

国家自然科学基金重点项目研究报告

混凝土冻融破坏机理探索阶段研究报告

李金玉 徐文雨 曹建国 林莉 关遇时



中国水利水电科学研究院结构材料所

一九九四年十月

一、研究目的

水工混凝土建筑物的老化病害问题, 日益受到领导部门、管理单位以及设计、科研、施工方面的重视。混凝土冻融破坏是水工混凝土建筑物老化过程中的一大主要病害, 国外及国内在早期都把抗冻性作为混凝土耐久性的主要标帜。据1985年水电部全国性的调查结果表明, 我国东北、西北、华北以至于长江以北的大部分地区, 都存在有混凝土的冻融剥蚀破坏, 对中小型水工混凝土建筑物来讲冻融剥蚀破坏的危害性又比大坝更要严重。

对于混凝土抗冻性的研究, 我国从50年代即开始, 但研究的主要内容是建立混凝土抗冻性试验方法, 以及混凝土配合比及各种原材料包括引气剂等外加剂和气泡参数对混凝土抗冻性的影响规律, 在用真空作业工艺提高混凝土抗冻性的研究上也进行了不少工作, 但在混凝土抗冻性的破坏机理理论探索研究很少。美国 and 原苏联等国家对混凝土冻融破坏机理的研究较早, 如美国从40年代就开始这方面的研究, 提出的破坏理论有五六种, 如较有代表性的美国学者T. C. Powers的综合压力破坏理论(冻胀压力和渗透压力的联合作用)。但国外学者的研究主要进行的是纯物理和模型的研究, 缺乏对混凝土实体在水和正负温反复作用下出现冻融破坏过程的直观试验及微观结构水化产物等变化规律的微观分析。本课题的研究, 即以混凝土实体为研究对象, 以混凝土在水和正负温反复作用下, 直至破坏的过程中, 宏观特性的变化及微观孔结构和水化产物结构形态的变化规律为主要研究目标, 以探索混凝土破坏过程中宏观及微观结构变化的相关规律, 通过本课题的探索研究, 不仅对混凝土冻融破坏的机理将有新的发现和了解, 而且对水工混凝土建筑物冻融破坏的评估、加固修复以及新材料的研制开发均会带来积极的推

动作用。

二、研究的主要内容

1. 混凝土在冻融过程中宏观特性变化规律的研究

宏观特性包括: 抗压强度、抗拉强度、抗折强度、动弹性模量、饱和面干吸水率、重量损失共六项指标。

2. 混凝土冻融过程中微观特性的变化规律

微观特性包括: 微孔结构的变化、水化产物形态和结构、成分的变化。

3. 不同品种混凝土冻融破坏的宏观和微观特性研究

混凝土品种包括、普通混凝土、引气混凝土和高强混凝土。

4. 不同冻融条件对混凝土冻融破坏过程的宏观和微观特性的影响

三、研究的手段和方法

1. 混凝土冻融试验以混凝土实体试件进行, 试件尺寸 $10 \times 10 \times 40$ cm, 二级配混凝土, 混凝土品种有三种即普通混凝土, 引气混凝土和高强混凝土, 三种混凝土的配合比列表1。

表 1 混凝土配合比表

混凝土品种	W/C	C (kg)	W (kg)	S (kg)	G (kg)	A%
普通混凝土	0.65	246	160	739	1205	1.5
引气混凝土	0.65	246	160	739	1205	6.0
高强混凝土	0.26	500	130	653	1066	1.8

注: 水泥为普硅525#, 引气混凝土掺SJ引气剂, 高强混凝土掺NB高效减水剂, 普通混凝土不掺外加剂, 砂石料为北京产地。

2. 混凝土冻融试验是以快冻法进行的, 冻结时混凝土试件的中心温度为 $-15\sim-17^{\circ}\text{C}$, 融化时, 试件中心温度为 $6\sim 8^{\circ}\text{C}$, 一次冻融循环为3 小时左右, 试件在冻结和融化过程中均处于全浸水状态(亦即饱水状态), 冻融试验机采用日本产ATM全自动混凝土冻融试验机。试验方法按水工混凝土试验规程SD105-82进行。

