

DOI: 10.20040/j.cnki.1000-7709.2023.20220342

不同引气剂掺量早冻混凝土力学性能及孔结构分形特征

徐存东^{1,2,3}, 李 准^{1,3}, 连海东^{1,3}, 陈家豪^{1,3}, 黄 嵩^{1,2}, 李嘉明¹, 李洪飞¹

(1. 华北水利水电大学水利学院, 河南 郑州 450046; 2. 浙江省农村水利水电资源配置与调控关键技术重点实验室, 浙江 杭州 310018; 3. 河南省水工结构安全工程技术研究中心, 河南 郑州 450046)

摘要: 为研究水工混凝土材料在冻融循环与盐侵蚀耦合作用下构件性能演变规律, 选取不同引气剂掺量(0、0.005%、0.01%)的早期受冻试件, 置于质量分数为3.5%氯化钠+5%硫酸钠复合溶液内进行冻融循环试验, 并基于核磁共振技术(NMR)一分形理论, 构建混凝土孔体积分形维数与试件抗压强度间的耦联关系。结果表明, 在混凝土材料中适量加入引气剂, 可有效提高盐冻作用下构件的弹性模量、抗压强度等力学性能, 并可改善孔结构, 提高抗冻性; 核磁共振测试的混凝土孔体积分形维数随着冻融循环次数的增加逐渐减小, 表明引气剂的加入可改变初始状态下混凝土内部孔隙结构, 且随着引气剂掺量的增加效果更为明显; 结合分形理论建立的孔体积分形维数与抗压强度关联模型, 发现分形维数 D_{MAX} 与抗压强度的最佳函数关系近似指数函数, 回归系数 R^2 均大于0.85, 拟合效果良好, 可为混凝土结构的耐久性评估提供参考。

关键词: 混凝土结构; 分形维数; 核磁共振; 盐冻作用

中图分类号: TV41

文献标志码: A

文章编号: 1000-7709(2023)01-0133-04

1 引言

分形理论作为研究物质领域内不规则性和复杂现象的一门新兴学科, 可用于表征混凝土内部复杂的孔隙结构变化, 成为微观联系宏观的强有力工具。近年来, 应用分形理论定量分析混凝土损伤程度的研究较多, 如任青文等^[1]利用分形理论建立了微观混凝土力学模型, 研究混凝土破坏特性规律; 赵燕茹等^[2]通过单面冻融试验建立基于分形维数的混凝土孔径分形模型, 准确分析了其与抗压强度的关系; AN YAN 等^[3]测量混凝土断口三维形貌, 发现分形维数随着水胶比的增加而增大; 张乐等^[4]利用盒分形维数分析单轴压缩下的混凝土损伤, 反映了混凝土裂隙的演变。核磁共振(NMR)技术作为无损检测手段, 具有无损、可多次重复测验的特点和优势, 已广泛应用于医学、农业、能源、岩土、混凝土孔结构的相关研究。为揭示引气剂掺量对早期受冻建筑物服役期间的性能影响过程, 通过对混凝土试件进行室内

盐冻加速试验, 并利用分形理论将核磁共振技术测得的混凝土孔径分布量化为分形维数, 探讨分形维数(D_{MIN} 、 D_{MAX})与抗压强度之间的关系, 以期通过分析混凝土内部微观损伤演变过程, 进而从宏观层面上揭示混凝土力学性能和结构服役表现。

2 试验方案

2.1 原材料与配合比

经过对西北地区服役水利工程受损建筑物的现场调查发现, 建筑物盐冻破坏的主要环境侵蚀离子为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。为保证室内加速试验与工程实际服役环境状态相吻合, 试验时按建筑物的原设计混凝土配比制作试件, 采用经受早冻的材料进行加速试验, 配制3.5%氯化钠和5.0%硫酸钠复合溶液作为试验过程的盐冻侵蚀介质。

水泥选用天瑞 P·O42.5 水泥; 细骨料采用汝河天然河沙, 细度模数为2.9; 粗骨料采用粒径5~20 nm、连续级配良好、含泥量<0.6%的碎石; 混凝土搅拌用水及冻融溶液用水均为郑州市

收稿日期: 2022-02-25, **修回日期:** 2022-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51579102); 浙江省重点研发计划(2021C03019); 中原科技创新领军人才支持计划(204200510048); 河南省科技攻关项目(212102310273); 河南省高等学校重点科研项目计划(20A570006)

