

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2009.05.021

混凝土引气剂优选试验研究

于孝民^{1,2},任青文¹

(1.河海大学土木工程学院,江苏 南京 210098;2.徐州市水利局,江苏 徐州 221002)

摘要:结合徐州某中型水库迎水面混凝土护坡工程的抗冻措施,进行了抗冻混凝土引气剂的优选试验,研究了三萜皂苷非离子型(ZY-99)引气剂等 6 种引气剂对中低标号混凝土抗冻性能的影响.通过对 6 种常用引气剂的性能比较,得出 ZY-99 型引气剂与改性松香热聚物型引气剂克服了传统松香热聚物引气剂的缺点,其性能稳定、质量可靠,强度标号 C15 混凝土抗冻指标可以达到 F200 的要求的结论.试验结果还表明,同一种引气剂在相同的试验条件下,其掺量不得超过最高掺量,否则会有相反的作用.

关键词:混凝土 抗冻性 引气剂 优选试验

中图分类号: TU528

文献标识码: A

文章编号: 1000-1980(2009)05-0602-05

引气剂是使用较早的混凝土外加剂之一,20 世纪 40 年代就已在海外混凝土抗冻工程中使用^[1].我国使用混凝土引气剂始于 20 世纪 50 年代初,在港口和水利工程中获得日益广泛的应用^[2-3].举世瞩目的三峡工程,在大坝外部混凝土中使用优质的引气剂,取得了非常满意的效果.引气剂可大大提高混凝土的抗冻性、抗渗性、可泵性以及耐久性等,已成为高性能混凝土的重要组成部分.但是引气剂是一种敏感外加剂,产品自身的质量和使用的技术条件都可能影响引气剂的使用效果^[4-10].我国目前市场上销售的引气剂良莠不齐,传统松香皂型、松香热聚物型等引气剂产品质量欠佳,存在溶解较困难、某些水质下易产生絮状沉淀以及与其他外加剂复合欠佳等缺陷.使用劣质引气剂或使用不当,不仅降低了引气剂的功效,还会降低混凝土的强度,增加使用成本等.因此,在工程中使用引气剂时必须进行引气剂优选试验,以取得必要的参数,保证引气效果.本文结合徐州某中型水库迎水面混凝土护坡工程的抗冻措施,进行了抗冻混凝土引气剂的优选试验.

1 试验

1.1 试验目的和内容

徐州市某中型水库迎水面混凝土护坡在水位变化区发生冻融破坏,经研究采用引气混凝土的加固方案.结合这一具体工程进行引气剂优选试验,以确定引气剂品种、掺量和抗冻效果,同时,也为中小型水利工程混凝土引气剂优选探索一条简捷可行的途径.

按照 GB/T 8076—1997《混凝土外加剂》,需要通过测试引气剂的多项理化指标、新拌和硬化混凝土一系列参数以及技术经济指标等进行综合判断优选,程序复杂,试验工作量大,不适合中小型水利工程混凝土引气剂的优选.本文根据规范并结合具体试验内容,选择满足设计要求的引气剂.具体试验内容如下:(a)引气剂掺量;(b)气泡稳定性;(c)塌落度及损失;(d)含气量与混凝土塌落度;(e)抗压强度(比)、抗折强度(28 d);(f)抗冻性.

1.2 试验方法

新拌混凝土含气量用气压式含气量测定仪测定,塌落度及损失、混凝土抗压强度、抗折强度等按照 DL/T 5150—2001《水工混凝土试验规程》进行.混凝土抗冻融循环用慢冻法,按常规方法浇制边长为 150 mm 立方体试件,试件在标准养护室养护 28 d,并规定在到达龄期前 4 d 将试件放入 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的水中浸泡,而对比试件仍在养护室中养护.冻融试件达到龄期后,在冻融温度为 $(-17 \pm 2)^\circ\text{C}$ 冷冻箱中冻 4 h,然后放到 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$

收稿日期:2008-08-25

基金项目:国家自然科学基金(50539030)

作者简介:于孝民(1963—),男,江苏新沂人,高级工程师,博士研究生,主要从事水工结构设计与混凝土耐久性研究.