3. 混凝土抗压强度、抗折强度、抗拉强度、动弹性模量的测试方法也均按水工混凝土试验规程SD105-82进行。

4. 混凝土饱和面干吸水率, 是混凝土密实程度的一种间接表示指标, 一般来讲, 混凝土密实度越差, 即孔隙率越大, 反之, 密实度越高, 孔隙率越小, 其吸水率也就越低。混凝土的饱和面干吸水率, 计算方法如下, 将混凝土浸泡水到饱和(一般泡水3~4天达饱和, 试件重量不再增加), 擦去表面浮水至面干后称重, 再行烘干至恒重, 饱和试件与干试件的重量差与干试件的重量比, 即为混凝土试件的饱和面干吸水率。

本次研究混凝土饱和面干吸水率的变化, 也是从一个侧面反映混凝土在冻融过程中密实度的变化过程。

5. 混凝土冻融过程中的微孔结构变化是采用水银高压测孔仪来完成的, 该仪器为上海大隆机器厂生产, 型号为9162A, 测孔仪最大压力可达 400MPa 。根据水银在微孔介质中运动的规律, 压力与水银进入毛细孔的孔径有如下的关系。

$$P_1 = \frac{7500}{r} \quad (1)$$

式中: P_1 ---- 压力值 (MPa)

r ---- 毛细孔半径 ($\text{\AA} = 10^{-10}\text{M}$)

根据(1)式可得出, 该测孔仪所能测得的最小孔径为 $18.75\text{\AA}$ 。在

表 3

引气混凝土冻融过程中宏观特性试验结果

冻融次数	相对动弹性模量(%)	抗压强度(MPa)	抗拉强度(MPa)	抗折强度(MPa)	失重率(%)	吸水率(%)
0	100.0	21.9/100%	2.1/100%	5.00/100%	0	4.85/100%
225	72.2	17.0/77.6%	0.8/38.0%	2.14/42.0%	1.49	5.29/109%
300	61.0	10.8/49.5%	0.6/28.6%	1.83/35.8%	3.07	5.61/116%

W/C=0.65 二级配混凝土 含气量6%

由混凝土冻融破坏过程中的宏观特性变化可以看出:

(1) 随着冻融次数的增加混凝土的强度特性均呈下降趋势, 其中反映最敏感的是抗拉强度, 即随着冻融次数的增加, 混凝土的抗拉强度和抗折强度发生迅速下降, 而抗压强度下降趋势较缓, 如以目前抗冻标准中动弹模下降40%作为一个临界值的话, 则普通混凝土抗拉强度只剩38.7%, 抗折强度剩18.0%, 抗压强度剩76.5%; 引气混凝土达抗冻临界值时, 抗拉强度只剩28.6%, 抗折强度剩35.8%, 抗压强度剩49.5%。

(2) 失重率也是混凝土抗冻性的一个评价指标, 从试验结果可以看出, 随着冻融次数的增加, 对普通混凝土来讲, 动弹模下降40%时, 失重率为负值, 重量并不发生损失, 但此时混凝土的抗拉、抗折强度等均发生了明显的变化, 因此对于普通混凝土, 尤其是结构性混凝土用重量损失来作为破坏的评估指标时, 就不一定合适了。而对引气混凝土而言, 失重率反映结果, 比普通混凝土较为显著, 如动弹模下降40%时, 失重率已达3.07%, 即表面已发生了明显的剥蚀。因此失重率这一指标对引气混凝土抗冻性的安全评估仍有一定的意义。

(3) 饱和面干吸水率, 是混凝土毛细孔隙率的一个间接指标, 也即是混凝土密实程度的一种标帜, 从试验结果中可以看出, 混凝土随着冻融破坏的发生, 无论普通混凝土或引气混凝土, 其吸水率均呈逐步增加

