

水环境与冻融共同作用下混凝土力学性能研究

杨定韬^{1,2}, 陈有亮^{1,3}, 王靖荣¹

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 柏林工业大学 工程地质研究所, 德国 柏林 10587;

3. 亚琛工业大学 工程地质与水文地质研究所, 德国 亚琛 52064)

摘要: 基于不同 pH 值水环境下冻融循环对混凝土断裂性能影响的研究现状和发展方向, 采用加速腐蚀试验、单轴压缩试验与三点弯曲试验, 对在酸碱中性溶液中浸泡、再经不同次数的冻融循环后的混凝土的断裂性能及宏观力学特性进行研究。此外, 利用 IPP (image-pro plus) 软件对由电镜扫描获得的混凝土 SEM (scanning electron microscope) 图像进行分析, 并对损伤劣化规律, 以及微观层面混凝土腐蚀及冻害破坏机理等方面进行研究。结果表明: 虽然水环境的 pH 值对冻融前的混凝土各力学性能影响不尽相同, 但随着 pH 值的减小, 冻融循环作用对混凝土力学性能的破坏趋于严重。不同 pH 值溶液浸泡后混凝土试件的内部微观劣化规律相似, 损失变量与冻融循环次数存在二次函数关系。由此推导出不同 pH 溶液下不同冻融循环次数后的损伤变量公式。

关键词: 混凝土; 水环境; 冻融循环; 宏观力学性能; SEM; 损伤劣化; 破坏机理

中图分类号: TU 528.1 **文献标志码:** A

Study on mechanical properties of concrete under freeze-thaw cycles after its dipping in solutions with various pH values

YANG Dingtao^{1,2}, CHEN Youliang^{1,3}, WANG Jingrong¹

(1. College of environment and architecture, University of Shanghai for Science & Technology, 200093 Shanghai, China;

2. Institute of Applied Geosciences, TU Berlin, 10587 Berlin, Germany;

3. Department of Engineering Geology and Hydrogeology, RWTH Aachen University, 52064 Aachen, Germany)

Abstract: To understand concrete mechanic properties under various pH values of water surroundings and freeze-thaw cycles, accelerated corrosion test, uniaxial compression test and three-point bending test with initial crack were conducted to examine macroscopic mechanical properties and fracture strength of concrete after its dipping in solutions with different pH values and then undergoing freeze-thaw cycles. In addition, the scanning electron microscope (SEM) images of concrete obtained were analyzed by image-pro plus (IPP) software to reveal the deterioration of concrete experiencing corrosion of surroundings and freeze-thaw cycles together. Results show that although the pH values have different relations with separate mechanical properties, damages towards mechanical properties from

收稿日期: 2019-08-26

基金项目: 国家科技部课题 (GDT20183100437); 国家自然科学基金资助项目 (51608323)

第一作者: 杨定韬 (1993-), 男, 硕士研究生。研究方向: 岩石力学。E-mail: 838035297@qq.com

通信作者: 陈有亮 (1966-), 男, 教授。研究方向: 岩石力学。E-mail: chenyouliang2001@163.com

freeze-thaw cycles go up with the decrease of pH values. The internal microscopic deteriorations of concrete specimens after dipping in solutions with different pH values are similar. There is a quadratic function relationship between the loss variable and the number of freeze-thaw cycle. The damage variable formulas applicable to situations with various pH values of solutions and different freeze-thaw cycles are finally derived.

Keywords: concrete; water surroundings; freeze-thaw cycles; macroscopic mechanical properties; SEM; damage deterioration; failure mechanism

混凝土是工程使用最为广泛的多相复合材料，但混凝土在长期的使用中都会由于自然因素以及自身内在因素而导致安全性和使用功能的下降，因而混凝土的结构耐久性一直以来是国际结构工程领域中一个研究热点。Mehta 教授在 1991 年国际混凝土耐久性会议报告中提出^[1]：“破坏混凝土结构的主要原因有：钢筋的腐蚀、冻结、物理和化学作用。”现代工程往往需要面对现代工业生产和能源消耗而产生大量的酸性或碱性排泄物所造成的不同 pH 值的水环境，诸如酸雨、碱雨、不同酸碱度的地下水等。此外，全球部分气候干燥地区的昼夜温差较大，因而该地区的混凝土构筑物常常受到冻融破坏的威胁。因此，这些破坏作用的耦合对现代混凝土结构的耐久性构成了很大的挑战。

虽然混凝土是一种耐久性材料，但其本质上仍是一种不均匀的多孔材料，基于混凝土初始缺陷微孔隙以及微小裂缝的产生，化学腐蚀会引起明显的体积膨胀，这将导致混凝土发生开裂，再经冻融循环，裂缝开始扩展、贯穿，进而加深腐蚀，最终造成裂缝加宽，形成不可逆的耐久性损伤^[2]。常见的化学腐蚀主要有硫酸盐腐蚀与碱性环境腐蚀。混凝土本身的水化物通过水解产生盐，并在蒸发作用下结晶，结晶导致混凝土内部膨胀产生结晶压力，造成混凝土破坏，这称之为结晶型硫酸盐腐蚀。接着， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶转化成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 石膏，且石膏体积比结晶体积高出 24%，继而对混凝土内部造成压力，致使混凝土开裂，这就是石膏型硫酸盐腐蚀。最后，石膏与混凝土本身产物反应生产吸水膨胀的钙矾石，体积增大为原来的 2.2 倍，造成混凝土大面积开裂，最终破坏^[3]。碱性环境对混凝土具有一定的保护作用，但是，对于氧化铝厂混凝土建筑物、碱回收站车间地面等一些特殊环境，其破坏程度依然相

当严重^[4-5]。因此，研究化学腐蚀和冻融循环耦合作用下的混凝土力学性能与断裂损伤机制具有重要的研究意义与现实价值。

近年来，国内外学者^[6-12]针对混凝土的化学腐蚀以及冻融损伤做了细致的研究，但大多集中于对混凝土的宏观分析上，而对不同 pH 值溶液对混凝土的断裂性能影响、混凝土腐蚀及冻融破坏后的微观研究，以及损伤劣化规律的研究相对较少。

