

复合相变纳米元件用于大体积混凝土控温研究

张永娟¹, 张 雄¹, 郑 雯², 张耀忠²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2 上海同济建设工程质量检测站, 上海 200092)

摘要: 将有机膨润土与癸酸相变控温储能纳米元件处理成为砂粒状的相变砂, 有利于提高其与水泥混凝土的相容性. 探讨了相变砂细度、掺量对混凝土和易性、强度及耐久性的影响; 采用模拟大体积混凝土的方法研究了相变砂的控温效果; 采用 Super SAP 分析方法计算了大体积混凝土内部温度场分布. 结果表明: 采用乳液和高强水泥包覆相变控温储能纳米元件形成的相变砂, 其与混凝土组分的和易性较好; 控制相变砂的细度模数为中粗砂范围, 并适当增加减水剂的掺量, 在相变砂代砂 25% 时, 可以使掺相变砂的混凝土基本达到基准混凝土坍落度和强度的要求; 相变砂的掺入对混凝土的粘聚性、保水性无不良影响; 相变砂掺入过多将使混凝土的坍落度和强度下降明显; 混凝土电通量试验表明, 适量掺入相变砂, 对混凝土的耐久性无不良影响. 模拟大体积混凝土升温试验表明, 掺入相变砂后大体积混凝土中心最高温度为 44 ℃, 较基准试样降低了 4.5 ℃; 相变砂只需在大体积混凝土中心部分掺加, 大体积混凝土中心温度超过 45 ℃ 的体积占大体积混凝土总体积的体积分数随混凝土尺寸的增大而增大.

关键词: 复合纳米元件; 大体积混凝土; 控温

中图分类号: TQ 172.1

文献标识码: A

Research on Complex Nano-Element Used for Controlling Temperature in Mass Concrete

ZHANG Yongjuan¹, ZHANG Xiong¹, ZHENG Wen,
ZHANG Yaoyong²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Tongji Building Project Testing Company, Shanghai 200092, China)

Abstract: Complex nano-elements were made of organic betonies-capric acid for controlling temperature and energy saving. They were managed to sand like grains named phase change sand to enhance their consistent with raw materials of concrete. The influence of particle size distribution of phase

change sand and its content on workability, strength and durability of concrete were studied. The method of simulating mass concrete was adopted to study effect of controlling temperature of phase change sand. Super SAP analysis method was introduced to calculate temperature distribution of mass concrete. The results show that phase change sand made of complex nano-elements enwrapped with latex and high strength cement consistent good with raw materials of concrete. Concrete with phase change sand can satisfy workability and strength when the fineness of phase change sand is middle to coarse, the content of water reducing agent is increased properly, and the substitution quantity of phase change sand for fine aggregate reaches 25%. Phase change sand doesn't bring bad conglutination ability and bad water holding ability in lower content whereas it will bring lower fluidity and lower strength of concrete in higher content. The results of electric flux test for concrete show that phase change sand doesn't affect durability of concrete in proper content. The test of simulating of temperature moving up in mass concrete show that the highest temperature in center is 44 ℃ which reduces 4.5 ℃ compared to that in norm concrete. Phase change sand needs to be added in center of mass concrete. The volume percent of center where higher than 45 ℃ increases with dimension of mass concrete.

Key words: complex nano-elements; mass concrete; controlling temperature

众所周知, 大体积混凝土温度裂缝一直是人们关注的问题^[1]. 引起混凝土温度裂缝的原因很多, 而且互为影响, 极为复杂, 因此在实际工程中, 往往需根据实际情况, 从设计和施工等方面采取技术措施尽可能减少大体积混凝土温度裂缝的产生^[2-3].

相变储能控温材料是在物相变化过程中, 可以与外界环境进行能量交换(从外界环境吸收热量或者向外界环境放出热量), 从而达到控制环境温度和

收稿日期: 2009-06-02

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAJ01B05)

作者简介: 张永娟(1960—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为功能材料与水泥混凝土. E-mail: zyj1960@21cn.com

能量利用目的的材料.与显热储能相比,相变储能控温具有储能密度高、体积小、温度控制恒定、节能效果显著、相变温度选择范围宽、易于控制等优点,在航空航天、太阳能利用、采暖和空调、供电系统优化、医学工程、军事工程、蓄热建筑和极端环境服装等众多领域具有重要的应用价值和广阔的使用前景.