的趋势, 当动弹模下降40%时, 混凝土吸水率增加值达10~16%。这一结果从宏观上说明, 混凝土在冻融破坏过程中内部孔隙是逐步增加的, 而密实度是逐步下降的, 这与宏观强度的下降是相应的。

2. 混凝土冻融过程中微孔特性的变化规律

用高压水银测孔仪, 进行了普通混凝土和引气混凝土冻融前后试样微孔结果的测试, 测试结果列表4、表5; 图1、图2、图3、图4。

表 4 普通混凝土冻融前后微孔结构测试结果

冻融前			冻融后 (动弹模下 40%)		
NC= 13	P(A)	U(NL/G)	NC= 12	P(A)	U(NL/G)
N= 14	0	1.794	N= 14	0	1.687
A= 8	1	2.483252004E-03	A= 8	1	5.514091287E-07
W= 4.3955	2	5.065426089E-03	W= 3.9428	2	7.892259308E-03
KC= 2.4366	3	7.846444333E-03	KC= 2.3288	3	1.065861824E-02
	5	1.728204195E-02		5	2.05036015E-02
	7.5	2.751221821E-02		7.5	3.181312773E-02
	10	3.476272806E-02		10	4.222765547E-02
	15	4.616426728E-02		15	5.76053566E-02
	30	6.088443514E-02		30	7.493570168E-02
	50	6.91251678E-02		50	8.478076494E-02
	75	7.449156213E-02		75	9.153393527E-02
	100	7.826579917E-02		100	9.584620087E-02
	150	8.322851358E-02		150	1.012161515E-01
	200	8.718546431E-02		200	1.053657299E-01
	300	9.296546704E-02		300	1.116307193E-01
	R(A)	U(%)		F(A)	U(%)
	75000	0		75000	0
	7500	2.670940171		7500	5.02915451E
	3750	2.777777778		3750	2.040916327
	2500	2.991452991		2500	2.47813411
	1500	10.14957265		1500	6.819241981
	1000	11.00427351		1000	10.13119534
	750	7.799145296		750	9.329446057
	500	12.28632479		500	13.77551021
	250	15.81196581		250	15.52478134
	150	8.867521374		150	6.819241981
	100	5.76923077		100	6.049562676
	75	4.059829052		75	3.862973765
	50	5.870060377		50	4.810495591
	37.5	3.632470637		37.5	3.717201167
	25	6.303418003		25	5.612244944
	LOGR	DU/DLOGR		LOGR	DU/DLOGR
	4.875061263	0		4.875061263	0
	3.875061263	2.483252004E-03		3.875061263	5.614081363E-03
	3.574031268	8.570461043E-03		3.574031268	7.567943337E-03
	3.397940009	1.579305106E-02		3.397940009	1.570900268E-02
	3.176091259	4.253166906E-02		3.176091259	4.437700578E-02
	3	5.8095806642E-02		3	6.422536981E-02
	2.875061263	5.803253678E-02		2.875061263	8.335707556E-02
	2.698970004	6.486431686E-02		2.698970004	8.732802091E-02
	2.397940009	4.883123970E-02		2.397940009	5.75704261E-02
	2.176091259	3.715924773E-02		2.176091259	4.437700578E-02
	2	3.045802705E-02		2	3.835040063E-02
	1.875061263	3.020871773E-02		1.875061263	3.451503916E-02
	1.698970004	3.102206459E-02		1.698970004	3.04954991E-02
	1.574031268	2.702085301E-02		1.574031268	3.321258509E-02
	1.397940009	3.327821474E-02		1.397940009	3.557808204E-02

