 4 可知:1)当 W/C 比一定时,RCM 系数随着矿渣掺量的增加而降低。其中,当 W/C 比为 0.45、龄期为 28 d 时,矿渣掺量为 20%、30% 和 40% 混凝土试件的 RCM 系数分别为普通混凝土试件的 80.98%、65.56% 和 61.76%,这一现象是由 BFS 中火山灰反应引起的。一方面火山灰反应产物可以填充初始孔隙,以使试件孔隙结构更加致密;另一方面火山灰反应能产生更多的弗里德尔盐以提高其与氯离子的结合能力。因此 BFS 可以改善混凝土的物理和化学特性,进而提高其抗氯离子渗透性能^[16]。2)当养护龄期、矿渣掺量一定时,W/C 比越低其 RCM 系数越小,表明较低的 W/C 比致使试件初始毛细孔结构更紧密,从而使得抗氯离子渗透性能增强,因此 W/C 比是影响试件抗氯离子渗透性能的一个重要参数;当 W/C 比、矿渣掺量一定时,养护龄期越长其 RCM 系数越小,主要原因是 BFS 中火山灰反应与水泥水化相似,其反应需要足够长的时间作为支撑,故 RCM 系数随着养护龄期的延长将会降低^[17]。

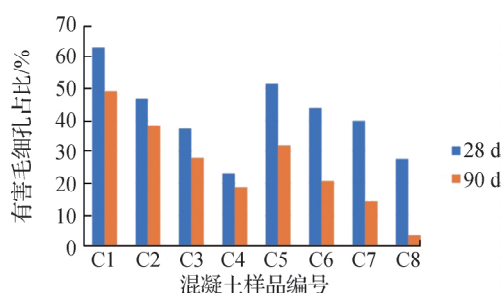


图3 不同矿渣掺量、W/C 比及养护龄期下混凝土试件的有害毛细孔占比

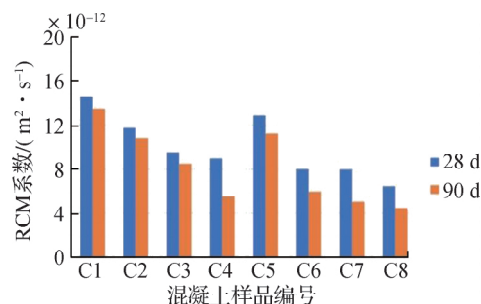


图4 不同矿渣掺量、W/C 比及养护龄期下混凝土试件 RCM 系数

2.3 RCM 系数与毛细孔隙率、最可几孔径和有害毛细孔占比的相关性分析

在研究 BFS 混合混凝土的抗氯离子渗透性能时,研究者们习惯于将抗氯离子渗透性能与 W/C 比、养护龄期以及矿渣掺量等参数联系起来^[18]。但由于原材料的物理和化学特性存在差异,使得以上参数与抗氯离子渗透性能相关性的理论基础较为薄弱。本文基于以上试验结果的总结分析,进一步将抗氯离子渗透性能与毛细孔结构联系起来,以分析 RCM 系数与毛细孔结构参数之间的相关性。

2.3.1 RCM 系数与毛细孔隙率的相关性

RCM 系数与毛细孔隙率之间的关系如图 5 所示。由图 5 可知,整体上 RCM 系数随着毛细孔隙率的增加呈增加趋势,但其散点分布较为散乱,无明显的相关性,表明毛细孔隙率对 BFS 混合混凝土抗氯离子渗透性能的影响较小,主要是由于只有“有效”的毛细孔(前文定义的有害毛细孔)才允许氯离子进入。因此,将混凝土的抗氯离子渗透性能与毛细孔隙率联系起来不太合理。

2.3.2 RCM 系数与最可几孔径的相关性

最可几孔径是表征孔隙结构连通性的参数,其值越大表示孔隙结构越连续,进而导致混凝土结构更容易被氯离子侵入。由图 6 可知,RCM 系数随着最可几孔径的增大而增大。为了进一步定量分析 RCM 系数与最可几孔径之间的关系,对图 6 中的散点进行了回归分析,其 R^2 值为 0.541 6,可见最可几孔径与 RCM 系数的线性相关性较弱。表明最可几孔径虽然是影响混凝土抗氯离子渗透性能的参数,但其重要性没有预期的高。

