

文章编号:1005-0523(2013)04-0030-05

复合相变储能材料在大体积混凝土中的控温性能

周双喜,荣茂阁,左 晟,杨 雷,郑惠英,吴坤鑫,熊超琴,杨 明

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:针对大体积混凝土易出现的温度裂缝问题,利用相变储能材料(PCM)在特定温度范围内的热效应来控制大体积混凝土内部温度场,降低了混凝土内部温度应力,有效防止大体积混凝土温度裂缝的出现。利用自行设计的温度测试系统,测试了标准尺寸试件的内部温度场。对比分析了单一相变材料、复合相变材料及微胶囊相变材料的控温性能和材料性能。研究表明:相变控温材料能使大体积混凝土内部温度变化速率趋于平缓,有效阻止因水化热所引起的早期热裂缝,且对混凝土强度影响不大;相变材料的复合工艺对控温性能也有一定影响。研究结果能较好的解决大体积混凝土的温度裂缝问题,具有较好的推广应用前景。

关键词:复合相变材料;大体积混凝土;温度裂缝

中图分类号:TU528

文献标志码:A

混凝土是热的不良导体,具有热胀冷缩的性质,尤其是在水泥水化的初期,大量的水化热导致混凝土内部温度急剧上升,但混凝土表面散热较快,温度降低,就使混凝土内外形成较大的温差,因而造成内部和外部热胀冷缩的程度不同,使混凝土表面产生一定的拉应力,当拉应力超过混凝土的抗拉强度极限时,混凝土表面就会产生裂缝,由此引起的裂缝称为温度裂缝。随着生产技术和生产力的不断提高,建设领域的不断壮大,大体积混凝土已逐渐应用于各种大型基础设施,比如船坞、水坝等,而大体积混凝土体积大、放热多,因此更容易产生温度裂缝,严重影响着工程的安全。因此混凝土温度裂缝问题已经成为土木工程领域亟待解决的问题。

目前,工程上控制混凝土温度裂缝的主要措施有^[1-3]:通过选用低热水泥、以冰屑代替部分拌合水以及进行表面保温养护等措施来控制混凝土水化硬化过程的温度应力;对于大体积混凝土结构(如大型桥墩、大坝等),则通过预埋冷却水管并通循环冷却水来控制混凝土内部温度场。

1 相变材料控制大体积混凝土温度裂缝的机理

相变储能材料简称相变材料(phase change material, PCM)是近年来国内外在能源利用和材料学科方面开发研究十分活跃的领域。它是利用PCM在高温高于相变点时吸收热量而发生相变(储能过程);相反,当温度下降,低于相变点时发生逆向相变(释放能量过程)进行工作的,具有能量储存和温度控制功能的这种物质统称为相变物质和相变材料。利用PCM的这种储能和放能特点,可以调整、控制工作源和材料同周围环境的温度,这样能够减轻能源的供求之间在时间上和速度上的不匹配程度。这种利用材料的相变过程来进行能量储存的方式成为潜热储能。

利用相变材料实现混凝土温度控制,是将PCM作为混凝土的外加剂或一种组分置于混凝土中,从而制成了一种本征型智慧混凝土。在不降低混凝土其它性能的前提下,控制调整混凝土温度,从而控制混凝土温度裂缝的产生。混凝土温度自控方法为最终解决混凝土因水泥水化热所引起的温升而造成的早期温度

收稿日期:2013-04-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51168015)

作者简介:周双喜(1973—),男,副教授,博士,研究方向为水泥与混凝土。

裂缝提供了全新的智能解决方案^[4-5]。

2 实验设计

2.1 相变材料的选择和取代方法

原材料有普通硅酸盐水泥强度等级为42.5,粉煤灰,5~31.5 mm粒径的石子,砂子,以及相变材料;相变材料有石蜡、石墨、硅酸、月桂酸、硬脂酸、硫代硫酸钠、十八烷以及石蜡微胶囊、十八烷微胶囊,其相变温度与相变能如表1所示。

实验主要对单种相变材料、两种相变材料直接掺和以及制备微胶囊3种方法测试相变材料的性质。

相变材料的掺入方法是体积代砂法,即采用相变材料取代等体积的细骨料即砂的体积的方法。混凝土的配合比为 $M_C:M_W:M_S:M_G=1.71:1:4.05:6.07$ 其中 M_C, M_W, M_S, M_G 分别为水泥、水、砂子、石子的质量,相变材料掺量为混凝土质量分数的2%。