作者简介: 徐存东(1972-), 男, 博士、教授, 研究方向为水工结构优化设计和耐久性, E-mail: xcundong@126.com

自来水, pH 值为 6.7; 冻融溶液溶质为硫酸钠和氯化钠。混凝土配合比见表 1。

表 1 混凝土配合比

Tab. 1 Mix ratio of concrete

编号	水胶比	水泥	粗骨料	细骨料	粉煤灰	粉煤灰率/%	引气剂率/%
C1	0.45	310	1 178	662	77	20	0
C2	0.45	310	1 178	662	77	20	0.005
C3	0.45	310	1 178	662	77	20	0.010

注: 水泥、粗骨料、细骨料、粉煤灰单位均为 kg/m^3 。

2.2 试验过程

依据《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准 GB/T 50082-2009》^[5] 制作棱柱体和立方体试件(图 1)。为模拟材料在试验过程中早期受冻情况, 将试件浇筑完成后在室内环境下养护至 210 min 后, 放入 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温恒湿箱中受冻 6 h, 取出后再在室内环境下养护至距搅拌混凝土 24 h 后拆模并将试块编好号后放入标准养护室养护至 28 d。养护时间达到后从养护室取出, 检查外观有无破损, 然后擦干表面颗粒及水分。棱柱体试件用来测量动弹性模量, 立方体试件用来测定孔隙率和抗压试验。初始数据测量结束后进行冻融循环试验。冻融循环试验采用快速冻融法, 将每次冻融完成时间控制在 2~4 h 之间, 每隔 25 次冻融循环测量一次, 共进行 150 次冻融循环^[6]。

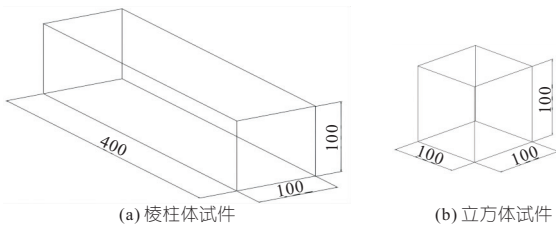


图 1 试件样式(单位: mm)

Fig. 1 Specimen style

3 试验结果与分析

3.1 相对动弹性模量与抗压强度分析

图 2(a)、(b) 分别为不同引气剂掺量早冻混凝土试件在 3.5% 氯化钠 + 5% 硫酸钠复合溶液冻融下相对弹性模量 E_{rd} 和抗压强度 f_{cu} 与冻融次数的关系。由图 2(a) 可知, 不同引气剂掺量混凝土试件的弹性模量随着冻融循环次数的增加呈先缓慢降低后快速降低趋势。前 50 次冻融循环中, 不同引气剂掺量试件间相对弹性模量均有所下降, 但差异不大。当冻融次数达到 75 次时, C2、C3 试件相对弹性模量变化不大, C1 试件相对弹性模量低于 90%, 下降幅度最大。这是因为在

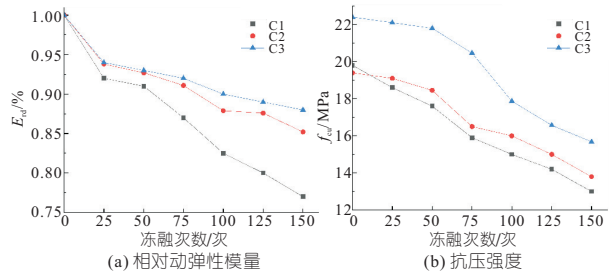


图 2 冻融循环下不同引气剂掺量早冻混凝土相对动弹性模量、抗压强度变化曲线

Fig. 2 Variation curve of relative dynamic elastic modulus and compressive strength of early frozen concrete with different air entraining agent content under freeze-thaw cycle

混凝土中加入引气剂使得其内部的孔隙分布更加密实、均匀, 能有效降低盐冻作用下混凝土弹性模量的下降速率。随着冻融循环试验的继续进行, 各组试件相对弹性模量下降速率开始加速, 其中 C1 试件的相对弹性模量下降速率明显快于其他试件, 150 次冻融循环后, C3 组试件下降幅度最小。由此证明掺入一定引气剂可提高早冻混凝土抗冻性, 且与含气量成正比。

观察图 2(b) 折线斜率可知, 前 50 次冻融循环中不同引气剂掺量早冻混凝土试块抗压强度下降速率变化平缓, 在冻融 50 次之后, 各组混凝土试块抗压强度下降速率开始加快, 其中引气剂掺量为 0.01% 的试件盐冻 150 次后抗压强度下降到 15.68 MPa, 为初始基准抗压强度的 70%, 但抗压强度依旧高于其余两组。由此得出, 引气剂的加入改善了其内部的孔径分布, 阻止了由于冻融循环导致的裂缝发展与贯通, 从而有效抵消了冻融循环带来的冻胀力作用, 延缓了整个试件的破坏, 提升其抗盐冻能力。

