

冻融-溶蚀耦合作用下混凝土劣化机理及预测模型

吴佳雯¹, 王少伟², 刘毅³, 朱平华², 胡坤², 曹森²

(1. 常州大学环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学城市建设学院, 江苏 常州 213164;
3. 中国水利水电科学研究院水利部水工程建设与安全重点实验室, 北京 100038)

摘要: 为研究冻融-溶蚀耦合作用下严寒区混凝土的劣化过程, 采用快速冻融循环与氯化铵溶液浸泡交替法对混凝土物理力学性能和微观结构的时变规律开展了试验研究, 量化了冻融和溶蚀的耦合作用效应, 并构建了力学性能劣化预测模型。结果表明: 冻融-溶蚀耦合作用下的溶蚀深度和钙溶蚀量随等效服役年限线性增大, 抗压强度和劈拉强度呈负指数函数型下降趋势; 冻融和溶蚀共同作用时产生了显著的耦合效应, 以强度降幅和质量损失率表示的加速劣化倍率分别为 1.2~1.5 倍和 20 倍, 其原因在于冻融导致孔隙率增大、微裂纹增多增宽, 而固相钙溶蚀促使孔洞轮廓更加光滑、孔径增大; 冻融、溶蚀单一和耦合作用下混凝土抗压强度损伤度时变规律符合逆 S 型曲线。

关键词: 严寒区混凝土; 冻融-溶蚀耦合作用; 劣化机理; 力学性能劣化预测模型

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1006-7647(2025)06-0053-08

Mechanism and prediction model of concrete deterioration under coupled freeze-thaw and leaching action//WU Jiawen¹, WANG Shaowei², LIU Yi³, ZHU Pinghua², HU Kun², CAO Miao² (1. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Urban Construction, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Key Laboratory of Construction and Safety of Water Engineering of Ministry of Water Resources, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: To investigate the deterioration process of concrete in severe cold areas under coupled freeze-thaw and leaching action, an experimental study was conducted using an alternating method of rapid freeze-thaw cycles and immersion in ammonium chloride solution. This study examined the time-dependent evolution laws of the physical and mechanical properties and microstructure of concrete, quantified the coupling effects of freeze-thaw and leaching action, and established a predictive model for the degradation of mechanical properties. The results show that under the coupled freeze-thaw and leaching action, both the leaching depth and the amount of calcium leaching increase linearly with the equivalent service duration, while the compressive strength and splitting tensile strength exhibit a negative exponential decay trend. A significant synergistic effect was observed when freeze-thaw and leaching acted concurrently, with the acceleration factors for strength degradation and mass loss rate reaching 1.2 to 1.5 and 20, respectively. The reasons are that freeze-thaw action leads to an increase in porosity and increases the number and width of micro-cracks, and the leaching of solid-phase calcium promotes smoother and larger pores. Furthermore, the temporal evolution of compressive strength damage under individual freeze-thaw, individual leaching, and coupled conditions consistently follows an inverse S-shaped curve pattern.

Key words: concrete in severe cold area; coupled freeze-thaw and leaching action; deterioration mechanism; mechanical performance deterioration prediction model

我国北方严寒区内修建的输水渠道、水闸、桥墩、大坝等工程冻害普遍且严重, 常出现混凝土开裂、疏松、剥蚀等病害。据统计, 黑龙江省某大型灌区支渠 83% 的工程、吉林省某大型灌区 39% 的工程、新疆北疆渠道 50% 以上的干支渠等工程均存在

严重的渠道衬砌冻害问题^[1-2]。此外, 溶蚀也是与水接触的混凝土构筑物的典型病害之一, 丰满、云峰和石漫滩等混凝土坝都遭受了严重的钙溶蚀病害, 导致溶蚀区混凝土强度显著下降^[3-4]。由此可见, 如何防治严寒区混凝土的冻融-溶蚀破坏已成为一个亟

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52278240); 中国水利水电科学研究院水利部水工程建设与安全重点实验室开放研究基金项目 (202206); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (SJCX23_1552)

作者简介: 吴佳雯 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事多因素耦合作用下混凝土耐久性研究。E-mail: wjw20221231@163.com

通信作者: 王少伟 (1988—), 男, 副教授, 博士, 主要从事混凝土结构老化病害防控研究。E-mail: shaowei2006nanjing@163.com

待解决的关键问题。

混凝土的冻融破坏由正负温度交替变化和孔隙水迁移及结晶引起,通常从微观结构的损伤逐渐发展到硬化水泥浆体和界面过渡区(ITZ)的破坏。当前研究焦点主要集中于冻融损伤机理和宏观性能演变规律。例如:Wang 等^[5]通过压汞法发现混凝土冻融后较大孔隙(直径大于 100 nm)的比例增加,而小孔(直径小于 100 nm)的比例降低;陈少杰等^[6]基于 CT 扫描的三维重构技术,发现冻融过程中表层孔隙会由半开口状态逐渐发展为全开口状态,并伴随着砂浆基质的剥落;刘博文等^[7]发现随着冻融循环次数的增加,混凝土应力-应变曲线关系逐渐扁平化,即抗压强度降低、弹性模量减小。如何将大量室内加速试验成果转换用于实际工程的服役性能评估,是当前正在探索的问题。李金玉^[8]已探明室内加速冻融次数与现场冻融次数之间的等效转换比例为 1:12。鉴于室内试验常用的相对动弹性模量和质量损失率在工程现场难以获取,牛荻涛等^[9]建议选用混凝土表面剥落状况作为耐久性极限状态的评价指标。