本文基于不同 pH 值溶液环境下冻融循环对混凝土断裂性能影响的研究现状和发展方向，为避免试验周期太长采用加速腐蚀试验方法，对在酸、碱、中性溶液中浸泡并经不同冻融循环次数的混凝土试件进行断裂性能研究。此外，对其宏观力学特性、损伤劣化规律、腐蚀以及在微观层面对其冻害破坏形态等方面也进行了研究。

1 试验方案

1.1 试件制作与试验设计

制作 3 组 (S, J, Z) 尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 混凝土立方体试件、3 组 (S*, J*, Z*) 尺寸为 100 mm×100 mm×400 mm 预制裂缝混凝土断裂试件，分别浸泡于 pH 值为 3, 11, 7 的溶液中。试件预制裂缝采用浇筑切口法制作，裂缝切口由厚度为 0.7 mm、楔形尖端夹角为 15°的钢片浇筑形成，如图 1 所示。具体制作方法为：在混凝土浇筑前，钢片两面涂抹润滑剂，固定于模具纵向两边中点，待混凝土初凝 3 h 内将钢片小心拔出，不得损坏裂缝尖端部位，这样即形成预制裂缝。为避免损伤韧带，拆模时保留底模^[13]。本试件预制裂缝深度同试件高之比为 0.4。在加速腐蚀试验中，侵蚀时间为 90 d，腐蚀周期内每周定期按酸碱滴定法测量溶液的 pH 值并加入溶质保持 pH 值。如图 2 所示，所有试件均应浸入装有不同

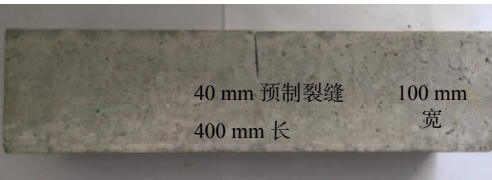


图 1 三点弯曲试件示意图

Fig. 1 Three-point bending specimen with prefabricated crack



图 2 冻融循环试验

Fig. 2 Freezing-thawing test

pH 值溶液的黑色橡胶皮套中，并置于 KDR 冻融循环机中进行循环冻融。采用“快冻法”，冻融冷端温度为 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，热端温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

混凝土配合比见表 1，水泥采用上海海螺水泥有限公司生产的 42.5 级复合硅酸盐水泥制备 C50 混凝土。粗集料采用粒径为 $5\sim 20\text{ mm}$ 连续级配的石灰石质碎石，压碎指数为 4.8%，表观密度为 2700 kg/m^3 ；细集料采用普通江砂，细度模数 2.8，密度 2650 kg/m^3 ；减水剂采用 YSP 萘系高效减水剂，减水效率 18%，胶凝材料质量分数为 1.2%。

表 1 1 m^3 混凝土配合比

Tab.1 The mix ratio design for every 1 m^3 of concrete

水泥/kg	石子/kg	砂/kg	水/kg	减水剂/kg	水灰比
415	1251	589	166	4.15	0.4

1.2 试验过程

混凝土立方体抗压强度试验和三点弯曲试验均采用 SANS 微型控制电液伺服压力试验机(极限加载 2000 kN)。在立方体抗压强度试验中，试验机以 0.5 MPa/s 的恒定速率轴向施加连续荷载直至立方体混凝土试块完全破坏。在三点弯曲试验中，将试件如图 3 所示置于支撑点上，并保证预制裂缝延长线与上压板对称轴重合，上压板以 50 N/s 的恒定加载速率直至试件完全断裂破坏。试验中，试验机传感系统将自动完成对试验全部过程

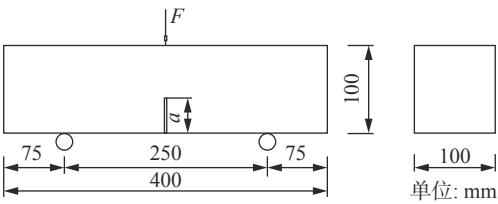


图 3 三点弯曲试验示意图

Fig. 3 Sketched profile of three-point-bending test

数据的采集与储存。

2 试验结果

2.1 抗压强度

表 2 记录了立方体抗压强度试验的数据。结果根据表 2 画出不同 pH 值浸泡混凝土试件在不同冻融循环次数 n 下的抗压强度影响折线图，及 pH 值对抗压强度的影响，如图 4 所示。

从图 4 可以看出，随着冻融循环次数的增加，表 2 不同冻融循环次数下不同 pH 值溶液浸泡过的立方体试件抗压强度

Tab.2 Compressive strength of concrete cube specimens dipped into solutions of various pH values under various freeze-thaw cycles

$n/\text{次}$	抗压强度/MPa		
	S(pH值=3)	J(pH值=11)	Z(pH值=7)
0	44.419	58.868	52.936
20	37.865	52.987	46.981
40	30.225	49.026	43.515
60	24.393	45.068	35.560
80	17.217	37.263	29.362
100	9.937	25.224	19.428

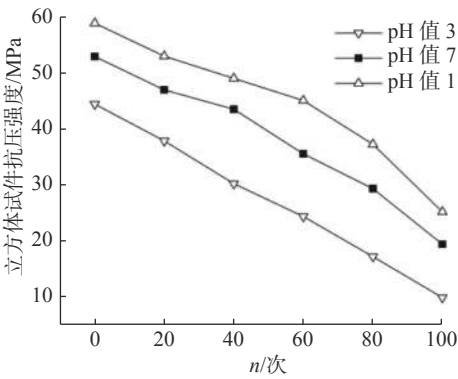


图 4 不同 pH 值下，冻融循环次数与抗压强度的关系
Fig. 4 Relationship between freeze-thaw cycles and compressive strength under various pH values