3.2 孔结构试验结果分析

混凝土冻融循环 125 次前后的孔径分布曲线见图 3。由图 3 可知, C1 主峰的转移速度较慢且无明显波动; C2 在 75 次附近转移速度突然增加, 在 125 次后达到破坏条件; C3 在 125 次左右出现明显波动, 主峰向右移动明显。说明加入一定引气剂, 可有效改善混凝土内部孔隙结构进而提高材料的抗冻耐久性。

通过核磁共振仪器得到混凝土孔隙分布情况, 进一步根据吴中伟^[7] 的研究将混凝土孔隙分为 3 类: 无害孔 ($r \leq 100\text{ nm}$)、少害孔 ($100\text{ nm} < r \leq 1\text{ }000\text{ nm}$)、多害孔 ($r > 1\text{ }000\text{ nm}$)。冻融循环前后混凝土的孔隙类型占比见图 4。由图 4 可知, 冻融前, C1 组混凝土中多害孔占比为 13.2%, 无害孔占比为 49.2%; C3 组混凝土中多害孔占比为 10.9%, 无害孔占比为 58.7%, 表明

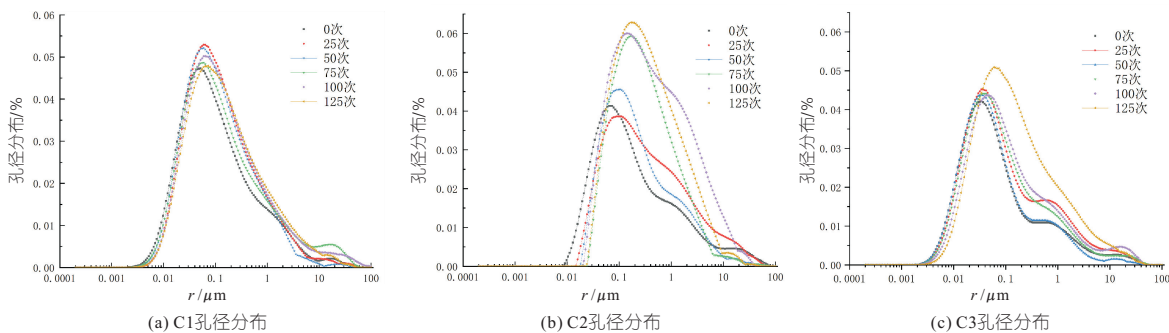


图 3 冻融循环 0~125 次混凝土孔径分布变化

Fig. 3 Variation of pore size distribution of concrete after 0-125 freeze-thaw cycles

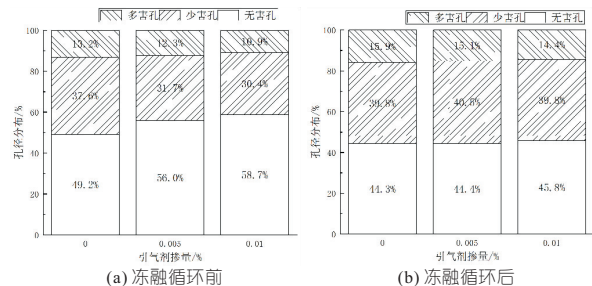


图 4 冻融循环前后混凝土孔径占比

Fig. 4 Proportion of concrete pore diameter before and after freeze-thaw cycle

引气剂的加入使得混凝土硬化过程中形成了大量体积微小的气泡,阻碍了大中孔的形成。冻融循环结束后,C1 组混凝土无害孔占比变化不大,而其余两组混凝土无害孔占比均大幅降低,其中 C3 组下降幅度最大,达到 12.9%,但 C3 组少害孔占比增长幅度最大,达到 9.4%,表明在盐侵蚀与冻融作用下混凝土内部孔隙主要表现为小孔逐渐向大孔扩张,大孔数量不断增加,内部损伤逐渐加剧。引气剂的加入使得其内部的孔隙分布更加密集、均匀,但无法阻止盐冻对混凝土结构的破坏作用。

