

文章编号:1000-5013(2015)06-0716-05

doi:10.11830/ISSN.1000-5013.2015.06.0716

冻融循环作用下混凝土毛细孔结构的劣化机制

姜作杰

(呼伦贝尔学院 建筑工程学院, 内蒙古 呼伦贝尔 021008)

摘要: 研究冻融循环作用下混凝土毛细孔结构的演变规律,并与吸水性及宏观性能相结合,探索毛细孔结构的劣化机制及其对混凝土宏观性能的影响规律.结果表明:水饱和状态是造成冻融循环过程中混凝土孔结构改变的重要因素;利用混凝土毛细吸水系数能够较为明确地反映冻融循环作用下混凝土内部结构的改变;毛细吸水系数初值和增长速率是表征毛细孔结构演变规律的关键参数,毛细吸水系数越大,冻融循环后混凝土强度越低.

关键词: 毛细吸水;水饱和状态;冻融循环;孔结构;混凝土

中图分类号: TU 528.0

文献标志码: A

混凝土是一种多孔的建筑材料,水在多孔材料中的传输是造成其性能劣化的重要原因^[1].水在材料中的迁移有 3 种方式:毛细作用、扩散作用及在压力梯度下的渗透^[2].在非压力作用下,水在混凝土中的扩散是一个相当缓慢的过程.在混凝土中,毛细作用是水渗透的主要方式,日益受到各国学者的关注^[3-5].冻融破坏是我国东北、西北和华北地区水工混凝土建筑在运行过程中产生的主要病害,对于水闸、渡槽等中小型水工混凝土建筑物,冻融破坏的地区范围更为广泛^[6].冻融循环的主要破坏机理是混凝土孔结构中的水在环境作用下,体积变化产生的压力破坏^[3].在冻融循环作用下,毛细孔中的水会引起 9% 的体积变化^[4,7].因此,深入研究混凝土孔结构,尤其是毛细孔结构,对于提高混凝土抗冻融循环作用具有重要意义.本文主要研究冻融循环对混凝土毛细吸水性能的影响,将混凝土毛细孔结构的变化与混凝土宏观性能相结合,深入研究孔结构的劣化机制.

1 材料与方法

1.1 原材料

海螺 P II 52.5 级水泥; I 级粉煤灰,符合 GB/T 1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》的质量要求;浙江某公司袋收尘二氧化硅粉,比表面积为 $19.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;市售聚羧酸型高效减水剂;细骨料采用河砂,细度模数为 2.8 的 II 区中砂;粗骨料 5~20 mm,连续级配碎石.

1.2 试验内容

研究冻融循环作用下混凝土吸水性能的变化,混凝土成型后,标准养护 28 d,进行冻融循环试验^[8].在冻融循环 25,50,75 和 100 次时,分别检测混凝土表观孔隙率、含水率、水饱和度和抗压强度.同时,研究掺加硅灰、粉煤灰冻融循环混凝土的性能,硅灰、粉煤灰分别取代 5%,10% 水泥.混凝土配合比^[9]中,水、水泥、矿粉、硅灰、减水剂、砂、石分别为 $175,400,0,0,6,800,1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

1.3 试验方法

1.3.1 表观孔隙率及水饱和度的计算 将待测的混凝土试块放入 70 °C 的烘箱中烘干至恒质量,真空保水 6 h,在室温下,放置至恒质量.

孔隙率、水饱和度^[3]的计算公式为

收稿日期: 2015-10-08

通信作者: 姜作杰(1979-),男,高级工程师,讲师,主要从事结构力学、建筑结构的研究. E-mail:69480226@qq.com.

基金项目: 国家教师科研基金“十二五”规划重点课题(CTF120905)

$$P = 100\% \times \frac{m_{\text{sat}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}}, \tag{1}$$

$$P_w = 100\% \times \frac{m_{\text{wat}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{dry}}}. \tag{2}$$

式(1),(2)中: P 为孔隙率; P_w 为水饱和度; m_{sat} 为空气饱和质量; m_{wat} 为水饱和质量; m_{dry} 为绝干质量.

1.3.2 毛细吸水系数的测定 真空饱水 6 h 后,放入温度为 70 ℃ 的烘箱中烘干、称质量,已切割的试件烘干后称净质量.在试件的侧面涂上环氧树脂,搁放在支棒上,使试件的内表面与水接触,水面高出试样不超过 5 mm.毛细吸水试验装置,如图 1 所示.