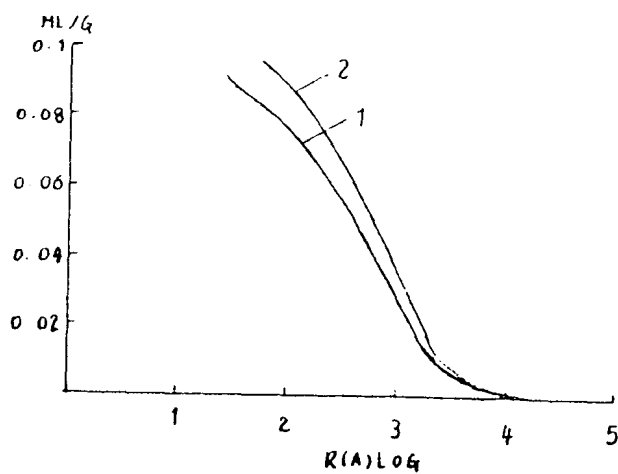


图 1 普通混凝土冻融前后压汞量曲线

① 冻前 ② 冻后 (19次)

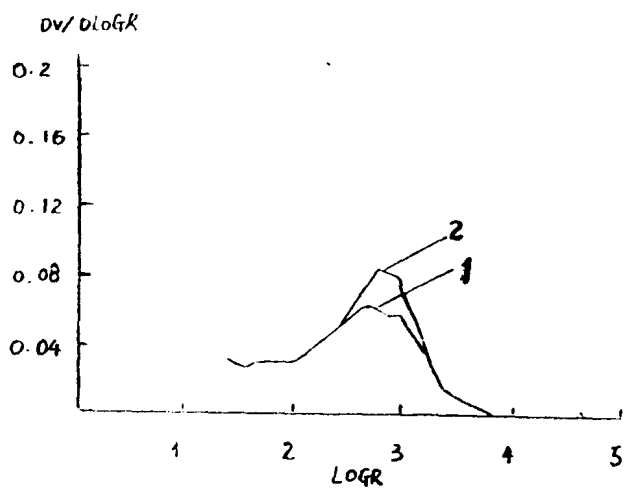


图 2 普通混凝土冻融前后微孔分布曲线

① 冻前 ② 冻后 (19次)

冻前

冻融 225 次(动弹下降近 30%) 冻融 300 次(动弹下降近 40%)

NO= 11
N= 14
A= 8
a= 4.4182
KC= 0.3208

P(A)
0
1
2
3
5
7.5
10
15
30
50
75
100
150
200
300

U(L/G)
1.823
1.03104431E-02
1.524783849E-02
1.85878412E-02
2.417871531E-02
3.071350324E-02
3.608655108E-02
4.625172674E-02
5.663482866E-02
6.360526911E-02
6.825222941E-02
7.159223213E-02
7.536786232E-02
7.795180254E-02
6.125745729E-02

NO= 18
N= 14
A= 0
a= 3.38
KC= 0.4366

P(A)
0
1
2
3
5
7.5
10
15
30
50
75
100
150
200
300

U(L/G)
2.863
6.654492041E-03
1.459659053E-02
1.795485207E-02
2.50558934E-02
3.552218935E-02
4.327248521E-02
5.916059172E-02
7.224461530E-02
8.641579882E-02
9.308355033E-02
9.697869822E-02
1.028205917E-01
1.852748521E-01
1.096208284E-01

NO= 8
N= 14
A= 0
a= 3.2685
KC= 0.4363

P(A)
0
1
2
3
5
7.5
10
15
30
50
75
100
150
200
300

U(L/G)
1.5306
1.056368365E-02
2.249155102E-02
2.378770800E-02
4.05275937E-02
5.562191831E-02
6.443807251E-02
7.913166284E-02
9.689754933E-02
1.065151721E-01
0.114930592
1.198729815E-01
1.254832614E-01
1.292577604E-01
0.134833728

F(A)
25000
7500
3750
2500
1500
1000
750
500
250
150
100
75
50
37.5
25

U(%)
0
12.61101244
6.039076377
4.08257541
6.838365895
7.992895213
6.571836047
12.43339254
12.69982238
8.525754883
5.683830589
4.085257554
4.618117224
3.197158083
4.618117236