相变材料在建筑材料中的使用始于 20 世纪 80 年代,主要运用于石膏板、混凝土、砖以及其他墙体材料,对于一些轻质墙体,储热层也是其结构的一部分^[4-5].

绝大多数无机物相变材料具有腐蚀性,在相变过程中存在过冷和相分离的缺点.而有机物相变材料则热导率较低,相变过程中的传热性能差.

利用有机相变材料-无机载体复合方法将有机相变材料分散,制成有机膨润土-癸酸相变控温储能纳米元件,可以提高传热性;将此相变纳米元件适当处理为砂粒状(称之为相变砂),可提高其与水泥混凝土的相容性.适量掺入混凝土中,当大体积混凝土内部由于水泥早期水化热产生的温升达到相变纳米元件的相变温度时,相变纳米元件即发生相变,吸收水泥水化热,从而达到控制混凝土内部温升速度的目的.

1 研究内容与方法

1.1 相变砂的制备

(1) 将载体有机膨润土真空干燥处理,按 w (癸酸): w (有机膨润土)=1:2 的比例在一定温度下吸附,熔融处理若干小时,制成相变控温储能纳米件.

(2) 称取一定量相变控温储能纳米元件,加入搅拌锅中用适量乳液搅拌.

(3) 倒出混合物,加入适量 I 型硅酸盐水泥,进行包裹.

(4) 重复步骤(3),直到完全包裹,将包裹物倒出静置 1 d.

(5) 静置 1 d 后观察有无白色固体露出,若有,再次进行包裹,完成后再静置,直到不再出现白色固体(一般包裹 3 次即可).

1.2 复合相变纳米元件用于大体积混凝土控温的模拟试验

设计了两种配比的混凝土,见表 1.采用 42.5 号普通硅酸盐水泥、5~40 mm 碎石、细度模数为 2.3 的中砂、S95 矿粉、I 级灰和高效减水剂.浇筑了体积各为 1 m³ 的模拟大体积混凝土试样.为更接近实际大体积混凝土内部热环境条件,用两层 5 cm 厚的聚苯板覆盖混凝土各个侧面和顶面.混凝土中心和侧面均埋入温度感应器进行温度实时监测,见图 1.

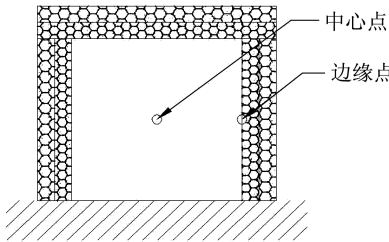


图 1 大体积混凝土控温模拟试验

Fig.1 Simulation of temperature controlling of phase change sand in mass concrete

表 1 试验用混凝土配合比

Tab.1 Concrete compositions

试样	设计等级	坍落度/mm	配合比/(kg·m ⁻³)							
			水泥	水	矿粉	粉煤灰	砂	相变砂	石	减水剂
基准样	C30	180	250	185	85	85	750	0	1 015	4.2
试验样	C30	170	250	185	85	85	560	190	1 015	5.0

1.3 复合相变纳米元件对混凝土性能的影响

通过采用一系列控制参数,制备出若干组不同颗粒粒度分布的相变砂,研究按一定比例代砂后的混凝土和易性,以及对混凝土抗压强度、抗氯离子渗透性能的影响.

2 研究结果与分析

2.1 复合相变纳米元件

图 2,3 分别为纯癸酸和有机膨润土-癸酸相变控温储能纳米元件的 DSC(差示扫描)检测结果,可见,后者熔点略有降低,折合成每公斤相变材料的平均相变潜热为 227 kJ·kg⁻¹,较原相变潜热 196.2 kJ·kg⁻¹上升了 16%,说明纳米元件中相变材料进入了有机膨润土的纳米层孔隙导致其相变潜热发生变化.

