

高原低气压环境对引气砂浆孔结构的影响机理

杜振兴¹, 余 伟¹, 左文强¹, 王鹏刚²

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189;

2. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033)

摘 要: 高原低气压环境会影响气泡稳定性, 进而影响引气混凝土的孔结构和抗冻性。通过自建低气压搅拌装置, 研究了气压对新拌引气砂浆气孔结构的影响。结果表明: 气压降低会导致引气砂浆初始含气量降低, 气泡间距系数增大, 含气量经时损失增大, 孔结构劣化明显。低气压环境下引气砂浆孔结构劣化的主要机理是由于低气压加速了气泡体系的 Ostwald 熟化过程, 使得小气泡越来越小直至消失, 大气泡越来越大直至破裂, 气泡体系平均孔径增加, 加快了气泡体系的失稳速度。该研究结果对于理解低气压环境下气泡失稳机理和开发相应的稳泡技术具有指导意义。

关键词: 低气压; 引气砂浆; 气泡稳定性; 气孔结构

中图分类号: TU528.01 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1174-07

网络出版时间: 2023-03-29



Mechanism of Influence of Low Atmosphere Pressure on Pore Structure of Air-Entraining Mortar in Plateau Region

DU Zhenxing¹, SHE Wei¹, ZUO Wenqiang¹, WANG Penggang²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing

211189, China; 2. Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China)

Abstract: The low atmosphere-pressure in plateau regions will affect the bubble stability, thus affecting the air-void structure and frost resistance of air-entrained concrete. The effect of atmosphere pressure on the pore structure of freshly mixed air-entraining mortar was investigated via constructing a self-built low atmosphere pressure mixing device. The results show that the decrease of atmosphere pressure can decrease the initial air content of air-entrained mortar, increase the bubble spacing coefficient as well as air content loss through time, and deteriorate the pore structure. The mechanism of low atmosphere pressure effect on the pore structure of air-entrained mortar is mainly since the reduced atmosphere pressure accelerates the Ostwald ripening process of the bubble system, which makes the small bubbles smaller until they disappear and the large bubbles larger until they break, and the average pore size of the bubble system increases, thus accelerating the destabilization rate of the bubble system. These findings have important implications for understanding the mechanism of bubble destabilization under a low atmosphere pressure and developing the corresponding bubble stabilization techniques.

Keywords: low atmosphere pressure; air-entraining mortar; bubble stability; air-void structure

随着“一带一路”国家战略的逐步实施, 青藏高原地区的重大基础设施建设越来越多。高原地区混凝土耐久性问题也引发越来越多的关注^[1]。相比于平原地区, 高原环境具有大气稀薄, 气压低, 太阳

辐射大, 正负温交替频繁等典型的气候特征。青藏高原平均海拔在 4 000 m 以上, 很多地区 1 年当中出现正负温交替的天数超过 130 d^[2]。因此, 高原地区的混凝土基础设施更容易遭受冻融循环破坏。

收稿日期: 2022-09-30。 修订日期: 2022-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金(51890904, 52278247)。

第一作者: 杜振兴(1991—), 男, 博士研究生。

通信作者: 余 伟(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-30. Revised date: 2022-10-14.

First author: DU Zhenxing (1991—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 230189193@seu.edu.cn

Correspondent author: SHE Wei (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: weishe@seu.edu.cn

引气是提高混凝土抗冻融循环破坏能力的最常用方法。许多研究表明, 通过引气剂引入合适的气孔结构可以显著提高混凝土的抗冻性^[3-6]。然而, 高原地区的低气压和稀薄的空气含量会导致引气混凝土含气量降低, 孔结构劣化。迄今为止, 只有少量的研究关注低气压环境对混凝土气孔结构的影响。Yan 等^[7]比较了湖北地区(101 kPa)和西藏地区(65.9 kPa)的引气剂起泡性能和引气混凝土孔结构的不同表现; 研究发现: 相同引气剂掺量下西藏地区的新拌混凝土含气量比湖北地区低 30%到 47%, 降低大气压力会增加引气剂溶液的表面张力, 并降低引气剂泡沫的稳定性。Li 等^[8]研究表明随着气压的降低, 混凝土的含气量呈线性下降。此外, 初始含气量越高, 含气量随环境气压的降低而降低的比率越大。