在水泥基材料溶蚀方面,完全水化的水泥浆体中水化硅酸钙(C-S-H)凝胶约占 70%,氢氧化钙(CH)约占 20%,而溶蚀的本质是 CH 的快速溶解和 C-S-H 凝胶的缓慢脱钙,进而导致混凝土微观结构和力学性能的劣化^[3,10]。Huang 等^[11]研究表明,溶蚀混凝土的应力-应变关系曲线形状与未溶蚀混凝土相似,但峰值强度和弹性模量均随溶蚀程度的发展而线性衰减;Wang 等^[12]发现混凝土抗压强度随钙溶蚀程度的发展呈负指数函数型衰减关系,溶蚀程度为 20%左右时,抗压强度损失已达 70%,按照李金玉^[8]所得结论,此时混凝土已完全失效;Yang 等^[13]得出溶蚀水泥基材料的抗压强度损失率和面积溶蚀比之间具有显著的线性关系,全截面溶蚀情况下,水灰比为 0.3、0.4、0.5、0.6 的净浆的抗压强度损失率分别为 88%、85%、78%、68%。此外,ITZ 是混凝土钙溶蚀病害影响最严重的部位,其剪切黏结强度仅为水泥净浆的 28%,且溶蚀速度快、强度损失率高,两者完全溶蚀后的强度损失率分别为 81.4%和 69.4%^[14]。

对于冻融与其他多因素耦合作用下的混凝土耐久性,目前主要侧重于盐冻,即冻融循环和氯盐或硫酸盐侵蚀的耦合。Grattan-Bellew^[15]研究表明 ITZ 产生的腐蚀物质膨胀是加剧盐冻损伤的主要原因;徐港等^[16]发现混凝土抗水冻融循环次数约为其抗盐冻融循环次数的 2.8 倍;Gan 等^[17]研究表明,在质量分数为 3%、6%、9%的硫酸盐环境下经 8 次冻

融循环后,混凝土抗压强度损失率分别达 30.8%、37.5%、45.5%,显著高于单一冻融作用下;Wang 等^[18]拟合发现盐溶液引起的混凝土损伤时变规律符合二次多项式函数,冻融损伤程度可用 Logistic 函数的反函数来描述,并采用 Lemaitre 应变等效假设来计算盐侵蚀和冻融循环耦合作用下的总损伤;甘磊等^[19]发现硫酸盐侵蚀和冻融循环交替作用下混凝土抗压强度损失率与冻融循环次数之间呈逆 S 型曲线关系,包含加速损伤、缓慢损伤和快速损伤 3 个阶段,并据此建立预测模型。

对于冻融和溶蚀的耦合作用,低温作用下孔隙水结晶和迁移使得混凝土内部产生大量的微裂纹和孔洞,形成疏松多孔的结构,为外部溶液的侵入和内部钙离子的溶出提供了更多通道,经过反复循环,微裂缝和孔隙相互连接,裂缝宽度不断增大,最终导致混凝土发生破坏。Liu 等^[20]发现先溶蚀、后冻融对水泥浆体劣化的影响大于先冻融、后溶蚀情况,这是由于大孔隙(孔径 100 nm 以上)的体积分数决定了冻融劣化程度,而钙溶蚀将显著增加孔径 200 nm 以上和 50 nm 以下的孔隙数量和体积分数,尤其是 CH 溶蚀引起的毛细孔。目前关于严寒区混凝土耐久性的研究主要集中在冻融或溶蚀的单一作用以及盐冻,而冻融-溶蚀耦合作用下混凝土劣化机理及力学性能预测模型尚不满足工程需求。对此,本文以某输水渠道实际工程所用 C20 混凝土为例,研究冻融-溶蚀耦合作用下其强度、孔隙率、质量损失率、溶蚀深度和钙溶蚀量等评价指标的演变规律,结合扫描电子显微镜进行微观机理解释,量化耦合作用效应,并建立冻融-溶蚀耦合作用下混凝土力学性能的劣化预测模型,以期在实际服役条件下混凝土服役寿命评估提供支持。

1 试验设计与方法

1.1 原材料

混凝土配合比参照某大型调水工程干渠衬砌混凝土,强度等级为 C20。制作试块时,在保持水灰比 0.5 和坍落度不变的情况下,根据实际骨料尺寸对砂和石子的用量进行了微调,实际配合比为(每立方米用量):水 140 kg、水泥 210 kg、粉煤灰 70 kg、砂 765 kg、石子 1 157 kg、减水剂 2.8 kg、引气剂 0.076 kg。胶凝材料采用 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥和Ⅱ级粉煤灰,化学组分如表 1 所示;粗骨料为粒径 5~20 mm 的花岗岩碎石,细骨料为天然河砂,细度模数为 2.4;所使用的聚羧酸高性能减水剂由湖南中岩建材科技有限公司生产,减水率为 25%;引气剂为脂肪醇类,拌和水为普通自来水。

表 1 胶凝材料的化学组分

材料	各组分质量分数/%							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	其他
水泥	60.43	22.06	6.47	4.53	1.43	1.86	0.42	2.80
粉煤灰	4.00	52.23	29.54	6.64	0.77	1.40	2.62	2.80

1.2 方案设计

浇筑边长为 100 mm 的立方体混凝土试件,常温固化 24 h 后脱模,放入标准养护室养护。用于测试强度的所有试块,养护结束后,首先将浇筑面磨平,以便后期强度测试时作为加载面。为进行对比分析,设置 3 种试验模拟环境:单冻融 (FT) 和单溶蚀 (L) 试件为对照组,冻融-溶蚀耦合 (FT+L) 试件为试验组。

