

风积沙混凝土盐冻多尺度劣化机制

李玉根 张慧梅 陈少杰 胡大伟 高炜

Multi-scale degradation mechanism of aeolian sand concrete under salt-frost condition

LI Yugen, ZHANG Huimei, CHEN Shaojie, HU Dawei, GAO Wei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220607.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

橡胶/混凝土盐冻循环后性能劣化及微观结构

Performance degradation and microscopic structure of rubber/concrete after salt freeze-thaw cycles

复合材料学报. 2021, 38(12): 4294–4304 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210202.005>

纳米 Al_2O_3 -碳纤维多尺度增强聚酰胺基复合材料的制备及力学性能

Preparation and mechanical properties of nano Al_2O_3 -carbon fiber multi-scale reinforced polyamide composites

复合材料学报. 2018, 35(3): 493–500 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170517.003>

考虑氧化损伤的陶瓷基复合材料弹性模量多尺度预测模型

A multi-scale prediction model of elastic modulus for ceramic matrix composites considering oxidation damage

复合材料学报. 2021, 38(10): 3432–3442 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210629.002>

盐溶液干湿循环对CFRP-混凝土界面粘结性能的影响

Effect of wet and dry cycles in salt solution on the interfacial bonding property of CFRP-concrete

复合材料学报. 2018, 35(8): 2055–2064 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170829.003>

耦合离子与水化产物间相互作用的水泥基材料氯离子传输模型

Chloride transport model for cement-based materials considering ion-cement hydrate interactions

复合材料学报. 2018, 35(12): 3526–3533 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180402.001>

纳米 SiO_2 改性轻骨料混凝土性能

Properties of nano- SiO_2 modified lightweight aggregate concrete

复合材料学报. 2019, 36(2): 498–505 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180330.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220607.004

风积沙混凝土盐冻多尺度劣化机制



分享本文

李玉根^{*1}, 张慧梅², 陈少杰³, 胡大伟¹, 高炜⁴

(1. 榆林学院 建筑工程学院, 榆林 719000; 2. 西安科技大学 理学院, 西安 710054; 3. 西安科技大学 建筑与土木工程学院, 西安 710054; 4. 陕西圣元通泰建筑工程有限公司, 榆林 719000)

摘 要: 研究风积沙混凝土盐冻劣化规律, 揭示劣化机制对其推广应用有重要指导意义。基于室内快速冻融试验及力学特性试验研究了风积沙混凝土盐冻劣化规律, 结合 SEM、NMR、XRD 等表征技术及损伤力学理论从多尺度揭示了盐冻劣化机制。结果表明: 风积沙影响混凝土的抗冻性, 100% 掺量风积沙混凝土强度低, 但抗冻性最好。混凝土质量损失率及抗压强度损失率均随盐冻循环次数的增加而增大, 相对动弹性模量随盐冻循环次数的增大而减小。风积沙混凝土的盐冻损伤是一个物理-化学过程, 界面过渡区 (ITZ) 骨-浆剥离及附近砂浆基质开裂是导致其宏观物理、力学性能退化的主要原因。风积沙可以改变混凝土内部的孔隙结构及水分传输路径, 进而影响孔隙饱和度及混凝土的抗盐冻性能。

关键词: 风积沙混凝土; 盐冻; 耐久性; 劣化机制; 多尺度

中图分类号: TU528.01 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)04-2331-12

Multi-scale degradation mechanism of aeolian sand concrete under salt-frost condition

LI Yugen^{*1}, ZHANG Huimei², CHEN Shaojie³, HU Dawei¹, GAO Wei⁴

(1. School of Architecture Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China; 2. School of Science, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. College of Architectural and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 4. Shaanxi Shengyuan Tongtai Construction Engineering CO., LTD., Yulin 719000, China)

Abstract: It is of great guiding significance to study the salt-frost degradation and reveal the degradation mechanism of aeolian sand concrete for its popularization and application. The salt-frost degradation rule of aeolian sand concrete was studied based on the fast indoor test and mechanical properties test, and its degradation mechanism was revealed from multi-scale combining with the SEM, XRD, NMR and damage mechanics theory. The results show that aeolian sand affects the frost resistance of concrete, and the optimal frost resistance is achieved with 100% aeolian sand replacement despite its low strength. The loss rates of mass and compressive strength increase with the increase number of salt-frost cycling, while the relative dynamic elastic modulus decreases with the increase number of salt-frost cycling. The salt-frost damage of aeolian sand concrete is dominated by physical-chemical effects, and the bone-slurry debonding in the interfacial transition zone (ITZ) and the cracking of the nearby mortar matrix are the main reasons for the degradation of its macroscopic physical and mechanical properties. Aeolian sand can change the pore structure of concrete and the moisture transmission path in it, thereby affects the pore saturation and the salt-frost resistance of concrete.

Keywords: aeolian sand concrete; salt-frost; durability; degradation mechanism; multi-scale

混凝土是基础设施建设的主要材料, 广泛应 实践中^[1]。受冻融或冻融盐蚀作用影响, 我国东
用于城市公路、高架桥、机场道面及水坝等工程 北、西北及华北等季冻区水工、路桥等混凝土结

收稿日期: 2022-03-30; 修回日期: 2022-05-04; 录用日期: 2022-05-22; 网络首发时间: 2022-06-08 10:43:21
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220607.004>
基金项目: 国家自然科学基金 (51868075); 榆林市科技局项目 (2019-101-6); 榆林高新区科技局项目 (CXY-2021-10); 榆林学院博士启动基金 (22GK11)
National Natural Science Foundation of China (51868075); Yulin Science and Technology Bureau (2019-101-6); Yulin High-tech Zone Science and Technology Bureau (CXY-2021-10); Yulin University High Level Talent Research Start-up Fund (22GK11)
通信作者: 李玉根, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为混凝土耐久性 E-mail: liyugen@yulinu.edu.cn
引用格式: 李玉根, 张慧梅, 陈少杰, 等. 风积沙混凝土盐冻多尺度劣化机制 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(4): 2331-2342.
LI Yugen, ZHANG Huimei, CHEN Shaojie, et al. Multi-scale degradation mechanism of aeolian sand concrete under salt-frost condition[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(4): 2331-2342(in Chinese).

构耐久性劣化显著，严重影响其安全使用^[2-5]。目前，广大学者就普通混凝土冻融耐久性进行了深入研究，取得了颇为丰硕的成果。如 Sicat 等^[6]、Li 等^[7] 研究了混凝土内部冻融损伤行为，结果表明界面过渡区 (ITZ) 开裂是导致混凝土损伤的主要原因。Zhou 等^[8] 确立了冻融作用下道路混凝土微观孔结构损伤与宏观性能间的联系，为从微细观角度揭示混凝土损伤机制奠定了良好基础。

风积沙在全球储量丰富、开采方便、造价低廉，用其替代河砂制备风积沙混凝土是缓解建筑用砂短缺的有效途径，应用前景广泛^[9-10]。但受颗粒级配等影响，风积沙混凝土内部 ITZ 及孔隙结构等有别于普通混凝土，进而影响其宏观强度及耐久性能。目前，关于风积沙混凝土耐久性的研究刚刚起步。吴俊臣等^[11] 探讨了风积沙混凝土冻融损伤失效规律，得出风积沙掺量越大混凝土抗冻性越好的结论。薛慧君等^[12]、邹欲晓等^[13] 基于核磁共振 (NMR) 研究了风积沙混凝土冻融孔隙演化规律，发现风积沙可以改变混凝土的孔隙结构，进而影响其强度及抗冻性能。Dong 等^[14] 借助扫描电镜 (SEM) 揭示了风积沙混凝土冻融破坏微细观规律。刘海峰等^[15] 研究了冻融损伤风积沙混凝土力学特性，结果表明风积沙影响混凝土轴心受压破坏特性。但开展风积沙混凝土盐冻劣化研究

