

冻融-溶蚀作用下低钙高强熟料水泥混凝土 损伤规律研究

孙大将, 陈德鹏, 吕忠, 吴旻

(安徽工业大学建筑工程学院, 安徽马鞍山 243032)

摘要: 以低钙高强熟料水泥和碎石等为原料制备低钙高强熟料水泥混凝土, 通过冻融和溶液浸泡法对混凝土进行冻融及冻融-溶蚀试验, 测定质量损失率、相对动弹性模量和钙离子溶出率等损伤指标, 研究低钙高强熟料水泥混凝土在单一冻融和冻融-溶蚀作用下的宏观损伤规律及微观结构劣化演化规律, 并基于 Weibull 分布理论构建冻融-溶蚀作用下混凝土损伤模型评估其失效概率。结果表明: 相较于普通水泥混凝土, 低钙高强熟料水泥混凝土在冻融-溶蚀协同作用下的质量损失率较大, 但其相对动弹性模量损失、钙离子溶出率及微观结构损伤程度显著降低; 2 种混凝土三因素损伤度演变均符合 Weibull 分布规律, 低钙高强熟料水泥混凝土展现出更优异的抗冻能力和抗溶蚀性能。

关键词: 低钙高强熟料; 低碳混凝土; 冻融循环; 溶蚀作用; 损伤模型; 抗冻性能; 抗溶蚀性能

中图分类号: TU 528.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.24086



Research on Damage Law of Cement Concrete with Low-calcium High-strength Clinker under Freeze-thaw Cycles and Calcium Leaching

SUN Dajiang, CHEN Depeng, LYU Zhong, WU Min

(School of Architectural Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

Abstract: Using low-calcium high-strength clinker cement concrete and crushed stone as raw materials to prepare low-calcium high-strength clinker cement concrete, freeze-thaw and solution immersion tests were conducted to study the concrete's performance under freeze-thaw cycles and combined freeze-thaw-dissolution conditions. Key damage indicators, including mass loss rate, relative dynamic elastic modulus, and calcium ion leaching rate, were measured to analyze the macroscopic damage behavior and microstructural deterioration of the concrete under both single freeze-thaw and combined freeze-thaw-dissolution effects. Based on Weibull distribution theory, a damage model was established to evaluate the failure probability of concrete under freeze-thaw-dissolution conditions. The results show that compared to ordinary cement concrete, low-calcium high-strength clinker cement concrete exhibits a higher mass loss rate under combined freeze-thaw-dissolution effects, but significantly lower reductions in relative dynamic elastic modulus, calcium ion leaching rate, and microstructural damage. The evolution of the three damage indicators for both types of concrete follows the Weibull distribution model, with low-calcium high-strength clinker

收稿日期: 2024-05-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3802005); 国家自然科学基金项目(51908002)

作者简介: 孙大将(1998—), 男, 安徽宿州人, 硕士生, 主要研究方向为绿色建筑材料。

通信作者: 陈德鹏(1978—), 男, 河南唐河人, 博士(后), 教授, 主要研究方向为绿色节能建筑材料。

引文格式: 孙大将, 陈德鹏, 吕忠, 等. 冻融-溶蚀作用下低钙高强熟料水泥混凝土损伤规律研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2025, 42(3):312-321.

cement concrete demonstrating superior freeze-thaw resistance and dissolution resistance under the same number of freeze-thaw cycles.

Keywords: low calcium and high strength clinker; low-carbon concrete; freeze-thaw cycles; calcium leaching; damage model; frost resistance; corrosion resistance