根据文献[8],将我国严寒区混凝土现场年冻融循环次数取为 120,室内加速冻融次数与现场冻融次数之间的转换比例取为 1 : 12,则室内冻融循环 10 次相当于实际服役环境 1 a。采用快冻法进行冻融试验,养护龄期 24 d 时将试件取出用清水浸泡,28 d 时进行冻融试验,抗冻试验参照 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》进行。选用 6 mol/L NH₄Cl 溶液作为溶蚀介质,固液体积比设置为 1 : 6,其对 C20 混凝土的加速溶蚀倍率约为 200^[21],即加速溶蚀 2 d 大约相当于实际服役环境 1 a。为了防止边角效应和三维扩散过程,在试件浇筑面及其对面均匀涂抹乙烯基树脂涂层,阴干不少于 24 h,之后进行试验。单溶蚀的试件,养护结束后直接浸泡在 6 mol/L NH₄Cl 溶液中。实际工程仅在冬季发生冻融,且此时混凝土内部孔隙水处于结晶状态,导致离子传输速率慢,甚至停滞,而其余大部分时间处于溶蚀环境,因此本文采用快速冻融循环与氯化铵溶液浸泡交替法来实现冻融-溶蚀耦合试验。首先将混凝土试件在室内标准加速冻融环境下循环 10 次,然后放入 6 mol/L NH₄Cl 溶液中浸泡 2 d,以此为一个循环周期,用于模拟现场服役环境下 1 a 内产生的冻融-溶蚀劣化效应。

1.3 测试方法

按照 GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》,使用电液伺服万能试验机 (TYA-3000E 型) 进行混凝土力学性能测试,抗压强度和劈裂抗拉强度试验的加载速率分别为 0.30 和 0.02 MPa/s。质量损失率参照 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》,测量前先将试件表面浮渣清洗干净并擦干表面水分,然后检查其外部损伤并称量试件的质量。采用饱水-干燥称重法测试混凝土的平均孔隙率,同组试验采用同一试块测试。使用酚酞指示剂法测量溶蚀

深度,在试块切开面喷涂质量分数为 0.5% 的酚酞指示剂,未溶蚀区颜色变成紫红色后,测量变色区域的平均长度,据此反算溶蚀深度。浸泡液中钙离子浓度参照 SL 352—2006《水工混凝土试验规程》,采用 EDTA 络合滴定法测试,结合浸泡试块数量和溶液体积计算单个试块的钙溶蚀量。使用 Hitachi Regulus 8100 扫描电子显微镜观测试块表面样品的微观形貌,拍摄时加速电压为 3 kV。

2 结果与分析

2.1 溶蚀深度和钙溶蚀量

溶蚀深度和钙溶蚀量随等效服役年限的变化规律如图 1 所示。单溶蚀作用下,现有研究结果表明溶蚀深度的时变规律可用 Fick 定律来描述,即溶蚀深度与溶蚀时间的平方根呈线性关系^[3],但由于冻融-溶蚀耦合作用下混凝土强度下降较快,所需溶蚀时间较短(最长浸泡龄期为 20 d),因此本次分析不考虑 Fick 定律。

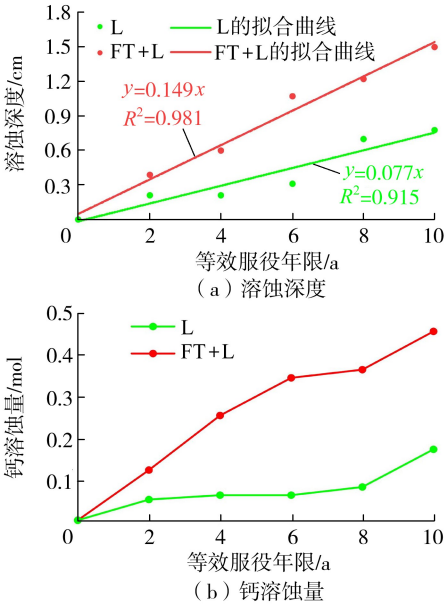


图 1 溶蚀深度和钙溶蚀量的时变规律

从图 1 可以看出,冻融-溶蚀耦合作用下的溶蚀深度和钙溶蚀量均与等效服役年限呈线性关系,且两指标均显著大于单溶蚀作用时。以溶蚀深度为例,耦合作用和单溶蚀作用时的线性拟合斜率分别为 0.149 和 0.077,前者约为后者的 2 倍。这是由于冻融作用显著加快了溶蚀速率,具体为,在循环低温作用下,孔隙水结冰膨胀和迁移,当静水压力和渗透压超过孔隙发生不稳定扩展的极限拉应力时,混凝土内部就会产生大量微裂纹和孔洞,形成疏松多孔的结构,并逐步发展至开裂和表层剥落^[5,20],微裂缝和孔洞为浸泡液的侵入和钙离子的溶出提供了更多通道,进而显著增大了溶蚀速率。此外,CH 的溶蚀

速度显著快于 C-S-H,且溶蚀初期主要是 CH 溶蚀^[3,21],因此冻融导致表层已溶蚀混凝土剥落,使得新表层富含 CH,因而增大了钙溶蚀量。单溶蚀作用下,图 1(b)中钙溶蚀量呈先快速、后缓慢、再快速增加的时变规律,与硬化水泥浆体的固-液平衡曲线^[22]相似,因此这种变化可看作固相钙溶解的三个阶段:第一阶段曲线斜率较大,固相钙含量降低较快,该阶段为 CH 快速溶出阶段;第二阶段 CH 已基本溶出,为 C-S-H 凝胶缓慢脱钙溶解阶段;第三阶段曲线较陡,为第二阶段剩余 C-S-H 凝胶的快速脱钙过程。