恒温水箱中融化 4 h,一个冻融循环时间为 8 h 左右.通过观察试件表面是否出现裂缝以及测量表面失重率的变化来判断冻融损伤.当抗压强度损失率不超过 25% 或失重率不超过 5% 时,其冻融循环次数对照有关标号,即可确定混凝土的抗冻标号.尽管慢冻法相比快冻法耗时长、耗能大,但它具有冻融循环与实际情况比较接近的优点^[1-2].

1.3 试验采用的原材料、掺各类引气剂混凝土的配合比

1.3.1 试验采用的原材料

试验采用山东泉头牌普通硅酸盐水泥 P·O 32.5 沂河天然砂,细度模数为 2.7 ;山东产石子,颗粒级配为粒径 16 ~ 31.5 mm 与 5 ~ 16 mm 之比为 7:3.引气剂采用 6 种本地市场常见的引气剂,其主要物理、化学性能如表 1 所示.

表 1 试验用引气剂性能
Table 1 Air entraining admixtures

序号	型号	成分	性状	掺量/%	引气量/%
1	ZY-99	三萜皂苷,非离子型	淡黄色粉状	0.004 ~ 0.015	4.5 ~ 5.5
2	DH-9B	松香热聚物,阴离子型	浅黄色粉末	0.004 ~ 0.015	≥4
3	DC-TR-1	三萜皂苷,非离子型	淡黄色粉状	0.004 ~ 0.015	4.5 ~ 5.5
4	HK-S	三萜皂苷,非离子型	淡黄色粉状	0.010 ~ 0.050	≥4
5	皂角粉	皂角,非离子型	黄褐色粉末状	0.080 ~ 0.120	
6	十二烷基苯磺酸钠		白色粉末		

1.3.2 混凝土配合比

试验采用的混凝土配合比见表 2.

表 2 混凝土配合比设计
Table 2 Design of proportion mix for concrete

分组 编号	$m(\text{水泥})/\text{kg}$	$m(\text{黄砂})/\text{kg}$	$m(\text{石子})/\text{kg}$	$m(\text{水})/\text{kg}$	$m(\text{水})/m(\text{水泥})$	引气剂		含气量/ %	塌落度/ mm
						品种	掺量/%		
1	280	686	1 274	190	0.68	ZY-99	0	0.8	60
	280	688	1 277	185	0.66		0.025	1.8	100
	280	690	1 280	180	0.64		0.05	3	75
	280	690	1 280	180	0.64		0.10	4	155
	280	693	1 287	170	0.61		0.15	5.3	60
	280	693	1 287	170	0.61		0.20	5.3	90
	280	695	1 290	170	0.61		0.25	6.4	55
2	280	693	1 287	170	0.61	DH-9B	0.004	0.7	63
	280	693	1 287	170	0.61		0.015	2.3	76
	280	693	1 287	170	0.61		0.050	4.4	85
	280	693	1 287	170	0.61		0.100	5.3	90
3	280	704	1 251	195	0.70	DC-TR-1	0.015	0.9	85
	270	751	1 224	185	0.69		0.05	2	70
	270	751	1 224	185	0.69		0.10	4.3	80
	270	751	1 224	185	0.69		0.15	4.1	90
4	280	691	1 284	175	0.62	HK-S	0.05	2	35
	280	690	1 280	180	0.64		0.10	4.6	55
	280	690	1 280	180	0.64		0.15	4.6	60
	280	690	1 280	180	0.64		0.20	4.6	70
5	280	690	1 280	180	0.64	皂角粉	0.10	2	25
	280	688	1 277	185	0.66		0.15	3.1	30
	280	688	1 277	180	0.66		0.20	4.2	43
6	280	690	1 280	180	0.64	十二烷基 苯磺酸钠	0.05	2	40
	280	690	1 280	180	0.64		0.05	1.3	55
	280	688	1 277	185	0.66		0.10	2	65
	280	688	1 277	185	0.66		0.15	2.1	70

2 试验结果及分析

2.1 引气剂掺量与含气量、塌落度

试验采用的基准混凝土和经试拌调试后掺各类引气剂混凝土的含气量、塌落度测试结果如表 2 所示。由表 2 试验结果可见,除 6 号引气量为 2% 以外,其余 5 个品种引气量均可达到 4% 以上,可满足一般抗冻要求,说明普通引气剂一般只要达到一定的掺量是可以满足引气要求的。1 号、2 号随掺量增加,含气量逐渐增加,并可达到 6% ;3 号、4 号随掺量增大,含气量增加到一定值后不再增加,甚至有减小的趋势。说明 1 号、2 号引气剂质量较优,可用于高抗冻性混凝土的配制,3 号、4 号相对质量较差。

