

膨胀混凝土延迟膨胀损伤模型的试验验证

蒋林华, 胡 杰, 杜 宇, 张 研, 那彬彬, 王 涛, 熊传胜

(河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 210098)

摘要 为了验证膨胀混凝土延迟膨胀损伤模型的适用性, 采用硫酸钠溶液和浸烘循环法来模拟膨胀混凝土延迟膨胀损伤过程, 并用表观形态观察、质量变化与超声波相结合的方法来评定混凝土损伤。试验结果表明, 膨胀混凝土的损伤过程与模型相吻合, 膨胀混凝土延迟膨胀损伤模型有较好的适用性。

关键词 膨胀混凝土 延迟钙矾石 损伤模型 试验验证

中图分类号 : TU528.55

文献标志码 : A

文章编号 : 1006-7647(2012)03-0024-04

Experimental verification of damage model for delayed expansion of expansive concrete // JIANG Lin-hua, HU Jie, DU Yu, ZHANG Yan, NA Bin-bin, WANG Tao, XIONG Chuan-sheng (College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract : To verify the applicability of a damage model for delayed expansion of expansion concrete, the soak and bake cycle method was used to simulate the damage process of delayed expansion damage, with sodium sulfate as the test solution. By means of the observation of apparent morphology, measurement of weight change and ultrasonic detection, the delayed expansion damage of expansive concrete can be evaluated. Test results show that the damage process corresponds with the simulation results of the damage model in this paper. Hence, the damage model for delayed expansion of expansion concrete has been proven to have applicability.

Key words : expansive concrete ; delayed ettringite formation ; damage model ; experimental verification

膨胀混凝土因为其含有膨胀物质或加入了膨胀剂从而使混凝土的自由变形变成膨胀变形。多向约束条件下的这种限制膨胀能够提高混凝土的密实度、强度及耐久性, 同时补偿混凝土收缩, 解决混凝土的早期裂纹问题。

以钙矾石为膨胀源的膨胀混凝土中的延迟钙矾石(delayed ettringite formation, DEF)将很大程度上影响混凝土耐久性, 特别是在硫酸盐环境下, 膨胀混凝土将会得到充足水分和硫酸盐, 致使延迟钙矾石生成, 导致混凝土损伤。

我国使用的膨胀混凝土大多采用钙矾石为膨胀源, 这类混凝土最大的缺陷就是延迟钙矾石问题。Hobbs^[1]提供了英国许多由于延迟钙矾石而导致混凝土结构破坏的实例, 这些结构的水泥用量基本大于 450 kg/m³, 且使用都已超过 30 年。我国虽未发现因延迟钙矾石而导致破坏的实例, 但并不表示将来不会出现延迟钙矾石问题, 因为我国大部分的大体

积补偿收缩混凝土结构只有 10 余年的历史, 不足以产生剧烈的延迟钙矾石破坏。

目前对膨胀混凝土延迟钙矾石问题的研究大多停留在机理及微观层面上, 如钙矾石的物相结构及显微形貌、形成机理、膨胀机理、热稳定性^[2], 以及水泥、骨料、养护条件对生成延迟钙矾石的影响都有研究^[3], 但延迟钙矾石对混凝土的损伤过程鲜有报道。因此, 对延迟钙矾石的进程和变化控制的研究成为一个重要的课题。文献[4]提出了膨胀混凝土延迟膨胀损伤模型, 现结合试验对其进行验证。

1 膨胀混凝土延迟膨胀损伤模型

文献[4]以损伤力学理论和 Fick 扩散定律为基础, 结合宋存义等^[5]提出的钙矾石碳化模型, 将混凝土在硫酸盐溶液中的腐蚀过程分为 3 个阶段, 即孔隙密实阶段、微裂纹扩展阶段和急剧劣化阶段, 建立两个时间标志 t_1 , t_{20} 。时间标志 t_1 之前只有内部密