经不同的时间间隔,取出试件,用湿布将试件与水接触面上的多余水分擦去,然后称质量,整个过程在 30 s 内完成.

毛细吸水系数^[4]的计算公式为

$$k = \frac{Q}{A} / \sqrt{t}. \tag{3}$$

式(3)中: k 为毛细吸水系数; Q 为毛细吸水量, cm^3 ; A 为毛细吸水面积, cm^2 ; t 为毛细吸水时间, s .

1.3.3 混凝土力学性能 参照 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》检测对应冻融循环破坏后的混凝土强度.

2 分析与讨论

2.1 冻融循环作用下混凝土吸水性能的变化

利用饱和吸水率的方法表征混凝土孔结构,测量的孔隙率结果,如图 2 所示.由图 2 可知:随着冻融循环次数(n)的增加,混凝土的孔隙率(η)逐步增加.以基准混凝土为例,经过 100 次冻融循环,混凝土孔隙率增加 48%,说明经过冻融循环,混凝土内部结构发生显著变化,最终会影响混凝土的宏观结构.

对比图 2 中的 3 条孔隙率变化曲线可知:不同阶段混凝土的孔隙多少呈现稳定的趋势,掺加粉煤灰混凝土孔隙率>普通混凝土孔隙率>掺加硅灰的混凝土孔隙率.这是由于硅灰的颗粒粒径远远小于粉煤灰,在填充混凝土结构微孔方面的作用显著高于粉煤灰.

随着冻融循环次数的增加,3 条曲线呈现出不同的变化趋势.当冻融循环小于 50 次时,基准混凝土的孔结构变化并不明显,仅呈现出略微增加的趋势;而当冻融循环超过 50 次,继续进行冻融循环,混凝土孔结构显著地变化,孔隙率呈现快速增加的趋势.即在前 50 次的冻融循环过程中,普通混凝土的总孔隙结构并未发生显著地变化,混凝土处于相对稳定的阶段;而继续增加冻融循环,内部损伤加剧,产生大量的裂纹并继续发展,造成了总孔隙的快速增加.

掺加硅灰的混凝土,与普通混凝土的变化趋势相似.首先,平稳变化,而后呈现较快地增长.不同的是,掺加硅灰的混凝土经历了 75 次冻融循环之后,其总的孔隙率变化并不明显.这说明掺加硅灰之后,混凝土内部结构得到加强,对由于冻融循环导致的应力破坏具有更强的抵抗能力^[10-11].掺加粉煤灰的混凝土,在冻融循环开始之后,孔隙率随循环次数增加而增长,经过 100 次冻融循环后,总孔隙率达到 17%.

冻融循环后,混凝土毛细吸水效应的变化,如图 3 所示.由图 3 可知:与总孔隙率的变化趋势不同,混凝土毛细吸水性能随冻融次数增加而显著增加^[12].毛细吸水系数的增加意味着混凝土内部毛细孔结构的显著改变,这一改变包括自身毛细孔结构由于内部毛细水冻融作用下产生的体积变化,引起了毛细

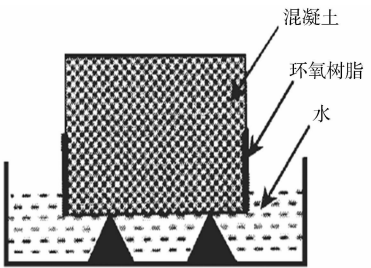


图 1 毛细吸水试验装置
Fig.1 Capillary suction test setup

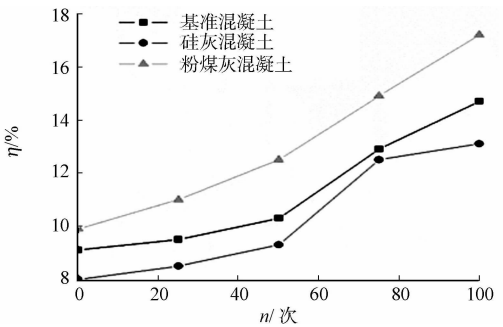


图 2 冻融循环对混凝土孔隙率的影响
Fig.2 Influence of freezing-thawing cycles on the porosity of concrete

孔结构的膨胀破坏,进而形成更为粗大的宏观孔;另一方面,水泥产物中的部分尺寸更小的凝胶孔由于收到应力破坏而形成的毛细孔.因此,毛细吸水系数的变化代表着两部分孔结构变化的工作作用结果.