F(A)
25000
7500
3750
2500
1500
1000
750
500
250
150
100
75
50
37.5
25

U(%)
0
7.938338625
5.450236965
3.060568722
6.510587628
9.5971504
7.189804741
14.57345972
16.58707772
8.412322282
6.042654029
3.554502361
5.450236957
2.251184875
3.430818029

F(A)
25000
7500
3750
2500
1500
1000
750
500
250
150
100
75
50
37.5
25

U(%)
0
12.28452546
4.398652665
5.349712093
8.024560953
11.19470917
6.538537746
10.89756291
13.17614424
7.132950273
6.241331472
3.605549906
4.168887623
3.170280115
3.704612064

表 5 引气混凝土冻融前后微孔结构测试结果

LOGP	DV/DLOGP	LOGP	DV/DLOGP	LOGP	DV/DLOGP
4.825061263	0	4.825061263	0	4.825061263	0
3.825061263	1.03104431E-02	3.825061263	6.654492041E-03	3.825061263	1.656368365E-02
3.574031268	1.524783849E-02	3.574031268	1.973854296E-02	3.574031268	1.978191499E-02
3.397940009	1.890745318E-02	3.397940009	1.907227854E-02	3.397940009	4.096294791E-02
3.176091259	2.528128741E-02	3.176091259	3.28237904E-02	3.176091259	4.872118131E-02
3	3.71023459E-02	3	5.941748312E-02	3	8.571876137E-02
2.825061263	4.308545982E-02	2.825061263	6.203276939E-02	2.825061263	7.050381721E-02
2.698978004	5.72720315E-02	2.698978004	9.022654844E-02	2.698978004	8.34384201E-02
2.397940009	3.44417519E-02	2.397940009	0.00238264E-02	2.397940009	5.901699250E-02
2.176091259	3.1197809E-02	2.176091259	4.123880219E-02	2.176091259	4.335216119E-02
2	2.038950812E-02	2	3.741108789E-02	2	4.729810581E-02
1.825061263	2.62312372E-02	1.825061263	3.181638401E-02	1.825061263	3.058580370E-02
1.698978004	2.14414608E-02	1.698978004	3.374326195E-02	1.698978004	3.180807039E-02
1.574031268	2.0921577E-02	1.574031268	1.964321082E-02	1.574031268	3.421226808E-02
1.397940009	2.14414608E-02	1.397940009	2.122292508E-02	1.397940009	2.882577834E-02

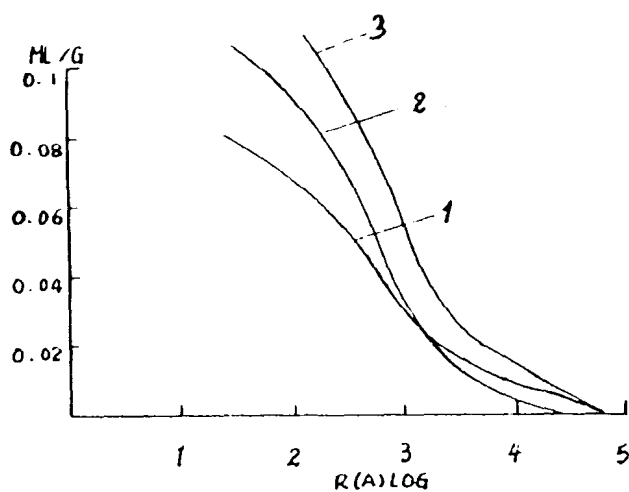


图 3 引气混凝土冻融前后压汞量曲线

① 冻前 ② 冻中 (225次) ③ 冻后 (300次)

