

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.04.012

活性粉末混凝土冻融循环前后 NaCl 溶液的吸入特性

王 月, 安明喆, 余自若, 韩 松

(北京交通大学 土木建筑工程学院, 100044 北京)

摘 要: 为更好地理解混凝土盐冻破坏机理, 研究了 NaCl 溶液中 NaCl 质量分数对活性粉末混凝土溶液吸入量的影响规律, 并比较了试件表面及芯部吸入面溶液吸入特性的差异; 分析了冻融循环 1 000 次对溶液吸入特性的影响, 给出了不同吸入面的毛细吸液系数. 研究表明: 活性粉末混凝土毛细吸液量随着 NaCl 质量分数的增大而减小; 15~180 min 和 180~540 min 两阶段溶液吸入量均与 $t^{1/2}$ 呈线性关系; 试件表面毛细吸液系数远小于芯部; 冻融循环 1 000 次后溶液吸入量显著降低, 仅为冻融循环前的 0.33 倍; 冻融循环 1 000 次后距离试件表面越远的吸入面毛细吸液系数越大.

关键词: 活性粉末混凝土; 溶液吸入量; NaCl 质量分数; 冻融循环; 水化

中图分类号: TU528.33 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2015)04-0071-05

Absorption characteristic of reactive powder concrete on NaCl solution before and after freeze-thaw cycles

WANG Yue, AN Mingzhe, YU Ziruo, HAN Song

(School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, 100044 Beijing, China)

Abstract: To better understand the mechanism of concrete frost damage, the influence of NaCl concentration on the absorbed solution amount of reactive powder concrete was investigated. The difference of absorption characteristic between specimen surface and core were correspondingly compared, the absorption characteristics of specimens after 1000 freeze-thaw cycles were studied, and the capillary absorption coefficients of different areas were calculated. Results show that the absorbed solution amount of reactive powder concrete decreases with the increase of NaCl concentration, and it has a linear relation with the $t^{1/2}$ during 15~180 min and 180~540 min, respectively. The capillary absorption coefficients of specimen surface are much smaller than that of the core. However, the solution absorption of specimens after 1000 freeze-thaw cycles significantly declines, which is only 0.33 times of that before freeze-thaw cycles. The capillary absorption coefficients of specimens after 1000 freeze-thaw cycles are larger in test area which locate farther from the surface of specimen.

Keywords: reactive powder concrete; solution absorption; NaCl concentration; freeze-thaw cycle; hydration

盐冻破坏是混凝土结构最严重的病害之一, 海工混凝土服役环境中往往氯盐含量很高, 氯盐侵蚀与冻融循环耦合作用下, 势必会对混凝土结构安全造成威胁. 静水压假说^[1]和渗透压假说^[2]

是解释混凝土冻融破坏的两个经典理论, 但它们仍不能很好地解释混凝土盐冻破坏的机理. 一般认为盐的存在会降低溶液的冰点, 降低混凝土的冻害, 是正效应, 但盐的存在还有 5 个负效应^[3], 正负效应的综合才是混凝土破坏的真正原因. 冻融破坏的主要原因之一是孔隙中吸入溶液, 溶液结冰后产生体积膨胀, 但环境温度、盐溶液的浓度以及孔隙饱和度等都会影响结冰体积膨胀率. 实际混凝土结构中几乎所有的混凝土都处于非饱和

收稿日期: 2014-04-30.
基金项目: 国家自然科学基金(51278039、51108019); 中央高校基本科研业务费(2014YJS086).
作者简介: 王 月(1988—), 女, 博士研究生;
安明喆(1970—), 男, 教授, 博士生导师.
通信作者: 安明喆, anmingzhe01@163.com.