混凝土作为一种由胶凝材料、骨料、水按特定比例配制而成的工程复合材料,凭借其优异的物理化学性质在建筑工程、道路桥梁及水利设施等领域发挥不可或缺的作用。然而,混凝土的生产和应用过程消耗大量资源和能源^[1-2],因此开发节能低碳混凝土已成为建筑材料领域的研究重点^[3-4]。其中,低钙高强熟料水泥混凝土因其较低的氧化钙含量,在烧制过程中能显著降低能耗和碳排放,成为典型的低碳混凝土材料。在实际服役过程中,尤其在寒冷地区或遭受冻融循环频繁的环境中,往往同时遭受冻融循环造成的物理损伤和化学腐蚀导致的溶蚀破坏,这两种破坏机制的协同作用会显著加速混凝土材料的性能劣化和结构损伤进程^[5-6]。因此,研究冻融-溶蚀耦合作用下低碳混凝土的损伤演化规律,对于提升混凝土的结构耐久性、优化工程防护措施以及推动新型低碳材料的应用具有重要意义。

低钙高强熟料水泥因其低能耗、高强度及优异耐久性等特性在建筑材料领域备受关注,目前学者们主要围绕材料改性、性能优化和耐久性提升方面开展研究。在材料改性方面,Xie等^[7]通过微观机理研究表明,硝酸钙的掺入可有效抑制低钙高强熟料水泥体系中钙矾石向单硫型水化硫铝酸钙转化,这一转化抑制机制显著提升了水泥的水化活性和早期强度;Qin等^[8]与白建飞等^[9]采用多尺度表征技术证实,在硅酸盐水泥中掺入一定量的硫铝酸盐水泥,可通过调控水化产物形貌和分布,优化水泥基材料的微观结构致密度,并增强其早期力学性能。在耐久性研究方面,朱剑程等^[10]研究表明,粉煤灰的掺入会加速低钙高强熟料混凝土的碳化进程,但可改善其工作性能;刘彪等^[11]研究表明,在氯离子与碳化耦合作用下低钙高强熟料水泥混凝土的抗氯离子渗透性能有所降低,但其抗碳化性能却得到提高。针对实际工程中普遍存在的冻融与溶蚀协同破坏问题,关斌等^[12]研究表明,冻融循环作用会增大活化煤矸石粉混凝土的毛细管吸水率,进而加剧其冻融损伤;Wang等^[13]基于现场调查和实验室加速试验,揭示了硫酸根/碳酸根离子与冻融循环共同作用下普通硅酸盐水泥混凝土的损伤机理和性能退化规律;王少伟等^[14]采用氯化铵溶液加速试验方法,通过X射

线衍射和热重分析等技术手段,验证了普通混凝土溶蚀损伤与钙溶蚀过程的高度相似性。此外,王宗熙^[15]和Adu-Amankwah等^[16]研究表明,溶蚀作用会通过改变混凝土的孔隙结构和界面过渡区特性,加剧粉煤灰混凝土与石灰石三元水泥混凝土的冻融损伤程度。

综上,当前关于低钙高强熟料水泥的研究虽涉及水泥基体性能优化及其混凝土在单一因素作用下的耐久性表现(如抗碳化性能、抗氯离子侵蚀等),但鲜见有针对冻融-溶蚀作用下低钙高强熟料水泥混凝土耐久性能的相关研究。特别是在寒冷地区软水环境中,混凝土结构实际面临着冻融循环与溶蚀作用的协同损伤,这一复杂服役条件下的材料性能退化机制亟待深入探究。鉴于本课题组前期研究基础^[17],采用快速冻融和溶液浸泡相结合的方法,模拟气候寒冷且软水水域的实际服役环境,考察混凝土在复杂环境下的微观结构演变与宏观性能退化规律,以期为寒区工程中该材料的耐久性设计提供重要依据,促进其在基础设施中的推广应用。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

试验采用的低钙高强熟料水泥为“低环境负荷高性能胶凝材料关键制备技术与示范应用”本课题前期研发的成果^[17],以马鞍山海螺水泥有限责任公司生产的P·O42.5水泥为对照组,2种水泥的主要化学成分见表1。粗骨料选用粒径为4.75~26.50 mm的连续级配碎石;细骨料选用细度模数为2.68的天然河砂;拌和水采用市政管网自来水,而浸泡混凝土和配制溶液用水为去离子水;减水剂为HLX型聚羧酸高性能减水剂,由山西飞科新材料科技有限公司生产。