实过程, Stark 等^[6]在老的路面混凝土的气孔中发现了二次钙矾石,在直径小于 $90\text{ }\mu\text{m}$ 的气孔中(引气剂产生)已充满了钙矾石,在大于 $110\text{ }\mu\text{m}$ 的圆气孔中,钙矾石沿孔壁生长,形成钙矾石中空球,此时即到达了时间标志 t_1 时间标志 t_1 至 t_2 之间是内部密实和微裂纹扩展的叠加;时间标志 t_2 之后是内部密实、微裂纹扩展及急剧劣化的叠加。从而建立了膨胀混凝土在充分水分和硫酸盐环境下的延迟钙矾石损伤模型:

$$\omega = -A\sqrt{t} + B(C^{t-t_1} - 1) + D[2^{q(t-t_2)} - 1] \quad (1)$$
式中 损伤 ω 是关于时间 t 的函数; A, B, C, D 及 q 均是混凝土试件形状、尺寸、内部微观结构及外部环境等有关的常数;当 $t - t_1 \leq 0$ 时,取 $t - t_1 = 0$,当 $t - t_2 \leq 0$ 时,取 $t - t_2 = 0$ 。 t_1, t_2 表达式为

$$t_1 = \frac{r^2}{\phi} + \frac{V}{V_0}t_0 + \frac{2\tau V}{BV_0}t_0 \quad (2)$$

$$t_2 = \log_{1+\beta} \left(\frac{\lambda}{a} + 1 \right) [A(k+1)\sigma_y^k]^{-1} \quad (3)$$

其中

$$\phi = \frac{D_c C_0}{2n}$$

$$\beta = 1 - \cos \frac{\pi a \sigma_\infty - K_{ic}^{ini}}{2a\sigma_y}$$

式中: r 为第一孔隙到混凝土表面之间的距离; ϕ 为只与材料和溶液性质有关的常数; D_c 为硫酸根离子在已腐蚀混凝土基体中的扩散系数; C_0 为硫酸根离子在腐蚀层中的浓度; V 为孔隙容积,同时假定在单位时间 t_0 时,进入的硫酸盐能够产生单位体积 V_0 的钙矾石填充孔隙; τ 为混凝土最大拉应力; B 为钙矾石弹性模量; λ 为孔到试件边缘的距离; a 为原始半裂纹长度; K_{ic}^{ini} 为起裂韧度; σ_∞ 为 y 方向的无穷远处所受常拉应力; σ_y 为裂纹尖端的抗拉应力; A, k 为与混凝土有关的常数。

2 试验原理及方法

2.1 试验原理

膨胀混凝土由于外界侵蚀,使外界的水分进入到混凝土内部,被 C-S-H 凝胶束缚的硫酸根离子和铝相将再度活跃,继续生成钙矾石,造成类似第 3 类腐蚀的情形^[7]。

已有研究表明,在硫酸盐环境下,混凝土破坏呈现出钙矾石破坏、石膏破坏以及盐结晶破坏。Santhanam 等^[8]认为混凝土试件表面的软化是石膏的影响,而膨胀开裂则被认为是受到钙矾石的影响,张丽^[9]指出石膏膨胀破坏的特点是遍体溃散但没有粗大裂纹。蒋敏强等^[10]研究的结论是试件的破坏形式主要是开裂和棱角的脱落,表面基本没有剥落,

并未出现遍体溃散现象,应当属于钙矾石破坏。因此,硫酸盐环境下,钙矾石破坏是主要破坏^[11]。

硫酸盐环境下混凝土的反应过程如下:

a. 硫酸根离子与水泥水化产物氢氧化钙反应生成石膏。

b. 由于钙矾石反应活化能低,石膏将与水化铝相或未水化 C_3A 反应,生成二次钙矾石。此外,硫酸根离子还能与混凝土中原有的单硫型硫铝酸钙反应直接生成钙矾石。

c. 当混凝土中的铝相完全消耗后,继续扩散的硫酸根离子与混凝土中的氢氧化钙生成石膏,产生高浓度的硫酸盐腐蚀。

由于膨胀混凝土中含有大量的铝相,可有效地抑制第 3 步反应的发生。可用硫酸盐腐蚀的方法模拟硫酸根离子充足时发生的延迟钙矾石破坏,故采用 5% 的 Na_2SO_4 溶液模拟环境作用。

为了在加速腐蚀的同时给钙矾石提供生长空间,采用浸烘循环法。浸烘循环法不仅能够混凝土内部提供析出钙矾石的空间,而且能够加速表层破坏,方便水分和硫酸根离子进入,为二次钙矾石的生成提供条件。由于在 80°C 以上时,三硫型水化硫铝酸钙(Aft)将会脱水或转化为单硫型水化硫铝酸钙(AFm),冷却之后,硫酸盐脱离 C-S-H 凝胶束缚,与 AFm 反应生成 Aft,同时, Aft 在脱水或转化为 AFm 时,将会留出水分的空间,以便于钙矾石继续集中在已成的裂纹中,故将烘烤温度设定为 80°C 。

