# 冻融与侵蚀作用下引气混凝土劣化微观机理

耿 娇 刁 波 陈圣刚

(北京航空航天大学 交通科学与工程学院, 北京 100191)

**摘 要**: 对经历冻融循环和海水浸泡交替作用后含气量为5.9%的引气混凝土试件进行抗压强度、质量损失、相对动弹性模量及扫描电子显微镜检测,以研究冻融循环和海水浸泡交替作用下引气混凝土的劣化机理. 通过观察引气混凝土试件表面和中间处的微观结构,发现未受到冻融循环时,几乎不见裂缝和晶体,随着冻融循环次数增加,微裂缝逐渐发展,当冻融循环达到300次时,主裂缝深入发展,并有晶体产生. 可见海水侵蚀和冻融循环交替作用,导致微裂缝产生并发展,同时化学反应产生了晶体. 物理和化学损伤累积导致引气混凝土抗压强度降低达8.5%,但是相对动弹性模量和质量损失在冻融循环和海水浸泡交替作用前后均变化较小.

**关 键 词**: 引气混凝土; 冻融循环; 劣化机理; 裂缝; 晶体

**中图分类号**: TU 582

**文献标识码**: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2013)10-1392-05

# Degradation mechanism of air-entrained concrete under alternative actions of freeze-thaw cycles and seawater immersion

Geng Jiao Diao Bo Chen Shenggang

(School of Transportation Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

**Abstract**: Experiments had been done on air-entrained concrete test cubes(air content is 5.9%) experienced alternative actions of freeze-thaw cycles in the seawater to explore the properties deterioration mechanism via testing the compressive strength, the relative dynamic elastic modulus and the mass loss. Then, observing the microstructure of the concrete by scanning electron microscope (SEM). The SEM observation shows that there was barely cracks and crystals in the normally cured concrete, but cracks emerged and gradually developed as the times of freeze-thaw cycle increased. The main cracks developed further and crystals emerged in the concrete experienced 300 cycles. The results show that the alternative actions of freeze-thaw cycles and seawater immersion give rise to the emergence and development of the cracks, chemical reactions produce some dilatability crystals. Both of the physical changes and the chemical reactions make the compressive strength decrease by 8.5%, but have no apparent influence on the relative dynamic elastic modulus and the mass loss.

**Key words**: air-entrained concrete; freeze-thaw cycle; deterioration mechanism; cracks, crystals

由于混凝土耐久性不足导致结构失效的工程事例越来越多,用在维护和修补旧建筑物上的费用也在逐年增大,所以混凝土耐久性越来越受到人们的重视. 随着研究的深入,对混凝土的研究也从宏观迈向了细观,试图通过细观的研究,弄清混凝土劣化的微观机理.

**收稿日期**: 2012-12-05; **网络出版时间**: 2013-10-24 14:47

**网络出版地址**: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20131024.1447.006.html

**基金项目**: 国家自然科学基金资助项目(51178020); 亚热带建筑科学国家重点实验室重点开放课题资助项目(2013KA03); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51108015)

**作者简介**: 耿 娇(1987-),女,云南宣威人,硕士生,gegjiao0202@sina.com.

国内外关于混凝土劣化及微观机理取得了一些研究成果:文献[1]介绍了混凝土微观裂缝的观察和分析的方法以及二维和三维裂缝的参数设置. 文献[2]利用微焦点 X 射线 CT 扫描仪获得非引气混凝土和引气混凝土在经历冻融循环作用后的 3D 图像,分析混凝土内气孔的尺寸和分布以及裂缝情况. 文献[3]测定长龄期混凝土温度膨胀、孔隙压力以及冰的结晶压力在冻融循环下对应变的贡献:在结冰的情况下,引气混凝土收缩,可以减轻盐对混凝土的侵蚀破坏. 文献[4-5]研究硫酸盐和氯盐腐蚀对混凝土力学性能劣化的影响. 文献[6-7]研究了冻融循环作用对引气混凝土力学性能的影响. 文献[8]研究了在不同环境中混凝土受硫酸盐侵蚀后的力学性能劣化,结合内部的微观晶体讨论混凝土材性劣化机理. 文献[9]对混凝土梁进行冻融循环和侵蚀综合试验,利用扫描电子显微镜(SEM,Scanning Electron Microscope)和 X 射线衍射仪(XRD,X-Ray Diffractometer)观察混凝土水化产物和微观结构,分析混凝土在盐水作用下冻融循环的劣化机理.