1.2 试验过程

1.2.1 试件制备

按照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)制备低钙高强熟料水泥混凝土,基于本课题组前期正交试验结果^[18]设计水胶比为0.35,具体配合比如表2。低钙高强熟料水泥混凝土(LCC混凝土)和普通水泥混凝土(OPC

混凝土)的制备流程如图1。按照表2的配比采用电子天平(精度0.1 g)称取水、水泥、天然河砂、碎石、减水剂各组材料后,先将水泥、碎石和天然河砂放入搅拌机中干拌1 min;随后加入水和减水剂二

次湿拌2 min;将搅拌均匀的混凝土浇注入100 mm×100 mm×400 mm的模具,1 d后脱模并转入标准养护环境持续养护28 d龄期。

表1 2种水泥的化学成分组成

w/%

Tab. 1 Chemical composition of the two types of cement

w/%

水泥	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI
低钙高强熟料水泥	53.95	24.60	11.48	3.67	1.78	0.59	0.94	0.30	4.05	0.51
P·O42.5水泥	66.27	16.67	8.06	2.36	1.57	0.49	0.79	0.25	3.35	0.48

表2 混凝土的配合比

Tab. 2 Mix proportion of concrete

试样	水/(kg·m ⁻³)	水泥/(kg·m ⁻³)	天然河砂/(kg·m ⁻³)	碎石/(kg·m ⁻³)	减水剂/(kg·m ⁻³)
LCC混凝土	190	543	634	1 015	1.63
OPC混凝土	190	543	634	1 015	1.63

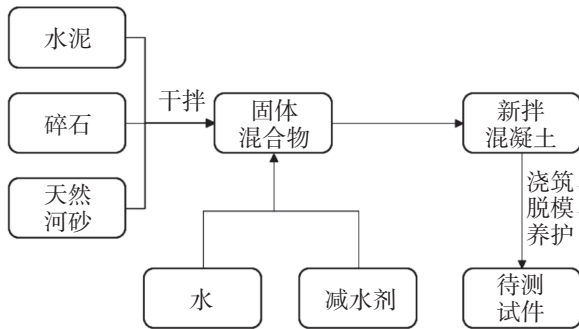


图1 混凝土制备流程

Fig. 1 Preparation process of concrete

1.2.2 性能测试

采用快速冻融法模拟寒冷环境冻融作用,结合2 mol/L氯化铵溶液浸泡法模拟溶蚀环境,分别设置单一冻融和冻融-溶蚀耦合2种作用机制。具体试验过程为:将混凝土试件放入橡胶盒,单一冻融组加入1 kg的去离子水(液面超过试件顶面5 mm),冻融-溶蚀耦合组则加入等量浓度为2 mol/L的NH₄Cl溶液,随后均置于冻融试验机进行试验。根据混凝土类别(LCC/OPC)和冻融试验机制(单一/耦合)对试件进行分组(如表3),通过对比分析揭示不同环境作用下混凝土的性能演变规律。

表3 混凝土试件分组

Tab. 3 Grouping of concrete specimens

试件编号	试验类型
LCC-FT	LCC混凝土单一冻融试验
LCC-SWFT	LCC混凝土冻融-溶蚀试验
OPC-FT	OPC混凝土单一冻融试验
OPC-SWFT	OPC混凝土冻融-溶蚀试验

混凝土性能测试流程如图2。冻融-溶蚀试验

前首先对各组试件进行表观形貌观察记录,并采用电子天平(精度为1 g)测定初始质量,使用DT-W18动弹性模量测定仪获取初始动弹性模量数据,同时通过扫描电镜观察微观形貌特征。冻融-溶蚀试验过程中,以5次冻融为一个循环周期,每个循环周期结束后观察并记录试件表观形貌变化,测定质量和动弹性模量参数,并采用EDTA滴定法测定环境溶液中钙离子浓度。基于测试数据建立动态评估机制:当试件质量损失率<5%、相对动弹性模量>60%及钙离子溶出率<25%时,重复该组混凝土试验,反之停止该组混凝土试验。任一指标超出阈值即终止该组试验,通过此判定标准评估混凝土在冻融-溶蚀耦合作用下的耐久性极限。