不同 pH 值浸泡混凝土试件的抗压强度均逐渐降低。0 次冻融循环时, H₂SO₄ 溶液混凝土试件的抗压强度为 44 MPa, 水中的为 52 MPa, NaOH 溶液中的为 58 MPa, 这说明了在试验浸泡时间内处于碱性溶液浸泡中的混凝土在未经冻融前提下, 抗压强度方面较之于浸泡在清水环境中有一定的增强效应; 100 次冻融循环时, H₂SO₄ 溶液混凝土试件的抗压强度为 10 MPa, 水中的为 19 MPa, NaOH 溶液中的为 25 MPa, 抗压强度损失率分别为: 77.3%, 67.2%, 56.9%, 说明浸泡在 H₂SO₄ 溶液中的混凝土试件的抗压强度受冻融循环次数的影响最大, 抗压强度下降明显, 水中的次之, NaOH 溶液的最小。此外, 对于浸泡于水中的试件, 其对应曲线在 40 次循环起抗压强度损失的速度明显加快; 而对于浸泡于 NaOH 中的试件, 其对应的时间节点的出现则推迟到了 60 次循环之后。由此推测 pH 值越小对混凝土内部的结构破坏越严重, 使得结构越发疏松, 抗冻耐久性也越差。

2.2 抗弯强度

混凝土材料的抗弯强度是一个重要的力学特性参数, 对结构的使用耐久性、抗冻性、使用寿命等都有重要影响^[14]。抗弯强度的计算公式采用^[15]

$$R = \frac{3P_{\max}L}{2b(h-a_0)^2} \tag{1}$$

式中: R 为三点抗弯强度值; $P_{\max}$ 为三点弯曲试验最大荷载; L 为支座跨距; a_0 为三点弯曲试件初始裂缝长度; b 为三点弯曲试件宽度; h 为三点弯曲试件高度。

其中, 三点弯曲试验最大荷载 $P_{\max}$ 由电脑自动采集, L 取值为 250 mm, a_0 为 40 mm, b 为 100 mm, h 为 100 mm。通过计算得到不同 pH 值溶液浸泡后经各冻融循环次数后混凝土试件的抗弯强度, 如表 3 所示。

根据表 3 画出不同 pH 值浸泡后的经过冻融循环试验的混凝土试件不同循环次数 n 下的抗弯强度影响折线图, 见图 5。可以看出, 随着冻融循环次数的增加, 混凝土试件的抗弯强度显著下降。0 次冻融循环时, H₂SO₄ 溶液浸泡后的混凝土试件的抗弯强度为 9.1 MPa, 水中的为 7.2 MPa, NaOH 溶液中的为 6.9 MPa; 100 次循环后, H₂SO₄ 溶液浸泡后的试件的抗弯强度为 1.5 MPa, 水中为 1.9 MPa, NaOH 溶液中为 2.4 MPa; 其中 H₂SO₄ 溶液浸泡后的混凝土抗弯强度的损失率为 83.5%, 水中的为

表 3 不同冻融循环次数下不同 pH 值溶液棱柱体试件三点弯曲最大荷载与抗弯强度

Tab.3 Maximum load and flexural strength of concrete prismatic specimen in three-point bending test under various freeze-thaw circles

$n/\text{次}$	$S^*(\text{pH值}=3)$		$J^*(\text{pH值}=11)$		$Z^*(\text{pH值}=7)$	
	$P_{\max}/\text{kN}$	R/MPa	$P_{\max}/\text{kN}$	R/MPa	$P_{\max}/\text{kN}$	R/MPa
0	8.777	9.14	6.609	6.88	6.937	7.23
20	6.731	7.01	5.854	6.09	6.168	6.43
40	4.672	4.86	4.421	4.61	4.670	4.87
60	3.841	4.01	4.042	4.21	4.021	4.19
80	2.701	2.81	3.191	3.32	2.963	3.09
100	1.435	1.49	2.290	2.39	1.867	1.95

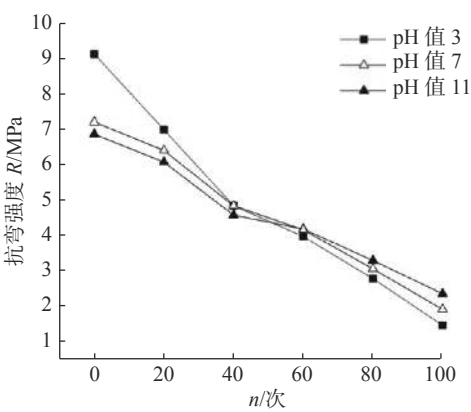


图 5 不同 pH 值下冻融循环次数与抗弯强度的关系

Fig. 5 Relationship between freeze-thaw circles and flexural strength at various pH values

73.6%, NaOH 溶液中的为 65.2%, 说明浸泡在 H₂SO₄ 溶液中的混凝土试件的抗弯强度受冻融循环次数的影响最大, 抗弯强度下降明显, 水中的次之, NaOH 溶液中的最小。故而可以认为, 随着冻融循环次数的增加, 不同 pH 溶液浸泡后的混凝土试件的抗弯强度均逐渐下降, 其中 H₂SO₄ 溶液浸泡后试件的抗弯强度下降趋势最为明显, 说明 H₂SO₄ 溶液对试件的腐蚀性最大。对此, 这里推测, 由于 H₂SO₄ 溶液中的硫酸根离子与混凝土中水泥水化产物如 Ca(OH)₂ 发生化学反应的产物将试件尖端裂缝填充, 使其在冻融循环次数较少时, 由于冻融损伤造成的延展开的内部孔隙较小, 反应产物尚可填充, 故此时抗弯强度较之于同样冻融条件下 NaOH 溶液及 H₂SO₄ 溶液浸泡情况下的抗弯强度要大。然而, 由于硫酸盐溶液对混凝土的侵蚀终究是一种结晶性侵蚀, 混凝土的内部结构由于这种侵蚀而出现疏松, 一旦冻融次数增