的成果较少，对其力学特性劣化关注不够，对其盐冻劣化机制、尤其是微细观机制认识不足。据此，本文在前期获得的抗冻性能良好的风积沙混凝土配比^[16]的基础上，进一步开展盐冻循环试验，分析风积沙混凝土盐冻劣化规律，揭示多尺度劣化机制，为其向工程实践推广应用提供理论支撑。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

试验用细骨料为河砂及风积沙混合砂。河砂为中砂，细度模数 2.3，表观密度 2 580 kg/m³；风积沙为特细砂，细度模数 0.9，表观密度 2 592 kg/m³，主要成分如表 1 所示；粗骨料为级配碎石，粒径范围为 5~20 mm；水泥为 P·O 42.5 R 型普通硅酸盐水泥，密度 3 145 kg/m³，3 天及 28 天抗压强度分别为 23.5 MPa、56.1 MPa；粉煤灰为榆神热电产 II 级粉煤灰。配合比采用文献^[16]中的配比，具体如表 2 所示。其中，RS-C 为普通混凝土，30%AS-C、50%AS-C 及 100%AS-C 为风积沙混凝土，风积沙替代率分别为 30%、50% 及 100%。

表 1 试验用砂 (沙) 主要成分

Table 1 Main chemical composition of the used sand

Sand name	wt%					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Others
River sand	79.57	6.40	2.97	7.88	1.07	1.91
Aeolian sand	75.85	8.02	4.79	9.22	1.15	0.97

表 2 风积沙混凝土配合比及 28 天抗压强度

Table 2 Mixture ratio and 28 days compressive strength of aeolian sand concrete

Sample	Water/(kg·m ⁻³)	Cement/(kg·m ⁻³)	Fly ash/(kg·m ⁻³)	River sand/(kg·m ⁻³)	Aeolian sand/(kg·m ⁻³)	Aggregate/(kg·m ⁻³)	Air-entraining agent/(kg·m ⁻³)	28 d compressive strength/MPa
RS-C	190	338	84	572.0	—	1 215	0.025	41.82
30%AS-C	190	338	84	400.4	171.6	1 215	0.025	44.58
50%AS-C	190	338	84	286.0	286.0	1 215	0.025	39.05
100%AS-C	190	338	84	—	572.0	1 215	0.025	38.03

Notes: C—Concrete; RS—River sand; AS—Aeolian sand; RS-C—Ordinary concrete; 30%AS-C, 50%AS-C and 100%AS-C—Aeolian sand concrete with the aeolian sand replacement rate of 30%, 50% and 100% by equal mass.

1.2 试验方法

以 3wt% NaCl 溶液作为冻融介质，参照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准 (GB/T 50082—2009)》^[17] 开展快速盐冻试验，分析混凝土质量、动弹性模量及抗压强度等宏观指标及 ITZ 结构、水化产物形貌、孔隙结构等微观指标随盐冻循环次数及风积沙掺量的演化规律。试验用试件为 100 mm×100 mm×400 mm 的棱柱试件及 100 mm×100 mm×100 mm 的方形试件，标准养护 24 天后转入 3wt% NaCl

溶液中养护至 28 天，然后开展快速盐冻试验。

1.2.1 宏观表征

受冻融等作用影响，混凝土的质量、强度及动弹性模量等宏观指标显著劣化，通常基于室内快速试验结果，用下列各式所示的质量损失率、相对动弹性模量及抗压强度损失率评价混凝土的宏观性能劣化程度^[18-20]：

$$\Delta W_n = \frac{W_0 - W_n}{W_0} \times 100\%$$

(1)

式中： ΔW_n 为质量损失率； W_0 及 W_n 依次为混凝土初始及经历 n 次盐冻循环后的质量。

$$E_{r,n} = \frac{E_n}{E_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中： $E_{r,n}$ 为相对动弹性模量； E_0 及 E_n 依次为混凝土初始及经历 n 次盐冻循环后的动弹性模量。

$$\Delta f_{cu,n} = \frac{f_{cu,0} - f_{cu,n}}{f_{cu,n}} \times 100\% \tag{3}$$

式中： $\Delta f_{cu,n}$ 为抗压强度损失率； $f_{cu,0}$ 及 $f_{cu,n}$ 依次为混凝土初始及经历 n 次盐冻后对应的抗压强度。

1.2.2 微细观表征

从经历不同盐冻循环次数的混凝土块样中钻取 $\Phi 50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的圆柱形芯样，经 105°C 干燥至恒重后进行真空饱和，用苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的 MR12-150 H-I 型 NMR 表征孔隙结构演化规律。

采用德国蔡司公司生产的 $\sigma 300$ 型场发射 SEM 表征 ITZ 结构及水化产物微观形貌，揭示风积沙混凝土盐冻劣化微细观规律。

采用布鲁克 (北京) 科技有限公司生产的 D8 A A25 X 型 X 射线单晶衍射仪 (XRD) 分析盐冻前后水化产物的物相组成；检测前，先剔除待测试样中的骨料，然后研磨成粉状，过 0.075 mm 筛。

2 风积沙混凝土盐冻劣化规律

2.1 风积沙混凝土盐冻劣化的宏观规律

2.1.1 表面剥落

由盐冻引起的混凝土损伤一般是一个由表及里的过程。图 1 给出了盐冻作用下混凝土表面剥落

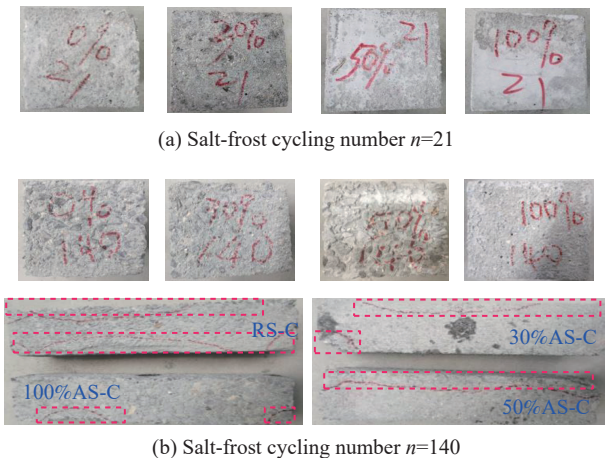


图 1 盐冻作用下风积沙混凝土表面剥落损伤过程

Fig. 1 Apparent damage process of aeolian sand concrete under salt-frost conditions

落损伤过程。不难看出，在盐冻初期，混凝土表面浮浆层出现点状剥落；随着盐冻作用的加剧，剥落点逐步连通，砂浆层开始剥落，在混凝土表面形成片状损伤区域，导致骨料外漏，甚至脱落。对棱柱试样，其剥落损伤主要是从试样表面中心区域或制样时试件棱角处有初始缺陷的地方开始发育、扩展的。在盐冻次数一定时，RS-C 的剥落损伤最严重，30%AS-C 及 50%AS-C 差异较小，100%AS-C 损伤最轻。

2.1.2 质量损失率

风积沙混凝土质量损失率与盐冻循环次数及风积沙掺量间的关系如图 2 所示。可以看出，各试样质量损失率均随盐冻循环次数的增加迅速增大，84 次冻融循环前尤为如此；随后，增加速率有所下降。依据《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法 (GB/T 50082—2009)》^[17]，若以质量损失率超过 5% 作为抗冻性失效判据，RS-C、30%AS-C、50%AS-C 及 100%AS-C 在经历 98、119、140 及 140 次盐冻循环后依次失去抗冻性，100%AS-C 抗冻性较 RS-C 比，约提高 30%。经历 140 次盐冻循环后，各试样质量损失率依次为 6.69%、6.34%、5.59% 及 5.41%。30%AS-C、50%AS-C 及 100%AS-C 质量损失率较 RS-C 比，依次减小 5.23%、16.44% 及 19.13%。