通过以上研究和高原地区的许多实际工程项目, 可以发现低气压会导致硬化混凝土气孔结构劣化, 严重威胁引气混凝土的抗冻融循环的能力。然而, 目前低气压环境下气泡的失稳机理并不清楚, 因此很难开发相应的技术来针对性的解决高原环境下气泡失稳的问题。本工作通过自建低气压搅拌系统, 研究了不同气压下新拌引气砂浆气孔结构的演变规律, 并据此分析了高原低气压环境下气泡失稳的机理。

1 实验

1.1 原材料

所用水泥为 P·II 52.5 型普通硅酸盐水泥(江南小野田水泥有限公司)。所用砂为标准砂(厦门艾思欧标准砂有限公司)。所用引气剂包括松香类引气剂(AEA 1)、聚醚类引气剂(AEA 2)(江苏苏博特新材料有限公司)、三萜皂苷类引气剂(AEA 3)(山东鸿泉化工科技有限公司)、十二烷基硫酸钠(AEA 4)(上海麦克林生化科技有限公司)。4 种引气剂均为工程中常用的混凝土引气剂类型, 其中 AEA 1、AEA 2 为液体型, AEA 3、AEA 4 为粉体型。所用减水剂为聚羧酸型减水剂(江苏苏博特新材料有限公司)。拌和水为自来水。

1.2 砂浆配合比及低气压环境搅拌制度

砂浆基础配合比为水泥 912 kg/m³, 砂 795 kg/m³, 水 410.4 kg/m³, 减水剂 0.46 kg/m³。新拌砂浆的扩展度约为 210 mm。引气剂的掺量根据不同气压进行调整, 控制初始含气量(体积分数)在 7%~8%之间。

自建的低气压搅拌装置如图 1 所示。搅拌时

首先将水泥、砂倒入搅拌仓, 在常压下以 100 r/min 的速度搅拌 1 min。然后将引气剂、减水剂加入拌合水, 搅拌均匀后倒入搅拌仓。利用真空泵将搅拌仓内气压控制到设定值(101 kPa、80 kPa、70 kPa 和 60 kPa)后, 砂浆在相应的气压下以 300 r/min 的速度搅拌 5 min。为了研究新拌浆体气孔结构的经时变化, 搅拌完成后浆体在不同压力下放置相应时间(0、30、60 min 和 90 min)后, 打开搅拌仓和低气压模具之间的阀门, 浆体流入低气压模具后关闭阀门。解除搅拌仓和模具之间的连接后, 从模具中取适量砂浆样品进行气孔结构表征。

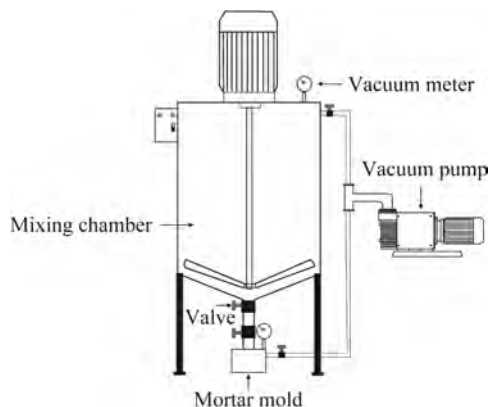


图 1 低气压搅拌装置示意图

Fig. 1 Schematic of low atmospheric pressure mixing device

1.3 新拌浆体气孔结构表征

新拌浆体的气孔结构通过 AVA-3000 (AVA, Germann Instruments, Denmark) 气孔结构分析仪测量。测试时首先从低气压模具中取出 20 mL 的新拌砂浆样品, 注入 AVA 释放液中。仪器通过磁力搅拌释放出浆体中的气泡。AVA 释放液具有适当的黏度和亲水性, 可以使气泡保持原来的大小, 不发生聚集或破裂。在释放液上方, 气泡通过水柱上升后被一个与精密天平相连接的托盘收集。由于托盘浸泡在水中, 当气泡聚集在托盘下面时, 托盘的浮力会发生变化。托盘的浮力变化, 通过质量的变化来测量, 并记录为时间的函数。根据 Stokes 定律, 较大的气泡比较小的气泡上升得更快, 会更早被收集。因此, 对于上升了已知距离的气泡, 可以通过它们到达液体表面的时间来确定气泡的大小。因此, 通过记录托盘质量随时间的变化, 可以计算出收集的气泡的量以及尺寸分布^[9], 根据气泡尺寸分布, 仪器可以计算出气泡间距系数, 其算法与 ASTM C 457^[10]中的计算硬化混凝土气孔参数的原理相同, 这种方法对于新拌混凝土气孔结构的表征

具有较高的准确性^[11–12]。为了保证气孔结构测试精度,相同类型的砂浆样品在同一条件下至少重复测量 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 气压对新拌砂浆初始气孔参数的影响