2.2 实验方法设计

2.2.1 测温试件尺寸设计

试件尺寸采用150 mm×150 mm×150 mm,由于实验条件限制,不能够进行实际大体积混凝土的温度测试,只能进行制作模型试验。

2.2.2 测温方法的设计

采用自行设计的测温系统,对普通混凝土和PCM混凝土的温度变化规律进行研究。将温度传感器一同浇筑到混凝土中,测试混凝土内部的温度变化。由于混凝土试块尺寸有限,所以只在混凝土试块中心布置一个测点。

将混凝土试件带模放入水泥(混凝土)养护箱,通过调节养护箱的温度来使外部温度升高,模拟大体积混凝土内部放热温度场,对比基准混凝土和PCM的温度变化来测定相变材料对混凝土的影响(图1)。

2.2.3 抗压强度测试

采用150 mm×150 mm×150 mm的混凝土立方体试件。试件成型养护7 d,然后测试混凝土抗压强度。

3 复合相变材料的制备方法

由于相变材料在相变过程中有液体产生,因此在应用中必须进行封装。文献报道的封装方法很多,其中,微胶囊技术因其能有效地将相变材料包裹形成一种“核-壳”结构的微小粒子,使囊芯与外界隔离,提高了囊芯的稳定性和耐久性,被广泛应用到相变储能材料的封装中^[6-8]。本文采用原位聚合法制备了石蜡胶囊相变材料和新型无机-有机相变微胶囊材料,并采用自行设计的测温系统对相变储能材料的控温性能进行了研究。

3.1 石蜡微胶囊合成方法

首先在烧杯中将138.6 g尿素与128 g甲醛混合(物质的量比2.31:1.11),置于磁力加热搅拌器边加热

表1 相变材料性质

Tab.1 The properties of phase change materials

样品名称	相变温度/°C	相变能/(kJ·kg ⁻¹)
石蜡	54~58	200
硅酸	18~22	126.7
月桂酸	18~22	138
硬脂酸	28~35	230
硫代硫酸钠	25~35	170
十八烷	22~27	188



图1 普通混凝土和PCM混凝土的温度测试试验装置
Fig.1 Temperature test of concrete and PCM ancrete

边搅拌。待尿素溶解后,用体积分数30%三乙醇胺调节pH值为7~8,在70℃和400 r·min⁻¹搅拌条件下反应1 h得到水溶性黏稠透明脲素-甲醛预聚体。然后把一定比例的石蜡与蒸馏水混合(实验中应相变材料已知量计算得石蜡288 g,蒸馏水适量)倒入预聚体中,1 800 r·min⁻¹搅拌乳化30 min。最后调节温度为60℃(实验中扩大至60~70℃间石蜡相转变附近),搅拌速度为800 r·min⁻¹, (可以稍稍减慢转速)开始滴加体积分数1%的稀硫酸,调节滴加速度使体系pH值在2~3 h降低至、停止滴加。升温到70℃,加入一定量蒸馏水,固化2 h,洗涤,静置,将上层清液倒出,重复上述操作2~3次。过滤,干燥,得到石蜡微胶囊样品。

3.2 无机-有机新型相变微胶囊制备方法

首先将固体层状硅酸盐,105℃烘干,然后将100 g十八烷酸放于烧杯在磁力搅拌器75℃加热,待其完全溶解后取200 g烘干的层状硅酸盐,搅拌15 min,冷却后粉磨(特别注意请勿在烧杯中冷却否则很难取出,需再次加热溶解后可在小磁盘垫上几层滤纸后冷却)。最后在粉磨物中加入200 g硅酸钠,蒸馏水300 ml,调整pH值为弱酸性,反应48 h即得微胶囊。

4 试验结果分析

4.1 PCM混凝土的控温性能

4.1.1 单种相变材料的控温性能

图2是PCM混凝土和普通混凝土在室温条件下,由水泥水化热引起的混凝土内部温度随时间变化的曲线。由图可见石蜡相变混凝土在3 h的时候温度升高到最高点,比普通混凝土温度低了3℃左右,从图中温度总体变化可知,石蜡相变混凝土的温度比普通混凝土升得慢,降得也慢。

图3是普通混凝土和硬脂酸、月桂酸相变混凝土在外源加热条件下的温度时间变化曲线。由图可知,当温度超过35℃时,相变混凝土温度相对于普通混凝土温度差距逐渐明显。同时,可以看出相变材料月桂酸的控温性能要比硬脂酸的控温性能要好。