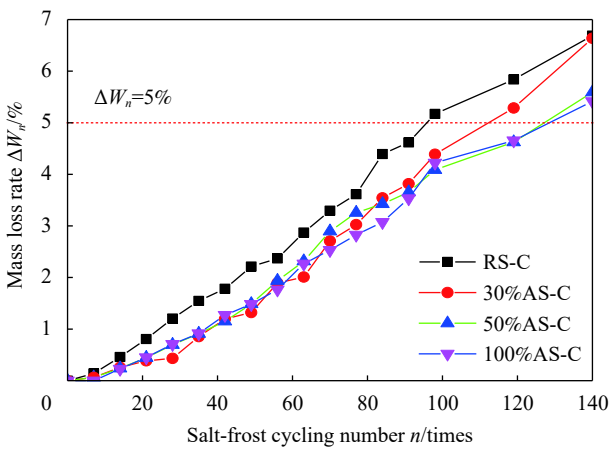


图 2 风积沙混凝土质量损失率与盐冻次数间的关系

Fig. 2 Relationship between the mass loss rate and salt-frost number of aeolian sand concrete

2.1.3 相对动弹性模量

风积沙混凝土相对动弹性模量与盐冻循环次数及风积沙掺量间的关系如图 3 所示。不难看出，相对动弹性模量随盐冻循环次数的增大而减小，速率“先慢后快”，在盐冻早期，各试样差异较

小, 随后逐步增大。若以《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法(GB/T 50082—2009)》^[17] 规定的相对动弹性模量下降至 60% 作为破坏标准, 则各组试样均未失去抗冻性。经历 140 次盐冻循环后, RS-C、30%AS-C、50%AS-C 及 100%AS-C 的相对动弹性模量依次降至 71.38%、72.59%、75.97% 和 78.03%。30%AS-C、50%AS-C 及 100%AS-C 相对动弹性模量较 RS-C 比, 依次提高 1.70%、6.43% 及 9.32%。亦即, 相对动弹性模量随风积沙掺量的增大而增大。

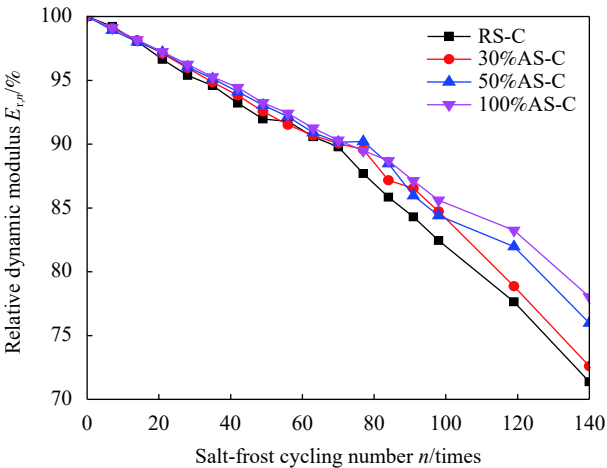


图3 风积沙混凝土相对动弹性模量与盐冻次数间的关系

Fig. 3 Relationship between the relative dynamic elastic modulus and salt-frost number of aeolian sand concrete

2.1.4 抗压强度损失率

盐冻作用下风积沙混凝土抗压强度损失率如图 4 所示。不难看出, 抗压强度损失率随盐冻循环次数的增加非线性增大, 速率“先慢后快”。

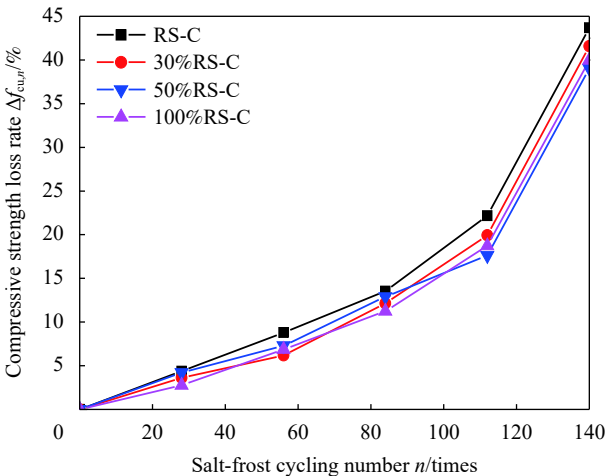


图4 风积沙混凝土抗压强度损失率与盐冻次数间的关系

Fig. 4 Relationship between the compressive strength loss rate and salt-frost number of aeolian sand concrete

140 次盐冻循环后, RS-C、30%AS-C、50%AS-C 及 100%AS-C 的抗压强度损失率依次为 43.69%、41.57%、39.04% 及 39.97%。30%AS-C、50%AS-C 及 100%AS-C 抗压强度损失率较 RS-C 比, 依次降低 4.85%、10.64% 及 8.51%。

造成抗压强度损失率随盐冻循环次数的增加持续增大的原因在于, 随着盐冻作用的增加, 混凝土内部孔隙率及表面剥落面积不断增大, 有效受荷面积逐渐减少, 从而导致其力学特性下降。同时, 受盐冻作用影响, 混凝土内 ITZ 结构迅速劣化, 骨-浆两相剥离, 局部或完全脱粘, 极易产生应力集中现象, 使试样由剪压破坏逐步演化为剪切粘结破坏形态, 而这正是导致混凝土抗压强度快速下降的关键所在。

2.2 风积沙混凝土盐冻劣化的微细观规律

2.2.1 ITZ 结构

为揭示风积沙混凝土盐冻损伤机制, 以 RS-C、30%AS-C 及 100%AS-C 试样为例, 用 SEM 表征了盐冻前后 ITZ 结构, 结果如图 5 所示。可知, 盐冻损伤前, 各试样 ITZ 结构均较完整, 在小倍数下未探测到骨料与砂浆接触界面间有明显的结合裂缝。总体而言, 30%AS-C 界面区浆体基质最为密实; RS-C 基质内可探测到少量微裂纹及封闭的小孔隙; 100%AS-C 基质内既可探测到局部酥化、裂缝及孔洞等初始缺陷, 又存在局部“结核”现象。就缺陷程度而言, 100%AS-C > RS-C > 30%AS-C, 正好与其宏观强度大小相对应。

盐冻后, 各试样 ITZ 结构明显劣化, 骨-浆两相剥离, 结合裂缝清晰可见。相对而言, RS-C 损伤最严重, 部分区域浆体完全剥落, 砂浆基质明显“酥化”, 基质内可看到交错分布的裂缝。对 30%AS-C 而言, 骨料与基质间亦可探测到明显的结合裂缝, 且裂缝向砂浆基质内部延伸, 部分浆体剥离、脱落, 形成较大的坑洞。对 100%AS-C, 骨料与浆体部分分离, 分离处裂缝清晰可见, 结合裂缝向基质内延伸, 基质局部剥落, 但损伤程度相对轻些。此外, 100%AS-C 基质内可探测到部分封闭的小孔隙, 这能较好释放冰冻应力, 从而表现出较优越的抗冻性, 但受冻蚀作用影响, 孔洞有通过微裂纹连通趋势。