大，反应产物便不够填满新延展的孔隙，导致随冻融次数的增加，酸溶液浸泡后的混凝土抗弯强度损失较快，一种酸性溶液浸泡下混凝土抗冻性能下降的反应。此外，由图 5 还不难发现，出现同一冻融循环次数下各曲线的交叉，这是由于酸性溶液浸泡后混凝土抗冻能力明显下降，虽然处于 0 次冻融下抗弯强度较情况较高，但随冻融循环次数的上升，抗弯强度的下降明显，而由于混凝土是一种碱性材料，因而碱性溶液浸泡后的混凝土可以维持和普通混凝土一般的抗冻能力，因此在某一冻融次数下曲线出现了交叉。

2.3 断裂韧度

断裂韧度是材料抵抗裂缝扩展能力的力学性能指标^[16]。根据 ASTM^[17] 推荐的公式可以得到三点弯曲试件的断裂韧度

$$K_{IC} = \frac{P_{max} S}{bh^{\frac{3}{2}}} f\left(\frac{a_0}{h}\right) \tag{2}$$

$$f\left(\frac{a_0}{h}\right) = 2.9\left(\frac{a_0}{h}\right)^{\frac{1}{2}} - 4.6\left(\frac{a_0}{h}\right)^{\frac{3}{2}} + 21.8\left(\frac{a_0}{h}\right)^{\frac{5}{2}} - 37.6\left(\frac{a_0}{h}\right)^{\frac{7}{2}} + 38.7\left(\frac{a_0}{h}\right)^{\frac{9}{2}} \tag{3}$$

式中： K_{IC} 为三点弯曲断裂韧度； S 为试件跨度； h 为三点弯曲试件高度。

其中，三点弯曲试验最大荷载 P_{max} 由电脑自动采集， S 取值为 250 mm， a_0 为 50 mm， b 为 100 mm， h 为 100 mm。通过计算得到的不同 pH 值溶液浸泡下混凝土棱柱体试件不同冻融循环次数下的断裂韧度如表 4 所示。

根据表 4 画出浸泡在不同 pH 值的水环境下的混凝土试件在不同循环次数下的断裂韧度影响折线，如图 6 所示。从图 6 可以看出，随着冻融循环次数的增加，混凝土试件的断裂韧度显著下降。0 次冻融循环时， H_2SO_4 溶液浸泡后混凝土断裂韧度为 $43.472\text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ ，水中的为 $34.362\text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ ，NaOH 溶液中的为 $32.736\text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ ，说明酸溶液对断裂韧度有一定的增强效果；而 100 次循环后， H_2SO_4 溶液混凝土试件的断裂韧度为 $7.108\text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ ，水中的为 $9.248\text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ ，NaOH 溶液中的为 $11.344\text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ ；其中 H_2SO_4 溶液浸泡后混凝土抗弯强度的损失率为 83.65%，水中为 73.09%，NaOH 溶液中为 65.35%，故而 H_2SO_4 溶液中的混凝土试件的断裂韧度受冻融循环破坏影响下降得最为明显，水中次之，NaOH 溶液中最

表 4 不同冻融循环次数下不同组预制裂缝断裂试件三点弯曲断裂韧度

Tab.4 Three-point bending fracture toughness K_{IC} belonging to prismatic specimens of different groups under different freeze-thaw cycles respectively

$n/\text{次}$	$K_{IC}/\text{MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$		
	$S^*(\text{pH值}=3)$	$J^*(\text{pH值}=11)$	$Z^*(\text{pH值}=7)$
0	43.472	32.736	34.362
20	33.335	28.994	30.554
40	23.141	21.900	23.131
60	19.023	20.022	19.917
80	13.379	15.804	14.677
100	7.108	11.344	9.248

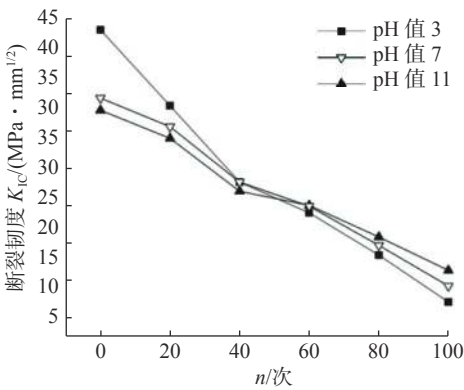


图 6 不同 pH 值下，冻融循环次数与断裂韧度的关系

Fig. 6 Relationship between freeze-thaw circles and fracture toughness at various pH values

小。同时也发现了同图 5 相类似的现象，即酸性溶液下力学指标下降趋势明显，曲线出现了交叉。对此的解释依然是章节 2.2 中所叙述的推测，这一推测将在下面通过 SEM(scanning electron microscope)分析来初步验证。

3 微观结构及损伤分析

3.1 SEM 电镜扫描图像分析

为研究混凝土遭受酸碱腐蚀及冻融循环作用后的微观结构变化，对破坏后混凝土棱柱体试件的部分碎片进行 SEM 电镜扫描，探究其内部微裂纹及孔隙结构特征变化及其对混凝土力学性能的影响机理。为保证研究目的的实现及研究对象的代表性，电镜扫描对象取样位置为预制裂缝尖端所处的混凝土截面中心位置处，放大倍数为 2 000。样本尺寸控制在 10 mm 左右。图 7 分别表示不同

pH 值溶液浸泡过的混凝土试件在不同冻融循环次数 n 下的电镜扫描图。

通过对比图 7(a)、(b)可直观地发现，随着冻融循环次数的增加，试件孔隙尺寸增大，数目增多。当循环次数达到 40 次时，内部结构孔隙密集处出现贯通，产生微裂缝；随着循环次数的增加，微裂缝数量逐渐增加，当循环次数达到 100 次时，裂缝宽度变大，微裂缝聚集、水化产物结构较为疏松、集料与水泥石本体间的界面过渡层出现开裂等一系列裂纹扩展现象。此外，还注意到，从裂缝间隙中出现许多颗粒状物质，结合前文的 40 次循环之前三点弯曲试件所测得的抗弯强度及断裂韧度随冻融循环增加的关系规律与抗压强度的规律相反，即在此之前 H_2SO_4 溶液对棱柱体试件抗弯强度及断裂韧度有一定增强效果，故而推断出这些物质可能是硫酸根离子与水泥水化的产物如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生结晶反应，生成的产物进