常压下(101 kPa)将新拌砂浆的初始含气量控制在 7%~8%之间,在保持引气剂掺量不变的情况下降低拌和时的气压。如图 2 所示,4 种不同类型的引气剂展现出类似的趋势,即随着气压的降低,新拌砂浆初始含气量不断下降。当气压由 101 kPa 下降到 80 kPa,砂浆初始含气量降低到 4.5%~5.3%之间,相较于常压下含气量降低了 26%~42%。当气压下降至 70 kPa,砂浆初始含气量降低到 3.3%~4.4%之间,相比于常压含气量降低了 42%~58%。当气压继续下降至 60 kPa,砂浆初始含气量下降至 2.3%~4.3%之间,相比于常压含气量降低了 44%~70%。

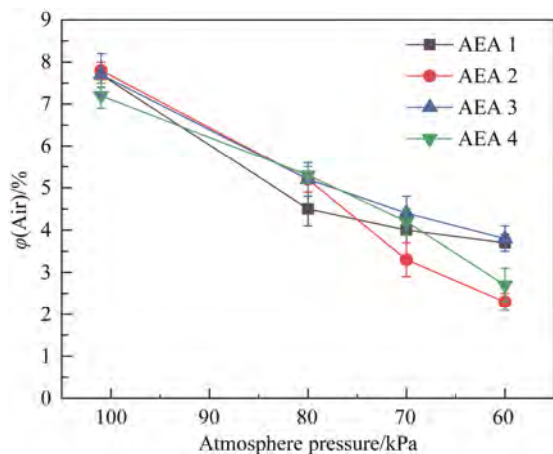


图2 气压对引气砂浆初始含气量(ϕ , 体积分数)的影响
Fig. 2 Effect of atmosphere pressure on the initial air content (ϕ , volume fraction) of air-entrained mortar

气泡间距系数与混凝土抗冻性密切相关,在含气量一定的情况下,气泡孔径越小,气泡间距系数也越小,混凝土抵抗冻融循环的能力就越强。不同气压下新拌砂浆气泡间距系数如图 3 所示。可以看出常压下不同类型的引气剂的气泡间距系数差别不大。随着气压的降低,引气砂浆气泡间距系数逐渐增大,即砂浆的气孔结构发生劣化,抗冻融循环能力降低。同时可以发现,气压的降低导致不同引气剂孔结构劣化的程度不同。比如,当气压由 101 kPa 降低到 60 kPa,使用 AEA 3 引气剂的砂浆,气泡间距系数增加了 33%,相比于其他 3 种引气剂,气泡

间距系数增幅较小。而使用 AEA 4 的砂浆,当气压由 101 kPa 降低到 60 kPa,气泡间距系数增加了 75%,增幅最大。

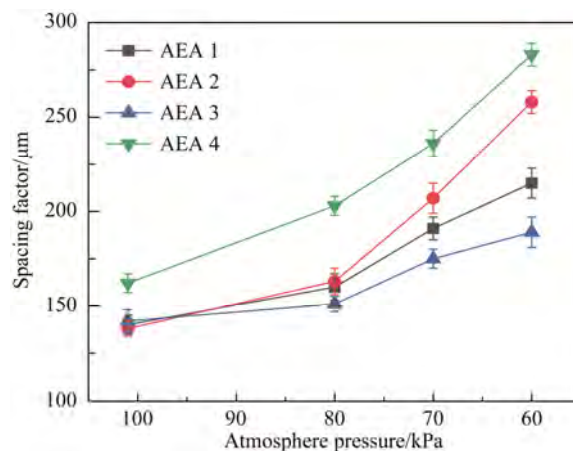


图3 气压对引气砂浆初始气泡间距系数的影响
Fig. 3 Effect of atmosphere pressure on the initial spacing factor of air-entrained mortar

2.2 气压对新拌砂浆气孔参数经时变化的影响

混凝土中的气泡在浆体硬化前会不断发生演化,初始气泡参数满足抗冻要求不能代表硬化后的气孔结构也能够满足要求,因此研究气孔参数经时变化对于评估气泡稳定性和混凝土抗冻性至关重要。低气压会导致引气砂浆初始含气量降低,通过增大引气剂掺量将不同气压下的砂浆初始含气量均控制在 7%~8%之间,然后研究气泡参数随时间的变化情况。如图 3 所示,4 种不同类型的引气剂,在常压下 90 min 内的含气量损失均在 1%以内,表现出较好的气泡稳定性。但是随着气压的降低,含气量的经时变化逐渐增大。如图 3 a 所示,使用 AEA 1 的引气砂浆,在 60 kPa 的低气压下,初始含气量 7.7%,90 min 时含气量降低到 4%,含气量损失 48%。如图 3 b 所示,使用 AEA 2 的引气砂浆,在 60 kPa 的低气压下,由初始含气量 7.5% 降低到 90 min 时的 4.8%,含气量(体积分数)损失 36%。类似的,如图 3 c 和图 3 d,所示,对于使用 AEA 3 和 AEA 4 的引气砂浆,在 60 kPa 的低气压下,90 min 的含气量损失分别为 33%和 42%。