2.2.2 水化产物形貌

为深入揭示风积沙混凝土盐冻劣化机制, 同时用 SEM 表征了盐冻前后水化产物微观形貌, 结果在图 5(c)、5(d) 中一并给出。不难看出, 盐冻

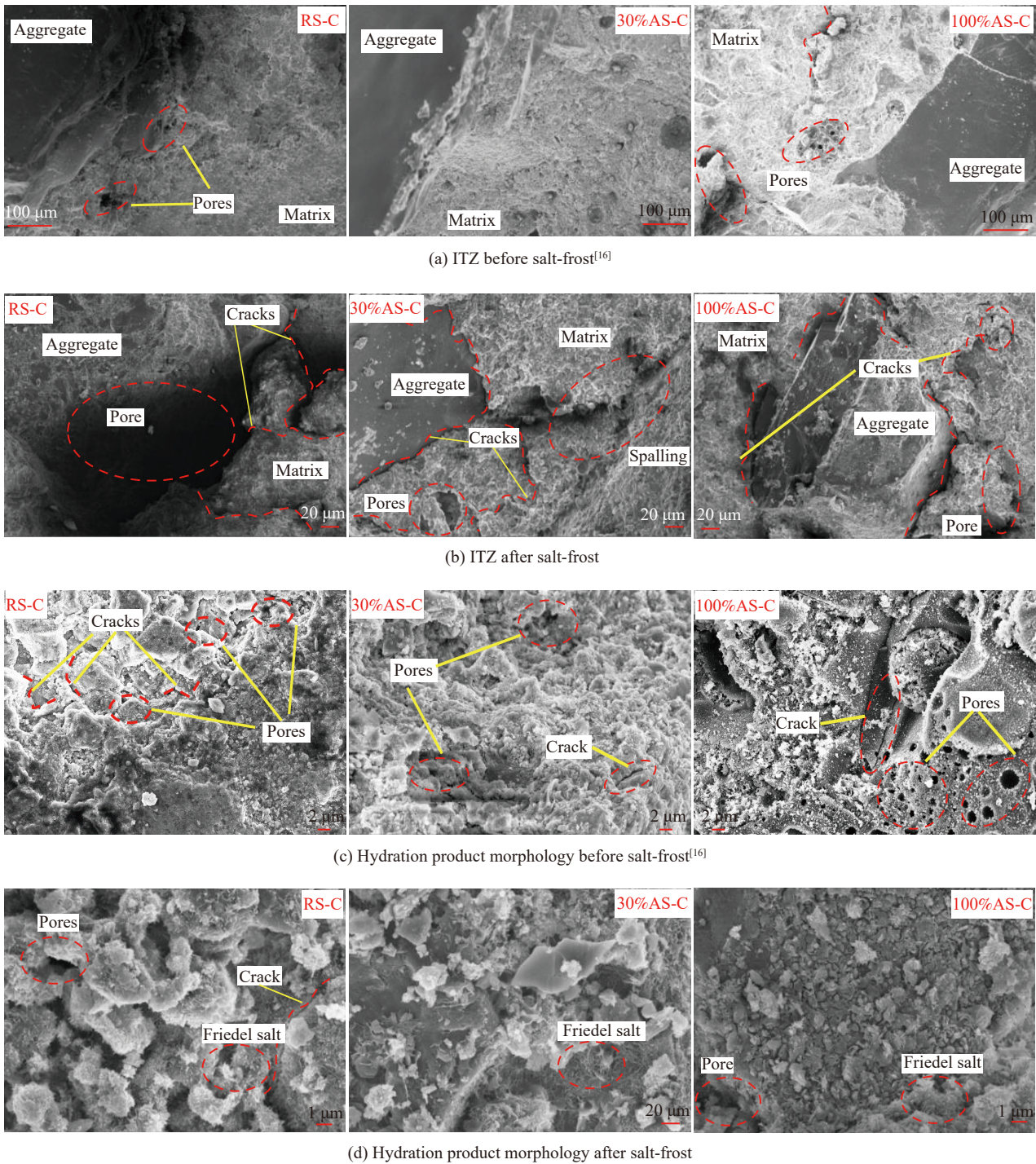


图5 盐冻前后 RS-C、30%AS-C 及 100%AS-C 内部微观结构

Fig. 5 Microscopic structure of RS-C, 30%AS-C and 100%AS-C before and after salt-frost

前后各试样水化产物形貌有所不同。盐冻前，RS-C 试样水化产物中可以观察到少量微裂缝，30%AS-C 试样水化产物形成嵌套结构，密实性最好，100%AS-C 试样结构最为松散，存在许多封闭的气泡。盐冻后各试样水化产物均大致呈片层状分布，但结构差异较大。相对而言，RS-C 结构较

松散，里面存在明显的大孔洞及微裂缝；30%AS-C 及 100%AS-C 结构相对密实，损伤较小。值得注意的是，各试样水化产物表面分布有大量“絮状”或“针刺状”产物，RS-C、30%AS-C 中尤为如此，有的甚至交织成网状，经 EDS 表征，为 Friedel 盐。在 100%AS-C 中，Friedel 盐局部结晶、析出，导

致其密实性增加。原因在于，NaCl 通过毛细或渗透作用进入混凝土内部，与 Ca(OH)₂ 等水化产物发生如下化学反应^[21]，生成 Friedel 盐，改变了其微观形貌。值得注意的是，水化产物表面同时存在 NaCl 晶体，如图 6 所示。这表明进入混凝土内的 NaCl 仅有部分发生化学反应，生成 Friedel 盐，其余的则以晶体形式析出。原因在于，NaCl 冰点较低，水在负温条件下优先结冰，导致 NaCl 浓度增大，进而在饱和或过饱和状态下以晶体形式析出：

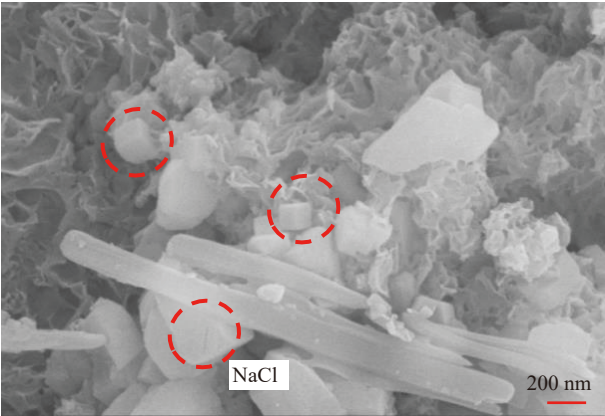
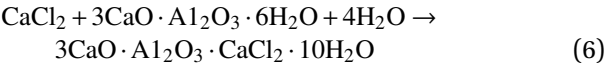
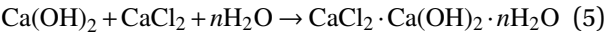
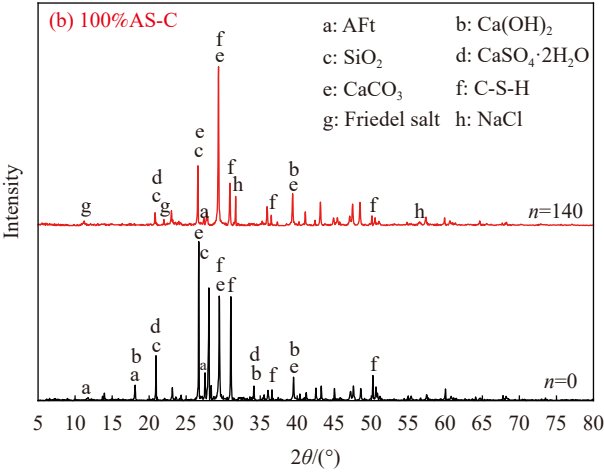
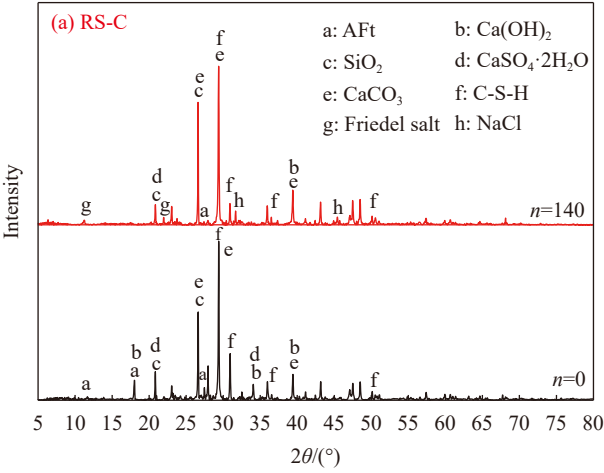
$$2\text{NaCl} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} \tag{4}$$