状态,溶液进入混凝土的主要方式之一是毛细作用,因此毛细作用下混凝土的溶液吸入量是影响混凝土抗冻性的重要因素之一。

Nicos 等^[4]研究表明孔隙吸水率与时间 t 有关,在浸水初期(几个小时),孔隙吸水率与 $t^{1/2}$ 成正比,随着时间的增加(几天),吸水速率降低,后期吸水量极小.Kelham^[5]和 Hall^[6]的研究也表明孔隙吸水率与 $t^{1/2}$ 线性相关.杨全兵^[7]认为在冻融循环条件下,混凝土吸入溶液速率和饱水度增加速率明显快于常温浸泡条件下的相应值.溶液中 NaCl 质量分数对混凝土冻融破坏有较大的影响,质量分数过高或过低混凝土的剥落都会减小,一般认为破坏最严重时临界质量分数为 0.03 ~ 0.04^[8-9].2012 年测定的中国管辖海域 8 月表层海水盐度(1 kg 海水中的溴和碘全部被当量的氯置换,而且所有的碳酸盐都转换成氧化物之后,其所含的无机盐的克数)变化范围为 0.11 ~ 35.30^[10],氯离子质量分数变化范围大.本文研究了不同 NaCl 质量分数下未冻融活性粉末混凝土的溶液吸入情况,以及 NaCl 溶液冻融循环 1 000 次后活性粉末混凝土的溶液吸入情况,为活性粉末混凝土材料盐冻破坏机理分析提供理论依据。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料与试件成型

本活性粉末混凝土所用原材料有 42.5#普通硅酸盐水泥、微硅粉(SiO_2 质量分数大于 0.9)、石英砂(粒径 0.16~1.25 mm)、高效减水剂(减水率 29%)、钢纤维(直径 0.22 mm,长度 12~15 mm).水胶比为 0.20,钢纤维体积掺量为 2.0%,具体配合比为水泥:硅粉:石英砂:钢纤维:水:减水剂=1:0.23:1.77:0.23:0.17:0.10.成型 100 mm×100 mm×100 mm 试件,采用 75 °C 蒸汽养护 3 d,抗压强度为 150.4 MPa.

1.2 试验方法

混凝土溶液吸入量测定试验常用试件切割后的中心面作为测试面,但是考虑到活性粉末混凝土水胶比低,养护期间试件内部胶凝材料水化不完全,在遇到溶液中的水分时发生水化反应,影响其内部结构,进而影响溶液吸入情况.因此本文选择试件 NaCl 溶液冻融循环前和冻融循环 1 000 次后试件的不同部位作为吸入面进行溶液吸入量测定试验.如图 1 所示,将试件切割成 1、2、3、4 四个块体,P0、P1、P2、P3 四个面为溶液吸入面(P2 和 P3 为同一个面,但溶液吸入方向不同),除吸入面外其他面均用环氧树脂密封.将处理好的试件放

入烘箱中以 105 °C 烘干至恒重后称取质量,精确到 0.1 g;称重后的试件测试面向下放入恒温(20 ± 1 °C)的空水槽中,再向水槽中加入 NaCl 溶液使试件底部浸没在溶液中 5 mm;每隔 15 min 取出试件,用湿布抹去表面的水分,称取试件的质量.本文 NaCl 溶液中 NaCl 质量分数分别为 0、0.035、0.050、0.080、0.100.