一步填充尖端裂缝，从而密实度增加，强度在一定程度上得到提升，进而使其抗弯强度及断裂韧度增强。由此可以解释 40 次循环之后，因裂纹扩展变宽原先填充其间的颗粒状物质被释放，故这种增强效果随后消失。这一猜想还需此后通过测定其成分以进一步确认。

图 7(c)、(d)展示了浸泡在水中不同冻融循环次数下混凝土试件的 SEM 电镜扫描微观图。从图 7(c)中可以看出，0 次循环时，试件内部出现大量微小孔隙；如图 7(d)所示，20 次循环时，试件孔隙尺寸变大，微小孔隙密集处出现贯通，形成较大孔隙，试件内部呈蜂窝状；随着冻融循环次数的增加，各处孔隙贯通形成微裂缝，并随冻融次数逐渐演变成较大裂缝。

图 7(e)、(f)展示了浸泡过 NaOH 溶液后经受过不同冻融循环次数混凝土试件的 SEM 电镜扫描微观图。通过对比图 7(c)、(e)可以发现，NaOH

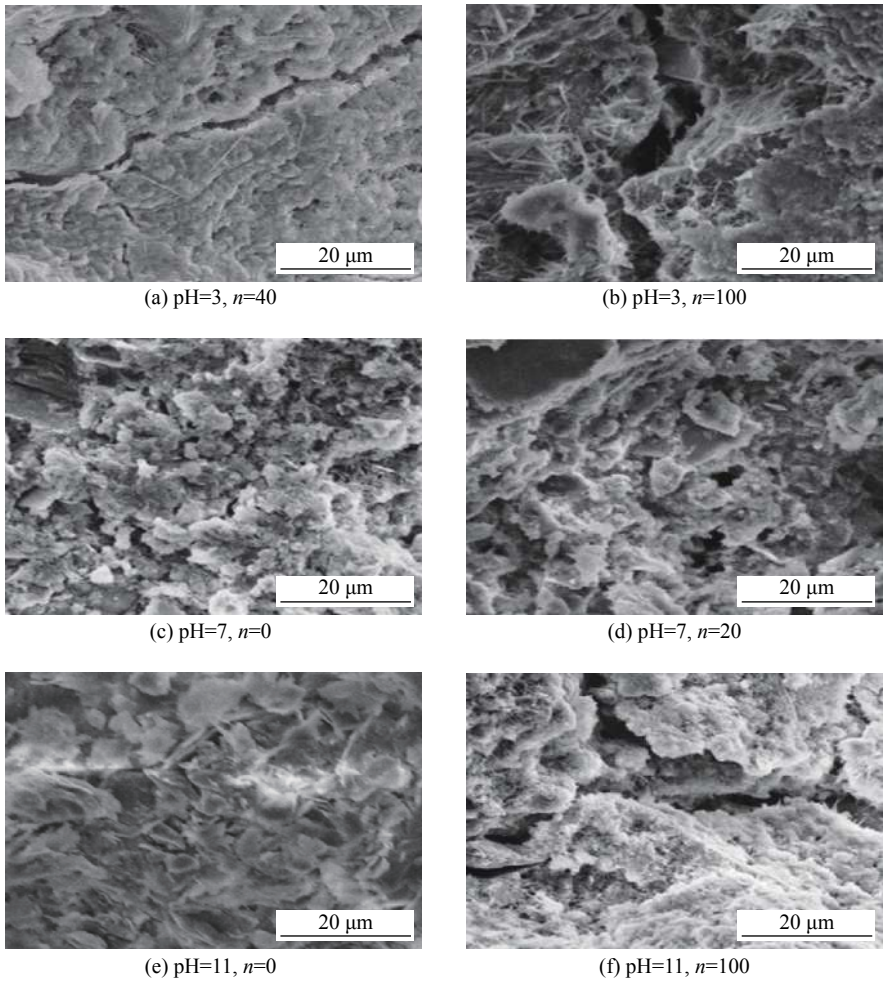


图 7 浸泡在 H_2SO_4 溶液中混凝土试件不同冻融循环次数内部结构微观

Fig.7 SEM images on specimens dipped into solutions with different pH values under various freeze-thaw circles

溶液与水中的试件的劣化程度相似。随着冻融循环次数的增加，各处孔隙贯通形成微裂缝，由图 7(f) 可见，随冻融次数的增加，最终演变成较大裂缝。结合试件表观分析，可以得出混凝土在冻融循环下的损伤过程可以归结为：试件内部微孔隙的萌生、贯通导致微裂缝的形成，微裂缝再经过扩展形成较大裂缝，导致试件外部表层脱落、掉渣，最终裂缝扩展贯通形成宏观裂缝，造成试件松散。浸泡过 H_2SO_4 溶液的混凝土试件演化速度最快，水中的次之，在 NaOH 溶液中的最慢，损伤程度也最低。

综上所述，各 pH 值溶液浸泡后混凝土试件的内部微观劣化规律大体相似，随着冻融循环次数的增加，试件内部孔隙尺寸增大，数目增多，之后逐渐产生微裂缝，最终扩展成大裂缝，造成结构松散。