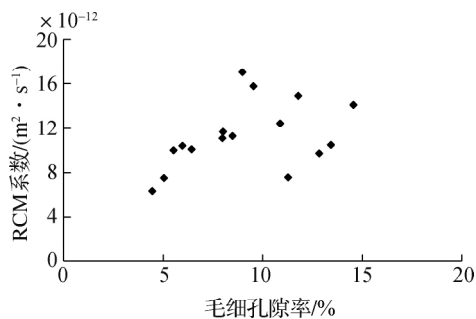


图 5 RCM 系数与毛细孔隙率的相关性

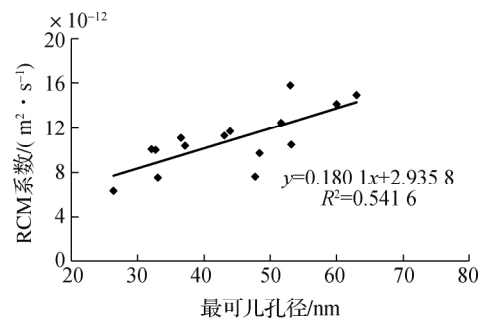


图 6 RCM 系数与最可几孔径的相关性

2.3.3 RCM 系数与有害毛细孔占比的相关性

由图 7 可知,RCM 系数随着有害毛细孔占比增加而增加,表明良好的毛细孔结构有利于 BFS 混合混凝土的抗氯离子渗透性能。此结论与石东升等^[19]的研究成果一致。为了进一步定量分析 RCM 系数与有害毛细孔占比之间的相关性,本文对图 7 的散点进行了回归分析,其 R^2 值为 0.784 8,表明 RCM 系数与有害毛细孔占比相关性较强,从而论证了并非所有毛细孔都允许 BFS 混合混凝土氯离子进入的假设。

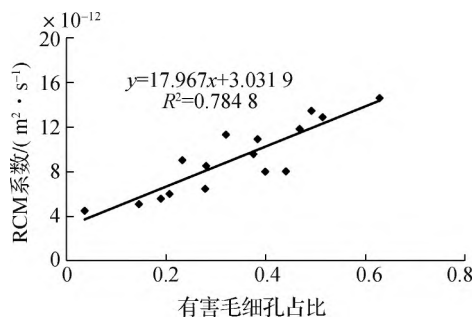


图 7 RCM 系数与有害毛细孔占比的相关性

3 结 语

本文通过试验研究及分析探讨,可得出以下结论:

- 1) 可通过降低混凝土结构毛细孔的连通性和有害毛细孔占比来优化 BFS 混合混凝土的毛细孔结构,进而提高 BFS 混合混凝土的抗氯离子渗透性能。
- 2) W/C 比和养护龄期可通过影响最可几孔径和有害毛细孔占比,进而影响 BFS 混合混凝土抗氯离子渗透性能。其中,低 W/C 比和较长养护龄期可提高 BFS 混合混凝土的抗氯离子渗透性能。
- 3) 最可几孔径和有害毛细孔占比均与 BFS 混合混凝土的 RCM 系数相关,其中最可几孔径与 RCM 系数之间的线性相关性较弱,而有害毛细孔占比与 RCM 系数之间的线性相关性较强,表明直径大于 50 nm 毛细孔对 BFS 混合混凝土的抗氯离子渗透性能具有重要的影响。

参考文献:

- [1] PAGE C L. Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures[J]. *Nature*, 1975, 258(5535): 514—515
- [2] PAGE C L, PAGE M M. Durability of concrete and cement composites[M]. Florida: CRC Pr I LIC, 2007
- [3] ANGST U M, ELSENER B. The size effect in corrosion greatly influences the predicted life span of concrete infrastructures[J]. *Science Advances*, 2017, 3(8): e1700751
- [4] 乔京生, 王旭影, 王冠泓, 等. 粒化高炉矿渣微粉固化淤泥质土的动力特性及微观机理[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(7): 2306—2312
- [5] HADJ-SADOK A, KENAI S, COURARD L, et al. Microstructure and durability of mortars modified with medium active blast furnace slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(2): 1018—1025
- [6] 于琦, 万小梅, 赵铁军, 等. 碱激发矿渣混凝土抗氯离子渗透性及电测试验方法研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(5): 100—105
- [7] CHENG A, HUANG R, WU J K, et al. Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93(2—3): 404—411
- [8] BASHEER P A M, GILLECE P R V, LONG A E, et al. Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2002, 24(5): 437—449
- [9] DIVSHOLI B S, LIM T Y D, TENG S. Durability properties and microstructure of ground granulated blast furnace slag cement concrete[J]. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2014, 8(2): 157—164
- [10] LUO R, CAI Y, WANG C, et al. Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(1): 1—7
- [11] KROPP J, HILSDORF H K. Performance criteria for concrete durability[M]. New York: Taylor and Francis, 1995
- [12] HEWLETT P. Lea's chemistry of cement and concrete[M]. London: Butterworth-Heinemann, 2004
- [13] BUILD N. Concrete, mortar and cement-based repair materials; chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments[J]. *Civil Engineering*, 1999, 135: 536—547
- [14] OCHI T, OKUBO S, FUKUI K. Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29(6): 448—455
- [15] UYSAL M, YILMAZ K, IPEK M. The effect of mineral admixtures on mechanical properties, chloride ion permeability and impermeability of self-compacting concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 27(1): 263—270
- [16] SHI X, NING X, FORTUNE K, et al. Durability of steel reinforced concrete in chloride environments; an overview[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 30: 125—138
- [17] NARAYANAN N, JITENDRA J. Relating rapid chloride transport parameters of concretes to microstructural features extracted from electrical impedance[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(7): 1041—1051
- [18] 邢占东. 氯离子环境下的双掺混凝土耐久性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006
- [19] 石东升, 刘强, 张良, 等. 粒化高炉矿渣混凝土抗氯离子渗透试验[J]. *混凝土*, 2017(10): 90—92

(责任编辑: 谭彩霞)