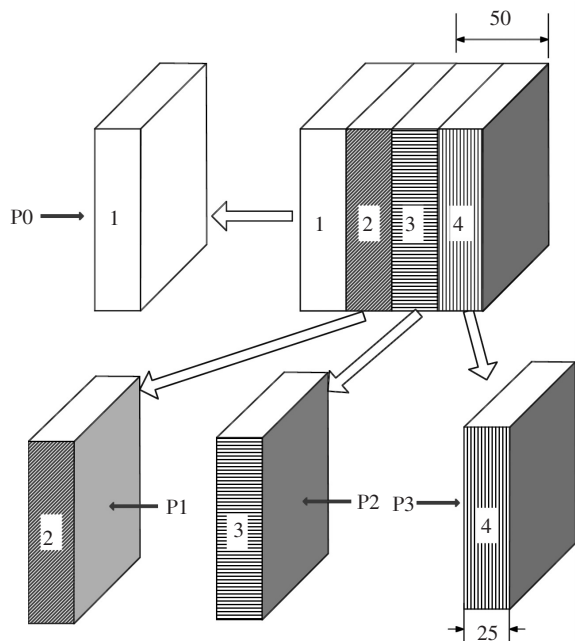


图 1 试件测试吸入面示意

2 未冻融试件测试结果与分析

2.1 毛细原理

当混凝土孔隙处于非饱和状态时,若与溶液接触,孔隙就会充当毛细管,把溶液吸收到孔隙内,如图 2 所示.活性粉末混凝土属于水泥基材料,混凝土的吸水理论仍然适用。

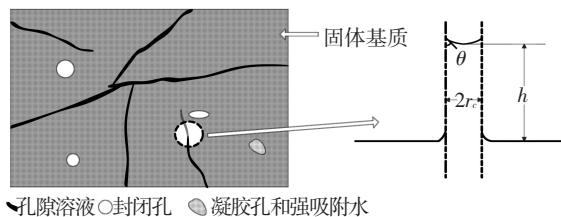


图 2 水泥基材料孔隙代表性单元及毛细原理

溶液中 NaCl 质量分数的改变会引起溶液密度的变化,为此吸入等体积的溶液时,不同溶液质量吸入量并不相同,采用质量吸入量作为浓度对溶液吸入量影响的评价指标显然不合适.因此,本文中的溶液吸入量均指体积吸入量,即 $i = At^{1/2} + a$ 中 i 为单位面积活性粉末混凝土的溶液体积吸入量, mL/m^2 ; A 为活性粉末混凝土的毛细吸液系

数, $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$; a 为 i 轴上的截距, mL/m^2 。

2.2 NaCl 质量分数对吸入量的影响

活性粉末混凝土 P1 测试面在不同 NaCl 质量分数下的溶液吸入量测试结果见图 3。由图可见溶液吸入量与时间之间并非呈线性关系, 其吸水过程先增长较快, 后增长缓慢, 与贺智敏等^[11]、朱方之等^[12]研究得到的规律相同。NaCl 质量分数对毛细吸液量存在较大的影响, 在相同吸入时间下, 随着 NaCl 质量分数的增大, 毛细吸液量减小。浸泡的前 15 min 溶液吸入量最大, NaCl 质量分数分别为 0、0.035、0.050、0.080、0.100 时, 溶液吸入量达到 555 min 总吸入量的 38.89%、36.26%、33.33%、38.89%、40.57%; 180 min 时分别达到了 555 min 总吸入量的 73.61%、75.82%、76.34%、80.00%、80.19%。由于混凝土初始吸水速率有较大的离散性^[13], 拟合数据时不包括 0~15 min 时刻。因此, 将溶液吸入量分为两个阶段: 15~180 min 和 180~555 min。并采用 $i = At^{1/2} + a$ 公式进行拟合 (如图 4), 两阶段溶液吸入量与 $t^{1/2}$ 之间各自存在明显线性关系, 其相关性系数均大于 0.98。拟合得出的不同 NaCl 质量分数毛细吸液系数 A 统计结果见表 1。

表 1 不同 NaCl 质量分数溶液 P1 吸入面毛细吸液系数						$\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
阶段	0	0.035	0.050	0.080	0.100	相关性系数
15~180 min	5.473	4.780	5.143	4.510	3.101	0.980 7~0.994 6
180~555 min	2.584	2.260	2.634	2.653	2.169	0.986 3~0.995 6

由表 1 可知, 15~180 min 阶段 NaCl 质量分数对混凝土的毛细吸液系数影响较大, 毛细吸液系数大致呈随着 NaCl 质量分数的增大而减小的趋势, 质量分数为 0 的溶液毛细吸液系数是 0.100 的 1.76 倍。180~555 min 阶段不同 NaCl 质量分数的毛细吸液系数较接近, 没有明显的相关性。

