

硅烷改性剂对清水砼耐久性的影响研究

宋新力, 王永

(河南交通职业技术学院, 河南 郑州 450006)

摘要: 为研究硅烷改性剂对清水砼耐久性能的影响,通过氯离子扩散快速渗透试验、抗干燥收缩试验、抗碳化试验、抗硫酸盐侵蚀与抗冻性试验对掺加不同硅烷改性剂和矿料的清水砼性能进行分析。结果显示,硅烷改性剂显著改善了清水砼的抗压强度,且硅烷单体(乙烯基三甲氧基硅烷)与粉煤灰相结合对砼强度的改善效果优于掺加硅烷聚合物 MH50 与矿渣;MH50 对各指标的改善效果优于硅烷单体,掺加粉煤灰、矿渣可提高清水砼的干缩率;硅烷单体与粉煤灰的相互结合对砼抗渗透性能的改善效果最佳,而 MH50 与矿渣相结合对碳化深度、抗硫酸盐侵蚀、质量损失率和相对动弹性模量的改善效果最佳。汇总研究成果,推荐采用硅烷改性剂优化设计清水砼,提高其耐久性。

关键词: 公路;清水砼;硅烷;粉煤灰;矿渣;耐久性

中图分类号: U416.216

文献标志码: A

文章编号: 1671-2668(2017)01-0092-06

清水砼因施工方便、自身具备装饰效果而被广泛用于市政、道路等工程。清水砼与普通砼的主要区别在于其一次浇筑成型,表面没有装饰材料作为保护层而长期裸露于自然环境中,直接受到外界自然环境的腐蚀作用,因而对其配合比设计和耐久性提出了更高的要求。目前主要采用养护剂对砼进行处理,阻碍污染物侵入,降低腐蚀破坏,从而延长结构物的寿命。如戴永宁提出采用有机硅对砼进行表面浸泡处理,显著提高了抗冻性能;马志鸣等通过内掺硅烷乳液方式分析砼的抗冻性能,结果显示内掺有机硅对其抗冻性能的改善较小;韩秉烨选择粉煤灰和硅粉作为添加剂制作砼,显著提高了其强度;孙宗全利用矿渣粉取代水泥,结果显示矿渣粉能显著提高 C—S—H 凝胶含量,增加砼的密实度和强度性能。但针对硅烷改性剂与清水砼性能之间的研究鲜有涉及。该文设计不同硅烷改性剂、掺合料的清水砼,分析硅烷改性剂对其性能的影响,优化清水砼配合比设计;通过抗渗性能、收缩性能、抗碳化能力、抗冻和抗硫酸盐侵蚀性能指标试验,分析硅烷改性剂、掺合料类型对清水砼耐久性能的影响,为实体工程应用提供技术支持。

1 试验材料及方案

1.1 原材料选择

目前,清水砼用原材料品质受区域地理环境等影响而参差不齐,不同水泥与减水剂的作用相差很

大,形成的清水砼的表面颜色深浅、亮度相差甚远,碳化能力也不一样。以减水剂而言,不同减水剂与水泥的匹配不同,对砼性能如坍落度、抗碳化能力、强度的影响也不同。

为了更好地反映实际工程所用砼的使用性能,试验采用郑州市北三环中州大道互通立交桥标段的原材料。水泥为双龙水泥集团生产的 P.O42.5 普通硅酸盐水泥,其性能见表 1;细集料为南阳产河砂,细度模数为 2.7,含水率为 4.21%;粗集料为河南贾峪生产的 5~25 mm 连续级配碎石;外加剂为上海麦斯特建材有限公司生产的高效减水剂 SP8;硅烷材料选择 MH50 烷基烷氧基硅烷和硅烷单体(乙烯基三甲氧基硅烷),由德国申德欧公司生产,均为乳液,按照内掺法进行掺配;外掺料为粉煤灰、矿渣,其基本性能见表 2。

表 1 水泥的基本性能

技术指标	指标值	
标准稠度用水量/%	24.1	
初凝时间/min	157	
终凝时间/min	218	
比表面积/(kg·m ⁻²)	387	
安定性	合格	
抗折强度/MPa	3 d	58
	28 d	67
抗压强度/MPa	3 d	33.1
	28 d	50.7