2.2 原材料与配合比

试验使用的原材料包括:①水泥,海螺水泥厂生产的 42.5 级普通硅酸盐水泥;②石子,5~25 mm 连续级配 II 类碎石,最大粒径为 26.5 mm;③砂,II 区 II 类河砂,细度模数为 2.3;④粉煤灰,天津大沽化工股份有限公司生产的 F 类 II 级灰;⑤矿粉,唐山新泰环保建材有限公司生产的 S95 粒化高炉矿渣微粉;⑥外加剂,天盛华科技发展有限公司生产的 H-3 混凝土泵送剂、天津砼久外加剂厂生产的松香热聚物引气剂、天津市斯泰迪实业发展有限公司生产的 SRA-1 型混凝土防腐剂及岩帅高铝酸钙膨胀剂;⑦拌和水,自来水。以上试验原材料各项性能符合有关标准。

为了研究膨胀混凝土由于铝相含量不同以及不同时期钙矾石生成对延迟钙矾石损伤的影响,对不同掺量的膨胀剂分别进行了试验研究,以验证公式与实际情况的相关性,确定公式中的系数,预测膨胀混凝土延迟钙矾石损伤情况,具体的试验配合比如表 1 所示。

表 1 膨胀混凝土配合比 kg/m³

编号	水	砂	石	胶凝材料			外加剂		
				水泥	粉煤灰	矿粉	膨胀剂	减水剂	引气剂(液)
FIP08	163	683	1114	242	41	122	35	6.38	1.188
FIP10	163	683	1114	237	40	119	44	6.38	1.188
FIP12	163	683	1114	232	39	116	53	6.82	1.320
FOP08	163	683	1114	242	41	122	35	7.70	1.540
FOP10	163	683	1114	237	40	119	44	7.48	1.496
FOP12	163	683	1114	232	39	116	53	7.26	1.496

注：FIP08，FIP10，FIP12 的防腐剂掺量为 1%（4.4 kg/m³），而 FOP08，FOP10，FOP12 未掺防腐剂。

2.3 损伤评价方法

采用表观形态观察、质量变化与超声波法测试来评定混凝土损伤。表观形态观测能够对损伤进行定性描述。试验中，采用表观形态观测与质量变化监控来推定在硫酸盐环境下损伤的进程，可以得到混凝土由孔隙密实阶段进入到微裂纹损伤阶段，由微裂纹损伤阶段进入到迅速劣化阶段的时间点，利用超声波采集每个阶段混凝土试件的动弹性模量的变化，来推演混凝土的损伤变化。

3 试验结果

3.1 时间标志

膨胀混凝土质量随浸烘循环次数变化的情况如图 1 所示，时间标志 t_1 之前为密实阶段，故质量损失应为负值，随着混凝土逐渐密实，质量损失趋近于零； t_1 之后，由于微裂纹拓展，质量开始损失，进入 t_2 意味着微裂纹扩展到混凝土表面，混凝土表面开始剥蚀疏松，失去强度，由于外界有害物质迅速进入混凝土内部，质量会有短时间的增加，之后混凝土将快速劣化。通过观察质量变化，推定 t_1, t_2 的时间见表 2。

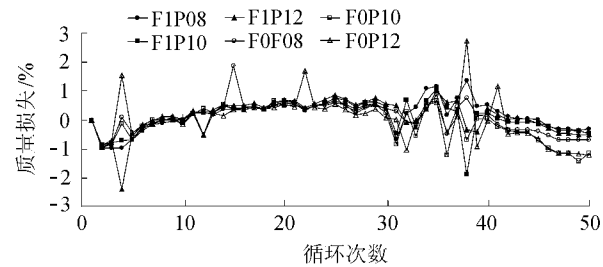


图 1 浸烘循环下膨胀混凝土质量变化

表 2 膨胀混凝土的时间标志 d

编号	t_1	t_2	编号	t_1	t_2
FIP08	8	30	FOP08	7	32
FIP10	8	30	FOP10	6	30
FIP12	8	31	FOP12	7	31

3.2 相对动弹性模量

混凝土试件的相对动弹性模量按式（4）计

算^[12]：

$$E_n = \frac{v_r^2}{v_{r0}^2} \times 100\% \tag{4}$$

式中： E_n 为 n 次冻融循环后试件相对动弹性模量，%； v_r 为 n 次冻融循环后超声波纵向波速度，m/s； v_{r0} 为初始超声波纵向波速度，m/s。