引气砂浆气泡间距系数在不同气压下的经时变化如图 5 所示,可以看出,随着时间的延长,引气砂浆的气泡间距系数逐渐增大,但是低气压下,气泡间距系数经时增大的趋势更加明显。如图 5a 所示,在常压下,对于使用 AEA 1 的引气砂浆,气泡间距系数 90 min 时增加了 16%。但是在 60 kPa 的

低气压下, 气泡间距系数增加了 60%。对于 AEA 2 (图 5b)、AEA 3 (图 5c) 和 AEA 4 (图 5d) 在 60 kPa 的低气压下, 90 min 时气泡间距系数较初始值分别增大了 83%、76% 和 71%。

引气砂浆气泡尺寸分布在不同气压下的经时变化如图 6 所示。图 6 a 和图 6 b 分别为使用 AEA 1 引气剂的砂浆在常压以及 60 kPa 的低气压下气泡尺寸分布的经时变化。由图 6a 和图 6b 可以看出, 常压下气泡尺寸分布经时变化不明显, 这也说明了常压下引气砂浆中气泡稳定性比较高。当气压降低到 60 kPa 时可以看出, 初始时砂浆中小尺寸(75~150 μm)的气泡含量明显增加, 这主要是由于为了达到相同的初始含气量, 低气压下使用了更多的引气剂, 降低了拌合水的表面张力, 从而在搅拌时产生了更多的小气泡^[13]。但是随着时间的延长, 含气量损失的同时, 气泡累积分布曲线也逐渐向右偏移, 即平均气泡尺

寸逐渐增大。可以看出 90 min 时, 125 μm 以下的小气泡全部消失。类似的情况也可以从使用了 AEA 4 的引气剂的砂浆中发现(图 6c 和图 6d)。这说明低气压会降低气泡的稳定性, 低气压环境下气泡尺寸增大的趋势更加明显。

2.3 低气压环境下气泡失稳机理

通过上述试验结果可以看出低气压环境不仅导致含气量下降, 气泡稳定性也会降低, 从而导致引气砂浆孔结构劣化。砂浆初始含气量的降低主要是由于低气压环境下大气稀薄, 环境中空气含量下降, 从而导致相同掺量的引气剂在低气压环境下引入的气泡更少。同时试验结果也表明即使通过提高引气剂掺量来提高低气压环境下砂浆初始含气量, 孔结构经时劣化的问题也很难保证其抗冻性。因此, 低气压环境下气泡失稳的机理需要深入探讨。