图 6 风积沙混凝土中 NaCl 晶体微观形貌

Fig. 6 Micro-structure of NaCl crystal in aeolian sand concrete

2.2.3 物相组成

分析水化产物物相组成及含量变化是从化学角度揭示风积沙混凝土盐冻劣化机制的有效手段。图 7 以 RS-C 及 100%AS-C 试样为例，给出盐冻循环前后水化产物的 XRD 图谱。不难看出，盐冻前后 RS-C 及 100%AS-C 试样水化产物的 XRD 图谱不尽相同。结合 Jade 软件及已有研究成果^[22-24]，盐冻前物相主要为 SiO₂、Ca(OH)₂、水化硅酸钙 (C-S-H)、钙矾石 (AFt)、CaSO₄·2H₂O 及 CaCO₃ (混凝土碳化形成) 等。盐冻后，部分位置衍射峰消失，部分位置出现新的衍射峰。具体而言，17.8°附近 Ca(OH)₂ 与 AFt 的叠合峰消失；11.3°、21.3°附近出现 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O (Friedel 盐) 的衍射峰；31.7°附近出现 NaCl 的衍射峰。同时，Ca(OH)₂、CaSO₄·2H₂O 及 AFt 的峰强减弱，C-S-H 的峰强增强。XRD 表征结果表明，NaCl 侵入混凝土内部后，部分与 Ca(OH)₂ 及 AFt 等反应，生成 Friedel 盐，



AFt—Ettringite; C-S-H—Calcium silicate hydrated

图 7 盐冻循环前后 RS-C 及 100%AS-C 水化产物 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the hydration product of RS-C and 100%AS-C before and after salt-frost

部分结晶析出。这一结论很好地印证了图 5 中 SEM 表征结果。

2.2.4 孔隙结构

受盐冻作用影响，混凝土内孔隙结构将发生演化，从而导致其宏观物理、力学特性劣化，近年来常用 NMR 分析冻融作用下混凝土孔隙结构演化^[12]。图 8 以 RS-C 及 100%AS-C 为例，给出经历 0、56 及 140 次盐冻循环后 T₂ 谱及孔径分布曲线。不难看出，盐冻前后 RS-C 及 100%AS-C 试样孔径结构有较大差异，T₂ 谱峰位置均经历了“先左移后右移”的过程。56 次盐冻循环后，RS-C 第一峰位置向左移动，第一、第二峰出现叠合峰。原因有二：一是受冻胀应力影响，混凝土基质内形成微孔隙 (裂缝) 等新的损伤，导致第一峰出现左移趋势；二是受冻蚀作用影响，材料内部原封闭的孤立孔隙产生“扩孔”效应，逐步连通，导

致横向弛豫时间(T_2 谱)出现叠合峰。另外, NaCl 溶液侵入混凝土内部后, 部分与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等水化产物发生化学反应形成盐蚀产物, 部分以晶体形式析出, 在一定程度上封堵了孔隙, 亦会导致 T_2

谱峰位置左移及叠合峰形成。随着冻胀应力及盐结晶压力的不断增大, 混凝土内部损伤加剧, 小孔隙逐步演化为大孔隙, 140 次盐冻循环后的 T_2 谱及孔径分布曲线很好地证明了这一点。

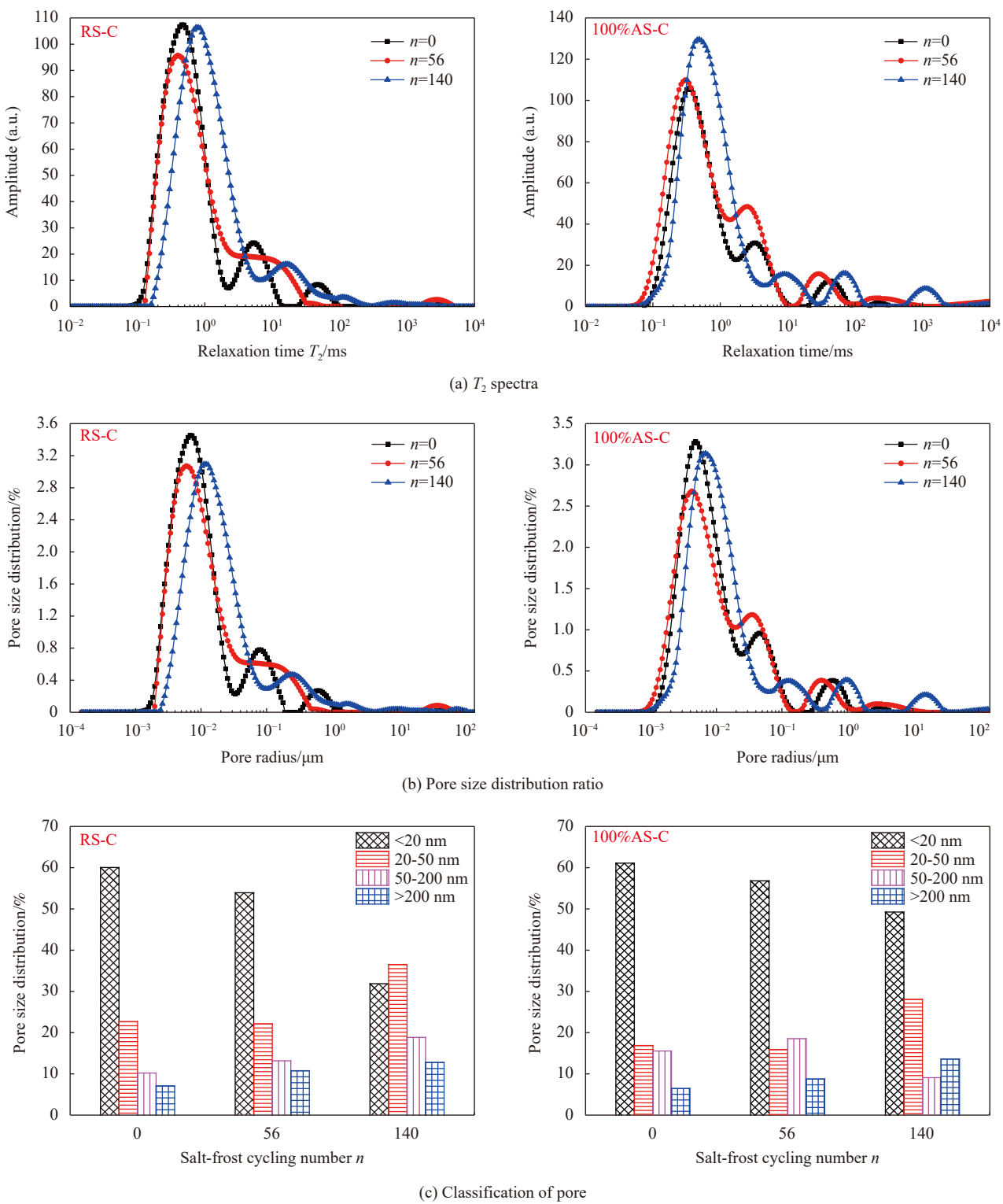


图 8 盐冻作用前后 RS-C 及 100%AS-C 孔隙结构

Fig. 8 Pore structure of RS-C and 100%AS-C before and after salt-frost

进一步按照吴中伟^[25]的观点, 统计分析了盐冻前后 RS-C 及 100%AS-C 内部孔隙结构, 结果在图 8(c) 中一并给出。结果表明, 无害孔含量随盐冻循环次数的增大而减小, 多害孔含量随盐冻循环次数的增大而增大。140 次盐冻循环后, RS-C 及 100%AS-C 中无害孔含量分别从初始的 60.05%、61.09% 下降为 31.78% 及 49.24%, 降幅依次为 47.08% 及 19.40%; 多害孔含量从初始的 7.08% 及 6.47% 增加到 12.99% 及 13.59%, 增幅分别为 83.47% 及 110.05%。但少害孔及有害孔含量随盐冻循环次数的增大均未呈现出单调变化规律。可见, 盐冻作用下混凝土内部孔隙结构演化复杂, 从而导致其抗压强度及动弹性模量的劣化。