2.3 试件表面与芯部的溶液吸入量

图 5 给出了 NaCl 质量分数为 0.050 时吸入面 P0 和 P1 在 540 min 内溶液吸入量变化曲线。P0 吸入面吸入特性与 P1 吸入面类似, 180 min 时吸入量占 540 min 总吸入量的 85.00%。分别对 15~180 min 和 180~540 min 两个阶段的试验数据进行拟合, 结果见图 6。15~180 min 阶段表面和芯部吸入面的毛细吸液系数分别为 0.884、5.143 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$, 180~540 min 阶段分别为 0.440 1、2.634 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ 。由此可知, 芯部吸入面两个阶段的毛细吸液系数均接近表面的 6 倍。

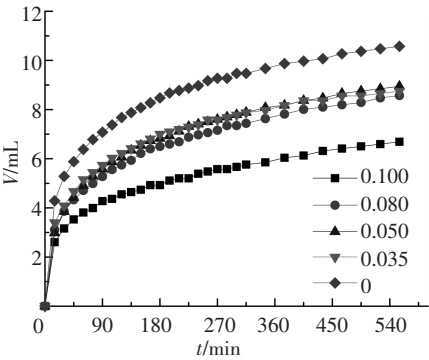


图 3 不同 NaCl 质量分数溶液吸入量 (0~555 min)

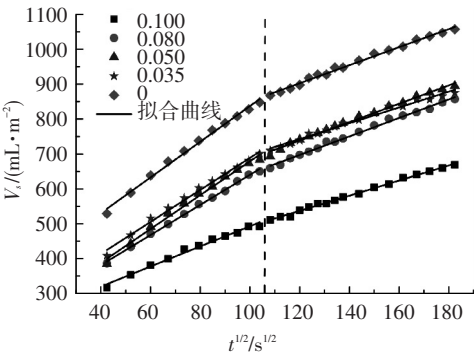


图 4 不同 NaCl 质量分数溶液 $i-t^{1/2}$ 曲线 (15~555 min)

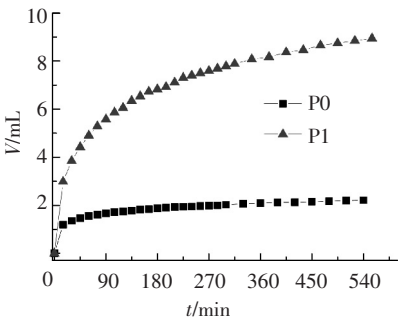


图 5 不同吸入面溶液吸入量 (0~540 min)

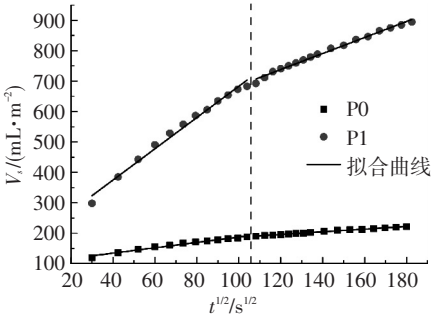


图 6 不同吸入面 $i-t^{1/2}$ 曲线 (15~540 min)

活性粉末混凝土的溶液吸入量主要由两部分组成,一是活性粉末混凝土为多孔结构,在毛细作用下溶液渗入到混凝土内部,二是活性粉末混凝土水胶比很低(0.20),在高温蒸汽养护过程中试件本身比较致密,高温养护时水分侵入深度有限,内部胶凝材料不能完全水化,因此渗入到孔隙内部的溶液中的水分与未水化胶凝材料反应,消耗孔隙内溶液同时提高溶液浓度,进一步促进外部溶液的渗入.在蒸汽养护条件下活性粉末混凝土表面水化更完全,形成致密的砂浆层,相对于芯部其结构更密实,上述两部分溶液吸入量中试样芯部的吸入量均大于表面.但部分水化反应后的胶凝材料遇水后的继续水化反应速率慢,本试验中浸泡 9 h 其结合水量仅增大 0.075 34%,因此,试件芯部的毛细吸液系数大于表面的主要原因是表面混凝土更密实.