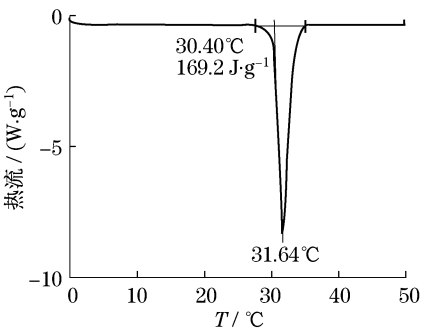


图 2 纯癸酸 DSC 图
Fig.2 DSC of pure capric acid

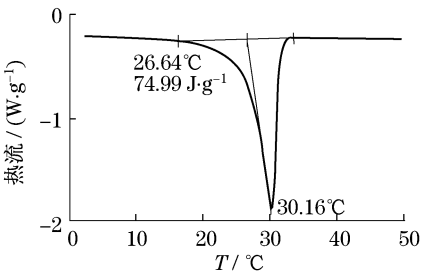


图 3 有机膨润土-癸酸相变控温储能纳米元件 DSC 图
Fig.3 DSC of complex nano-elements made of organic betonies-capric acid for temperature controlling and energy saving

2.2 相变砂颗粒粒度分布与混凝土性能的关系
2.2.1 相变砂颗粒粒度分布与混凝土和易性的关系
试验制备出若干组不同颗粒粒度分布的相变砂.对各组相变砂进行筛分试验,结果见表 2.

表 2 各组相变砂的细度模数测试结果 Tab.2 Test results of fineness modulus of phase change sand					
试样	a	b	c	d	e
细度模数	2.41	2.69	2.82	3.61	3.86

表 5 相变砂掺量与混凝土性能 Tab.5 Phase change sand contents and concrete properties										
试样	28d 强度/ MPa	坍落度/ mm	配合比/(kg·m ⁻³)							
			水泥	水	矿粉	粉煤灰	砂	相变砂	石	减水剂
基准	39.7	180	250	185	85	85	750	0	1 015	4.2
F	39.5	160	250	185	85	85	600	150	1 015	4.2
G	39.0	150	250	185	85	85	560	190	1 015	4.2
H	37.3	100	250	185	85	85	525	225	1 015	4.2

由表 5 可知,随着相变砂代砂率的提高,混凝土和易性有明显下降趋势;强度也逐渐下降.
2.2.4 相变砂对混凝土抗渗性的影响

按表 1 配制 C30 混凝土,将表 2 所示相变砂按代砂 25%(质量分数)的比例掺入其中,进行混凝土和易性试验,结果见表 3.

表 3 混凝土和易性测试结果
Tab.3 The test results of workability of concretes

试样	A	B	C	D	E	基准样
坍落度/mm	90	130	150	160	160	180
粘聚性,保水性	良好	良好	良好	良好	良好	良好

注:A 试样即为掺 a 试样相变砂样的混凝土,其他类推.

由表 3 可知,相变砂的掺入对混凝土的粘聚性、保水性无不良影响,但使混凝土的坍落度有所下降,基准样混凝土的坍落度为 180 mm,掺入 d,e 相变砂的 D,E 混凝土坍落度下降至 160 mm,随着相变砂变细,混凝土坍落度下降至 90 mm.

2.2.2 相变砂颗粒粒度分布与混凝土强度的关系
将表 3 各组混凝土试样进行立方体抗压强度试验,结果见表 4.

表 4 混凝土 28 d 抗压强度测试结果 Tab.4 Test results of compressive strength of concretes						
试样	A	B	C	D	E	基准样
强度/MPa	39.1	39.3	39.0	37.3	35.4	39.7

由表 4 可知,粒径范围落在粗砂和特粗砂的相变砂对混凝土强度有不利影响,如 C 试样和 D 试样混凝土强度较基准混凝土下降了约 2~4 MPa,掺入其他粒径相变砂混凝土与基准混凝土相近.

2.2.3 相变砂掺量与混凝土性能的关系
采用 c 号相变砂样进行相变砂掺量与混凝土性能的关系研究.结果见表 5.

对表 5 基准试样和 G 试样分别进行了 28 d 和 90 d 龄期的电通量测试,结果见表 6.由表 6 可知,相变砂的掺入对混凝土的抗渗性能没有不良影响.

表 6 电通量测试结果		
Tab.6 Test results of electric flux		
龄期/d	电通量/C	
	基准样	试样 G
28	1 480	1 392
90	1 147	1 030

2.3 复合相变纳米元件对大体积混凝土内部温度控制效果的影响

按表 1 配比配制的混凝土试验样和基准样内部中心点和边缘点时间-温度分布曲线见图 4—6(测试温度精度为 0.1℃).