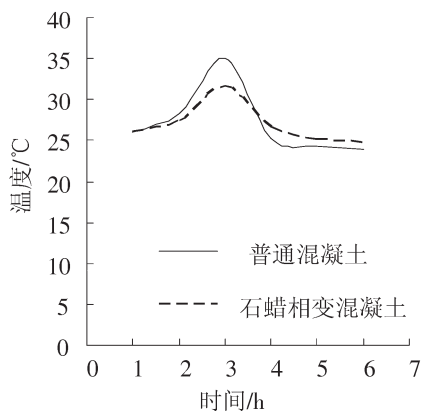


图2 普通混凝土石蜡相变混凝土温度曲线
Fig.2 Temperature curve of ordinary concrete and paraffin phase concrete

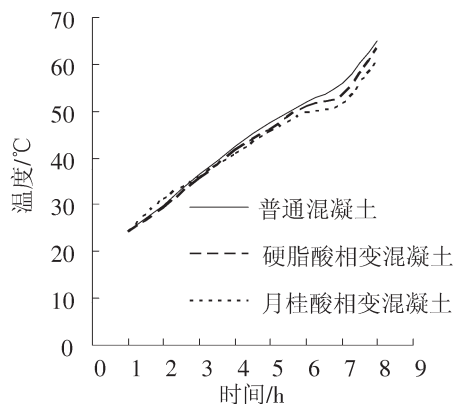


图3 普通混凝土和硬脂酸、月桂酸相变混凝土温度曲线
Fig.3 Temperature curve of ordinary concrete, stearic acid, and lauric acid phase change concrete

4.1.2 复合相变材料的控温性能

图4是普通混凝土和癸酸以及石蜡和硫代硫酸钠的复合相变混凝土,在外源加热的条件下温度变化情况,由图可知,当温度超过30℃时,相变混凝土的温度上升比普通混凝土的温度上升要慢,而且随着温度的升高,差距越来越明显。

图5是普通混凝土和石蜡微胶囊相变混凝土,在外源加热条件下,温度的变化情况,由图可知,微胶囊相变材料对混凝土温度的控制比较明显,温度平均降低在3℃左右。

图6是普通混凝土和硫代硫酸钠、十八烷微胶囊混凝土,在外源加热条件下,温度变化情况,由图可知,在超过25℃时,相变混凝土的温度上升明显比普通混凝土要慢,平均温度比普通混凝土降低了4℃左右。

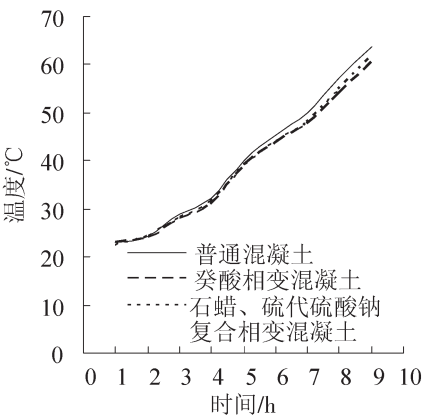


图4 普通混凝土和癸酸混凝土和石蜡、硫代硫酸钠复合相变混凝土温度曲线

Fig.4 Temperature curve of ordinary concrete, decanoic acid concrete, paraffin wax and sodium thiosulfate complex phase change concrete

4.2 PCM混凝土的抗压强度

PCM混凝土抗压强度测试结果(表2)表明,单种相变材料加入混凝土对混凝土强度的影响较大,石蜡相变混凝土抗压强度下降了38.4%,硬脂酸相变混凝土抗压强度下降了21.5%,月桂酸相变混凝土抗压强度下降了34.6%,硫代硫酸钠相变混凝土抗压强度下降了24.1%,癸酸相变混凝土抗压强度下降了31.0%。而复合相变材料和微胶囊相变材料的抗压强度都下降的比较小,石蜡、硫代硫酸钠复合相变混凝土抗压强度下降了3.8%,石蜡微胶囊相变混凝土抗压强度下降了1.2%,十八烷微胶囊相变混凝土抗压强度下降了6.0%,对实际应用中大体积混凝土强度的影响较小,在实际工程应用中是可行的。

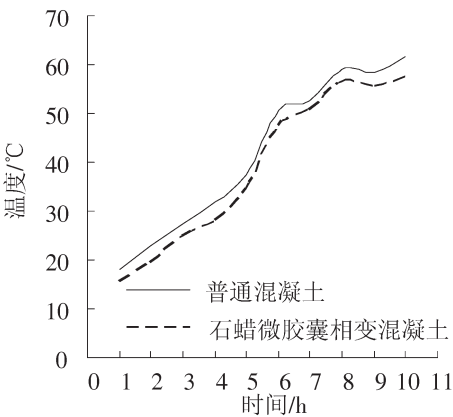


图5 普通混凝土和石蜡微胶囊相变混凝土温度曲线

Fig.5 Ordinary concrete and paraffin microcapsule phase change concrete temperature curve