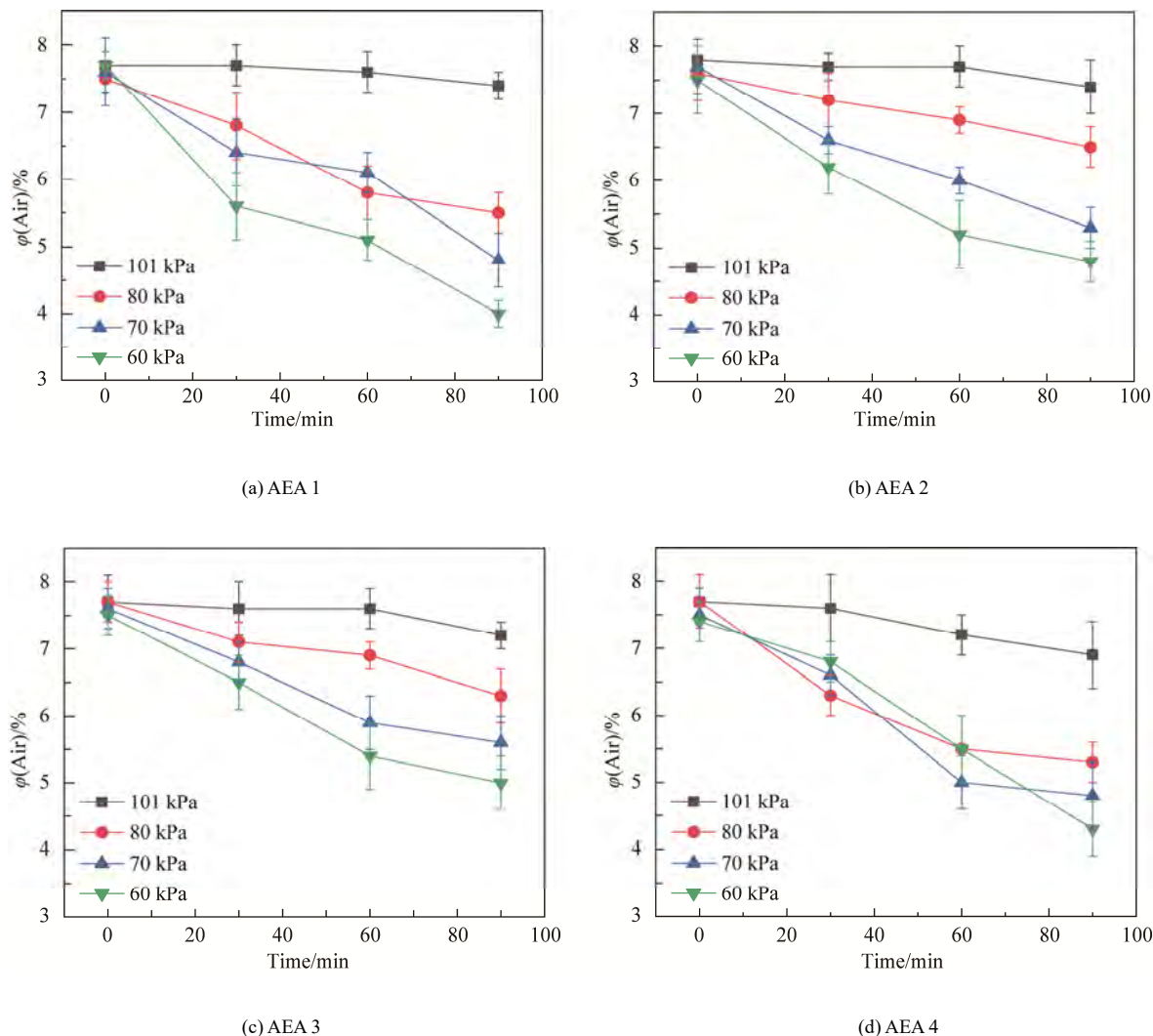


图 4 引气砂浆含气量在不同气压下的经时变化

Fig. 4 Time evolution of air content of air-entrained mortar at different atmosphere pressures