国内外学者试图从微观机理的角度去分析混凝土耐久性,但是目前对混凝土材料劣化机理尚未有统一的结论. 本文对混凝土进行海水侵蚀和快速冻融循环试验,结合 SEM 观察混凝土的微观结构,研究混凝土材料劣化机理.

# 1　混凝土试件制作以及试验方法

## 1.1　试验材料和配比

混凝土混合料采用 PC. 32. 5R 水泥;粗骨料为碎石,最大粒径 10 mm;细骨料采用细度模数 2.6的中沙,Ⅱ区级配合格,含水率 4%;掺合料采用Ⅱ级粉煤灰;外加剂采用 TK-PC02 型减水剂和 TK 型引气剂;配制用水为实验室自来水. 混凝土拌合物含气量为 5.9%,配比见表 1.

**表 1　引气混凝土配合比**

| 混凝土配合比/(kg·m$^{-3}$) | | | | | | 引气剂/ml |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 水 | 水泥 | 砂 | 石 | 粉煤灰 | 减水剂 | |
| 184.9 | 472.5 | 586.2 | 1066.8 | 52.5 | 6.3 | 175 |

试验设置 4 组试件,每组包括 3 个尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 立方体试件,以及一个尺寸为 100 mm×100 mm×300 mm 的棱柱体试件. 试件分组及处理见表 2.

## 1.2　试验方法

混凝土带模养护 24 h,拆模后在标准条件下养护 23 d,然后将试件在(20±3)℃的海水中浸泡 4 d,接着进行冻融循环和海水溶液浸泡交替作用试验. 试验在北航结构试验室进行,冻融方法参考混凝土快速冻融试验方法(ASTM C666-03)以及《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》GBT50082—2009 中的"快冻法",采用气冻气融试验方法:每个冻融循环周期为 4 h(冻结 2.5 h,融解 1.5 h),每冻融循环 3 次将试块放入海水中浸泡 12 h. 每冻融循环 100 次,观察试块表观形态,测定试块的抗压强度、质量损失和相对动弹性模量,试验结果见表 3. 海水溶液是在实验室按质量分数为 3% NaCl + 0.34% $MgSO_4$ 人工配置的(下文简称海水).

**表 2　试件分组及冻融和浸泡次数**

| 试件组编号 | 冻融循环次数 $N$/次 | 海水浸泡次数 |
|---|---|---|
| $C_0$ | 0 | 0 |
| $C_1$ | 101 | 34 |
| $C_2$ | 202 | 67 |
| $C_3$ | 300 | 100 |

**表 3　试验结果**

| 编　号 | 平均抗压强度/MPa | 相对动弹性模量/% | 质量损失率/% |
|---|---|---|---|
| $C_0$ | 51.07 | 100 | 0 |
| $C_1$ | 50.66 | 99.59 | -0.07 |
| $C_2$ | 50 | 99.23 | 0.14 |
| $C_3$ | 46.74 | 98.84 | 0.34 |

# 2　试验结果及分析

## 2.1　微观结构及机理分析

分别取混凝土试块表面约 0 ~ 10 mm 处及中间 40 mm 处的试样经加工后利用 SEM 观察混凝土微观结构,微裂缝发展和内部腐蚀情况.

1) 微观气孔:在低倍下(200 倍)即可以清晰地看到试样表面的引气孔,如图 1 所示. 混凝土内部的孔隙结构对混凝土的性能有很大的影响,相对于内部孔隙率而言,孔径分布对混凝土渗透性的影响更为显著[10]. 通过添加引气剂在混凝土内部形成许多不连续的球形孔,可以增强混凝土的抗渗透性.