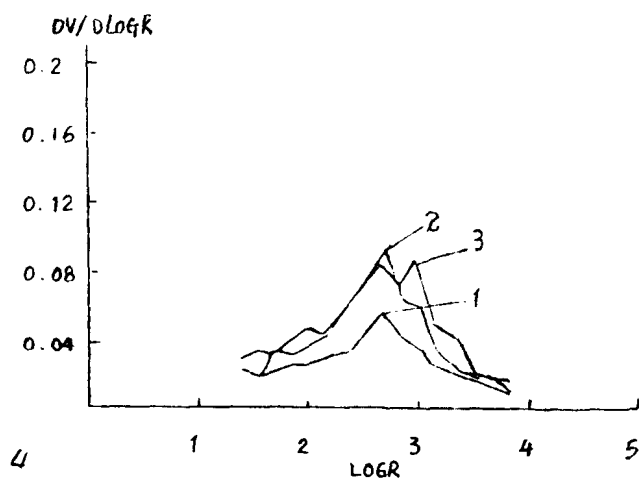


图 4 引气混凝土冻融前后微孔分布曲线

① 冻前 ② 冻中 (225次) ③ 冻后 (300次)

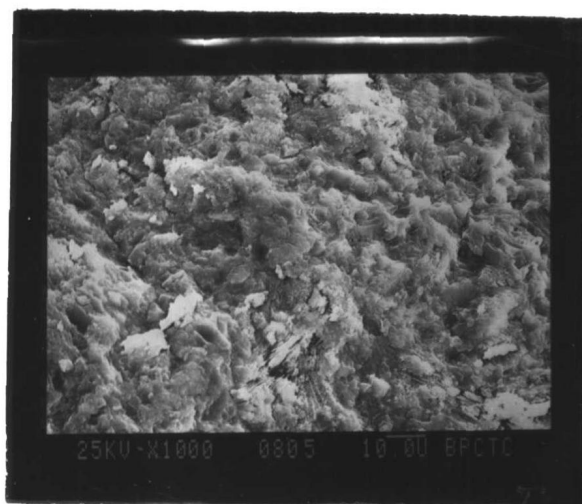
由试验结果经初步分析可以看出:

(1) 混凝土冻融过程中微孔隙含量在逐步增加, 普通混凝土冻前总压汞量为 $9.2965 \times 10^{-2} \text{ml/g}$, 冻融达破坏后总压汞量为 11.1631ml/g , 总压汞量增加了20%, 亦即混凝土中孔隙含量(体积)增加了20%(表4、图1), 引气混凝土冻前总压汞量为 $8.1757 \times 10^{-2} \text{ml/g}$, 冻225次时(动弹下降近30%)总压汞量为 $10.9021 \times 10^{-2} \text{ml/g}$, 增加33%, 冻300次破坏时(动弹下降近40%)总压汞量为 $13.4834 \times 10^{-2} \text{ml/g}$, 增加近65%。(表5、图2)引气混凝土冻融破坏过程中, 孔隙含量的增值又明显多于普通混凝土。

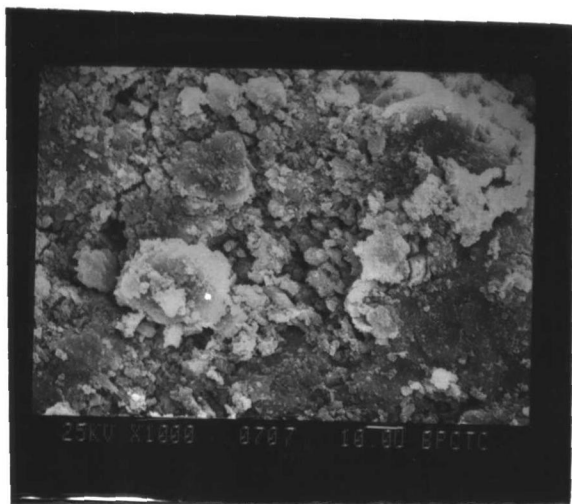
(2) 无论普通混凝土还是引气混凝土, 在冻融前后, 微孔分布曲线中峰值(相对含量最多的孔径值)基本相似, 但孔径含量的递增值, 随着冻融过程在逐步增加, 增加较多的孔径范围是 $460 \sim 1200 \text{\AA}$, 也即可以初步认为, 混凝土冻融过程中孔隙率的增加主要在 $460 \sim 1200 \text{\AA}$ 的范围。