表 2 外掺料的基本性能

外掺料	烧失 类型 量/ %	各成分的含量/ %					
		SiO ₂	AL ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃
矿渣	5.2	37.5	16.71	29.1	6.22	4.1	0.6
粉煤灰	2.8	52.3	33.70	2.8	1.10	4.2	0.5

1.2 试验方案设计

1.2.1 配合比设计试验

选择 7 组清水砼配合比(见表 3),设计强度为 C50,通过改变硅烷改性剂、掺合料等分析其强度变化。为保证成型试件质量均匀,降低材料离析对其性能的影响,每组砼配合比成型 120 L,每次成型 30

L,抗压强度试件成型为 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体,按照 JTG E30—2005《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》进行测试。试验分析内容如下:

(1) 分析硅烷聚合物与硅烷单体类型对清水砼强度的影响,其中硅烷聚合物 MH50 最佳用量为 4%(水泥质量,内掺法),硅烷单体最佳用量为 3.5%(水泥质量,内掺法)。

(2) 分析矿料与硅烷聚合物相互作用对清水砼强度的影响,外掺料最佳用量见表 3。

(3) 分析外掺料与硅烷聚合物作用下振动拌和时间对砼强度的影响。

表 3 清水砼配合比设计

配合比编号	掺合料	硅烷改性剂	砼配合比/(kg·m ⁻³)				
			水泥	掺合料	砂	石子	水
1 [#]	—	—	15.0	0.0	22.0	32.8	3.8
2 [#]	—	MH50	15.0	0.0	22.0	32.8	3.8
3 [#]	—	硅烷单体	15.0	0.0	22.0	32.8	3.8
4 [#]	粉煤灰	MH50	12.1	3.0	21.6	31.3	3.9
5 [#]	粉煤灰	硅烷单体	12.1	3.0	21.6	31.3	3.9
6 [#]	矿渣	MH50	13.3	1.7	21.6	31.3	3.1
7 [#]	矿渣	硅烷单体	13.3	1.7	21.6	31.3	3.1

1.2.2 耐久性测试试验

清水砼的耐久性不仅与结构安全密切相关,也对砼构件的外观质量具有显著影响。这里主要利用抗渗透性、抗干燥收缩性、抗碳化性、抗硫酸盐侵蚀与抗冻性等指标分析硅烷改性剂对清水砼耐久性的

影响。选用 5 组配合比(见表 4)进行试验研究,其中 8[#]、9[#]、10[#] 配合比用于对比分析硅烷改性剂对耐久性的影响,11[#]、12[#] 配合比分别掺入粉煤灰和矿渣,研究硅烷改性剂与掺合料相互作用对砼耐久性的影响。

表 4 耐久性试验用砼配合比设计

配合比编号	硅烷改性剂	掺合料	砼配合比/(kg·m ⁻³)					
			水泥	掺合料	砂	石子	减水剂 SP8	水
8 [#]	—	—	500	0	674	1 098	7.5	151
9 [#]	MH50	—	500	0	695	1 042	5.0	166
10 [#]	硅烷单体	—	400	100	695	1 042	5.0	166
11 [#]	硅烷单体	粉煤灰	400	100	695	1 042	5.0	166
12 [#]	MH50	矿渣	300	90	735	1 103	5.0	142

2 清水砼强度影响分析

清水砼强度质量优劣主要受原材料、配合比设计等因素影响。上述配合比下不同龄期清水砼的抗压强度见表 5。

2.1 硅烷改性剂对清水砼强度的影响

如图 1 所示,硅烷改性剂对清水砼强度的影响显著,有助于提高砼强度,2[#]、3[#] 砼 7 d 强度分别提高 15.7% 和 61.2%,90 d 强度分别提高 9.1% 和 42.7%。掺加硅烷单体的砼(3[#]),其早期强度(7 d)

和长期强度(90 d)均最佳,说明硅烷单体对砼内部改善效果较为显著;MH50 的改善效果一般。随着养护周期的增加,硅烷改性剂对砼强度的影响逐渐下降,说明硅烷改性剂更有助于提高清水砼的早期强度。文献[7]、[8]认为硅烷单体对清水砼的工作性影响较小,坍落损失较小,与上述结果一致。