表 2 给出了活性粉末混凝土的毛细吸液系数与普通混凝土的对比结果,由表可知,活性粉末混凝土表明的毛细吸液系数远小于普通混凝土,芯部的毛细吸液系数约为普通混凝土的 60%.这主要是因为活性粉末混凝土水胶比低,颗粒级配好,剔除了粗骨料,胶凝材料的用量大,并且采用高温蒸汽养护,相对于普通混凝土其微观结构致密,孔隙率低,不易于溶液渗入.

表 2 活性粉末混凝土与普通混凝土的毛细吸液系数		
mL · m ⁻² · s ^{-1/2}		
混凝土种类	P0	P1
活性粉末混凝土	0.92(0.050 NaCl)	5.47
普通混凝土	标准养护 ^[11,15]	11.64
	蒸汽养护 ^[11]	9.59

3 冻融循环后试件测试结果与分析

3.1 不同吸入面的溶液吸入量

活性粉末混凝土具有良好的耐久性,试验表明,活性粉末混凝土在 NaCl 质量分数为 0.050 的溶液中快速冻融循环 1 000 次后立方体试件的抗压强度只降低了 17.3%,质量损失率仅为 0.50%.本文对冻融循环 1 000 次后试件进行了溶液吸入特性研究.

图 7 给出了冻融后试件 P1、P2、P3 面的毛细吸液量试验结果.由图可知,冻融后试件的溶液吸入规律与冻融前相同,不同位置处溶液吸入量的关系为 P1>P2>P3.由于采用高温蒸汽养护,活性粉末混凝土的水化程度由表及里逐渐降低,因此,测试吸入面的水化程度关系为 P3>P2>P1,密实度关系为 P3>P2>P1.距离表面越远的位置在冻

融循环的过程中溶液渗入的越少,相比表面密实度差,在毛细作用下渗入的溶液越多,因此溶液吸入量关系为 P1>P2>P3.这也表明冻融循环 1 000 次作用下活性粉末混凝土内部的孔隙结构与冻融前相似,冻融损伤并不严重.

对图 7 进行分析,拟合结果见图 8.P1、P2、P3 吸入面 15~180 min 阶段毛细吸液系数分别为 1.692、1.389、1.396 mL/(m² · s^{1/2}),180~540 min 阶段分别为 0.636、0.683、0.644 mL/(m² · s^{1/2}).P1 吸入面 15~180 min 阶段毛细吸液系数明显大于 P2 和 P3,而 180~540 min 阶段这 3 个吸入面的毛细吸液系数接近.

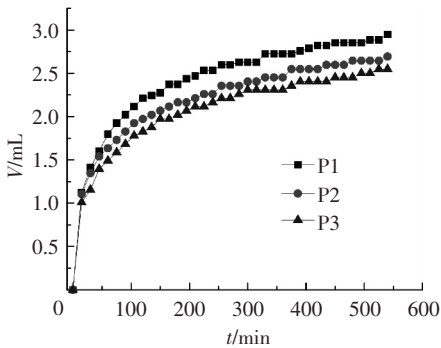


图 7 冻融循环后溶液吸入量(0~540 min)

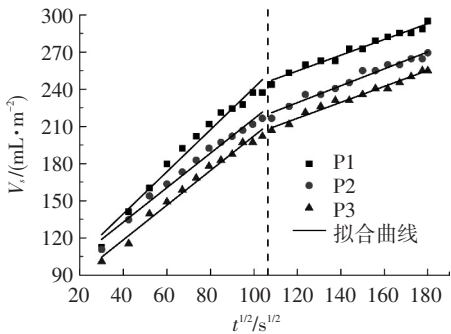


图 8 冻融循环后 $i-t^{1/2}$ 曲线(15~540 min)