3. 混凝土冻融破坏过程中微观结构的电镜分析

用扫描电镜对普通混凝土和引气混凝土, 冻融前后的试样进行了微观结构的观测和分析, 测试结果如照片(1、2、3、4、5、6、7、8)。



照片1 普通混凝土冻融前水化产物结构成堆积状较为密实



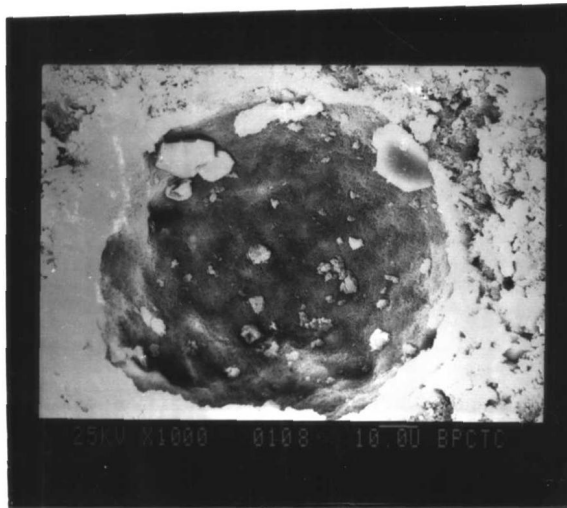
照片2 普通混凝土冻融后水化产物结构较为疏松且
水化产物间出现了明显的裂缝



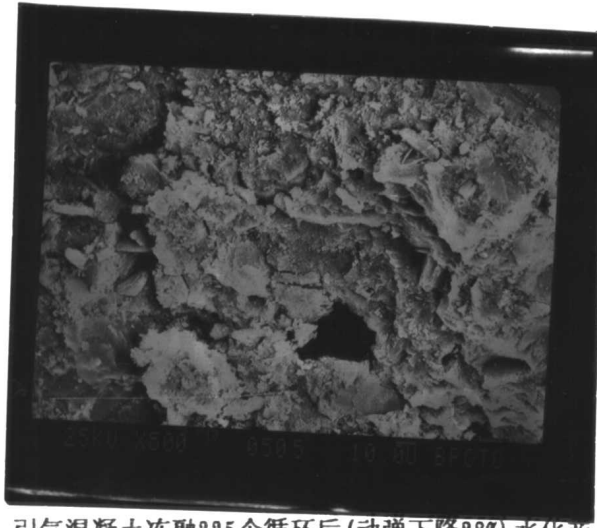
照片3 普通混凝土冻融后水化产物结构中出现裂缝的情况



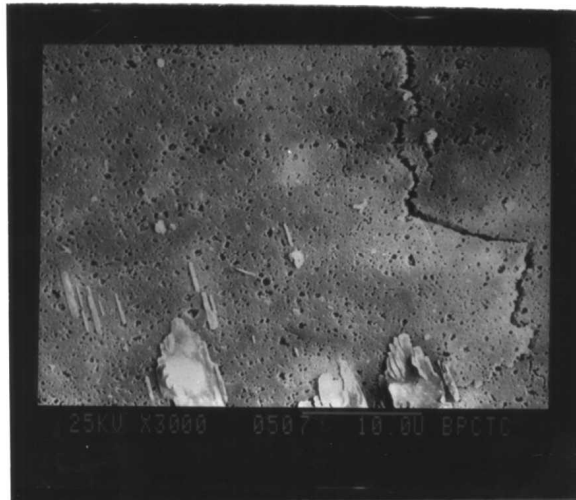
照片4 引气混凝土冻融前水化产物结构呈堆积状密实体



照片5 引气混凝土冻融前水化产物结构中气泡的剖面图象, 从图象中可以看到气泡壁完整, 气泡壁上有大小不等的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 六角形板状结晶。