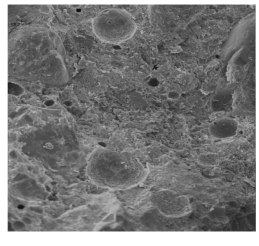


图 1　引气混凝土微观气孔

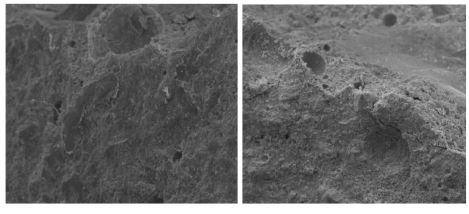
2) 微观裂缝:混凝土内部微裂缝的发展随着

冻融次数的增加而越发成熟. $C_3$ 对应的试样在200 倍下即可看见很宽的裂缝交错发展. 高倍下可见裂缝的数目和宽度均随着冻融次数的增多而变大,图 2 和图 3 分别为取自混凝土试块表面和中间的试样在 200 倍下的观察结果.

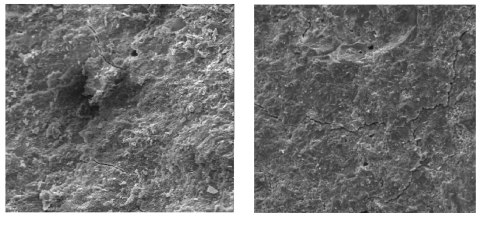
对比微裂缝图发现:没有经过冻融循环的混凝土内部几乎看不到微裂缝. 在冻融循环次数较低时,微裂缝基本上只发展宽度和长度,随着冻融次数的增加,较宽的裂缝沿发展方向出现一些细小的分枝. 当冻融循环到达 200 次,裂缝开始交错发展,在 300 次的时候就看到观察视野中的裂缝已经全部连通,而且很宽. 在 500 倍下观察到的混凝土试块表面微裂缝如图 4 所示.

对比混凝土试块表面试样和中间试样的微裂缝发现:表面的微裂缝比中间的稍多,但是经过多次冻融循环的混凝土试块的中间试样的裂缝却比经过较少次数冻融循环的表面试样的裂缝多且宽,当冻融循环次数达到 300 次,中间试样的微裂缝也很宽,很长且交错发展,见图 4.

冻融循环对混凝土的物理损伤很严重,而且循环次数越多,这种损伤越厉害. 同一试块中,混凝土表面的损伤比中间的严重,但是,当循环次数达到 300 次的时候,混凝土内部的微裂缝发展的很深,其数目、宽度以及交叉程度都远远超过 200 次和 100 次的表面和中间的裂缝.



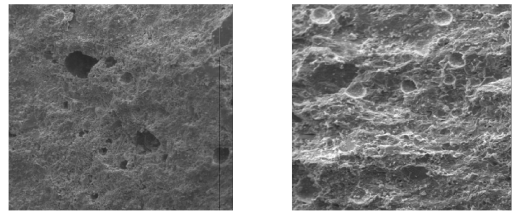
a 冻融 0 次(表面) b 冻融 100 次(表面)



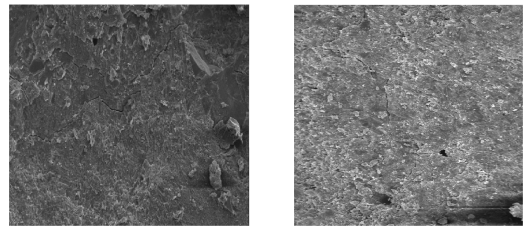
c 冻融 200 次(表面) d 冻融 300 次(表面)

图 2 200 倍下不同冻融次数的试件表面处混凝土微裂缝

3) 微观晶体:SEM 观察到混凝土内部有很少量的晶体出现,形态短小,呈针状或棒状分布在疏松有间隙处,SEM 观察到的晶体以及成分分析如图 5 所示. 由于混凝土试样在利用 SEM 观察之前要进行喷金处理,金元素的存在导致能谱分析时无法检测到硫元素. 成分分析得到的晶体成分中

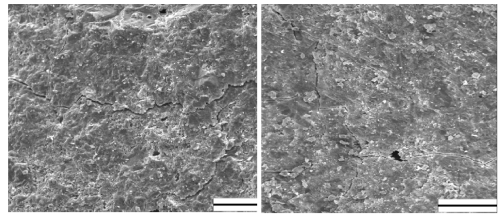


a 冻融 0 次(内深 40 mm) b 冻融 100 次(内深 40 mm)



c 冻融 200 次(内深 40 mm) d 冻融 300 次(内深 40 mm)