3 风积沙混凝土盐冻损伤模型

盐冻作用下混凝土质量、动弹性模量及抗压强度等指标劣化是其内部累积损伤的宏观表现。通常结合损伤力学理论, 采用如下损伤模型评价风积沙混凝土的盐冻损伤程度:

$$D_{e(n)} = 1 - \frac{E_n}{E_0} = 1 - E_{r,n} \tag{7}$$

式中, $D_{e(n)}$ 为盐冻损伤变量。

基于式 (7) 获得的盐冻损伤变量 $D_{e(n)}$ (散点图) 如图 9 所示。

结合图 9 所示规律及已有研究成果^[26-27], 假定盐冻损伤变量 $D_{e(n)}$ 符合下式所示的单段抛物线损伤模型:

$$D_{e(n)} = a_r n + b_r n^2 \tag{8}$$

式中: a_r 为损伤初速度; b_r 为损伤加速度, 取值与混凝土配比有关。

经回归分析, 损伤变量 $D_{e(n)}$ 与盐冻循环次数 n 间的关系均与式 (8) 的一致性较好, 相关系数 R^2 在 0.99 以上, 损伤演化方程在图 9 中一并给出。

4 风积沙混凝土盐冻损伤机制

4.1 风积沙混凝土表面剥落损伤

图 10 为风积沙混凝土盐冻剥落损伤机制示意图。造成混凝土剥落损伤的主要原因在于冰与混凝土的热膨胀性存在较大差异^[28]。当混凝土在 NaCl 溶液中受冻时, 会在其表面形成冰-混凝土复合界面, 受热膨胀差异影响, 冰首先张拉开裂(图 10(a)), 在界面附近形成岛状冰层。岛状冰层在负温条件下进一步收缩时, 边缘极易产生应力集中现象, 造成混凝土界面受拉(图 10(b)); 当张

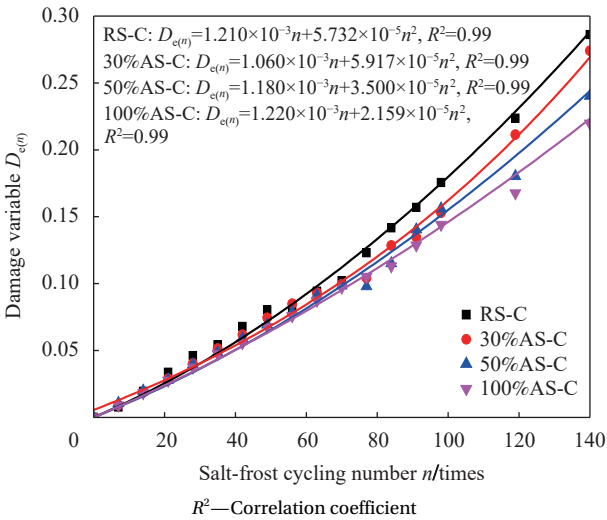


图 9 风积沙混凝土损伤变量 $D_{e(n)}$ 与盐冻次数 n 的关系

Fig. 9 Relationship between the damage variable $D_{e(n)}$ and salt-frost cycling number n of aeolian sand concrete

拉应力超过混凝土极限抗拉强度时, 冰层中的裂缝向混凝土内延伸(图 10(c)). 裂缝延伸到混凝土内部一定深度(约为 0.75 倍冰层厚度)后, 近乎偏转成水平方向扩展(图 10(d))^[29], 且其内部立即被盐溶液充满, 侵入裂缝的溶液在负温条件下相继结冰, 形成冰晶体并逐渐从砂浆基质内的孔隙向外膨胀, 产生冻胀应力作用于孔壁, 导致裂缝受拉变宽; 同时, 水结冰导致 NaCl 浓度增大, 部分 NaCl 以晶体形式析出, 附着于孔壁, 造成孔壁受压(图 10(e)). 在冻胀应力与盐结晶压力共同作用下, 混凝土表面快速“酥化”, 最终呈片层状脱落(图 10(f)).

4.2 风积沙混凝土内部损伤

SEM 及 NMR 表征结果表明, 受盐冻作用影响, 混凝土内部损伤严重, ITZ 及砂浆基质结构明显劣化, 孔径结构演化复杂。原因在于, NaCl 溶液具有较强的吸湿饱和作用, 侵入混凝土后会造造成其内部饱和度迅速增加, 在负温时更易冻结, 产生冻胀应力(饱和度越高, 越易冻结), 从而使 ITZ 结构劣化, 砂浆基质中形成孔隙、裂缝等新的损伤, 这种损伤在宏观上表现为混凝土物理、力学特性下降。同时, 由盐产生的过冷水溶液一旦结冰, 会产生更大的冻胀应力, 使初始结合裂缝进一步扩展、延伸, 造成更大冻害。其次, NaCl 溶液侵入混凝土内部时, 会在内部形成浓度梯度, 导致溶液分层结冰, 从而导致混凝土损伤, 表层尤为如此。此外, 侵入混凝土内部的 NaCl 溶液部

分与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等水化产物发生化学反应，生成Friedel盐，体积膨胀，部分在饱和或过饱和状态下以晶体形式析出，形成结晶压力，作用于孔壁，产生

“扩孔”效应，这亦是造成混凝土破坏的原因之一。盐冻作用下风积沙混凝土内部损伤机制示意图如图11所示。

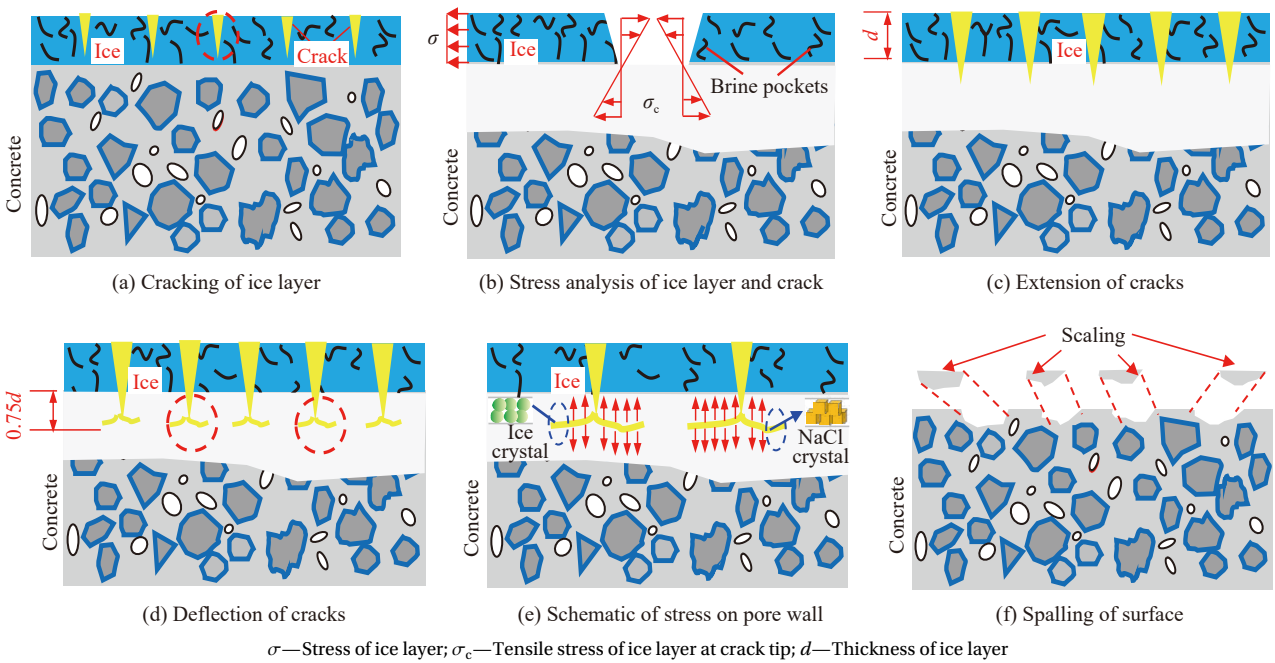


图 10 风积沙混凝土盐冻剥落损伤机制示意图

Fig. 10 Scaling damage mechanism diagram of aeolian sand concrete under salt-frost conditions