3.2 混凝土损伤分析

3.2.1 基于微缺陷面积的损伤演化

材料或结构在损伤过程中，其内部的微裂缝和孔隙是相互作用、相互影响的，不存在某一条独立的控制损伤发展状态的裂纹。所以，很多学者通过定义一个不可逆相关的场变量来描述均匀场的损伤状态，这个场变量就是损伤变量。损伤变量是表征材料或结构劣化程度的量度，直观上可以理解微裂缝和孔隙在整个结构中所占体积的百分比。因此，可用细观体积单元微缺陷的失效效应来表征损伤变量^[18]。根据损伤力学理论的定义，利用损伤变量建立材料损伤演化方程。为反映其真实损伤状态，可建立以下损伤评价公式：

$$D_{S_n} = \frac{S_n}{S_0}$$

(4)

式中： D_{S_n} 为 n 次冻融循环时混凝土损伤变量； S_0 为细观体积单元原始截面积； S_n 为细观体积单元 n 次循环后微孔隙截面积。

由于 SEM 图像的光线差距，面积计算损伤变量误差较大，选用 IOD 参数 (integrated optical density, 积分光密度) 进行损伤变量计算。通过软件 IPP (image-pro plus) 对不同 pH 值溶液混凝土试件的 SEM 图像进行特征提取，如图 8(a)，将空隙分布区域填充为红色并选定为 AOI (Area of interest)，接着如图 8(b)、(c) 利用软件计算出区域 IOD 与整体 IOD，用定量孔隙率来探究冻融损伤状况。得到表 5。再根据各表 5，画出对应的图像，如

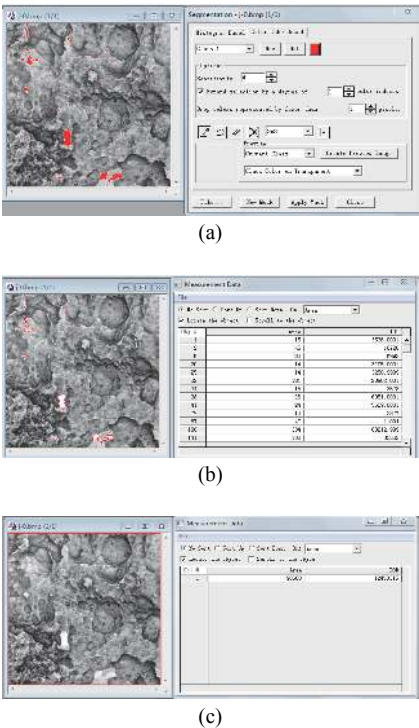


图 8 区域 IOD 与整体 IOD 的获取
Fig. 8 The obtention of partial IOD and the whole

表 5 不同 pH 溶液浸泡后混凝土不同冻融次数下的损伤变量
Tab.5 Concrete damage variables under various freeze-thaw circles and pH values

试验组	n /次	整体IOD	区域IOD	损伤变量
S*(pH值=3)	0	10652206	167239	0.0157
	20	10015310	285436	0.0285
	40	11135927	502230	0.0451
	60	15558328	953725	0.0613
	80	13465541	985677	0.0732
	100	7826487.8	601856	0.0769
J*(pH值=11)	0	12450365	115788	0.0093
	20	12362969	241077	0.0195
	40	17116541	505747	0.0313
	60	9625141.1	329179	0.0342
	80	9613941.9	402824	0.0419
	100	14179346	706131	0.0498
Z*(pH值=7)	0	11581132	134341	0.0116
	20	9823756.1	197457	0.0201
	40	11603026	404945	0.0349
	60	12037819	483920	0.0402
	80	7744605.1	380260	0.0491
	100	13331693	738575	0.0554

图 9~图 10 所示。

从图 9 可以看出, 经过 H_2SO_4 溶液浸泡后混凝土在 0 次冻融循环时就带有初始裂缝缺陷, 随着冻融循环次数的增加, 试件损伤变量逐渐增大, 并呈现一种规律性。做图 9 的拟合曲线, 得到 H_2SO_4 溶液浸泡后混凝土损失变量与冻融循环次数的拟合关系式

$$D_{S_n} = -0.000\,003n^2 + 0.000\,9n + 0.013\,7$$
$$R^2 = 0.990\,6$$

(5)

从图 10 可以看出, 水中浸泡与 H_2SO_4 溶液浸泡后的混凝土损伤变量随冻融循环次数的规律相似, 但在同一冻融循环次数时, 水中混凝土试件的损伤变量低于 H_2SO_4 溶液中的混凝土试件。从图中得到水中浸泡后混凝土损失变量与冻融循环次数的拟合关系式

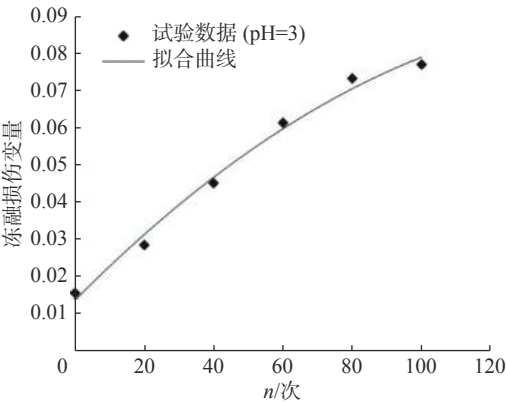


图 9 H_2SO_4 溶液浸泡并冻融后混凝土的冻融循环次数与损伤变量的关系

Fig. 9 Relationship between damage variables and freeze-thaw circles at pH=3

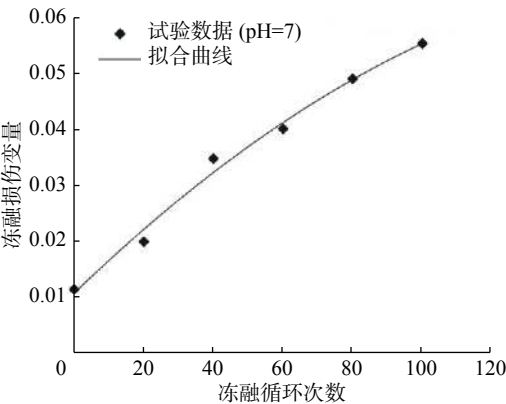


图 10 水中浸泡并冻融后混凝土的冻融循环次数与损伤变量的关系

Fig. 10 The relationship between damage variables and freeze-thaw circles at pH=7

$$D_{S_n} = -0.000\,002n^2 + 0.000\,6n + 0.010\,9$$
$$R^2 = 0.991$$

(6)