图 3 200 倍下不同冻融次数的试件中间处混凝土微裂缝



a 冻融 300 次表面 b 冻融 300 次试件(内深 40 mm)

图 4 冻融循环 300 次时混凝土内部微裂缝

含有 Mg,Cl,O,Ca,Si,Al,Fe. 分析发现:水泥熟料中主要成分是 CaO,不可避免地会含有少量的 MgO,而人工海水中含有 $Mg^{2+}$,$Cl^-$,$H_2O$ 这就为混凝土内部形成 MgO-$MgCl_2$-$H_2O$ 三元系创造了条件. 混凝土内部的 MgO-$MgCl_2$-$H_2O$ 系统又会发生一系列化学反应[11]:

$$MgO+H_2O\leftrightarrow Mg^{2+}+2OH^-$$

$$4Mg^{2+}+2Cl^-+6OH^-+8H_2O\leftrightarrow 3Mg(OH)_2\cdot MgCl_2\cdot 8H_2O$$

$$6Mg^{2+}+2Cl^-+10OH^-+8H_2O\leftrightarrow 5Mg(OH)_2\cdot MgCl_2\cdot 8H_2O$$

$$Mg^{2+}+2OH^-\leftrightarrow Mg(OH)_2$$

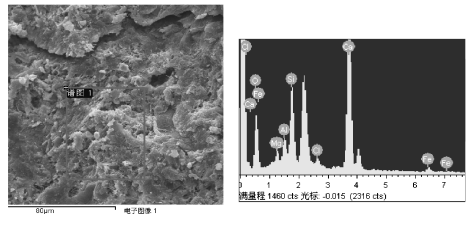
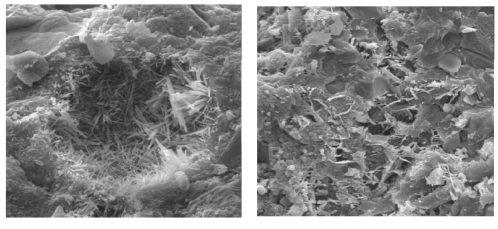


图 5 微观成分分析

$3Mg(OH)_2\cdot MgCl_2\cdot 8H_2O$ 称为 3 型相晶体,$5Mg(OH)_2\cdot MgCl_2\cdot 8H_2O$ 称为 5 型相晶体,在常温下,只要溶液中含有 $Mg^{2+}$,$Cl^-$ 和 $OH^-$,二

者很容易产生相型转变. 文献[12]对大量的氯镁水泥硬化体的电镜观察发现:5 型相晶体的结晶形态是具有棱边的棒状晶体.

分析微观图发现,晶体只在混凝土内引气孔内或者疏松有空隙的地方产生,而不是布满整个表面. 这是由于在空洞及空隙中容易充满 $MgCl_2$ 溶液和 MgO 粒子相互作用,并有足够的空间利于 5 型相晶体的生长,从洞的边缘以辐射形式向中心生长或在空隙内向外辐射生长,如图 6 所示. 但是在非空洞或空隙区域的晶体形态却是细小且交叉的,如图 6 所示. 这是因为在空隙细小的区域或硬化体中出现局部凹坑,MgO 微粒之间通过与 $MgCl_2$ 溶液水膜的相互作用形成水化物晶核,由于晶核的大量形成、生长以及许多细小的棒状晶体互相接触和连生,形成一个个叉枝状结构,使得在整个浆体中形成一个结晶结构网[12].



a　引气孔处的晶体　　b　空隙处的晶体

图 6　混凝土内部不同部位处产生的晶体

分析发现:在冻融循环 100 次时,海水浸泡对混凝土的损伤不明显,但是经过一段时间之后,海水侵蚀作用逐渐显露出来:冻融循环 200 次时,混凝土中有晶体产生,当冻融循环达到 300 次时,晶体的分布范围比 200 次时更广.