对应图 2 混凝土总孔隙率的讨论,以普通混凝土为例,在冻融循环小于 50 次时,仅是内部不同孔径的转化,产生了更多的毛细孔,而总孔隙率并不显著.当冻融循环次数继续增加,混凝土内部产生了大量的孔融破坏,总孔隙率显著增加.经过 100 次冻融循环后,基准混凝土、掺加粉煤灰混凝土和掺加硅灰的混凝土,毛细吸水系数分别增加了 133%,104%和 151%.

由此可见,硅灰显著地降低了混凝土内部毛细孔数量,然而,在经受冻融循环之后,其内部的毛细孔结构变化要高于普通混凝土和掺加粉煤灰后的混凝土.而掺加粉煤灰后,混凝土初始毛细孔量高于普通混凝土,但在变化趋势上显得更为平缓.这可能是由于硅灰在改善混凝土致密性的同时,提高了混凝土的刚度.因此,在冻融循环后,其内内应力作用增加,导致孔结构变化更为显著.

相比于混凝土饱和和吸水孔隙率,混凝土毛细吸水系数更能体现出冻融循环作用下,混凝土内部结构的变化趋势.而与混凝土宏观性能显著关联的混凝土毛细吸水系数,在变化过程中,与混凝土的内部密实度和刚度都具有较强的关联性,在性能设计过程中需要综合考虑.

2.2 吸水性能与混凝土宏观性能的关系

不同冻融循环作用下,混凝土的抗压强度的变化情况,如图 4 所示.由图 4 可知:随着冻融作用的增加,混凝土强度(p')显著下降.在经过 100 次冻融之后,基准混凝土、粉煤灰混凝土和硅灰混凝土强度分别下降 20%,18%和 25%.

硅灰对于提高混凝土的抗压强度具有重要的作用.因此,在冻融循环作用前后,硅灰混凝土的强度都显著高于其他两类型混凝土.粉煤灰由于活性较低,在冻融之前的强度最低.然而,在 100 次冻融之后,其强度与基准相近,甚至略高于基准.这说明在抵抗冻融循环作用过程中,粉煤灰具有相对的潜力.冻融循环作用下,混凝土的内部结构受到膨胀应力的破坏,产生大量的微裂缝和孔洞.因此,混凝土的宏观强度显著下降^[13].

在节 2.1 中,研究了混凝土冻融循环对混凝土孔结构的影响,将混凝土毛细孔结构的代表值毛细吸水系数(k)与混凝土抗压强度进行关联,结果如图 5 所示.由图 5 可知:毛细吸水系数与混凝土宏观强度具有很高的关联度.毛细孔结构的变化会引起混凝土宏观强度的显著变化.此时,利用总孔隙率由于不能充分地表征内部不同孔径的转换关系,其与宏观强度的关联性更弱^[14].

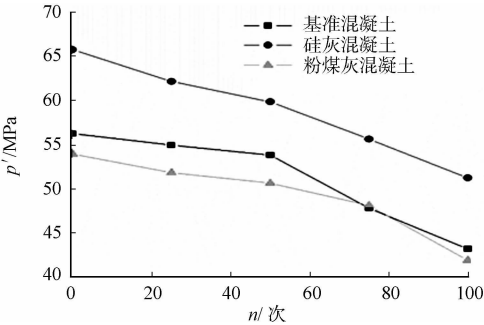


图 4 冻融循环对混凝土抗压强度的影响
Fig. 4 Influence of freezing-thawing cycles on compressive strength of concrete

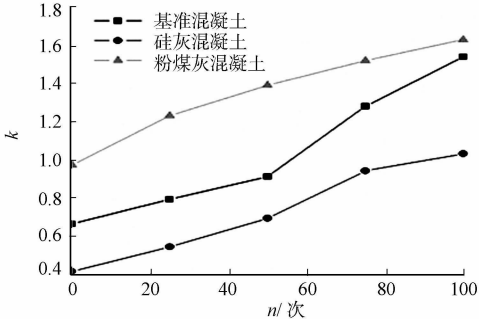


图 3 冻融循环对混凝土毛细吸水系数的影响
Fig. 3 Influence of freezing-thawing cycles on capillary water absorption coefficient of concrete