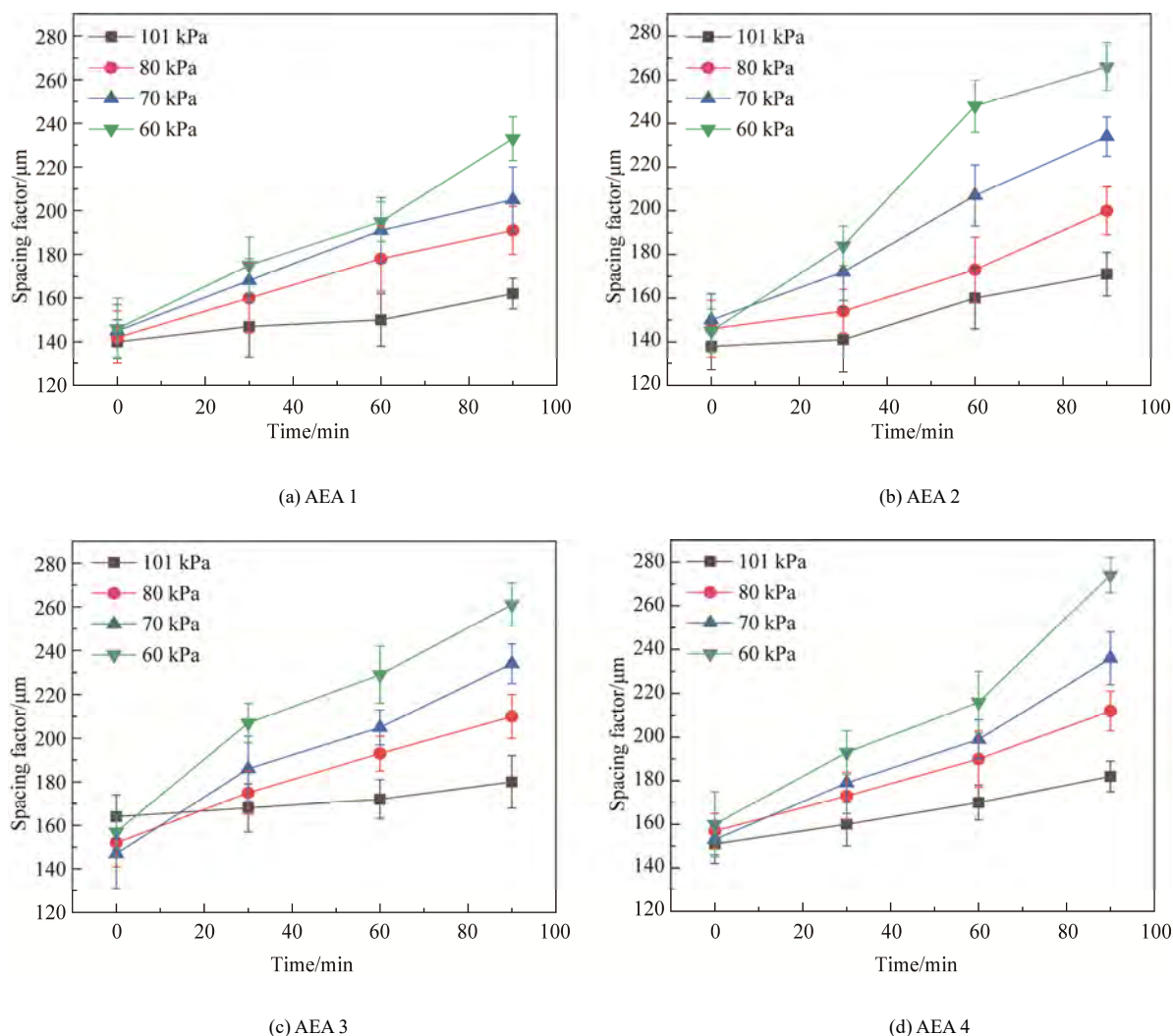


图5 引气砂浆气泡间距系数在不同气压下的经时变化
Fig. 5 Time evolution of spacing factor of air-entrained mortar at different atmosphere pressures

对于泡沫体系, 气泡失稳机理比较明确: 气泡的排液, 气泡的 Ostwald 熟化(又被称作气泡歧化), 气泡的融合控制了泡沫体系的演化过程^[14]。引气混凝土中的气泡相比于泡沫体系其气泡数量较少, 气泡之间相对独立, 不像泡沫体系一样气泡之间相互接触, 而且气泡浸没在浆体中。因此, 气泡排液和气泡融合的过程可以忽略, 引气混凝土中气泡的失稳主要是由于气泡的 Ostwald 熟化导致的^[15]。气泡的 Ostwald 熟化(图 7)是由于大小气泡内部压力差所导致的。根据 Young-Laplace 方程, 小尺寸的气泡内部压力大于大尺寸的气泡。在这个压力差的作用下, 气体由小尺寸气泡向大尺寸气泡传输, 从而导致小尺寸气泡越来越小直到消失, 大尺寸气泡越来越大, 随着时间的延长, 气泡的平均尺寸增加^[16]。

假设所有的气泡内气体相互扩散时, 都是先把

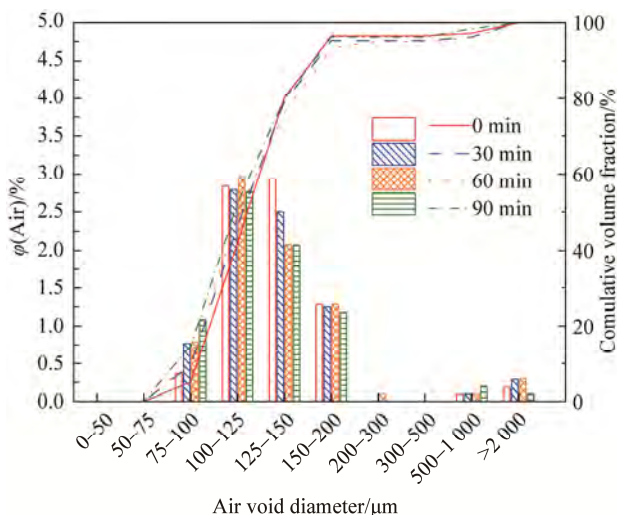
气体扩散到周围的液体中, 再通过液体扩散到其他气泡中来完成 Ostwald 熟化过程, 这个假设在气泡含量不高, 不相互接触的情形下是合理的。而且这种情况与引气混凝土中气泡分布情况类似。基于上述假设, Lemlich 等^[17]提出的基于气泡之间气体扩散的气泡演化模型, 如式(1)所示:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2RTJ\sigma}{P_0} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{r} \right) \quad (1)$$