4 材料孔结构与构件力学性能偶联分析

4.1 孔体积分形维数

利用分形理论并结合基于 NMR 技术测得的不同引气剂掺量早冻混凝土内部孔隙结构情况,将其内部孔隙复杂程度通过分形维数^[8]进行定量表征。分形函数为:

$$F(n) = \int_{r_{\min}}^r Q(r) dr = tr^{-D} \quad (1)$$

式中, $F(n)$ 为混凝土孔隙数量; r 为混凝土孔径分布图中任一孔径; r_{\min} 为最小孔径; $Q(r)$ 为密度函数; t 为常数; D 为混凝土分形维数。

混凝土孔隙中孔隙体积 V 为:

$$V = \int_{r_{\min}}^r Q(r) S dr \quad (2)$$

进一步推导出:

$$\log \frac{V_{(<r)}}{V_{(总)}} = (3 - D) \log \frac{r}{r_{\max}} \quad (3)$$

在核磁共振技术测得混凝土对应的孔隙分布的基础上,根据式(3)建立的线性回归方程,通过方程系数可得到分形维数 D 。通过对引气剂掺量为 0.01% 的早冻混凝土的孔径分布对数曲线中不同曲线段分别进行数据拟合得到斜率(k_1 、 k_2) (图 5),进而得到分形维数 D_{\min} 、 D_{\max} ,结果见表 2。

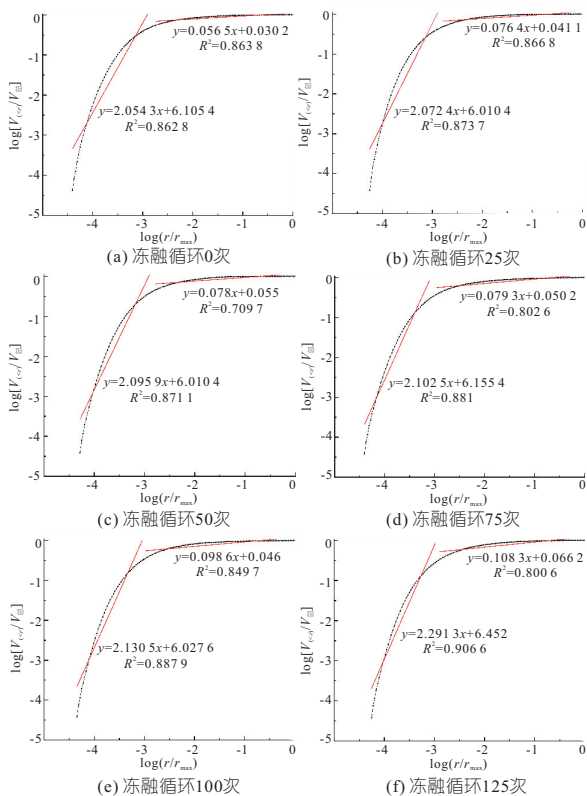


图 5 C3 基于磁共振法的 $\log(V_{(<r)})/V_{总}$ 与 $\log(r/r_{\max})$ 关系曲线

Fig. 5 C3 relationship curve between $\log(V_{(<r)})/V_{总}$ and $\log(r/r_{\max})$ based on magnetic resonance method

进一步将无害孔、少害孔和多害孔占比与核磁共振分形维数相关联,各类孔隙占比与分形维

表 2 冻融循环下的孔体积分形维数
Tab. 2 Integral shape dimension of pore under freeze-thaw cycles

冻融循环 次数/次	C1		C2		C3	
	D_{MIN}	D_{MAX}	D_{MIN}	D_{MAX}	D_{MIN}	D_{MAX}
0	0.761 0	2.922 0	0.818 6	2.920 1	0.945 7	2.943 5
25	0.488 7	2.913 0	0.816 8	2.915 2	0.927 6	2.923 6
50	0.384 0	2.907 2	0.789 7	2.911 8	0.904 1	2.922 0
75	0.226 8	2.891 8	0.622 7	2.897 2	0.897 5	2.920 7
100	0.187 8	2.888 9	0.484 8	2.891 0	0.869 5	2.901 4
125	0.154 8	2.873 1	0.436 8	2.885 8	0.708 7	2.891 7

数 D_{MAX} 关系见图 6。由图 6 可知,分形维数 D_{MAX} 与各类孔关系相关系数良好,因此可通过分形维数 D_{MAX} 的变化间接反映早冻混凝土内部特定孔隙占比的变化。同时,分析分形维数 D_{MIN} 与各类孔关系,发现二者之间关联度不大。