表5 不同龄期下各组清水砼的抗压强度

配合比 编号	坍落度/ cm	抗压强度/MPa		
		7 d	28 d	90 d
1 [#]	17.1	38.1	48.8	55.0
2 [#]	16.0	44.1	58.3	60.0
3 [#]	17.8	61.4	71.4	78.5
4 [#]	7.3	55.1	65.0	82.0
5 [#]	22.3	69.4	79.8	81.1
6 [#]	16.7	68.9	80.1	80.7
7 [#]	18.0	65.0	70.1	83.6
4 [#] -30	—	55.6	70.5	81.1
5 [#] -30	—	68.4	78.9	82.0

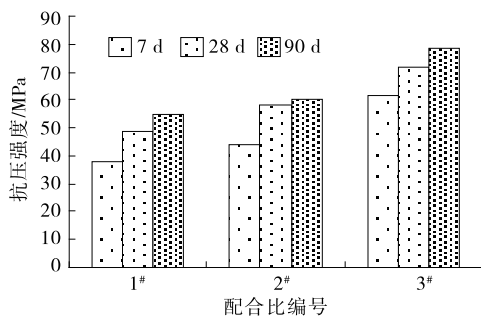


图1 硅烷改性剂对清水砼强度的影响

2.2 掺合料对清水砼强度的影响

如图2所示,粉煤灰、矿渣对砼抗压强度存在一定影响。与1[#]砼相比,4[#]~7[#]砼(分别掺加了粉煤灰和矿渣)各龄期抗压强度均有所提高,如4[#]、5[#]砼的7、90 d抗压强度分别提高44.6%、49.1%和82.2%、47.5%,说明掺加矿物结合料有利于砼强度发展。对于掺加粉煤灰的砼,硅烷单体与粉煤灰相互作用后对砼早期强度的改善更为显著;对于矿渣掺合料,MH50 与其协同作用更为显著,对砼早期强度的改善较好。与2[#]砼相比,4[#]、6[#]砼的7、28 d强度分别提高24.9%、56.2%和11.5%、37.4%;与3[#]砼相比,5[#]、7[#]砼的7、28 d强度分别提高13.0%、11.8%和5.9%、-1.8%。说明掺入不同类型矿料对砼不同龄期的强度具有不同的影响。文献[9]指出粉煤灰对砼早期强度贡献较大,矿渣粉对砼

后期强度有较大改善;掺粉煤灰砼的硬化色泽较暗,掺矿渣的色泽明亮。

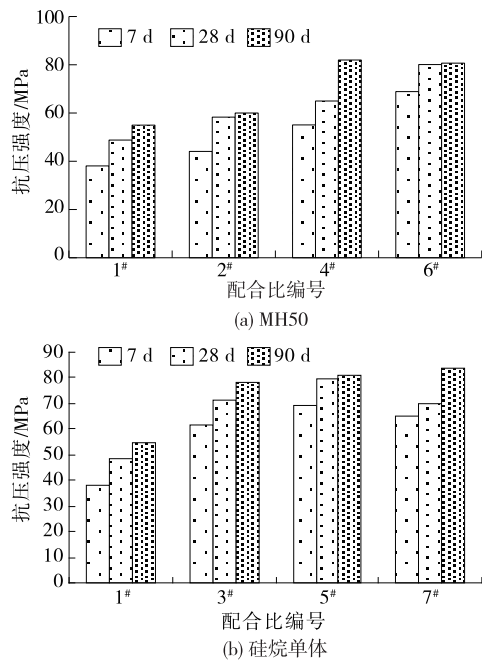


图2 掺合料对清水砼强度的影响

2.3 拌和振动时间对清水砼强度的影响

如图3所示,成型振动时间的延长对砼各龄期强度影响不显著。对于4[#]砼,振动10和30 s时,其7和90 d抗压强度分别为55.1、55.6和82、81.1 MPa,几乎一致,说明该配合比清水砼具有优良的粘聚性,延长拌和时间对其性能无显著影响。现场施