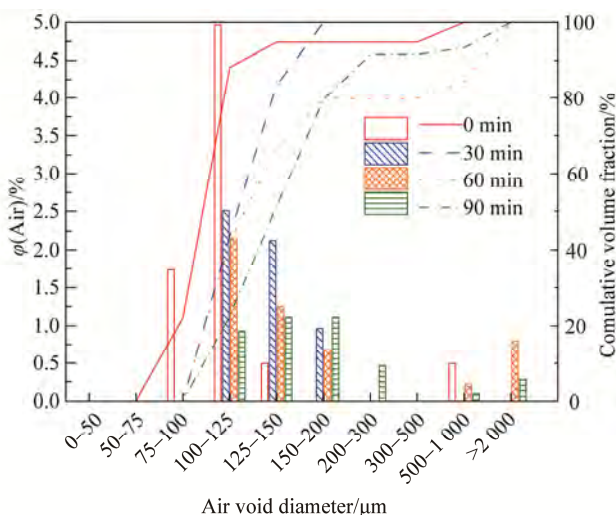
其中: r 为气泡半径; t 为时间; R 为理想气体常数; T 为温度; J 为气泡液膜气体扩散系数; σ 为表面张力; P_0 为气泡的外部压力, 可近似等于大气压力; ρ 为与液体中气体浓度等价的虚拟气泡半径。 P_0 的降低, 会导致气泡演变过程加速, 即气泡 Ostwald 熟化过程加快, 其结果就是小气泡越来越小直至消失, 大气泡越来越大, 直至破裂。这与低气压环境下引气混凝土气泡失稳情况一致。因此可以推测, 低气压环境下引气混凝土气

泡失稳的主要机理是低气压环境加快了气泡之间以及气泡和浆体中气体传输过程, 导致浆体中

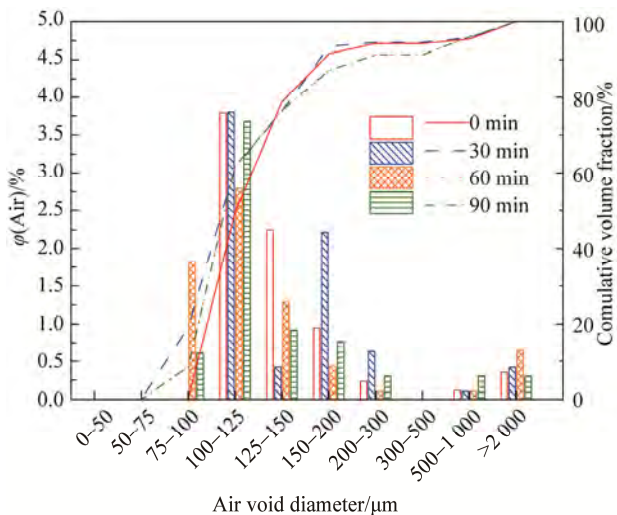
气泡 Ostwald 熟化过程加剧, 气泡经时劣化情况加剧。



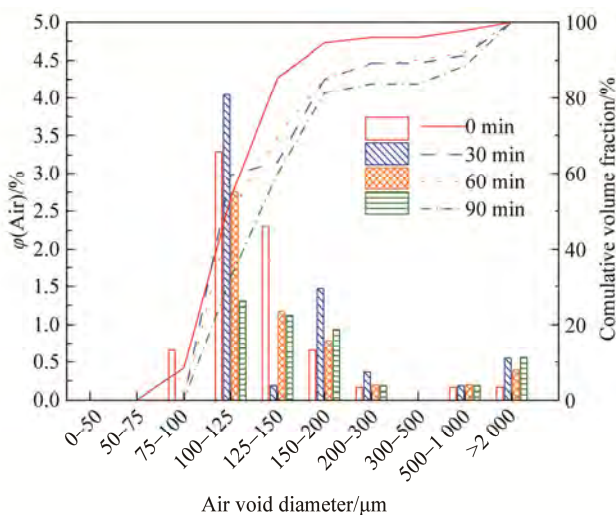
(a) AEA 1, 101 kPa



(b) AEA 1, 60 kPa



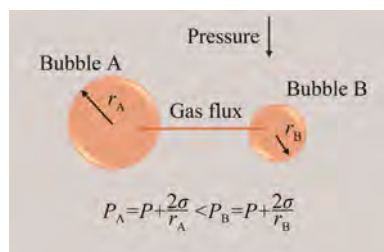
(c) AEA 4, 101 kPa



(d) AEA 4, 60 kPa

图 6 引气砂浆气泡尺寸分布在不同气压下的经时变化

Fig. 6 Time evolution of bubble size distribution of air-entrained mortar at different atmosphere pressures