照片6 引气混凝土冻融225个循环后(动弹下降28%)水化产物结构已呈疏松状状, 并内部出现了微裂缝



照片7 引气混凝土冻融225个循环(动弹下降28%)时, 气泡壁出现裂缝的图象, 气泡壁吸附的六角形板状晶体为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (此图象为放大3000倍时的摄影)。



照片8 引气混凝土冻融300循环(动弹下降40%)时,气泡壁裂缝进一步增加和发展的图象。

由电镜测试的结果可以看出:

(1) 混凝土在冻融过程中,水化产物的结构状态发生了明显的变化,由受冻融前的堆积密实体而逐步变成疏松状态,且水化产物结构中出现了微裂缝,这些微裂缝数量和宽度随着冻融过程的增加而增多和加宽。

(2) 引气混凝土在冻融破坏前后,除了发生上述现象外,还发现了随着冻融过程的增加,混凝土中原来完整封闭的气泡,气泡壁逐步出现了开裂,并且裂缝的数量和宽度也随着冻融过程的增加而增加。这一测试结果,可能对引气混凝土冻融破坏过程中压汞量的增加量大于普通混凝土这一测孔结果有一个较好的解释。引气混凝土中气泡冻融前是密闭的,汞是进不去的而当气泡壁出现裂缝后,汞液在较高的压力下就可能压进去,这时压汞量必然出现进一步增加的趋势,这就形成了引气混凝土冻融破坏过程中压汞量增加值,大于普通混凝土的原因。

通过压汞和电镜两项微观测试的结果和分析,可以看出混凝土的冻融破坏从微观上看,实际上是水化产物结构由密实状到疏松状并产生微裂缝和微裂缝发展的结果,对引气混凝土来说,原来封闭独立的气泡也

随着冻融过程而出现了裂缝并发展,从而使气泡逐步失去了应力缓冲作用和渗透缓冲作用,最终也导致了破坏。

五、小结

1. 混凝土在冻融破坏过程中,宏观特性呈逐步下降,主要反映在密实度的降低和强度的下降。其中抗拉强度和抗折强度反映最为敏感,当混凝土动力弹模下降40%时,抗拉强度仅剩12~35%,这是一个值得引起重视的问题。

2. 混凝土冻融破坏过程的微孔测试和分析,是一项全新的探索工作,通过测试发现,混凝土在冻融破坏过程中微孔含量在逐步增加,增加较明显的孔径范围是460~1200Å。

3. 混凝土冻融过程中水化产物结构状态的微观分析和测试,也是一项全新的探索,通过扫描电镜的测试,同样有了新的发现和结果。从微观水化产物结构上看,混凝土的冻融破坏过程,实际上是水化产物结构由一个密实体到疏松体的过程,而在这一发展过程中,又伴随着微裂缝的出现和发展,而且微裂缝不仅存在于水化产物结构中,也会使引气混凝土中的气泡壁产生开裂和破坏。

4. 混凝土冻融破坏过程中微观测试的结果与宏观特性测试结果是互为印证的,由于混凝土中微孔结构的增和微裂缝的增加发展,从而导致了混凝土宏观强度的下降和密实度的降低(吸水率增加)。

5. 混凝土冻融破坏过程中的微观试验是本次研究的重点,虽然得到了一些新的发现和结果,但仍属初步的探索,还有待于今后进一步的研究论证。

6. 本子题的研究工作尚在进行之中,如高强混凝土的冻融破坏过程,(已冻了700多循环)不同冻融温度的影响,以及微观的X衍射试验已开始试验但尚未有结果,本报告属阶段成果报告。