2.2 质量损失率

图 2 为试件质量损失率的时变规律。从图 2(a)可以看出,在冻融和溶蚀单一作用下,混凝土的质量损失率均随服役时间的延长而缓慢增大,等效服役 10 a 时,两种作用导致的质量损失率分别为 0.99% 和 0.51%。冻融-溶蚀耦合作用下,质量损失率呈先缓慢、后迅速的增大趋势,突增点为等效服役 2 a 后,且明显高于单一作用,等效服役 3 a 时的质量损失率已接近冻融失效的阈值 5%,等效服役 10 a 时,增长至 30.99%。这是因为冻融作用增大了混凝土内部的孔隙率和有害孔数量,从而显著加快了混凝土试件表面的钙溶蚀进程,促使溶蚀区微观结构变得更加疏松^[20],且显著降低了硬化水泥浆体和 ITZ 的强度(Wang 等^[14]研究发现 ITZ 完全溶蚀后,其剪切黏结强度降至初始值的 24%左右),使得表层砂浆和骨料剥落,进而形成冻融和溶蚀的相互促进作用。

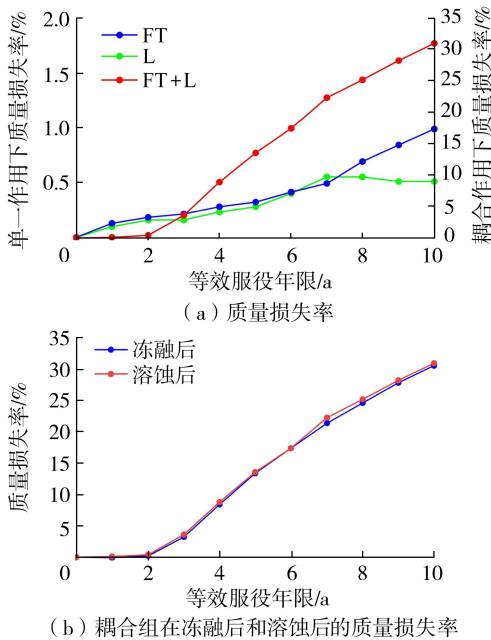


图 2 质量损失率的时变规律

从图 2(b) 所示相同等效服役年限下同一冻

融-溶蚀耦合试件分别在冻融后和溶蚀后的质量损失率可以看出,后者仅略微大于前者,且在服役年限较短时此差异基本可以忽略。由此可以推断出,冻融-溶蚀耦合作用下,试件质量损失率的增加主要是由冻融作用引起的。

2.3 孔隙率

图 3 为 3 组试件孔隙率增量的变化规律,整体呈波动增大趋势,且增幅相对较小,这是由于引气混凝土内部有大量小而封闭的气泡,气泡能够缓解结冰压,降低冻融破坏的程度。扣除测量误差,陈少杰等^[6]对这种波动现象的解释为:当孔隙增大或砂浆发生剥落时,试件的孔隙率增加,而当伴随材料剥落而消失的孔隙占比较大时,孔隙率减小。整体而言,冻融和溶蚀单一作用下,孔隙率增量相近且较小,等效服役 10 a 后的增量均在 0.25% 左右,远小于冻融-溶蚀耦合作用下的 1.19%。

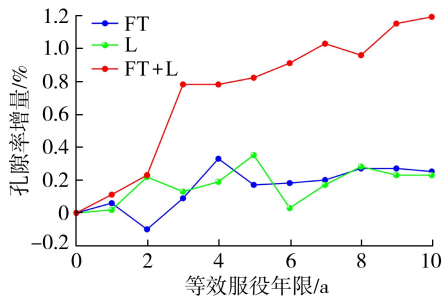


图 3 孔隙率增量的时变规律

2.4 抗压强度和劈拉强度

图 4 为混凝土强度随等效服役年限的时变规律。从图 4 可以看出,在冻融和溶蚀的单一作用下,混凝土的抗压强度和劈拉强度均随等效服役年限近

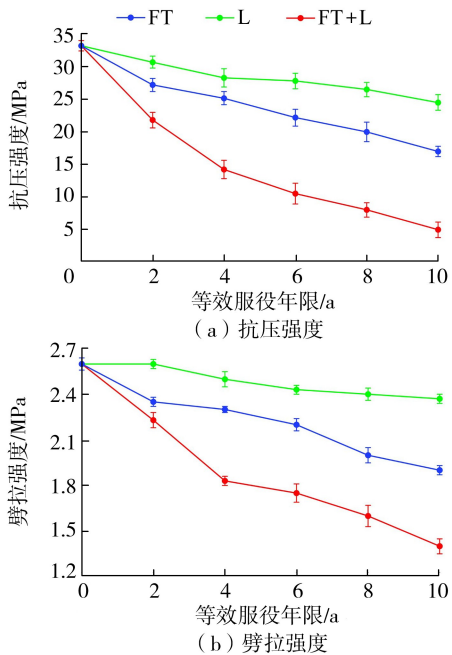


图 4 抗压强度和劈拉强度的时变规律

似呈线性下降趋势;冻融-溶蚀耦合作用下,抗压强度和劈拉强度则呈现先快速、后缓慢的负指数函数型下降趋势,且相同等效服役年限下,耦合作用下的强度明显小于单一作用,其中单溶蚀作用时的强度损失最低。冻融-溶蚀耦合作用下,混凝土的抗压强度和劈拉强度从初始的 33.23、2.60 MPa 分别下降至等效服役 10 a 后的 4.95、1.40 MPa,降幅分别为 85.1%、46.2%,远大于冻融和溶蚀单一作用下降幅的叠加,其值分别为 75.1%(48.9%+26.2%)、35.7%(26.9%+8.8%),表明冻融和溶蚀共同作用时具有明显的协同促进效应。从图 4 还可以看出,相同等效服役年限下,冻融循环作用引起的混凝土抗压强度和劈拉强度的降幅较溶蚀作用下更大,由此可以得出,冻融作用对二者耦合作用下强度衰减的贡献更大,这与图 2(b)所示冻融后和溶蚀后质量损失率的对比情况一致。