从图 11 可以看出, NaOH 溶液浸泡与水中浸泡和 H_2SO_4 溶液浸泡后的混凝土损伤变量随冻融循环次数的规律相似, 但在同一冻融循环次数时, NaOH 溶液浸泡混凝土试件的损伤变量低于水中混凝土试件, 又低于 H_2SO_4 溶液中混凝土试件。从图中得到 NaOH 溶液浸泡混凝土损失变量与冻融循环次数的拟合关系式如下:

$$D_{S_n} = -0.000\,001n^2 + 0.000\,5n + 0.009\,9$$
$$R^2 = 0.986\,3$$

(7)

综上所述, 混凝土材料在未经冻融前原本就存在微观孔隙。通过对比公式(5)、(6)、(7), 发现不同 pH 溶液浸泡后的混凝土试件损失变量与冻融循环次数存在二次函数关系, 且大致拟合。所以可以推导出不同 pH 溶液下不同冻融循环次数后的损伤变量公式如下:

$$D_{S_n} = An^2 + Bn + C$$

(8)

式中, A , B , C 均为参数, 其取值与浸泡在哪种溶液中有关。由于方程拟合性良好, 可以用以分析不同 pH 溶液浸泡后混凝土的冻融损伤情况, 为进一步研究冻融环境下混凝土的损伤提供理论依据。

3.2.2 基于微裂缝的结构特征的损伤分析

为了从定量分析的角度研究微裂缝的结构特征, 以进一步探究冻融循环次数下不同 pH 值溶液浸泡后的混凝土内部的劣化规律, 本研究再次借助于 IPP, 对 SEM 图中的微裂缝图像同样进行 3.2.1 中提到的特征提取, 并对微裂缝的宽度进行量

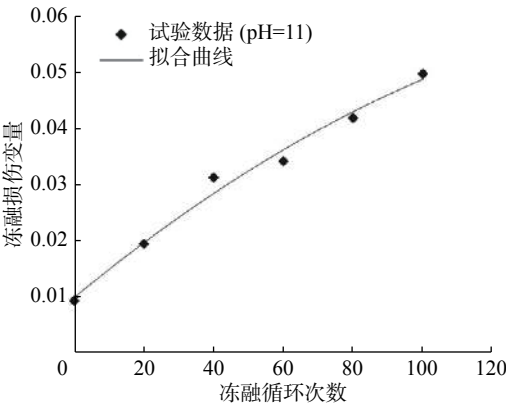


图 11 NaOH 溶液浸泡并冻融后混凝土的冻融循环次数与损伤变量的关系

Fig. 11 The relationship between damage variables and freeze-thaw circles at pH=11

化, 最终得到柱状统计图 12 为不同 pH 值溶液浸泡后冻融循环次数与内部的微裂缝平均裂缝宽度。

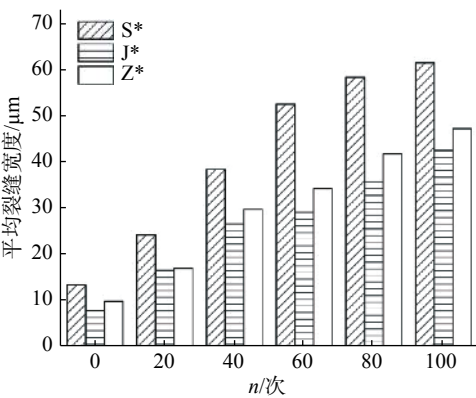


图 12 各冻融循环次数下的平均微裂缝宽度

Fig. 12 Average crack widths under various freeze-thaw circles

分析图 12 可以看出, 经过 pH 值为 3, 7, 11 溶液浸泡后的混凝土皆存在随着冻融循环次数的增加, 其内部的微裂缝的平均裂缝宽度也增加。经过 100 次冻融循环后, 混凝土内部的微裂缝分别较冻融前的原始裂缝平均宽度增长 359.7%, 377.8%, 439.2%, 分别达到 61.6, 47.3, 42.6 μm。可见随着浸泡溶液 pH 值的增加, 混凝土受冻融损伤程度变小, 但冻融损伤的增长速度却变快。

3.2.3 损伤变量与混凝土抗压强度损失之间的关系

冻融作用下混凝土结构失效的实质为内部逐渐劣化的过程,其失效机理与材料的损伤特点相关^[19]。利用宏观抗压强度损失来对比不同循环次数下的微观损伤变量, 可验证混凝土结构的损伤过程。混凝土抗压强度损失公式为

$$\Delta F_{C_n} = (F_{C_0} - F_{C_n}) / F_{C_0} \tag{9}$$

式中: F_{C_0} 为经受冻融循环前的初始混凝土抗压强度; F_{C_n} 为经历 n 次冻融循环后的混凝土抗压强度。根据公式计算不同 pH 值溶液浸泡后的混凝土抗压强度损失, 得到表 6。

根据表 6 分别作不同 pH 溶液浸泡后混凝土抗压强度与损失变量的曲线, 如图 13 所示。从图中可以看出, 随着微观损失变量的增大, 混凝土的抗压损失也逐渐提高, 说明内部结构的劣化会导致宏观力学性能的变化。可以得出混凝土经过冻融循环后的劣化过程为: 先是内部微孔隙的产生, 之后经过冻融之后开始扩展, 形成裂缝, 最终造成宏观抗压性能减弱。