3.2 冻融循环对溶液吸入量的影响

表 3 给出了冻融循环前后溶液吸入量的对比结果.由表可知,冻融循环 1 000 次后活性粉末混凝土的溶液吸入量显著降低.P1 吸入面冻融后 540 min 溶液吸入量仅为冻融前的 0.33 倍,15~180 min 阶段毛细吸液系数为冻融前的 0.33 倍,180~540 min 阶段毛细吸液系数为冻融前的 0.24 倍.活性粉末混凝土由于水胶比低,掺入了钢纤维,冻融循环 1 000 次时内部没有明显损伤,但冻融循环过程中溶液缓慢渗入混凝土内部,与未水化胶凝材料发生水化反应,填充了孔隙,因此,冻融循环一定次数下其密实度不会明显降低,甚至密实度会提高.且冻融后试件继续水化需水量显著降低,溶液吸入量降低.

表 3 冻融循环前后溶液吸入特性对比

冻融 循环	溶液吸入量/mL		毛细吸液系数/(mL · m ⁻² · s ^{-1/2})	
	180 min	540 min	15~180 min	180~540 min
前	6.83	8.90	5.143	2.634
后	2.37	2.95	1.692	0.636

4 结 论

- 1)活性粉末混凝土溶液吸入量随 NaCl 质量分数的增大而减小,540 min 溶液吸入量可分为 15~180 min 和 180~540 min 两阶段,两阶段溶液吸入量均与 $t^{1/2}$ 成正比。
- 2)活性粉末混凝土 15~180 min 阶段毛细吸液系数大致随 NaCl 质量分数的增大呈现减小现象;当 NaCl 质量分数为 0 时,其毛细吸液系数小于普通混凝土。
- 3)冻融循环过程中活性粉末混凝土内未水化胶凝材料遇水后可继续水化,冻融循环 1 000 次后溶液吸入量显著降低,冻融循环后距活性粉末混凝土表面越远吸入面的毛细吸液系数越大。

参考文献

[1] POWERS T C. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete [J]. ACI Journal Proceedings. ACI, 1945, 41(1):245-272.

[2] Powers T C, HELMUTH R A. Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing[J]. Proceedings, Highway Research Board, 1953, 32(2): 285-297.

[3] 杨全兵. 混凝土盐冻破坏机理(Ⅰ)——毛细管饱水度和结冰压[J]. 建筑材料学报, 2007, 10(5): 522-527.

[4] NICOS S M, CHIARA F F. Capillary transport in mortars and concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1977, 27(5):747-760.

[5] KELHAM S A. A water absorption test for concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 1988, 40(143): 106-110.

[6] HALL C. Water sorptivity of mortars and concrete; a review[J].Magazine of Concrete Research, 1989,41:51-61.

[7] 杨全兵. 冻融循环条件下氯化钠浓度对混凝土内部饱水度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(1): 96-100.

[8] VERBECK G J, KIEGER P. Studies of salt scaling of concrete[J]. Highway Research Board Bulletin, 1957.

[9] SETZER M J. Action of frost and deicing chemicals; basic phenomena and testing [J]. Freeze Thaw Durability of Concrete, 1976: 3-21.

[10] 国家海洋局网站. 1 海洋环境状况[EB/OL]. (2013-04-01) [2014-04-30]. http://www.coi.gov.cn/gongbao/nrhuanjing/nr2012/201304/t20130401_26420.html.

[11] 贺智敏,龙广成,谢友均,等. 蒸养混凝土的毛细吸水特性研究[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(2): 190-195.

[12] 朱方之,赵铁军,王鹏刚,等.混凝土毛细吸水影响因素探讨[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版, 2012,44(5):627-631

[13] 刘伟,邢锋,谢友均. 矿物掺合料对混凝土毛细吸水性的影响[J].深圳大学学报:理工版, 2008,5(3): 304-307.

[14] NEVILLE A M. Properties of concrete [M].England: Pearson Education Limited, 1995.

[15] 李淑红. 混凝土中毛细吸水过程的理论及试验研究[D]. 大连:理工大学,2011.

(编辑 赵丽莹)