强度和质量损失率是评价混凝土抗冻性的常用指标,本文据此评价冻融-溶蚀耦合作用下的协同促进效应,其放大倍率定义为:耦合作用下的强度降幅(质量损失率)与单一作用下的强度降幅(质量损失率)之和的比值,统计结果如表 2 所示。由表 2 可知,在冻融-溶蚀耦合作用下,以强度降幅和质量损失率表示的加速劣化倍率分别为 1.2~1.5 倍和 20 倍。除了微观尺度上的相互促进作用外,产生此显著耦合加速劣化效应还因为细观尺度上的 ITZ,其本质上是一种比基体具有更高水灰比的硬化水泥浆体,孔隙率约为后者的 3 倍^[23]。在物理力学性能方面,Wang 等^[14]发现 ITZ 和水泥浆体完全溶蚀后,强度降幅分别为 81.4%和 69.4%,且前者初始强度仅为后者的 28%左右;Liu 等^[24]发现 150 次冻融循环后,普通混凝土的 ITZ 孔隙率增加了 10.58 倍,远高于水泥浆体;Xie 等^[25]发现在 1500 次冻融循环后,水泥净浆中 C-S-H 和 CH 的压痕模量和硬度的最大降幅约为 38%,而 ITZ 的最大降幅约为 50%,且 ITZ 的厚度从 25 μm 增加到 50 μm。由此可知,ITZ 的力学性能显著弱于水泥浆体,且在冻融和溶蚀作用下的劣化速度也快于后者,进而在耦合作用下其薄弱现象会被进一步放大。

表 2 冻融-溶蚀耦合作用下的加速劣化倍率

等效服役 年限/a	加速劣化倍率		
	抗压强度	劈拉强度	质量损失率
2	1.34	1.48	1.09
4	1.46	1.93	17.27
6	1.38	1.49	21.47
8	1.26	1.25	20.31
10	1.13	1.29	20.66

2.5 微观形貌及元素组成

等效服役 6 a 后,试件表面取样进行扫描电子

显微镜(SEM)和能量色散谱(EDS)测试,结果分别如图 5 和表 3 所示。图 5 中微小气孔是为提高混凝土的抗冻性,掺加引气剂所产生的。单冻融作用下,内部含有大量的絮状 C-S-H,尽管产生了明显的微裂纹薄弱区,但尚未扩展至缝面完全脱离状态;溶蚀 6 a 后,相比未溶蚀的单冻融试件,絮状 C-S-H 含量显著减少,钙溶出使得孔洞轮廓更加清晰;冻融-溶蚀耦合试样的微观结构变化最为明显,CH 含量很少,C-S-H 部分溶解,有大量微裂纹、孔洞和少量松散颗粒,且钙溶蚀促使冻融微裂纹的缝面完全脱离,缝内几乎不含填充物,较好地解释了图 3 所示冻融-溶蚀耦合作用下的孔隙率增幅远大于两者单一作用时。总体而言,冻融-溶蚀耦合产生加速劣化的原因在于,冻融产生的微裂缝和孔洞为浸泡液的侵入和钙离子的溶出提供了更多的通道,从而加剧溶蚀作用,显著增加了孔径 200 nm 以上和 50 nm 以下

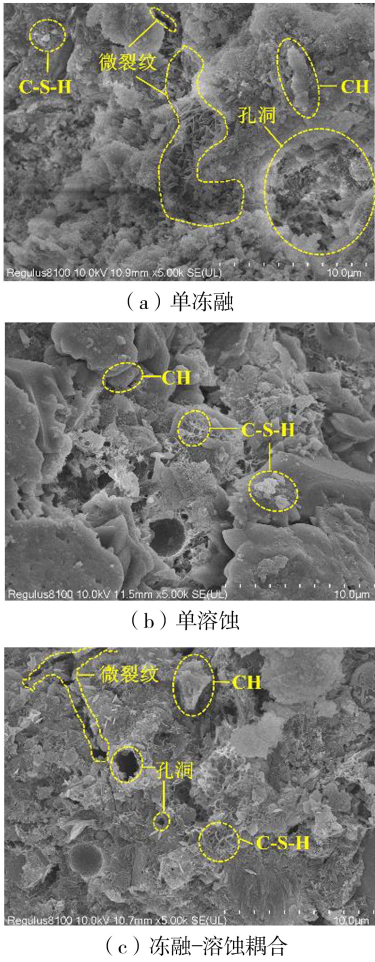


图 5 等效服役 6 a 后试件 SEM 图像

表 3 等效服役 6 a 后试件 EDS 面扫元素质量分数

作用因素	各元素质量分数			
	Ca	Si	Al	Ca/Si 比
单冻融	83.92	10.60	5.47	7.92
单溶蚀	76.80	16.69	6.51	4.60
冻融-溶蚀耦合	42.98	42.06	14.96	1.02

的孔隙数量和体积分数,尤其是 CH 溶蚀引起的毛细孔,而大孔隙(孔径 100 nm 以上)的体积分数决定了冻融劣化程度^[20],由此又形成溶蚀对冻融的促进作用。