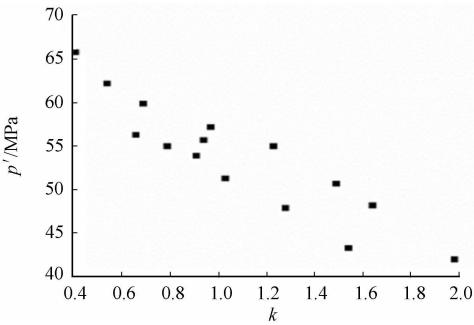


图 5 混凝土毛细孔结构与宏观性能的关系
Fig. 5 Relationship between pore structure and macro properties of concrete

混凝土毛细孔结构与混凝土抗压强度具有很好的相关性,硅灰能显著提高混凝土各种环境下的力学性能,却加速了冻融循环对混凝土的强度的破坏速率^[15].虽然粉煤灰对混凝土强度贡献较小,但掺加粉煤灰后能降低冻融循环对混凝土结构的破坏速率.

2.3 毛细孔结构劣化分析

材料空隙中存在多种状态的液体,不同状态的液体具有不同的特征,由于冻融循环作用,混凝土孔隙中的水分在液-固转化过程中产生的膨胀压力对混凝土内部结构具有重要影响^[16].

假设当孔隙中水均以液相存在时,孔隙中水的压力满足开尔文方程,即

$$p - p_0 = \frac{RT}{v_w} \cdot \ln\left(\frac{p_v}{p_{v,0}}\right). \tag{4}$$

式(4)中: p 为液相压力; p_0 为大气压; p_v 为蒸汽压; $p_{v,0}$ 为饱和蒸汽压; $p_v/p_{v,0}$ 即为水饱和度; R 为气体常数,取 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为温度; v_w 为比体积,当 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, v_w 为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

根据式(4),假设内部相对湿度 85% ,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, $p - p_0 = -22 \text{ MPa}$,压力负值说明在正常条件下,由于孔隙内水分的存在,混凝土收到潜在的收缩力,对于混凝土强度是有利的.

如果孔隙内水分收到冻融循环作用而结冰,其内部方程转化为

$$p - p_0 = \frac{RT}{v_i} \cdot \ln\left(\frac{p_v}{p_{v,0} x_{wf} \gamma_w}\right) + \frac{\Delta h_{w,i}^*}{v_i T_0} (T_0 - T) + \frac{c_{p,i}^* - c_{p,w}^*}{v_i} T. \tag{5}$$

式(5)中: v_i 为冰的比体积,取 $1.998 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta h_{w,i}^*$ 为液相固化焓; $c_{p,i}^*$, $c_{p,w}^*$ 分别为冰、水的比热容; x_{wf} 为水的摩尔分数,假设没有多余盐类渗入,可以简化为 1; γ_w 取活性系数为 1,在理想状态下,溶质及溶液均符合拉乌尔定律.

对比式(4),(5)可知:随着冻融过程的进行,孔结构中的水压力逐步从负值转为正值,形成膨胀压力,造成混凝土内部微结构的改变.

冻融循环作用下,水饱和度对混凝土孔结构改变的影响,如图 6 所示.图 6 中: $\ln(p_v/p_{v,0})$ 为蒸汽压 p_v 与饱和蒸汽压 $p_{v,0}$ 比值的对数值.由图 6 可知:两者具有较好的关联性.因此,在冻融循环过程中,水饱和度是影响混凝土孔结构及性能的显著因素.

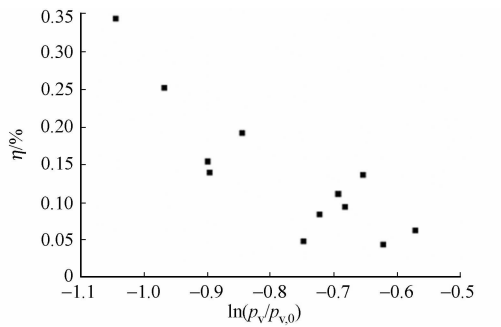


图 6 冻融循环作用下水饱和度对混凝土孔结构改变的影响
Fig. 6 Effect of water saturation on the change of concrete pore structure under freezing-thawing cycle

3 结论

研究冻融循环作用下混凝土毛细孔结构的演变规律,并与吸水性及宏观性能相结合,探索毛细孔结构的劣化机制及其对混凝土宏观性能的影响规律,得出以下 3 点结论.