## 2.2　物理和化学损伤对混凝土强度的影响

混凝土经过冻融循环之后强度下降,但是不同冻融次数下,强度的降低幅度又不尽相同. 混凝土抗压强度变化如图 7 所示.

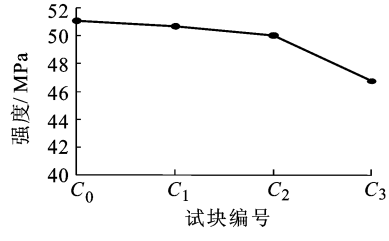



图 7　混凝土抗压强度

冻融循环 200 次以前,强度下降比较缓慢,降幅仅为 2.1%;但是 200 次以后,强度急剧下降,降幅达 8.5%.

冻融循环作用使混凝土内产生微裂缝,随着微裂缝的产生和发展,最后连通形成内裂缝,成为混凝土的薄弱环节. 在混凝土试块受压时,内裂缝在混凝土内形成了破坏面,导致混凝土承载能力降低.

海水侵蚀和冻融循环共同作用使得混凝土内部出现晶体,在晶体分布的部位同样成为混凝土的薄弱环节,混凝土受压时,这部分的晶体破坏了混凝土原有的致密结构,形成破坏面,从而降低混凝土强度.

冻融循环次数较低时,混凝土内部的微裂缝有一定发展,但是还比较单一,分枝较少,几乎没有什么交叉,而且裂缝细小,内部的晶体分布较少,只在某些局部小范围内可以看见很少量的晶体. 随着冻融循环次数增加,混凝土内部出现物理损伤和化学损伤,由于这种损伤程度还较低,所以强度下降得不明显. 但是冻融循环次数达到 200 次时,内部的裂缝变宽,分枝变多,开始交错发展. 并且在引气孔内或者疏松有空隙处发现有晶体产生. 在冻融循环 300 次时,可以看见整个观察视野中的裂缝全部交错在一起,较宽的几条裂缝还旁生出很多小细纹;还可以清晰地看到在观察面疏松有间隙处分布着较多短小交错的晶体. 海水侵蚀和冻融循环共同作用导致混凝土内的物理损伤以及化学损伤累积程度增大,导致混凝土强度急剧下降.

## 2.3　物理和化学损伤对混凝土强度的影响

混凝土相对动弹性模量变化如图 8 所示.

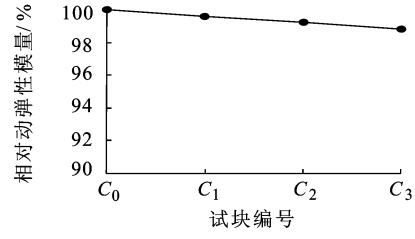



图 8　混凝土相对动弹性模量

混凝土的相对动弹性模量在整个冻融循环过程中都呈现下降的趋势,因为在冻融循环过程中物理和化学损伤都在积累,出现裂缝和晶体,导致混凝土的材性劣化,最终降幅为 1.2%.

冻融循环初期,试件质量略有增加,但幅度很小,仅为 0.07%,随后质量就开始下降,循环结束后质量损失 0.34%. 混凝土试件质量损失率如图 9 所示.

规范规定的冻融循环结束指标为相对动弹性模量降幅超过 40% 或者质量损失率达到 5%. 该试验中的相对动弹性模量降幅仅为 1.16%,质量损失 0.34%,均未达到规范中指标的 1/10,所以从这个角度来说,引气混凝土的抗冻性能很好.

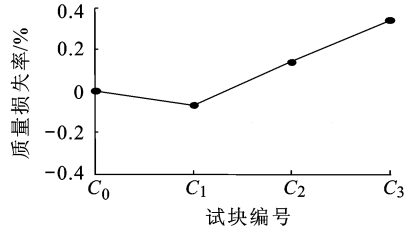



图 9 混凝土试件质量损失率

## 3 结 论

1）在冻融循环和海水侵蚀共同作用下，混凝土有明显的物理损伤和化学损伤，并且这种损伤累积会影响混凝土的力学性能和材料性能.