从表 3 中 EDS 的面扫结果可以发现,单冻融、单溶蚀和冻融-溶蚀耦合作用下的钙硅元素的质量比(Ca/Si 比)分别为 7.92、4.60 和 1.02,而各水化产物中的 Ca/Si 比为^[26]:C-S-H 中 Ca/Si 比为 0.8~2.5,CH 中 Ca/Si 比大于等于 10,表明单冻融下未溶蚀水泥浆中 CH 和 C-S-H 含量较多;当 Ca/Si 比降至 4.60 时,意味着溶蚀作用使得 CH 大量溶解,C-S-H 部分溶解;当 Ca/Si 比进一步降至 1.02 时,表明水泥浆中的 Si 元素占据了主导地位,CH 和 C-S-H 的含量均较少,内部劣化严重。

2.6 表观形貌变化

表观形貌是混凝土试件受损后的直观表现,3 种作用下等效服役 6a 后混凝土试件的形貌如图 6 所示。初始状态下混凝土试件表面平整,扣引气剂产生的气泡外,表层致密均匀;单冻融的试块,表面出现致密的浅凹坑,部分砂浆脱落,导致表面质地稀疏、粗糙程度显著加大;溶蚀 6 a 后,试块表面变得较为疏松,孔洞数量增多,孔径变大,棱角位置的砂浆脱落,但表面没有明显的剥落;在冻融-溶蚀耦合作用下,外层砂浆几乎全部剥落,仅剩裸露在外的较大粗骨料,表面破损严重,试块尺寸明显减小,剩余砂浆处的孔洞多、孔径大,在骨料与硬化水泥浆体的结合处也出现了较为明显的孔洞。总体而言,冻融-溶蚀耦合作用引起的混凝土表层剥落损伤程度远大于两者的单一作用。

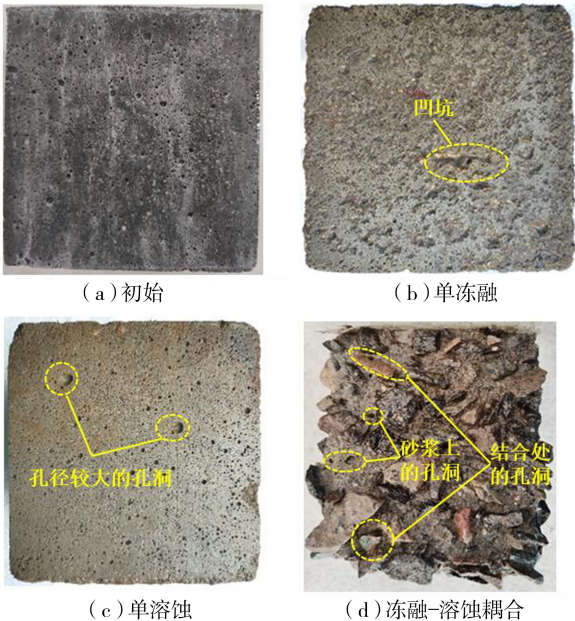


图 6 初始和等效服役 6 a 时的外观损伤形貌

3 混凝土力学性能劣化预测模型

考虑混凝土在实际工程中多处于受压状态,本文选用抗压强度来构建混凝土的损伤度 D_c :

$$D_c = 1 - f_{cn}/f_{c0} \tag{1}$$

式中 f_{c0} 和 f_{cn} 分别为初始和等效服役 n 年后的混凝土抗压强度。

3 种作用下的损伤度时变曲线如图 7 所示,与已有研究所得冻融损伤的逆 S 型曲线^[18-19]相符。为了直接与实际工程服役环境对应,本文采用等效服役年限作为自变量,并据此建立混凝土力学性能劣化的预测模型:

$$D_c = a + b \ln(c/n + d) \tag{2}$$

式中 a 、 b 、 c 、 d 为参数,通过试验数据拟合获得。

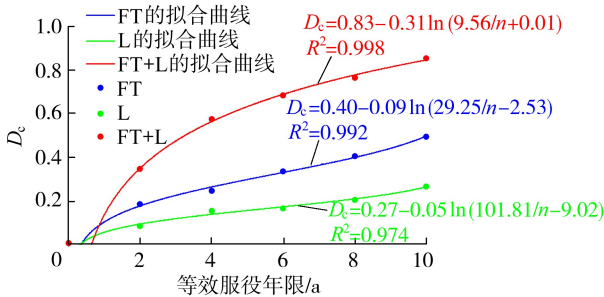


图 7 混凝土抗压强度损伤度时变规律

由图 7 可知,拟合值与实测值接近,拟合曲线能较好地反映混凝土抗压强度与等效服役年限之间的关系,可将其作为混凝土力学性能的劣化预测模型。单冻融作用下,其抗压强度损伤度变化与 Wang 等^[18]的试验结果一致,大致分为 3 个阶段:①加速损伤阶段,此时低温引起的孔隙水膨胀造成了混凝土中微裂缝的扩展,且微裂缝和孔洞的尺寸逐渐增大,数量逐渐增加,导致内部孔隙水增多,此循环过程对混凝土造成了不可逆转的加速损坏;②缓慢损伤阶段,前期累积损伤导致内部微裂缝逐渐贯通,混凝土基体松动,该变化对结冰过程中产生的膨胀力有一定的缓冲作用,因而该阶段的损伤增长速度较第一阶段缓慢;③快速损伤阶段,此阶段损伤叠加效应明显,穿透性微裂缝迅速发展,基体松散程度提高,造成的损伤明显增强。单溶蚀作用下混凝土的损伤度时变规律与单冻融作用下的演变规律完全相同,但前者的损伤度值明显小于后者。