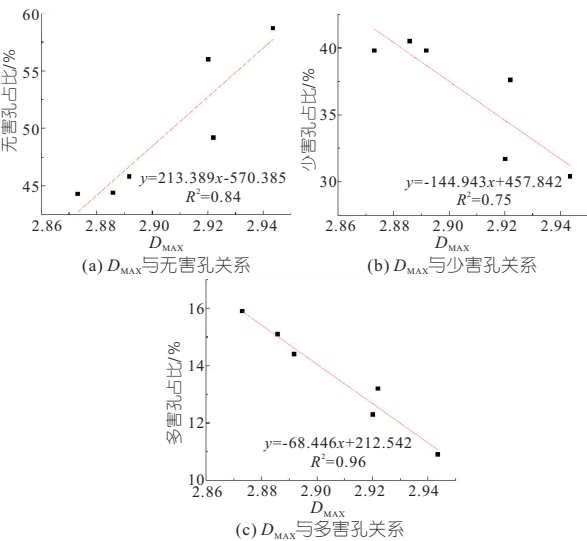


图 6 冻融前后各类孔占比变化与分形维数 D_{MAX} 关系曲线

Fig. 6 Relationship curve between the change of various pore proportion and fractal dimension D_{max} before and after freezing and thawing

4.2 分形维数与构件抗压强度的关系

结合试验数据,冻融循环下不同引气剂掺量下早冻混凝土的模型参数及相关系数见表 3。由表 3 可知,本文构建的混凝土孔体积分形维数与试件抗压强度间的耦联关系模型拟合相关系数良好,其相关系数 R^2 均在 0.85 以上,抗压强度与

表 3 冻融循环中混凝土抗压强度与分形维数 D_{MAX} 关系拟合模型相关系数与回归参数表

Tab. 3 Correlation coefficients and regression parameters of fitting model for the relationship between concrete compressive strength and fractal dimension D_{max} in freeze-thaw cycle

拟合模型		C1	C2	C3
$Y=e^{(ax-b)}$	a	7.238 6	7.414 2	5.969 6
	b	18.169 8	18.674 8	14.413 4
	R^2	0.981 6	0.990 1	0.853 9

分形维数 D_{MAX} 间的数值关系近似指数函数,验证了拟合模型的合理性与可靠性,可通过分形维数预估冻融后混凝土试件的抗压强度,也可由抗压强度来推测试件内部的孔隙分布特性。

5 结论

a. 基于 NMR 技术—分形理论及材料试验结果分析,可建立早冻混凝土内部孔结构分布变化与构件抗压强度的偶联关系,实现从微观角度诠释引气剂掺量对早冻混凝土在盐冻作用下的力学性能指标的影响规律,从而可为水利工程建筑物的服役状态评价提供参考和借鉴。

b. 基于分形理论计算出的孔体积分形维数 D_{MIN} 、 D_{MAX} ,表现为随冻融次数的增加而持续降低和随引气剂掺量的增加而增加的规律性变化,反映了冻融循环作用下早冻混凝土内部的孔结构变化及引气剂掺量对早冻混凝土孔结构的影响作用。

c. 通过拟合发现,不同引气剂掺量早冻混凝土分形维数 D_{MAX} 和抗压强度的关系模型为 $Y=e^{(ax-b)}$,其相关系数 R^2 均大于 0.85,相关性良好。

参考文献:

- [1] 任青文,殷亚娟,沈雷. 混凝土骨料随机分布的分形研究及其对破坏特性的影响[J]. 水利学报,2020,51(10):1267-1277,1288.
- [2] 赵燕茹,刘芳芳,王磊,等. 基于孔结构的单面冻后混凝土抗压强度模型研究[J]. 建筑材料学报,2020,23(6):1328-1336,1344.
- [3] YAN AN, WU KE-RU, ZHANG DONG, et al. Influence of concrete composition on the characterization of fracture surface[J]. Cement and concrete composites,2003,25(1):153-157.
- [4] 张乐,党发宁,丁卫华,等. 基于改进差分盒维数法的混凝土微观损伤定量研究[J]. 应用基础与工程科学学报,2021,29(4):973-985.
- [5] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准:GB/T 50082-2009[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2009.
- [6] 徐存东,李洪飞,黄嵩,等. 盐冻作用下玄武岩纤维混凝土力学性能研究[J]. 水电能源科学,2021,39(11):145-149.
- [7] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. 硅酸盐学报,1979(3):262-270.
- [8] 曹雪. 基于核磁共振技术的天然浮石混凝土孔结构变化规律研究[D]. 呼和浩特:内蒙古工业大学,2020.