2）随着冻融循环次数增加，混凝土内部微裂缝的数量、长度、宽度均增大，当循环次数达到 200 次时，裂缝开始分叉、交错；冻融循环 300 次时，观察面上的裂缝几乎全部连通，较宽的裂缝还旁生出一些较细的裂纹，而且试件内部的微裂缝超过 200 次、100 次时试件表面裂缝.

3）冻融循环 100 次时，混凝土中开始出现裂缝，导致混凝土强度下降，但降幅不明显，只有 2.1%；冻融循环 200 次时，裂缝进一步发展，而且混凝土内部出现晶体，物理和化学损伤累积导致混凝土强度急剧下降，当冻融循环 300 次时，混凝土强度降幅达 8.5%.

4）冻融循环 300 次结束后，相对动弹性模量和质量损失率分别为 98.84% 和 0.34%，远小于规范规定的 60% 和 5%，从这个角度来说，引气混凝土具有较好的抗冻性.

### 参考文献（References）

[1] Ringota E, Bascou A. About the analysis of microcracking in concrete[J]. Cement & Concrete Composites, 2001, 22(3): 261-266

[2] Promentilla B, Angelo M, Takafumi S. X-Ray micro tomography of mortars exposed to freezing-thawing action[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2010, 8, 97-111

[3] Sun Zhenhua, Scherer G W. Effect of air voids on salt scaling and internal freezing[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 9: 260-270

[4] 金祖权，孙伟，张云升，等. 混凝土在硫酸盐、氯盐溶液中的损伤过程[J]. 硅酸盐学报，2006，34（5）：630-635
Jin Zuquan, Sun Wei, Zhang Yunsheng, et al. Damage of concrete in sulfate and chloride solution[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34 (5): 630-635 (in Chinese)

[5] 慕儒，缪昌文，刘加平，等. 氯化钠、硫酸钠溶液对混凝土抗冻性的影响及其机理[J]. 硅酸盐学报，2001，29(6)：523-529
Mu Ru, Miao Changwen, Liu Jiaping, et al. Effect of NaCl and Na2SO4 solution on the frost resistance of concrete and it's mechanism[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(6): 523-529 (in Chinese)

[6] Shang Huaishuai, Song Yupu, Ou Jinping. Behavior of air-entrained concrete after freeze-thaw cycles[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2009, 22(3): 261-266

[7] Shang H S, Song Y P, Ou J P. Mechanical behaviour of air-entrained concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 2009, 61(2): 87-94

[8] 高润东，李庆斌. 复杂环境下混凝土硫酸盐侵蚀微-宏观劣化规律研究[D]. 北京：清华大学水利水电工程系，2010
Gao Rundong, Li Qingbin. Micro-Macro degradation regularity of sulfate attack on concrete under complex environments[D]. Beijing: Hydraulic Engineering, Tsinghua University, 2010 (in Chinese)

[9] 郑晓宁，刁波，孙洋. 混合侵蚀与冻融交替作用下持续承载 RC 梁性能劣化机理研究[J]. 建筑结构学报，2009，12：287-291
Zheng Xiaoning, Diao Bo, Sun Yang. Properties deterioration mechanism of RC beams sustained loading under alternative actions of mix-aggressive solution and freeze-thaw circles[J]. Journal of Building Structures, 2009, 12: 287-291 (in Chinese)

[10] 李淑进，赵铁军，吴科如. 混凝土渗透性与微观结构关系的研究[J]. 混凝土与水泥制品，2004(4)：6-8
Li Shujin, Zhao Tiejun, Wu Keru. Relations of concrete permeability and micro structure[J]. China Concrete and Cement Products, 2004(4): 6-8 (in Chinese)

[11] Zhang Zhenyu, Dai Changlu, Zhang Quanchang, et al. Research on formation mechanism of as 5-phase and as 3-phase[J]. Chinise Sciense B, 1991(1): 82-89

[12] 王佩玲，王心磊，黄月鸿，等. 氯镁水泥硬化体的显微结构及结构强度[J]. 无机材料学报，1990，5(1)：61-67
Wang Peiling, Wang Xinlei, Huang Yuehong, et al. Micro structure and structural strength of hardened magnesium oxychloride cement[J]. Journal of Inorganic Materials, 1990, 5(1): 61-67 (in Chinese)

（编 辑：张 嵘）