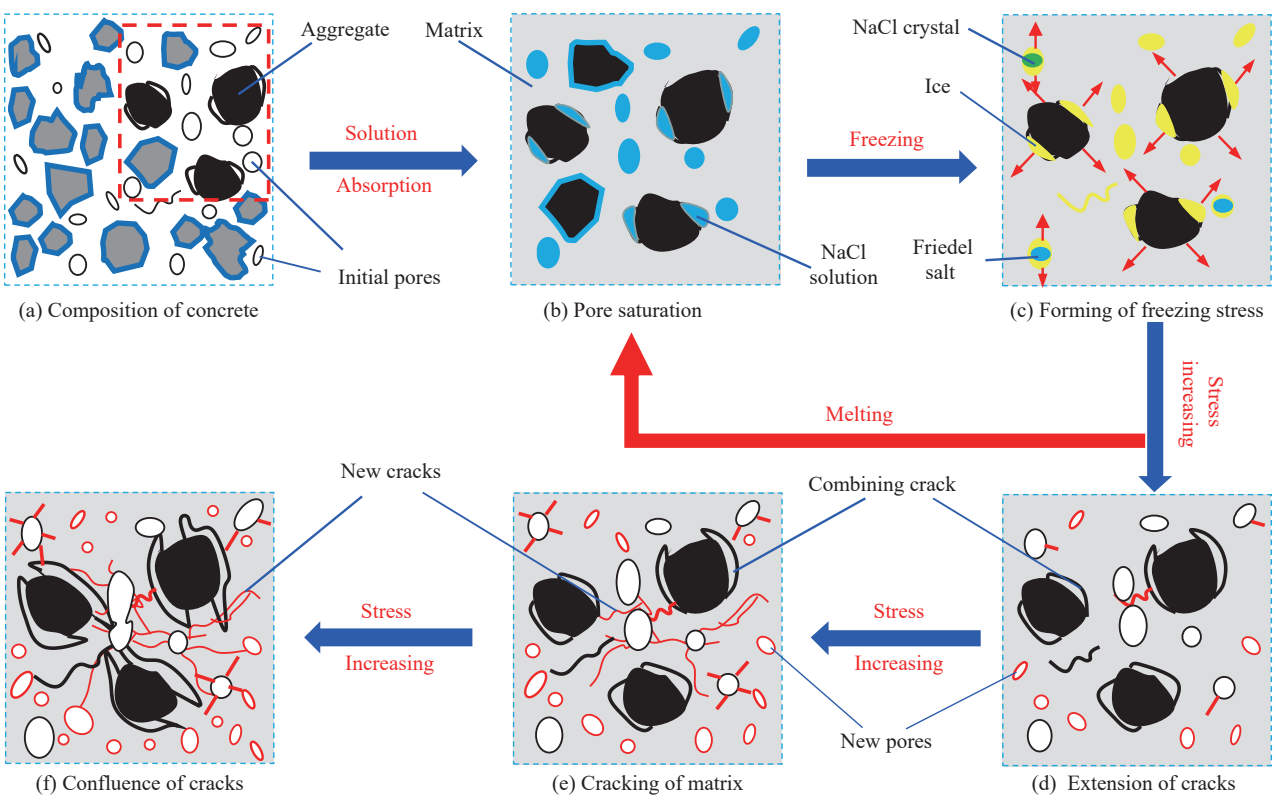


图 11 风积沙混凝土盐冻内部损伤机制示意图

Fig. 11 Internal damage mechanism diagram of aeolian sand concrete under salt-frost conditions

4.3 风积沙对混凝土抗盐冻性能的影响机制

上述研究表明, 风积沙影响混凝土的抗冻性, 且掺量越大, 抗盐冻性能越好。其原因在于, 混凝土的盐冻损伤程度与孔隙结构、含气量、孔隙饱和程度等密切相关。考虑到混凝土的抗冻性能受 10 nm 以下及 100 nm 以上孔隙含量影响显著^[12], 统计分析了各初始试样内 < 10 nm、10~100 nm 及 >100 nm 的孔隙含量, 结果如图 12 所示。

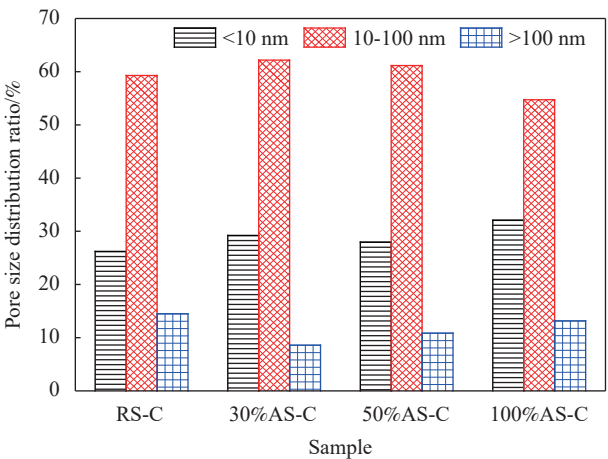


图 12 风积沙混凝土试样初始孔隙含量分布
Fig. 12 Initial pore size distribution ratio of the aeolian sand concrete samples

可以看出, 风积沙可以改变混凝土初始孔隙结构, 进而影响其毛细吸水特性及抗盐冻性能, 但掺量不同时机制不尽相同。风积沙粒径细小、表面浑圆, 适量加入后可改善骨料颗粒级配, 使胶凝材料、细骨料及粗骨料形成连续堆积体系, 减小了混凝土内部初始孔隙率及孔径尺寸(小孔径孔隙虽易发生毛细现象, 但在负温条件下不易冻结), 进而改善了其抗盐冻性能。

但当风积沙掺量较大时 (50%AS-C、100%AS-C), 其将增大混凝土内部空气泡含量及孔隙率, 减小易发生毛细吸水且可冻结的孔隙 (10~100 nm) 含量, 延长水分传输路径, 增大孔壁阻力, 减缓孔隙吸水速度, 降低孔隙最终饱和程度, 而这正是决定混凝土盐冻损伤程度的核心所在。原因在于, 大掺量风积沙导致混凝土骨料级配变差, 尤其是风积沙颗粒间极易产生“拱桥”效应^[30], 导致其在成型时内部孔隙率增大, 孔隙结构更复杂, 并封闭有更多体积的空气泡, 在毛细吸水时容易发生“气塞”现象, 导致气泡溶解时间延长, 有些孔隙甚至很难达到饱和状态, 从而使混凝土的抗盐冻性能得到改善。

5 结论

基于室内快速试验及力学特性试验研究了风积沙混凝土的盐冻损伤规律, 结合 SEM、NMR 及 XRD 等表征技术, 从多尺度揭示了损伤机制, 主要结论如下:

(1) 风积沙混凝土 (AS-C) 盐冻劣化规律与普通混凝土 (RS-C) 相似。风积沙影响混凝土的抗冻性, 100% 掺量风积沙混凝土 (100%AS-C) 强度最低, 但抗冻性最好, 与 RS-C 比, 抗冻性约提高 30%;

(2) 风积沙混凝土质量损失率及抗压强度损失率均随盐冻循环次数的增大而增大, 相对动弹性模量随盐冻循环次数的增大而减小。工程实践中应综合考虑质量、动弹性模量及抗压强度损失情况评价风积沙混凝土的抗盐冻性能;

(3) 风积沙混凝土的盐冻损伤是一个物理-化学过程, 但以物理损伤为主。受盐冻作用影响, 混凝土内界面过渡区 (ITZ) 区域损伤严重, 骨-浆两相剥离、脱粘, 而这正是导致混凝土宏观性能退化的根本原因;