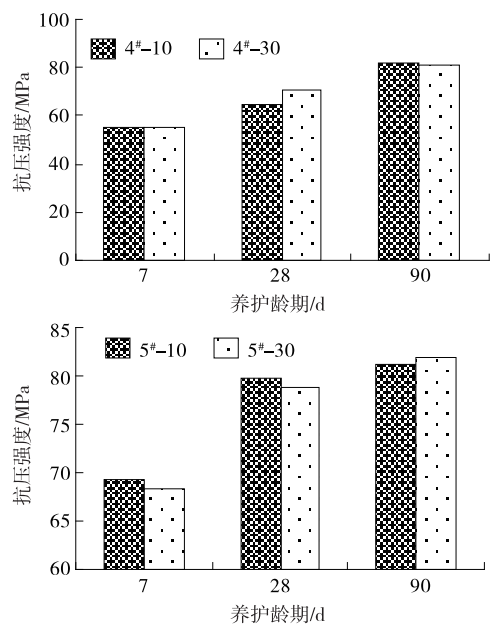


图3 拌和时间对清水砼强度的影响

工中依据实际情况,可考虑适当延长拌和振动时间,以减少砼表面微气泡,提高外观质量。

3 硅烷改性剂对清水砼耐久性的影响

3.1 抗渗性能分析

清水砼的抗渗透能力严重影响结构物的使用寿命。氯离子扩散系数能反映清水砼抗侵蚀的能力,扩散系数越大,说明氯离子在砼内部扩散越容易,砼的抗渗透能力越差;反之,抗渗透性能越好。依据 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》,对 8#~12# 砼标准养护 28 d 试件进行氯离子扩散快速渗透试验,采用扩散系数和渗透深度指标进行分析,结果见图 4。

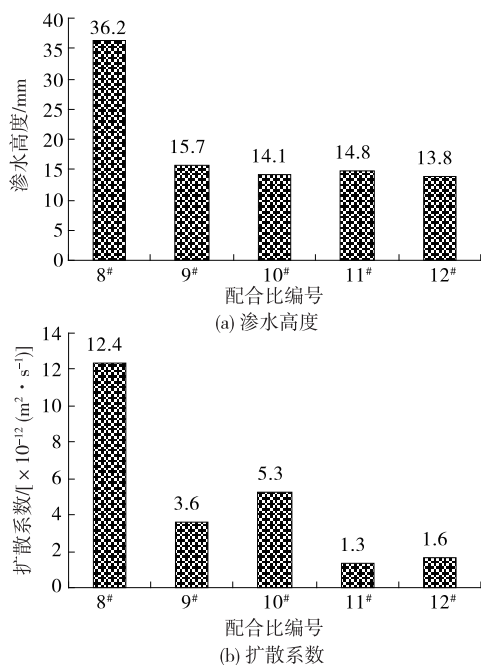


图 4 8#~12# 砼渗水高度和扩散系数测试结果

由图 4 可知:8#~12# 清水砼均不透水,抗渗压力都大于 3.0 MPa,硅烷改性剂显著降低了清水砼的渗透和扩散系数,MH50 对氯离子的扩散抑制能力优于硅烷单体,而掺加硅烷单体与粉煤灰(11#)的砼其氯离子扩散系数远小于掺加 MH50 与矿渣的砼(12#)。说明硅烷单体与粉煤灰之间具有良好的协同作用,能提高清水砼内部密实性,进一步改善其抗渗透效果。根据文献[10],扩散系数 $D < 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,则砼的抗氯离子渗透性能优秀; $D < 8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,则砼的抗氯离子渗透性能良好。11#、12# 砼的扩散系数分别降低 89.5% 和 87.1%,抗氯离子渗透能力达到优。从砼劈裂内部渗水高度指标

并不能较好地分辨硅烷改性剂与掺合料等因素对氯离子扩散的影响。

3.2 干燥收缩性能分析

清水砼结构物由于收缩产生裂缝,轻则影响外观及装饰效果,重则引起内部结构产生早期破坏,进而影响其耐久性。按照 GB/T 50082—2009 的要求成型 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 515 \text{ mm}$ 试件,在恒温(20 ± 2) °C、恒湿(60 ± 5)% 干缩试验箱进行标准养护,分析 8#~12# 砼抗干燥收缩能力随养护龄期的发展模式,探讨其体积变形能力,结果见图 5。