2.2 新拌混凝土气泡稳定性和塌落度损失

表 3 中 1~4 号 4 种引气剂含气量与气泡稳定性均能满足合格品 3.5% ~ 5.5% 的要求;皂角粉初始含气量可以满足要求,但气泡稳定性差,60 min 含气量仅为 1.8%,不满足要求;6 号引气剂起泡能力不能满足要求。塌落度以 1 号、2 号、3 号和 6 号引气后较大,而损失以 4 号、5 号为大,说明 1 号、2 号、3 号和 6 号拌和物黏稠度较好,4 号、5 号较差。从含气量和塌落度损失 2 个方面比较,1~3 号引气剂品质较好。

表 3 混凝土含气量及塌落度损失数据
Table 3 Air content and slump loss of concrete

分组 编号	引气剂		含气量及损失						塌落度及损失			
	品种	掺量/%	0 min	30 min		60 min		0 min	30 min		60 min	
			含气量/ %	含气量/%	损失/%	含气量/%	损失/%	塌落度/ mm	塌落度/mm	损失/%	塌落度/mm	损失/%
1	ZY-99	0.15	5.3	5.1	96	4.7	87	60	46	23.1	27	56.4
2	DH-9B	0.05	5.4	4.9	91	4.6	85	85	68	19.3	41	51.7
3	DC-TR-1	0.10	4.3	4.0	93	3.7	86	80	45	44.1	35	56.2
4	HK-S	0.10	4.6	4.3	93	3.9	91	55	42	24.2	23	58.0
5	皂角粉	0.20	4.2	2.3	55	1.8	43	43	18	59.3	13	70.0
6	十二烷基苯磺酸钠	0.10	2.0	1.8	90	1.7	85	65	31	53.0	25	61.4

注 0 min,30 min,60 min 表示测量含气量和塌落度的时间。

2.3 混凝土抗压强度比、抗折强度

表 4 含气量为 4% ~ 6% 的不同品种引气剂抗压强度比、抗折强度对比

Table 4 Ratio of compressive and rupture strengths for concrete with air entraining admixture with air content of 4% ~ 6%										
分组编号	引气剂品种	引气量/%	抗压强度/MPa		抗压强度比	抗折强度/MPa		抗折强度比	抗折强度/抗压强度	
			未引气	引气		未引气	引气			
1	ZY-99	5.3	21.4	18.1	0.85	3.02	3.23	1.07	1/5.6	
2	DH-9B	5.4	21.4	18.3	0.86	3.02	3.31	1.10	1/5.5	
3	DC-TR-1	4.3	21.4	17.6	0.82	3.02	3.11	1.03	1/5.7	
4	HK-S	4.6	21.4	18.2	0.85	3.02	3.19	1.06	1/5.7	
5	皂角粉	4.2	21.4	16.7	0.78	3.02	2.97	0.99	1/5.6	
6	十二烷基苯磺酸钠	2.0	21.4	18.1	0.85	3.02	3.05	1.01	1/5.9	

1~4 号引气混凝土的抗压强度降低的比例接近,单位引气量增加引起的抗压强度降低率也相差不大,说明不同引气剂品种只要在混凝土中能引入基本相同的气泡数量,对抗压强度的影响是基本相同的。5 号与前 4 种引气剂引气量相近,但抗压强度损失率较大,可能与引入的气泡质量有关。6 号本身含气量就低,而抗压强度比为 0.85,说明引气剂本身的质量对混凝土的性质会造成一定的影响。

2.4 掺引气剂混凝土的抗冻性

试验结果表明,未掺引气剂的混凝土试件冻融 15 次时,表面即出现细微裂纹,冻融 17 次时,裂纹已经清晰可见。随着冻融循环次数的增加,裂纹迅速扩展,联成裂纹网,进而表面剥落,至 25 次停止冻融,测定试件的抗压强度和质量,已经远达到混凝土冻融破坏标准(强度损失 $\leq 25\%$,或质量损失 $\leq 5\%$)。1 号、2 号和 4 号 3 种引气剂引气效果较好,冻融循环可达 200 次以上;3 号引气剂引气效果相对较差,冻融 125 次已经出现明显裂纹,抗压强度及质量损失基本接近冻融破坏标准,可判断为冻融破坏。5 号的引气量为 4.2%,可能是因为生成的气泡大、消泡时间短、气泡稳定性差、硬化混凝土的实际含气量很低的原因,抗冻能力略有提高。6

号起泡能力较差,新拌混凝土的含气量只达到 2%,加之可能形成的气泡质量差、不稳定,抗冻能力基本未能提高.