(4) 风积沙影响混凝土抗盐冻性能的主要原因在于其改变了混凝土的孔隙结构及空气泡含量, 从而影响了材料的饱和度及饱和速度, 而这正是影响其抗盐冻损伤的根本原因。

参考文献:

[1] 赵燕茹, 刘芳芳, 王磊, 等. 基于孔结构的单面冻后混凝土抗压强度模型研究[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6): 1328-1336, 1344.
ZHAO Yanru, LIU Fangfang, WANG Lei, et al. Modeling of compressive strength of concrete based on pore structure under single-side freeze-thaw condition[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(6): 1328-1336, 1344(in Chinese).
[2] 武海荣, 金伟良, 张锋剑, 等. 关注环境作用的混凝土冻融损伤特性研究进展[J]. 土木工程学报, 2018, 51(8): 37-46.
WU Hairong, JIN Weiliang, ZHANG Fengjian, et al. A state-of-the-art review on freeze-thaw damage characteristics of concrete under environmental actions[J]. China Civil Engineering Journal, 2018, 51(8): 37-46(in Chinese).
[3] 匡亚川, 陈煜杰, 冯金仁, 等. 寒冷地区高速铁路桥梁冻融损伤研究[J]. 中国铁道科学, 2019, 40(2): 39-45.
KUANG Yachuan, CHEN Yujie, FENG Jinren, et al. Freezing-thawing damage of high speed railway bridges in cold region[J]. China Railway Science, 2019, 40(2): 39-45(in Chinese).
[4] SHANG H S, SONG Y P. Experimental study of strength and

deformation of plain concrete under biaxial compression after freezing and thawing cycles[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(10): 1857-1864.

[5] 罗大明,牛荻涛,苏丽. 荷载与环境共同作用下混凝土耐久性研究进展[J]. *工程力学*, 2019, 36(1): 1-14, 43.

LUO Daming, NIU Ditao, SU Li. Research progress on durability of stressed concrete under environmental actions[J]. *Engineering Mechanics*, 2019, 36(1): 1-14, 43(in Chinese).

[6] SICAT E, GONG F Y, UEDA T, et al. Experimental investigation of the deformational behavior of the interfacial transition zone (ITZ) in concrete during freezing and thawing cycles[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 65: 122-131.

[7] LI S G, CHEN G X, JI G J, et al. Quantitative damage evaluation of concrete suffered freezing-thawing by DIP technique[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 69: 177-185.

[8] ZHOU S B, LIANG J L, XUAN W A. The correlation between pore structure and macro durability performance of road concrete under loading and freeze-thaw and drying wetting cycles[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017, 2017: 5015169.

[9] ZHANG M H, ZHU X Z, SHI J Y, et al. Utilization of desert sand in the production of sustainable cement-based materials: A critical review[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 327: 127014.

[10] MARIA G, ELIPE M, LOPEZ-QUEROL S. Aeolian sands: Characterization, options of improvement and possible employment in construction—The state of the art[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 73: 728-739.

[11] 吴俊臣,申向东. 风积沙混凝土的抗冻性与冻融损伤机理分析[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(10): 184-190.

WU Junchen, SHEN Xiangdong. Analysis on frost resistance and damage mechanism of aeolian sand concrete[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(10): 184-190(in Chinese).

[12] 薛慧君,申向东,邹春霞,等. 基于NMR的风积沙混凝土冻融孔隙演变研究[J]. *建筑材料学报*, 2019, 22(2): 199-205.

XUE Huijun, SHEN Xiangdong, ZOU Chunxia, et al. Freeze-thaw pore evolution of aeolian sand concrete based on nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 22(2): 199-205(in Chinese).

[13] 邹欲晓,申向东,李根峰,等. MgSO_4 —冻融循环作用下风积沙混凝土的微观孔隙研究[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(5): 817-824.

ZOU Yuxiao, SHEN Xiangdong, LI Genfeng, et al. Micro-pore of aeolian sand concrete under MgSO_4 —Freeze-thaw cycles[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(5): 817-824(in Chinese).

[14] DONG W, SHEN X D, XUE H J, et al. Research on the freeze-thaw cycle test and damage model of aeolian sand lightweight aggregate concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123(1): 792-799.

[15] 刘海峰,马映昌,张润奇,等. 冻融环境下沙漠砂对混凝土轴心受压力学性能的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2021, 53(3): 101-109, 117.

LIU Haifeng, MA Yingchang, ZHANG Runqi, et al. Influence of desert sand on axial compression behavior of concrete under freezing and thawing environment[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2021, 53(3): 101-109, 117 (in Chinese).

[16] LI Y G, ZHANG H M, CHEN S J, et al. Multi-scale study on the durability degradation mechanism of aeolian sand concrete under freeze-thaw conditions[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 340: 127433.

[17] 中国建筑科学研究院. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.

China Academy of Building Research. Standard for test method of long-term performance and durability of ordinary concrete: GB/T 50082—2009[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009(in Chinese).

[18] XIAO Q H, LI Q, CAO Z Y, et al. The deterioration law of recycled concrete under the combined effects of freeze-thaw and sulfate attack[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 200: 344-355.

[19] HAO L, LIU Y, WANG W, et al. Effect of salty freeze-thaw cycles on durability of thermal insulation concrete with recycled aggregates[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 189: 478-486.

[20] 牛荻涛,张桂涛,罗大明,等. 极端冻融环境混凝土抗冻性能研究[J]. *工业建筑*, 2019, 49(6): 1-6.

NIU Ditao, ZHANG Guitao, LUO Daming, et al. Research on frost resistance of reinforced concrete in extreme freezing-thawing environment[J]. *Industrial Construction*, 2019, 49(6): 1-6(in Chinese).

[21] SURYAVANSHI A K, SCANTLEBURY J D, LYON S B. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tricalcium aluminate[J]. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(5): 717-727.

[22] ZHAO G W, GUO M Z, CUI J F, et al. Partially-exposed cast-in-situ concrete degradation induced by internal-external sulfate and magnesium multiple coupled attack[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 294: 123560.

[23] XIAO Q H, CAO Z Y, GUAN X, et al. Damage to recycled concrete with different aggregate substitution rates from the coupled action of freeze-thaw cycles and sulfate at-

tack[J]. [Construction and Building Materials](#), 2019, 221: 74-83.

[24] AL-HARTHY A S, HALIM M A, TAHA R, et al. The properties of concrete made with fine dune sand[J]. [Construction and Building Materials](#), 2007, 21(8): 1803-1808.

[25] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(3): 262-270.

WU Zhongwei. An approach to the recent trends of concrete science and technology[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1979, 7(3): 262-270(in Chinese).

[26] 余红发, 孙伟, 金祖权, 等. 土木工程结构混凝土寿命预测的损伤演化方程[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2006, 36(SII): 216-220.

YU Hongfa, SUN Wei, JIN Zuquan, et al. Damage evolution equation for service life prediction of concrete in key civil engineering[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2006, 36(SII): 216-220(in Chinese).

[27] 张广泰, 耿天娇, 鲁海波, 等. 冻融循环下沙漠砂纤维混凝土损伤模型研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 47(7): 2226-2231.

ZHANG Guangtai, GENG Tianjiao, LU Haibo, et al. Damage model of desert sand fiber reinforced concrete under freeze-thaw cycles[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 47(7): 2226-2231(in Chinese).

[28] JIANG Z, HE B, ZHU X, et al. State-of-the-art review on properties evolution and deterioration mechanism of concrete at cryogenic temperature[J]. [Construction and Building Materials](#), 2020, 257: 119456.

[29] VALENZA J J, SCHERER G W. Mechanism for salt scaling of a cementitious surface[J]. [Materials and Structures](#), 2007, 40(3): 259-268.

[30] LI Y G, ZHANG H M, LIU G X, et al. Multi-scale study on mechanical property and strength prediction of aeolian sand concrete[J]. [Construction and Building Materials](#), 2020, 247: 118538.