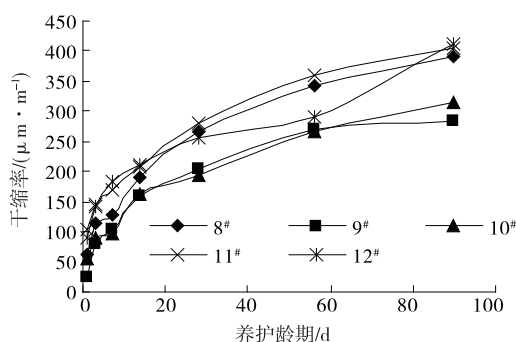


图 5 8#~12# 清水砼抗干燥收缩能力随龄期的变化

由图 5 可知:掺加不同硅烷改性剂和掺合料的砼其干缩变化曲线不同。硅烷改性剂对砼干缩性能的影响显著,可保证砼内部水化作用需水量,内部水分子转移较少,能降低应力变形和干缩变形,如 9#、10# 砼的 90 d 干缩率分别为 284 和 313.7 $\mu\text{m}/\text{m}$,与 8# 砼相比,分别降低 27.3% 和 19.7%。而掺加粉煤灰和矿渣的砼其干缩率显著增加,尤其是早期干缩,如 11#、12# 砼的 7 d 收缩率为 171.2 和 184 $\mu\text{m}/\text{m}$,与 8# 砼相比,分别提高 34.2% 和 44.3%,说明外掺料加入会吸收一部分水分,导致砼内部因干燥收缩变形增强,砼收缩提高。另外,掺加粉煤灰和矿渣对砼干缩性能的影响远高于硅烷改性剂对砼干缩降低的效果,建议实际工程中严格控制粉煤灰和矿渣用量,同时掺加硅烷聚合物 MH50 进一步改善其抗干缩能力。

3.3 抗碳化性能分析

普通砼结构中保护层厚度一般为 20~25 mm。受自然环境等复杂因素作用,砼碳化不可避免。对于清水砼,如何降低或避免碳化值得深入研究。按照 GB/T 50082—2009 的要求,将养护 23 d 试件放入 60 °C 烘箱中干燥 48 h,再放入碳化试验箱,试件间距不小于 50 mm,在二氧化碳浓度(20 ± 3)%、相对湿度(70 ± 5)%、温度(20 ± 2) °C 下进行快速碳化

试验,结果见表 6。

表 6 不同配合比清水砼的碳化深度测试结果

配合比 编号	碳化深度/mm		
	14 d	28 d	90 d
8 [#] (模板面)	0.0	2.8	4.8
8 [#] (成型面)	3.8	8.8	14.5
9 [#]	0.5	0.6	1.2
10 [#]	0.7	1.2	2.2
11 [#]	0.0	0.9	1.6
12 [#]	0.0	0.0	0.6

由表 6 可知:1) 掺加硅烷改性剂、粉煤灰和矿渣均能显著降低砼碳化深度,抗碳化能力有所提高,改善程度与改性剂、掺合料类型有关。9[#]~12[#] 砼的抗碳化能力均优于 8[#],尤其是 11[#]、12[#] 砼,这与 MH50 和硅烷单体能降低碳化深度与材料的分子结构及粘度等有关,复杂的分子结构和粘稠状态在一定程度上填补了砼表面深度范围内大部分毛细孔,CO₂不易渗透到结构内部。如 9[#]、10[#] 砼的 14 d 抗碳化深度分别降低 86.8%和 81.6%,并且随着龄期的增加,其抗碳化效果进一步提高,90 d 时分别降低 91.7%和 84.8%。2) 粉煤灰和矿渣能进一步增强砼内部密实性,降低结构孔隙,掺加 MH50 和矿渣、硅烷单体和粉煤灰可进一步提高砼的抗碳化性能,11[#]、12[#] 砼的 14 d 碳化深度均为零,90 d 碳化深度分别为 1.6 和 0.6 mm。这是因为在相同试验条件(CO₂浓度、相对湿度和环境温度相同)下,粉煤灰、矿渣粉等活性掺合料降低了砼碱化度,且提高了水泥水化作用,进而增强了密实效果,CO₂和水汽难以扩散进入浆体内部,致使碳化过程无法进行。3) 碳化深度与砼结构表面状况有一定联系。对于 8[#] 砼,成型面的碳化深度远高于模板面,无论早期碳化还是后期,成型面的 90 d 碳化深度达到 14.5 mm,比模板面提高 3 倍。对于成型面,试件成型过程中拌和振动将引起轻微离析,导致表面浆体较多,水化过程中该面孔隙结构较大,易受到碳化。对于清水砼,外观结构浆体直接裸露于自然环境中,其抗碳化能力优劣直接影响后期适应性能。