与单冻融和单溶蚀作用下不同,冻融-溶蚀耦合作用下的损伤度时变规律仅经历了加速损伤和缓慢损伤两个阶段,损伤度就已经达到 0.85,表明混凝土已破坏。初始加速损伤的发展原因与单冻融作用下的成因相同,但两者的耦合效应显著加速了损伤的发展程度,等效服役 2 a 后,单冻融、单溶蚀和耦

合作用下的损伤度分别为 0.18、0.08 和 0.34。单冻融和单溶蚀作用下缓慢损伤阶段为等效服役 2~8 a, 损伤度分别增至 0.40 和 0.20, 而耦合作用下从等效服役 4 a 开始进入缓慢损伤阶段, 此时损伤度已达 0.57, 服役 10 a 后增至 0.85, 表明耦合作用不仅加大了损伤程度, 也延长了加速损伤阶段的持续时间。

4 结 论

- a. 冻融-溶蚀耦合作用下混凝土的劣化程度显著大于两者的单一作用, 冻融作用显著加快了混凝土溶蚀速率, 加速倍率约为 2 倍。
- b. 冻融和溶蚀单一作用下, 混凝土的抗压强度和劈拉强度均随等效服役年限近似呈线性下降趋势, 而耦合作用下呈负指数函数型下降趋势, 等效服役 10 a 时 3 种作用下抗压强度的降幅分别为 48.9%、26.2% 和 85.1%, 劈拉强度的降幅分别为 26.9%、8.8% 和 46.2%。
- c. 冻融-溶蚀耦合作用下, 以强度降幅和质量损失率表示的加速劣化倍率分别为 1.2~1.5 倍和 20 倍。
- d. 冻融-溶蚀耦合作用下产生“1+1>2”协同效应的微观机理在于冻融劣化了混凝土内部微观结构, 导致孔隙率增大、微裂纹增多增宽, 而钙溶蚀促使孔洞轮廓更加光滑、孔径增大。
- e. 以抗压强度表征的混凝土损伤度时变规律与逆 S 型曲线相符, 可据此建立冻融、溶蚀单一和耦合作用下的混凝土力学性能劣化预测模型。

参考文献:

[1] 王正中, 江浩源, 王羿, 等. 早寒区输水渠道防渗抗冻胀研究进展与前沿[J]. 农业工程学报, 2020, 36(22): 120-132. (WANG Zhengzhong, JIANG Haoyuan, WANG Yi, et al. Research progresses and frontiers in anti-seepage and anti-frost heave of canals in cold-arid regions [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(22): 120-132. (in Chinese))

[2] 何鹏飞, 马巍. 我国寒区输水工程研究进展与展望[J]. 冰川冻土, 2020, 42(1): 182-194. (HE Pengfei, MA Wei. Study of canals in cold regions of China: achievements and prospects [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2020, 42(1): 182-194. (in Chinese))

[3] 胡江, 马福恒, 李子阳, 等. 渗漏溶蚀混凝土坝力学性能的空间变异性研究综述[J]. 水利水电科技进展, 2017, 37(4): 87-94. (HU Jiang, MA Fuheng, LI Ziyang, et al. Review of spatial variability of mechanical properties of concrete dams impacted by leakage dissolution [J].

Advances in Science and Technology of Water Resources, 2017, 37(4): 87-94. (in Chinese))

[4] 周东昊, 沈振中, 马保泰, 等. 渗透溶蚀作用下混凝土坝质量损失分布规律[J]. 水利水电科技进展, 2022, 42(2): 72-78. (ZHOU Donghao, SHEN Zhenzhong, MA Baotai, et al. Distribution law of concrete dam mass loss under seepage erosion [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2022, 42(2): 72-78. (in Chinese))

[5] WANG Zhendi, ZENG Qiang, WU Yuekai, et al. Relative humidity and deterioration of concrete under freeze-thaw load [J]. Construction and Building Materials, 2014, 62: 18-27.

[6] 陈少杰, 任建喜, 刘浪, 等. 冻融与盐蚀耦合作用下混凝土的细观特征与损伤演化规律[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(11): 3524-3536. (CHEN Shaojie, REN Jianxi, LIU Lang, et al. Mesoscopic characteristics and damage evolution of concrete under coupling freeze-thaw and salt erosion [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2024, 52(11): 3524-3536. (in Chinese))

[7] 刘博文, 彭刚, 王孝政, 等. 不同冻融循环次数混凝土单轴压缩试验[J]. 水利水运工程学报, 2017(1): 32-36. (LIU Bowen, PENG Gang, WANG Xiaozheng, et al. Experimental studies on dynamic properties of concrete under different freeze-thaw cycles [J]. Hydro-Science and Engineering, 2017(1): 32-36. (in Chinese))

[8] 李金玉. 冻融环境下混凝土结构的耐久性设计与施工 [C] // 混凝土结构耐久性设计与施工论文集. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2004.

[9] 牛荻涛, 杨德柱, 罗大明. 混凝土结构耐久性评定方法体系 [J]. 建筑结构, 2021, 51(17): 115-121. (NIU Ditao, YANG Dezhu, LUO Daming. Durability assessment method of existing concrete structures [J]. Building Structure, 2021, 51(17): 115-121. (in Chinese))

[10] 张开来, 沈振中, 甘磊. 水泥基材料溶蚀试验研究进展 [J]. 水利水电科技进展, 2018, 38(6): 86-94. (ZHANG Kailai, SHEN Zhenzhong, GAN Lei. Advances in cement-based materials leaching test [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2018, 38(6): 86-94. (in Chinese))

[11] HUANG Bei, QIAN Chunxiang. Characterization and stress-strain relationship of leached concrete [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(1): 87-91.