表 5 不同引气剂混凝土抗冻性能试验数据

Table 5 Frost-resistant performance of concrete with different types of air entraining admixtures

分组编号	引气剂	引气 量/%	冻融次数/次		抗压强度损失/%		质量损失/%	
			未引气	引气	未引气	引气	未引气	引气
1	ZY-99	5.3	25	200	48	11.4	8.3	0.09
2	DH-9B	5.4	25	200	48	12.6	8.3	0.10
3	DC-TR-1	4.3	25	125	48	19.6	8.3	0.17
4	HK-S	4.6	25	200	48	12.1	8.3	0.13
5	皂角粉	4.2	25	37	48	27.2	8.3	5.70
6	十二烷基苯磺酸钠	2.0	25	23	48	29.5	8.3	6.30

3 结 语

a. 1 号引气剂(ZY-99)是一种非离子型引气剂,其主要成分为三萜皂苷,使用效果较好,价格比较便宜,徐州市某中型水库迎水面混凝土护坡防冻工程采用该产品,设计掺量为 0.15% 2 号引气剂(DH-9B)为松香热聚物改进型,产品质量较好、性能稳定,但价格偏高. 以上 2 种引气剂可以使混凝土抗冻指标达到 F200 的要求 3 号、4 号 2 种引气剂可以满足普通混凝土一般抗冻性要求. 而 5 号(皂角粉)、6 号(十二烷基苯磺酸钠) 2 种引气剂因起泡能力差、产生的气泡不稳定等因素不宜作为混凝土引气剂使用.

b. 同一种引气剂在相同的试验条件下,对某一混凝土拌和物有一最高掺量,超过这一掺量,混凝土的引气量不再增加,反而会使混凝土拌和物的性质变差. 所以,在选择混凝土引气剂时,必须根据引气量的要求,进行试验以确定引气剂的品种和掺量.

c. 通过以天然野生植物皂甙为主要原料生产研制的三萜皂苷非离子型引气剂,克服了传统松香皂及松香热聚物型引气剂溶解性差、与其他外加剂复合性差、对混凝土强度降低较大等缺点,具有显著降低溶液的表面张力、产生气泡数量多、稳泡时间长等优点,能明显改善塑性混凝土的工作性能,提高硬化混凝土的耐久性,是一种在国内混凝土工程中极有应用前景的优质引气剂.

参考文献：

[1] 李金玉. 冻融环境下混凝土结构的耐久性设计与施工[G]//中国工程院土木水利与建筑学部,工程结构安全与耐久性研究咨询项目组. 混凝土结构耐久性设计与施工指南. 北京 机械工业出版社,2004 :120-129.

[2] 李家正,杨华全,董芸. 混凝土含气量及气孔特征对混凝土抗冻性能影响的研究[C]//金伟良,赵羽习. 混凝土结构耐久性设计与评估方法 第四届混凝土结构耐久性科技论坛论文集. 北京 机械工业出版社,2006 :152-162.

[3] 杨全兵,朱蓓蓉. 对混凝土引气剂的新认识[J]. 黑龙江交通科技,2000(增刊) :27-29. (YANG Quan-bing, ZHU Pei-rong. New knowledge about air-entraining agents of concrete[J]. Communications Science and Technology Heilongjiang, 2000(S) :27-29. (in Chinese))

[4] 覃维祖. 引气作用及其对混凝土性能的影响[J]. 施工技术,2003,32(8) :1-3. (QIN Wei-zu. Air entrainment and its influence on concrete properties[J]. Construction Technology,2003,32(8) :1-3. (in Chinese))

[5] 黄土元,蒋家奋. 近代混凝土技术[M]. 西安 陕西科学技术出版社,1998 :114-119.