表 6 不同 pH 值溶液浸泡混凝土抗压强度损失

Tab.6 Compressive strength loss of concrete dipped into solutions with various pH values

n/次	S(pH值=3)		J组(pH值=11)		Z(pH值=7)	
	损伤变量	强度损失	损伤变量	强度损失	损伤变量	强度损失
0	0.0157	0	0.0093	0	0.0116	0
20	0.0285	0.1475	0.0195	0.0999	0.0201	0.1124
40	0.0451	0.3195	0.0313	0.1672	0.0349	0.1779
60	0.0613	0.4508	0.0342	0.2344	0.0402	0.3556
80	0.0732	0.6123	0.0419	0.3670	0.0491	0.4453
100	0.0769	0.7763	0.0498	0.57151	0.0554	0.6330

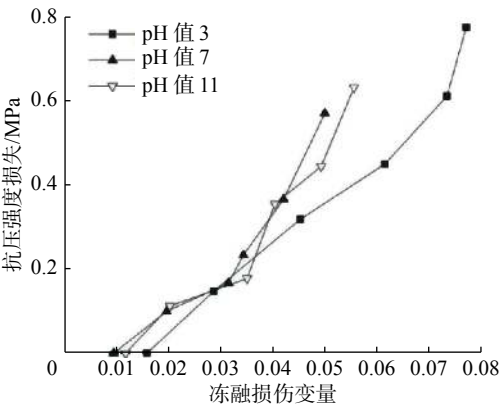


图 13 不同 pH 值溶液浸泡后混凝土抗压强度损失与冻融损伤变量的关系

Fig. 13 Relationships between compressive strength loss and freeze-thaw damage variables

4 结 论

水环境 pH 值的降低加大了混凝土冻融前初始抗压强度的损失。同一 pH 水环境下, 随着冻融循环次数的增加, 混凝土试件的抗压强度也逐渐降低。冻融前, 虽然酸性溶液的浸泡对混凝土的抗弯性能与断裂性都起到增强效果, 酸性溶液浸泡后的混凝土随冻融循环次数的增加抗弯强度与断裂韧度下降的趋势最为明显, 据此认为冻融循环作用下酸性水环境浸泡下的混凝土抗冻融能力明显下降。

由 SEM 电镜扫描图像分析可认为酸性溶液造成冻融前混凝土力学性能的增强原因是 H_2SO_4 溶液与混凝土发生反应的生成物将试件尖端裂缝填充, 使其抗弯强度及断裂韧度增强。不同 pH 值溶液浸泡后混凝土试件的内部微观劣化规律相似, 混凝土材料在未经冻融前, 其本身就存在微

观孔隙。随着冻融循环次数的增加,试件内部孔隙尺寸增大,数目增多,并逐渐产生微裂缝,最终扩展成大裂缝,造成结构松散。

不同 pH 溶液浸泡后的混凝土试件损失变量与冻融循环次数存在着二次函数关系。随着浸泡溶液 pH 值的增加,混凝土受冻融损伤的程度变小,但冻融损伤的增长速度却越快。据不同 pH 值溶液浸泡后混凝土的冻融损伤变量与抗压强度损失的关系,可认为冻融损伤变量可表征混凝土力学性能的损失,说明由冻融破坏引起的混凝土内部结构的劣化导致了其宏观力学性能的下降。

参考文献:

- [1] MEHTA P K. Durability of concrete-fifty years of progress[D]. 1991: 1–32.
- [2] 杨静. 冻融损伤对混凝土断裂性能的影响研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2014.
- [3] 马北京. 酸雨环境下混凝土力学性能试验研究 [D]. 西安: 长安大学, 2017.
- [4] 孙玉喜, 田智祥. 氧化铝厂混凝土建(构)筑物的碱腐蚀及防治 [J]. 轻金属, 1999(12): 58–60.
- [5] 马茜. 氧化铝车间耐碱混凝土地面的试验研究 [J]. 采矿技术, 2005, 5(4): 63–64, 67.
- [6] 周昌林, 朱哲明, 朱爱军, 等. 酸雨腐蚀对混凝土材料断裂特性的影响 [J]. 工程科学与技术, 2019, 51(1): 144–151.
- [7] ZHANG P, CONG Y, VOGEL M, et al. Steel reinforcement corrosion in concrete under combined actions: the role of freeze-thaw cycles, chloride ingress, and surface impregnation[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148: 113–121.
- [8] MATAKHA F, SALEM T, SOROUSIAN P. Acid resistance and corrosion protection potential of concrete prepared with alkali aluminosilicate cement[J]. *Journal of Building Engineering*, 2018, 20: 705–711.
- [9] 阴琪翔, 侯明姣, 杜健民, 等. 酸溶液腐蚀下混凝土的腐蚀速率研究 [J]. *混凝土*, 2017(9): 23–25, 30.
- [10] 王志伟, 马福. 硫酸盐侵蚀与冻融耦合作用下混凝土损伤研究 [J]. *新型建筑材料*, 2017, 44(11): 40–43.
- [11] 韩铁林, 陈蕴生, 师俊平, 等. 化学腐蚀对混凝土材料力学特性影响的试验研究 [J]. *实验力学*, 2014, 29(6): 785–793.
- [12] 王苏然, 杜曦, 陈有亮, 等. 不同粉煤灰掺量的混凝土抗冻融性能研究 [J]. *上海理工大学学报*, 2015, 37(5): 493–499.
- [13] 徐世烺. 混凝土断裂试验与断裂韧度测定标准方法 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2010: 41–43.
- [14] 张鹏坤. 冻融循环下混凝土动态力学特性研究 [D]. 西安: 长安大学, 2017.
- [15] 孙训方, 方孝淑, 关来泰. 材料力学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 210–211.
- [16] 安康, 胡少伟. 双裂缝混凝土试件断裂过程试验研究 [J]. *低温建筑技术*, 2014, 36(2): 5–8.
- [17] E399 –17 Standard test method for linear-elastic plane-strain fracture toughness K_{IC} of metallic materials[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.
- [18] 李兆霞. 损伤力学及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 37–45.
- [19] 刘远. 基于损伤理论的混凝土抗冻耐久性随机预测方法研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

(编辑: 董 伟)