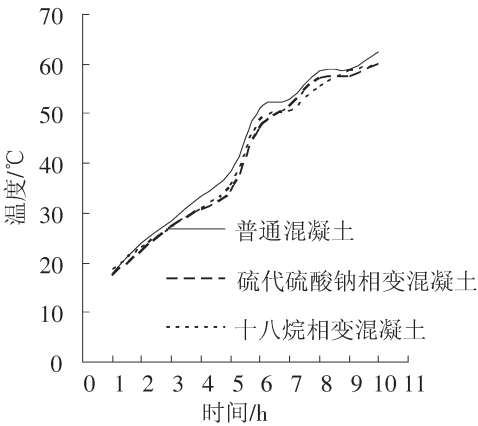


图6 普通混凝土和硫代硫酸钠、十八烷相变混凝土温度曲线

Fig.6 Temperature curve of ordinary concrete, sodium thiosulfate concrete in bottom of octadecane phase transition

表2 普通混凝土和PCM混凝土抗压强度

Tab.2 The compressive strength of ordinary concrete and PCM concrete

名称	平均抗压强度/MPa	名称	平均抗压强度/MPa
基准混凝土	41.9	癸酸相变混凝土	28.9
石蜡相变混凝土	26.1	石蜡、硫代硫酸钠复合相变混凝土	40.3
硬脂酸相变混凝土	32.8	石蜡微胶囊相变混凝土	41.4
月桂酸相变混凝土	27.3	十八烷微胶囊相变混凝土	39.4
硫代硫酸钠相变混凝土	31.8		

5 结论

1) 相变材料对混凝土的温度的变化具有一定的调控作用,使温度变化趋于平缓,复合相变材料较单种相变材料而言,对混凝土温度上升的影响比较明显。石蜡微胶囊相变混凝土以及硫代硫酸钠、十八烷微胶囊相变混凝土对于温度上升明显比普通混凝土要慢,最高温度平均要比普通混凝土降低3~4℃左右。

2) 单种相变材料对混凝土的抗压强度有较大的影响,而复合相变材料和微胶囊相变材料对混凝土抗压强度的影响比较小,在实际大体积混凝土应用中是可行的。

参考文献:

- [1] 朱伯芳. 大体积混凝土温度应力和温度控制[M]. 北京:中国电力出版社,1999:1-7.
- [2] 朱凯,李惠霞. 大体积混凝土基础裂缝的控制措施[J]. 建筑技术开发,2007,34(4):58.
- [3] ANDRZEJ H. Analysis of thermal field in mass concrete caused by the heat of cement hydration [D]. Poland: Politechnika Wroclawska, 2004.
- [4] 陈肇元. 高性能混凝土的研究发展与应用[J]. 土木工程学报,1997(5):184-189.
- [5] 史巍,张雄. 相变控温大体积混凝土抗裂性能研究[J]. 新型建筑材料,2008(5):18-20.
- [6] 蹇守卫,马保国,金磊,等. 有机-无机相变储能微胶囊的制备与表征[J]. 武汉理工大学学报,2009(6):5-7.
- [7] 熊伟,朱金华,文庆珍,等. 相变储能微胶囊的制备和表征[J]. 新型建筑材料,2011(6):83-85.
- [8] 倪卓,石开勇,黄志斌,等. UF/石蜡储能微胶囊的制备和表征[J]. 深圳大学学报:理工版,2010(1):65-69.

Temperature Control Properties of Composite Phase Change Materials in Mass Concrete

Zhou Shuangxi, Rong Maoge, Zuo Sheng, Yang Lei, Zheng Huiying, Wu Kunxin, Xiong Chaoqin, Yang Ming

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: This paper aims to solve the problem of temperature crack in mass concrete. The internal temperature stress of mass concrete can be reduced owing to thermal effects of phase change stored energy material (PCM) in particular range to control internal temperature field, and then temperature crack can be prevented effectively. This study measures the internal temperature fields of standard size specimens by using self-designed temperature testing system, and compares temperature control performance and material properties of single, composite and microcapsule phase change stored energy material. The research results show that PCM can not only prevent thermal crack at early stage by retard temperature variation rate in mass concrete effectively, but also has little influence on concrete strength. The composite process of phase change stored energy material (PCM) has some effects on temperature control performance.

Key words: composite phase change material; mass concrete; temperature crack