膨胀混凝土经 50 次浸烘循环后的相对动弹性模量结果见图 2。

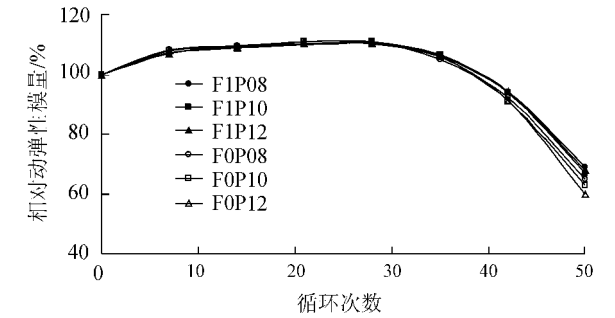


图 2 浸烘循环下膨胀混凝土相对动弹性模量变化

图 2 反映出各组膨胀混凝土试件具有相似的变化规律，开始腐蚀时，各组的相对动弹性模量出现增长，达到峰值后出现拐点，而后下降。峰值出现的时间、峰值大小以及出现峰值后的下降速率均有所不同。

4 模型验证

模型中参数 A, B, C, D 及 q 均是混凝土试件形状、尺寸、内部微观结构及外部环境等有关的常数，因此运用试验数据对方程进行拟合，以验证模型是否与实际情况具有很好的相关性，而其中的 t_1, t_2 则是通过观测混凝土试件的表观形态和质量的变化来确定。

已知混凝土的动弹性模量可表示为^[13]

$$E_d = \frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{1 - \mu} \rho v^2 \tag{5}$$

式中： E_d 为试件的动弹性模量； μ 为材料的泊松比； ρ 为介质密度； v 为超声波纵波波速。

将损伤度定义为

$$\omega = 1 - \frac{E_{d1}}{E_{d0}} \tag{6}$$

式中： E_{d1}, E_{d0} 分别为混凝土的剩余动弹性模量和初始动弹性模量。

由于在腐蚀的过程中，材料的泊松比变化不大，故假设材料的泊松比不变，则损伤度 ω 又可表示为

$$\omega = 1 - \frac{v^2}{v_0^2} \tag{7}$$

式中： v, v_0 分别为混凝土的实测超声波波速和初始超声波波速。

试验测得的损伤结果见表 3。

表 3 浸烘循环下高性能混凝土延迟钙矾石损伤结果							
编号	不同浸烘循环次数下的损伤度 ω						
	7	14	21	28	35	42	50
F1P08	-0.069	-0.089	-0.100	-0.105	-0.060	0.060	0.310
F1P10	-0.071	-0.090	-0.100	-0.102	-0.065	0.063	0.330
F1P12	-0.069	-0.091	-0.103	-0.103	-0.063	0.060	0.320
F0P08	-0.082	-0.095	-0.110	-0.110	-0.050	0.080	0.350
F0P10	-0.080	-0.092	-0.108	-0.110	-0.060	0.088	0.370
F0P12	-0.078	-0.090	-0.110	-0.110	-0.060	0.090	0.400

从表 3 可以看出,F1P08,F1P10,F1P12 这 3 组由于添加了防腐剂,损伤要小于未添加防腐剂的另 3 组。主要原因是防腐剂中的化学成分在混凝土硬化前与硫酸根离子预先反应生成体积稳定的沉淀相,从而降低混凝土中硫酸根离子浓度,同时这种沉淀物附着在混凝土内部基本颗粒表面形成致密的保护膜,阻止硫酸根离子等其他离子的腐蚀,有效地保护了混凝土结构^[14]。但添加防腐剂对损伤的发展规律基本没有影响。拟合得到的各组损伤方程见表 4。

表 4 浸烘循环下膨胀混凝土的损伤方程

编号	损伤方程	标准残差
F1P08	$\omega = -0.02608\sqrt{t} + 0.05746(1.02292^{t-8} - 1) + 0.09184[2^{0.12145(t-30)} - 1]$	0.0012
F1P10	$\omega = -0.02684\sqrt{t} + 0.05707(1.02685^{t-8} - 1) + 0.05977[2^{0.14686(t-30)} - 1]$	0.0050
F1P12	$\omega = -0.02608\sqrt{t} + 0.01132(1.07288^{t-8} - 1) + 0.07513[2^{0.12184(t-31)} - 1]$	0.0015
F0P08	$\omega = -0.03099\sqrt{t} + 0.02086(1.06461^{t-7} - 1) + 0.13545[2^{0.09013(t-32)} - 1]$	0.0045
F0P10	$\omega = -0.03024\sqrt{t} + 0.06428(1.02651^{t-6} - 1) + 0.10574[2^{0.11912(t-30)} - 1]$	0.0045
F0P12	$\omega = -0.02948\sqrt{t} + 0.02518(1.0487^{t-7} - 1) + 0.11985[2^{1.11694(t-31)} - 1]$	0.0038