[12] WANG Shaowei, XU Cong, GU Hao, et al. An approach for quantifying the influence of seepage dissolution on seismic performance of concrete dams [J]. Computer Modeling in Engineering & Sciences, 2022, 131(1): 97-117.

[13] YANG Hu, JIANG Linhua, ZHANG Yan, et al. Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments [J]. Construction and Building Materials, 2012, 29: 88-96.

- [14] WANG Shaowei, GAO Wenlong, ZHU Pinghua, et al. Leaching-induced deterioration of shear bonding strength and micro-Vickers hardness of the ITZ modified by micro-SiO₂ and nano-SiO₂[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 92; 109760.
- [15] GRATTAN-BELLEW P E. Microstructural investigation of deteriorated Portland cement concretes[J]. Construction and Building Materials, 1996, 10(1): 3-16.
- [16] 徐港, 龚朝, 刘俊, 等. 混凝土抗水冻融和抗盐冻融循环作用的相关性[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3): 552-556. (XU Gang, GONG Chao, LIU Jun, et al. Correlation between water freeze-thaw resistance and salt freeze-thaw resistance of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3): 552-556. (in Chinese))
- [17] GAN Lei, XU Weichao, SHEN Zhenzhong, et al. Experimental and numerical investigations on damage evolution of concrete under sulfate attack and freeze-thaw cycles[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 71; 106469.
- [18] WANG Boxin, PAN Jingjing, FANG Ruichang, et al. Damage model of concrete subjected to coupling chemical attacks and freeze-thaw cycles in saline soil area[J]. Construction and Building Materials, 2020, 242; 118205.
- [19] 甘磊, 刘源, 沈振中, 等. 硫酸盐侵蚀和冻融循环作用下混凝土损伤演化规律[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2023, 51(11): 134-141. (GAN Lei, LIU Yuan, SHEN Zhenzhong, et al. Damage evolution law of concrete under sulfate attack and freeze-thaw cycle[J]. Journal of Huazhong University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2023, 51(11): 134-141. (in Chinese))
- [20] LIU Lin, WANG Xuecheng, ZHOU Jian, et al. Investigation of pore structure and mechanical property of cement paste subjected to the coupled action of freezing/thawing and calcium leaching[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 109; 133-146.
- [21] 王少伟, 肖焰钰, 徐应莉, 等. 化学浸泡法对水泥基材料钙溶蚀的加速效应[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 403-412. (WANG Shaowei, XIAO Yanyu, XU Yingli, et al. Acceleration effect of chemical solution immersion on calcium leaching of cement-based materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(2): 403-412. (in Chinese))
- [22] WAN Keshu, LI Lin, SUN Wei. Solid-liquid equilibrium curve of calcium in 6 mol/L ammonium nitrate solution[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 53; 44-50.
- [23] SCRIVENER K L, BENTUR A, PRATT P L. Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes[J]. Advances in Cement Research, 1988, 1(4): 230-237.
- [24] LIU Fang, TANG Ran, MA Weiwei, et al. Analysis on frost resistance and pore structure of phase change concrete modified by Nano-SiO₂ under freeze-thaw cycles[J]. Measurement, 2024, 230; 114524.
- [25] XIE Ruifeng, YANG Jianlin, XIE Enpu. Investigation on mechanical properties deterioration of concrete subjected to freeze-thaw cycles[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 22612.
- [26] WU Kai, SHI Huisheng, XU Linglin, et al. Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 79; 243-256.
- (收稿日期: 2024-11-06 编辑: 俞云利)

(上接第 52 页)

- [18] 陈晓明, 张国辉, 孙俊崇, 等. 玄武岩纤维对不同龄期低热水泥混凝土强度影响试验研究[J]. 水利与建筑工程学报, 2023, 21(3): 112-117. (CHEN Xiaoming, ZHANG Guohui, SUN Junchong, et al. Experimental study on the influence of basalt fiber on the strength of low heat cement concrete at different ages[J]. Journal of Water Resources and Architectural Engineering, 2023, 21(3): 112-117. (in Chinese))
- [19] 郭耀东, 刘元珍, 王文婧, 等. 玄武岩纤维特征参数对混凝土单轴受拉性能的影响[J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2897-2912. (GUO Yaodong, LIU Yuanzhen, WANG Wenjing, et al. Influence of basalt fiber characteristic parameters on uniaxial tensile properties of concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2897-2912. (in Chinese))
- [20] 李黎, 委玉杰, 李宗利, 等. 基于纤维增强指数的碱激发砂浆物理力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2212-2220. (LI Li, WEI Yujie, LI Zongli, et al. Properties of alkali activated mortar fresh and hardened properties based on fiber reinforced index[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(8): 2212-2220. (in Chinese))
- [21] 吴小波. 玄武岩纤维复合材料波纹板力学性能及其套衬结构性能分析[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2025, 53(1): 87-94. (WU Xiaobo. Mechanical properties of basalt fiber composite corrugated plates and analysis of their lining structure performance[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2025, 53(1): 87-94. (in Chinese))
- [22] 张紫键, 姚占全, 马快乐. 钢纤维类型对玄武岩纤维混凝土力学性能的影响[J]. 排灌机械工程学报, 2024, 42(6): 598-604. (ZHANG Zijian, YAO Zhanquan, MA Kuaile. Influence of steel fiber type on mechanical properties of basalt fiber concrete[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2024, 42(6): 598-604. (in Chinese))
- (收稿日期: 2024-11-05 编辑: 俞云利)