- 1) 毛细吸水系数能够表征冻融循环作用下混凝土毛细孔结构的特征,毛细吸水系数初值和增长速率是毛细孔结构演变规律的关键参数.
- 2) 在与混凝土宏观性能的关联研究中,毛细吸水系数相比于孔隙率更为精准.毛细吸水系数越高,强度下降越快.
- 3) 在冻融循环过程中,孔结构水饱和度是引起混凝土孔结构改变的重要因素.

参考文献:

[1] LI Shuguang, CHEN Gaixin, JI Guojin, et al. Quantitative damage evaluation of concrete suffered freezing-thawing by DIP technique[J]. Construction and Building Materials, 2014(69): 177-185.

[2] 黄蓓, 钱春香. 掺合料混凝土的毛细吸水现象[J]. 混凝土与水泥制品, 2008(4): 14-16.

[3] ROSSIGNOLO J A, AGNESINI M. Durability of polymer-modified lightweight aggregate concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26(4): 375-380.

[4] TASDEMIR C. Combined effects of mineral admixtures and curing conditions on the sorptivity coefficient of concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(10): 1637-1642.

[5] MEDEIROS M, HELENE P. Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(3): 1476-1484.

[6] 李金玉, 曹建国, 徐文雨, 等. 混凝土冻融破坏机理的研究[J]. 水利学报, 1999(1): 41-49.

[7] MARTYS N S,FERRARIS C F. Capillary transport in mortars and concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1997,27(5):747-760.

[8] 慕儒. 冻融循环与外部弯曲应力、盐溶液复合作用下混凝土的耐久性与寿命预测[J]. 南京:东南大学,2000:1-20.

[9] 陈斌,李富强,刘国华,等. 混凝土配合比的非线性多目标优化算法研究[J]. 浙江大学学报(工学版),2005,39(1):16-19.

[10] WANG Zhenjun,LI Kezhi,WANG Chuan. Freezing-thawing effects on electromagnetic wave reflectivity of carbon fiber cement based composites[J]. Construction and Building Materials,2014(64):288-292.

[11] YAZICI H. The effect of silica fume and high-volume class C fly ash on mechanical properties, chloride penetration and freeze-thaw resistance of self-compacting concrete[J]. Construction and Building Materials,2008,22(4):456-462.

[12] 张朝辉,王沁芳,杨娟,等. 透水混凝土强度和透水性影响因素研究[J]. 混凝土,2008(3):7-9.

[13] SI Wei,MA Biao,LI Ning,et al. Reliability-based assessment of deteriorating performance to asphalt pavement under freeze-thaw cycles in cold regions[J]. Construction and Building Materials,2014(68):572-579.

[14] 张金喜,张建华,邬长森,等. 再生混凝土性能和孔结构的研究[J]. 建筑材料学报,2006,9(2):142-147.

[15] 李浩,施养杭. 混凝土碳化深度预测模型的比对与分析[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2007,28(2):192-195.

[16] 陈健,徐伟. 清水混凝土耐久性的内部结构微观分析[J]. 建筑施工,2005,27(10):62-64.

Degradation Mechanism of Concrete Pore Structure Under
the Action of Freeze-Thaw Cycle

JIANG Zuojie

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The influence of freezing-thawing cycle on capillary pore structure of concrete was investigated. Combining water absorption and macro performance, the capillary pore structure degradation mechanism under freezing-thawing cycle under the effect of capillary pore structure and its influence on macro properties of concrete were discussed. The results show that the water saturation state is an important factor to change concrete pore structure under freezing-thawing cycles; the change of internal structure of concrete under freezing and thawing cycles can be clearly defined by the capillary water absorption coefficient of concrete; the initial value and its growth rate of capillary water absorption coefficient are the key parameter for characterization of pore structure evolution; as capillary water absorption coefficient increases, the concrete strength decreases after freezing-thawing cycle.

Keywords: capillary water absorption; water saturation state; freezing-thawing cycle; pore structure; concrete

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 方德平)