3.4 抗硫酸盐侵蚀性能分析

研究表明硫酸盐中硫酸根离子 SO₄²⁻ 与氢氧化钙 Ca(OH)₂ 作用生产钙矾石和石膏,不仅会破坏砼内部化学环境稳定,还会造成内部硫酸盐结晶水体积膨胀,对直接裸露于外部环境(化学污染、水工

污染等)中的水泥砼破坏更为显著。成型 100 mm×100 mm×400 mm 砼试块,标准养护 28 d,分别在硫酸钠溶液(浓度 10%)和清水中浸泡养护 90 d 后进行强度测试,结果见表 7。

表 7 硫酸盐侵蚀前后清水砼强度损失结果

配合比 编号	抗压强度/MPa		损失率/%
	清水浸泡后	硫酸盐浸泡后	
8 [#]	77.9	76.5	-1.8
9 [#]	89.2	91.6	2.7
10 [#]	97.3	98.4	1.1
11 [#]	95.7	98.7	3.1
12 [#]	98.3	102.6	4.4

由表 7 可知:1) 硫酸盐侵蚀对砼强度具有显著影响,硅烷改性剂改善了砼抗硫酸盐侵蚀的能力,掺加 MH50 和硅烷单体的清水砼经硫酸钠浸泡后强度均有所提高,而未掺加的试件强度下降。未掺加硅烷改性剂的试件经 10%硫酸钠长期浸泡后,进入试件内部的硫酸根离子与氢氧化钠相互作用持续生成钙矾石、石膏等,当渗入量较多时,生成物会破坏清水砼内部微结构,且内部孔隙出现盐结晶现象,随着反应的不断进行,内部结晶膨胀应力积累,造成内部出现裂纹扩展和结构破坏;而掺加硅烷改性剂的试件形成了防护隔离层,阻碍了清水砼内部微结构中盐吸水结晶和化学反应。2) 9[#]、10[#] 砼强度分别提高 2.7%和 1.1%,说明 MH50 对清水砼抗硫酸钠侵蚀能力的改善优于硅烷单体。3) MH50 与矿渣对清水砼抗硫酸盐侵蚀能力的改善效果最佳,其强度损失率为 4.4%。文献[6]指出普通水泥水化后生成 Ca(OH)₂、C₂S、C₃S、C₃A 和 C₄AF 等,该成分抗腐蚀性一般,遇到介质侵蚀将发生反应而破坏。添加粉煤灰、矿渣等活性骨料,可降低水泥水化产物含量,减少砼结构中抗腐性能差的成分,提高水泥石密实性,改善和提高砼的抗侵蚀性能。

3.5 抗冻性能分析

采用 GB/T 50082—2009 快冻法,对 100 mm×100 mm×400 mm 试件标准养护 28 d 后进行冻融 400 次测试,通过试件质量损失率、相对动弹性模量指标分析砼的抗冻性能,试验结果见图 6、图 7。

由图 6、图 7 可知:1) 冻融循环显著劣化了清水砼的性能,随着冻融循环次数的增加,砼质量损失率显著提高,动弹性模量则有所降低,5 种砼的变化规律一致。经数次冻融后,砼内部微裂缝出现扩展,内