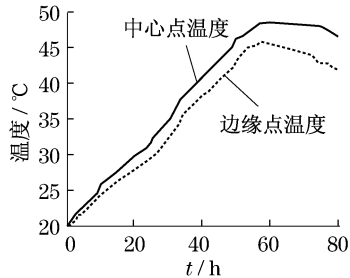


图 4 基准样中心与边缘温度-时间曲线

Fig.4 Temperature-time curve in centre and round of standard sample

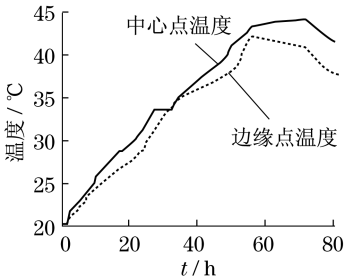


图 5 试验样中心与边缘温度-时间曲线

Fig.5 Temperature-time curve in centre and round of test sample

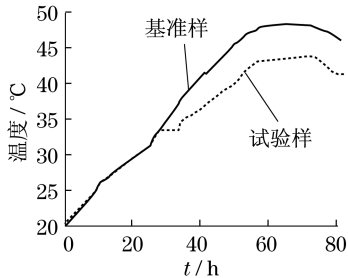


图 6 基准混凝土、试验混凝土中心温度-时间曲线比较

Fig.6 Comparison of temperature-time curve in centre of standard concrete and test concrete

由图 4 可见,基准样中心点最高温度为 48.5℃,而边缘点最高温度为 45.8℃,前者峰值出现在 60 h 左右,后者略早于前者;由图 5 可见,试验样中心点与边缘点的温度发展与基准样类似,但中心点最高温度为 44℃,边缘点最高温度为 42.1℃;由图 6 可见,掺入相变砂后试验样比基准样中心点最高温度降低了 4.5℃.

2.4 复合相变纳米元件在大体积混凝土中的分布方式

由于在近似绝热状态进行大体积混凝土试验,故水泥早期水化过程中混凝土中心点与边缘点温差不大,最大仅为 5℃左右.考虑大体积混凝土早期温度裂缝形成的主要原因在于混凝土内外温差过大,同时相变纳米元件的成本相对较高,因此在浇筑大体积混凝土时,只对中心部分混凝土掺加相变纳米

元件.以春秋季节为例,当控制混凝土内部最高温度低于 45℃时,混凝土内外温差一般可以低于 25℃,此时可以有效控制混凝土的早期温度裂缝.

按瞬态温度场求解方法对普通大体积混凝土地基基础的内部温度场进行分析.采用 8 节点六面体等参单元类型,视材料各向同性,且材料的物性参数视为常数.设 X 轴与地基深度方向一致,取地基 2 m 深处地温为恒定值(此点定 $X=0$),以 3 m 厚基础为例,将基础 X 方向 6 等分,Y 方向上 20 等份,Z 方向 20 等分.混凝土浇筑温度 18℃,地基土温度 15℃,接触面温度取其平均值.采用 Super SAP 分析方法和分析软件,计算上述条件下大体积混凝土中心温度超过 45℃的体积占大体积混凝土总体积的比例,计算结果见表 7.

表 7 不同尺寸混凝土中心温度超过 45℃的体积分数				
Tab.7 Volume percent of center temperature over 45℃ of concretes with different sizes				
深×长×宽/(m×m×m)	3×6×6	3×8×8	3×12×12	3×14×14
超过 45℃的体积分数 /%	37	47	58	61

由表 7 可知,当长宽尺寸由 6 m×6 m 增至 14 m×14 m 时,中心部分超过 45℃的体积由 37%逐渐增加到 61%.