标准残差范围均在 0.0012~0.0050 之间,可见模型与实际试验的相关性非常好,膨胀混凝土延迟膨胀损伤模型的适用性得到验证。

F0P08(未加防腐剂,8%膨胀剂)的膨胀混凝土延迟钙矾石损伤曲线如图 3 示。

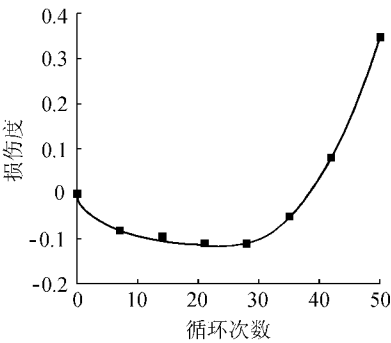


图 3 浸烘循环下膨胀混凝土延迟钙矾石损伤曲线

浸烘循环下其他配合比的膨胀混凝土延迟钙矾石损伤曲线基本与图 3 相近,均先出现由于钙矾石填充混凝土孔隙所造成的负损伤。随着循环次数的增大,负损伤开始减小,这是由于混凝土内部受到钙矾石的结晶压,开始出现细微裂纹并逐渐开展。随着裂纹开展至混凝土表面,损伤开始加剧,速率急剧增加。

5 结 语

采用硫酸钠溶液和浸烘循环法来模拟膨胀混凝土延迟膨胀损伤过程,并用表观形态观察、质量变化与超声波相结合的方法来评定混凝土损伤,拟合得到的损伤方程与实际试验的相关性非常好。因此,文献[4]提出的膨胀混凝土延迟膨胀损伤模型的适用性得到验证。

参考文献：

[1] HOBBS D W. Concrete deterioration :causes, diagnosis, and minimizing risk[J] . International Materials Reviews,2001,46 (3) :117-144.

[2] 蒋敏强.海水侵蚀下混凝土材料的微结构演化及宏观力学性能的研究[D].扬州,扬州大学,2005 5-10.

[3] 莫样银,卢都友,梅来宝,等.国外延迟性钙矾石反应研究进展及评述[J] .混凝土,2000(7) 5-10.

[4] 杜宇.膨胀混凝土延迟膨胀损伤模型[J] .水利水电科技进展,2010,30(4) 4-7.

[5] 宋存义,程相利,汪增乐.钙矾石材料硬化体风化机理[J] .北京科技大学学报,1999,21(5) 459-461.

[6] STARK J, BOLLMAN K. Ettringite formation :a durability problem of concrete pavements [C]//HARALD J. Proc 10th Int Congr Chem Cem. Goteborg, Sweden :Amarkai AB and Congrex,1997 62.

[7] 范颖芳,胡志强,张英姿.受腐蚀钢筋混凝土材料力学性能研究现状[J] .四川建筑科学研究,2007,33(2) 59-64.

[8] SANTHANAM M,COHEN M D,OLEK J. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars [J] . Cement And Concrete Research,2003(33) 325-332.

[9] 张丽.混凝土硫酸盐侵蚀机理及影响因素[J] .东北公路,1998 (4) 40-41.

[10] 蒋敏强,陈建康,杨鼎宜.硫酸盐侵蚀水泥砂浆动弹性模量的超声检测[J] .硅酸盐学报,2005,33(1) 126-142.

[11] 席跃中.近年来水泥化学的新进展 :记第九届国际水泥化学会议[J] .硅酸盐学报,1993,21(6) 577-588.

[12] 梁咏宁,袁迎曙.硫酸盐侵蚀环境因素对混凝土性能的影响[J] .混凝土,2005(3) 27-30.

[13] 罗骥先.用纵波超声换能器测量混凝土表面波速和动弹性模量[J] .水利水运科学研究,1996(3) 264-270.

[14] 张锋,范明,田大萍.抑制硫酸盐等侵蚀的混凝土[J] .混凝土,2006(6) 46-48.

(收稿日期 2011-09-26 编辑 周红梅)