[6] 程敏. 三峡工程混凝土抗冻性能分析研究[J]. 中国三峡建设,1999(11) :42-47. (CHENG Min. Resistance of concrete to freezing for Three Gorges Dam[J]. China Three Gorges Construction,1999(11) :42-47. (in Chinese))

[7] 单旭辉,朱尔玉,韩玉莲,等. 引气剂对混凝土性能的影响[J]. 南水北调与水利科技,2004,2(6) :47-51. (SHAN Xu-hui, ZHU Er-yu, HAN Yu-lian, et al. Air-entraining additive on concrete capacity[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science and Technology, 2004, 2(6) :47-51. (in Chinese))

[8] 邬长森. 引气剂在高性能混凝土中的应用[J]. 建筑技术开发,1999,26(4) :19-21. (WU Chang-sen. Application of air-entraining agents to high-performance concrete[J]. Building Technique Development, 1999, 26(4) :19-21. (in Chinese))

[9] PIGEON M, PLEAU R. Durability of concrete in cold climates[M]. London E&FN SPON,1996 :159-185.

[10] 魏江勇. BLY 液体引气减水剂的研制及应用[J]. 水利水电科技进展,2001,21(5) :53-54. (WEI Jiang-yong. Development and

application of BLY water reduction agent [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2001, 21 (5) : 53-54. (in Chinese))

Optimization tests on air entraining admixtures for concrete

YU Xiao-ming^{1, 2}, REN Qing-wen¹

- (1. Department of Engineering Mechanics, Hohai University, Nanjing 210098, China ;
- 2. Water Resources Bureau of Xuzhou, Xuzhou 221002, China)

Abstract: The optimization tests on the air entraining admixtures for concrete was carried out combined with the protecting measures of the frost-resistant concrete slope of a medium-sized reservoir in Xuzhou. The influences of 6 kinds of air entraining admixtures such as triterpenoid non-ionic (ZY-99) on the frost-resistant performance of medium-low strength grade concretes were studied. A comparison among the tests indicate that the recently developed triterpenoid non-ionic (ZY-99) and the improved rosin-hot-polymer air entraining admixture have stable performance and high quality. The frost-resistant index of C15 concrete reaches the requirements of F200. Under the same test conditions, the volume of a kind of air entraining admixture should not exceed the maximum amount, otherwise it will have the opposite effect.

Key words: concrete ; frost-resistance ; air entraining admixture ; optimization test

北京国际力学中心无网格,质点类和
扩展有限元方法国际学术研讨会将在南京召开

近年来,无网格、质点类和扩展有限元法的发展突飞猛进,国内外的学者在广义流体动力学问题中的应用、非连续的光滑粒子流体动力学方法、在爆炸模拟中的应用、在水下爆炸冲击模拟中的应用、在具有材料强度的动力学中的应用、与分子动力学耦合的多尺度模拟的应用领域做出了大量贡献,为了进一步推动相关的科研和学术活动的开展,北京国际力学中心拟于 2009 年 10 月 12 ~ 17 日在南京举办“北京国际力学中心无网格、质点类及扩展有限元法国际学术研讨会”.大会主要就无网格、质点类和扩展有限元法的理论背景、数值方法、程序实施及其在许多领域应用开展广泛的学术交流,探讨今后学科发展的方向.有限元法是基于网格的数值方法,它在分析涉及特大变形(如加工成型、高速碰撞、流固耦合)、奇异性或裂纹动态扩展等问题时遇到了许多困难.同时,复杂三维结构的网格生成和重分也是相当困难和费时的.

近年来,无网格法和扩展有限元法得到了迅速发展,受到了国际计算力学界的高度重视.不同于有限元法,无网格法的近似函数是建立在一系列离散点上的,不需要借助于网格,克服了有限元法对网格的依赖性,在涉及网格畸变、网格移动等问题中显示出明显的优势,同时无网格法的前处理过程也比有限元法更为简单.

扩展有限元法是一种求解不连续力学问题的数值方法,它继承了常规有限元法的所有优点,在模拟界面、裂纹生长、复杂流体等不连续问题时特别有效,短短几年间得到了快速的发展与应用.

由于本次会议得到教育部、国家自然科学基金委员会和其它政府单位的赞助,本次会议对参会的中宾有一定优惠待遇.

联系人 鄧萱 联系方式 210098 南京市西康路 1 号,河海大学科技处 E-mail : wx@hhu.edu.cn
电话 025 - 83786951

(本刊编辑部供稿)