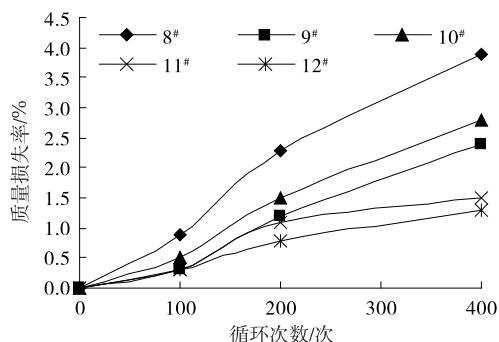


图6 砼质量损失率随冻融循环次数的变化

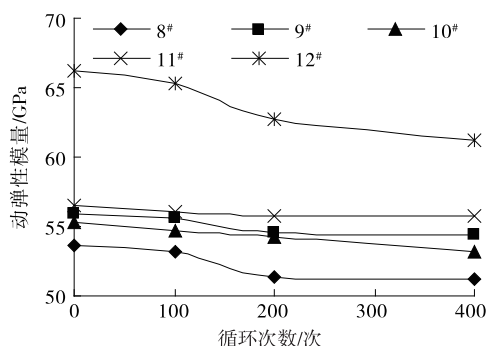


图7 砼动弹性模量随冻融循环次数的变化

部损伤逐渐积累,冰冻膨胀应力作用下砼出现部分脱落,同时引发毛细现象,促使试件不断从外部吸水,如此循环造成质量不断损失、抗压强度不断下降。2) 硅烷改性剂显著改善了清水砼的抗冻性能,尤其是硅烷聚合物 MH50(9#),经过 400 次冻融循环,与未掺加硅烷改性剂的试件相比,其质量损失率降低 38.5%,相对动弹性模量降低 42.9%;掺加硅烷单体的清水砼(10#)的质量损失率和相对动弹性模量分别降低 28.2%、18.4%。这是因为硅烷改性剂具有优异的防水效果,能在砼中形成 Si-O-Si 长链,阻碍水分的渗透和转移。由于 MH50 的分子结构较为复杂、分子量大、粘度高,与硅烷单体相比具有一定的优势。3) 掺加粉煤灰和矿渣能进一步改善清水砼的抗冻性能,降低质量损失率和动弹性模量,MH50 与矿渣结合对清水砼抗冻性能的改善效果最佳,11#、12# 砼的质量损失率分别降低 61.5%和 66.7%,相对动弹性模量分别降低 45.0%和 67.1%。这是由于粉煤灰、矿渣含有的活性物质与水泥材料发生化学作用,阻碍了因冻融作用加速微孔水分冻胀劣化,且有利于减少砼内部孔隙。

4 结论

(1) 硅烷改性剂可显著改善清水砼的抗压强

度,尤其是早期强度,且不影响其工作性能。掺加粉煤灰和矿渣能进一步提高其强度,硅烷单体(乙烯基三甲氧基硅烷)与粉煤灰结合对砼强度的改善效果优于掺加 MH50 与矿渣;延长拌和振动时间并不会降低清水砼的强度,建议施工中适当延长拌和时间,以减少砼微气泡,提高砼质量。

(2) 硅烷改性剂对清水砼的耐久性具有较大影响,能抑制氯离子扩散,提高抗干缩能力、抗碳化性能、抗硫酸盐侵蚀能力及抗冻性能,硅烷聚合物 MH50 的改善效果优于硅烷单体。

(3) 掺加粉煤灰、矿渣会提高清水砼的干缩率,但可改善其他性能。硅烷单体与粉煤灰结合对其抗渗透性能的改善效果最佳,MH50 与矿渣结合对其碳化深度、抗硫酸盐侵蚀、质量损失率和相对动弹性模量的改善效果最佳。建议对掺加不同掺合料的清水砼选择合适的硅烷改性剂,以提高其性能,为工程施工提供质量保证。

参考文献:

- [1] 姚刚,高天,张利.清水混凝土施工的质量缺陷与预控措施[J].重庆建筑大学学报,2004,26(2).
- [2] 姚燕,王玲,田培,等.高性能混凝土[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 戴永宁.南京长江第三大桥清水混凝土施工技术[M].北京:人民交通出版社,2006.
- [4] 马志鸣,赵铁军,陈际洲,等.整体防水混凝土抗水冻、盐冻性能研究[J].中国建筑防水,2013(8).
- [5] JTG E30—2005,公路工程水泥与水泥混凝土试验规程[S].
- [6] 杨玉红,李悦,杜修力.自密实混凝土早期自收缩及微观孔结构研究[J].建筑材料学报,2010,13(5).
- [7] 元成方,牛获涛,陈娜,等.碳化对混凝土微观结构的影响[J].硅酸盐通报,2013,32(4).
- [8] 陈晓芳,李红辉.清水混凝土耐久性试验研究[J].公路,2010(4).
- [9] 范宏.混凝土结构中的氯离子侵入与寿命预测[D].西安:西安建筑科技大学,2009.
- [10] Otsuka S, Yagi O, Nakata Y, et al. Improvement in concrete surface protection ability using both silane and silane-siloxane layers[J].AIJ Journal of Technology and Design,2012,18(38).
- [11] 钟建峰,陈晓芳,李红辉.清水混凝土配合比试验研究[J].公路交通科技:应用技术版,2010(3).

收稿日期:2016—05—22