3 结论

将相变控温储能纳米元件采用乳液和高强水泥

包覆成为相变砂,提高了其与混凝土组分的和易性.模拟大体积混凝土温升试验表明,掺入相变砂后中心最高温度为 44℃,较基准样降低了 4.5℃,边缘点最高温度也较基准样降低了 3.7℃.控制相变砂的细度模数为中粗砂范围,并适当增加减水剂的掺量,在相变砂代砂为 25%(质量分数)时,可以使掺相变砂的混凝土基本达到基准混

土坍落度和强度的要求;相变砂的掺入对混凝土的粘聚性、保水性无不良影响;相变砂掺入过多将使混凝土的坍落度和强度下降明显。

混凝土电通量试验表明,相变砂的适量掺入,对混凝土的耐久性无不良影响。

参考文献:

- [1] 覃维祖. 混凝土的收缩、开裂及其评价与防治[J]. 混凝土, 2001(7):3.
QIN Weizu. Shrinkage and cracking of concrete and its evaluation and prevention[J]. Concrete, 2001, 7:3.
- [2] 陈辉, 韩芳垣. 大体积混凝土温度裂缝的成因分析及控制措施[J]. 混凝土, 2006(2):74.

- CHEN Hui, HAN Fangheng. Analysis of temperature crack in mass concrete and controlling method [J]. Concrete, 2006(2):74.
- [3] 杨秋玲, 马可栓. 大体积混凝土水化热温度场三维有限元分析[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(2):261.
YANG Qiuling, MA Keshuan. Analysis of massive concrete 3-dimensional finite element hydrated heat temperature field[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(2):261.
- [4] Shapiro M, Feldman D, Hawes D, et al. PCM thermal storage in drywall using organic phase-change material[J]. Passive Solar, 1987, 4:419.
- [5] 谭羽非. 新型相变蓄能墙体的应用探讨[J]. 新型建筑材料, 2003(2):3.
TAN Yufei. Research on new phase change for energy saving wall[J]. New Building Materials, 2003(2):3.

(上接第 1334 页)

- [3] Li V C, Wang Y J, Backer S. A micromechanical model of tension softening and bridging toughening of short random fiber reinforced brittle matrix composites [J]. Journal of Mechanics Physics Solids, 1991, 39(5):607.
- [4] Lin Z, Li V C. Crack bridging in fiber reinforced cementitious composites with slip-hardening interfaces [J]. Journal of Mechanics, 1995, 121(8):903.
- [5] Li V C, Leung C K Y. Steady-state and multiple cracking of short random fiber composites [J]. Journal of Engineering Mechanics, 1992, 118(11):2246.
- [6] 田稳苓. 钢纤维膨胀混凝土增强机理及其应用[D]. 大连: 大连理工大学土木工程学院, 1998.
TIAN Wenling. Study on reinforcing mechanism of steel fiber and its application in concrete[D]. Dalian: Dalian University of Technology. Department of Infrastructure Engineering, 1998.
- [7] 许碧莞. 弓形钢纤维水泥基材料抗拉性能和断裂能理论研究[D]. 上海: 同济大学材料科学与工程学院, 2009.
XU Biwan. Study on tensile property and fracture energy of hooked end steel fiber reinforced cementitious composites [D]. Shanghai: Tongji University. Department of Material Science and Engineering, 2009.
- [8] Alwan J M, Naaman A E. Effect of mechanical clamping on the pull-out response of hooked steel fibers embedded in cementitious composites [J]. Concrete Science and

- Engineering, 1999, 1(3):15.
- [9] Barragán B E, Gettu R, Martín M A, et al. Uniaxial tension test for steel fiber reinforced concrete—a parametric study[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(7):767.
- [10] Zerguini A. Post-cracking behavior in uniaxial tension of metallic fiber-reinforced concrete (MFRC): experimental study of scale effects[J]. Bulletin Des Laboratoires Ponts Et Chaussées, 2003, 4480:67.
- [11] Mirsayah A A, Banthia N. Shear strength of steel fiber-reinforced concrete [J]. ACI Materials Journal, 2002, 99(5):473.
- [12] Neville A M. Properties of concrete[M]. New York: John Wiley & Sons Inc. , 1996.
- [13] Taha M M R, Shrive N G. Enhancing fracture toughness of high-performance carbon fiber cement composites [J]. ACI Material Journal, 2001, 98(2):168.
- [14] Oluokun F A. Prediction of concrete tensile strength from compressive strength: evaluation of existing relations for normal weight concrete[J]. ACI Materials Journal, 1991, 88(3):302.
- [15] Cunha V M C F, Barros J A O, Sena-Cruz J M. Pullout behavior of steel fibers in self-compacting concrete[J]. ASCE Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 22(1):1.