Note: P_A and P_B are the internal pressure of bubble A and B, P is the external pressure of the bubbles, r_A and r_B are the radii of bubble A and B, and σ is the surface tension of the liquid

图 7 气泡 Ostwald 熟化示意图

Fig. 7 Schematic of the Ostwald ripening process of bubbles

3 结论

1) 在保持引气剂掺量固定的情况下, 引气砂浆初始含气量随着气压的降低而降低, 气泡间距系数随着气压的降低而增加, 气孔结构出现劣化。

2) 提高引气剂掺量可以在低气压环境下得到与常压下相似的初始含气量和气泡间距系数。但是低气压环境下含气量经时损失加剧, 气泡间距系数经时增大现象更加明显, 仍然会导致引气砂浆气孔结构劣化。

3) 根据气泡分布经时变化情况分析, 低气压环

境下气孔结构劣化的主要机理是低气压环境导致气泡 Ostwald 熟化过程加快。因此, 在以后的工作中可以考虑采用纳米颗粒或其他功能性引气剂降低气泡液膜的气体扩散系数, 抑制气泡之间及气泡和浆体之间气体的交换, 从而提高低气压环境下引气气泡的稳定性。

参考文献:

- [1] GE X, GE Y, LI Q F, et al. Effect of low air pressure on the durability of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 187: 830–838.
- [2] 李雪峰. 青藏高原地区混凝土抗冻设计及预防措施研究[D]. 东南大学, 2015.
LI Xuefeng. Anti-frost design method and preventive measures for concrete structure in the Qinghai-Tibet plateau (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2015.
- [3] GOKCE A, NAGATAKI S, SAEKI T, et al. Freezing and thawing resistance of air-entrained concrete incorporating recycled coarse aggregate: The role of air content in demolished concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(5): 799–806.
- [4] MAYERCSIK N P, VANDAMME M, KURTIS K E. Assessing the efficiency of entrained air voids for freeze-thaw durability through modeling[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 88: 43–59.
- [5] PIGEON M, PLEAU R. *Durability of Concrete in Cold Climates*[M]. E & FN Spon, London, 1995.
- [6] PILTNER R, MONTEIRO P J M. Stress analysis of expansive reactions in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(6): 843–848.
- [7] YAN S, HUAQUAN Y, SHIHUA Z, et al. Effect of atmospheric pressure on performance of AEA and air entraining concrete[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2018, 2018: 1–7.
- [8] LI X, FU Z, LUO Z. Effect of atmospheric pressure on air content and air void parameters of concrete[J]. *Mag Concr Res*, 2015, 67(7/8): 391–400.
- [9] FANTOUS T, YAHIA A. Air-void characteristics in highly flowable cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 235: 117454.
- [10] ASTM C457/C457M-12, Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete[S]. West Conshohocken, 2012.
- [11] MAGURA D D. Air Void Analyzer Evaluation[R]. Construction Technology Laboratories. Inc., Report FHWA-SA-96-062, Washington, USA, 131, 1996.
- [12] HANSON T D. Evaluation of the RapidAir 457 Air Void Analyzer, Final Report for MLR-12-01, Highway Division[C]// Iowa Department of Transportation, 2012: 52.
- [13] DU Z, XIONG J, ZUO W, et al. Using modified nano-silica to prevent bubble Ostwald ripening under low atmospheric pressure: From liquid foam to air-entrained cement mortar[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 132: 104627.
- [14] CANTAT I, COHEN-ADDAD S, ELIAS F, et al. *Foams: Structure and Dynamics*[M]. Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [15] DU L, FOLLIARD K J. Mechanisms of air entrainment in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(8): 1463–1471.
- [16] ETTELAIE R, MURRAY B S. Evolution of bubble size distribution in particle stabilised bubble dispersions: Competition between particle adsorption and dissolution kinetics[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2015, 475: 27–36.
- [17] LEMLICH R. Prediction of changes in bubble size distribution due to interbubble gas diffusion in foam[J]. *Ind Eng Chem Fundamen*, 1978, 17: 89–93.