冻融-溶蚀试验结束后,选取LCC-SWFT和OPC-SWFT组的试件进行微观结构分析。首先将试件破碎后截取5 mm×5 mm的横断面片状样品,经无水乙醇浸泡24 h终止水化后,60℃烘干至恒重。样品分为两组处理:第一组样品经真空镀金后采用JSM-6510LV型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察,该设备配备钨丝灯照明系统,具有3 nm点分辨率,加速电压0.5~30.0 kV可调,可实现5~300 000倍连续变倍观察。第二组样品研磨过0.08 mm金属筛后,经100℃以下抽真空处理,采用全自动比表面积与孔隙度分析仪(Micromeritics TriStar II型,美国麦克仪器公司)进行氮气吸附(brunauer-emmett-teller, BET)测试,表征材料孔结构特征。两组测试结果用于混凝土在冻融-溶蚀作用下的微观结构演变规律。

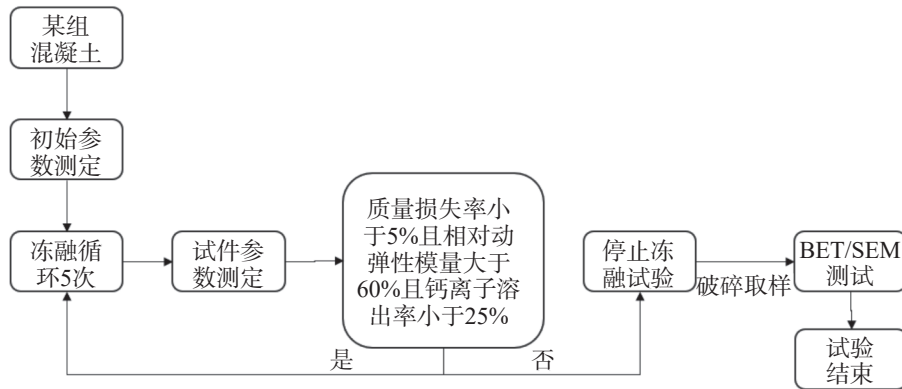


图2 混凝土性能测试流程

Fig. 2 Testing process of concrete performance

2 结果与分析

试验结果显示, LCC-FT 组、LCC-SWFT 组、OPC-FT 组和 OPC-SWFT 组混凝土分别经历 125, 45, 105, 45 次冻融循环后, 其相对动弹性模量均降至 60% 以下, 达到混凝土失效标准而终止试验。为确保数据可比性, 选取 LCC-FT 组混凝土在 105 次冻融前的性能数据进行对比分析, 该循环次数与 OPC-FT 组的失效临界点保持一致, 从而保证不同组别混凝土在相同冻融循环次数下的性能比较具有科学性。

2.1 混凝土表面损伤形貌

不同冻融与冻融-溶蚀作用次数下 LCC-FT 组、LCC-SWFT 组、OPC-FT 组和 OPC-SWFT 组混凝土表面形貌变化如图 3~6, 图中 n 表示冻融或冻融-

溶蚀次数。

图 3~6 表明, 随着冻融循环次数的增加, 混凝土表面损伤呈现明显的渐进性劣化特征。从图 3 可看出: 单一冻融环境下, 随循环次数的增加, LCC-FT 组混凝土表面出现沙化和水泥脱落现象。对比图 3, 4 可看出: 相同冻融次数下 OPC-FT 组混凝土表面表现出更为严重的表面劣化现象, 表明 LCC 混凝土具有更好的抗冻融应力损伤能力。从图 5 可看出: LCC-SWFT 组混凝土初始表面基本平整密实, 经 25 次循环后出现水泥脱落和骨料外露, 最终形成明显坑洼和裂缝。对比图 5, 6 可看出: 相同循环次数下 OPC-SWFT 组混凝土表面产生更深裂缝和更大坑洞, 充分证明低钙高强熟料水泥混凝土在复杂环境作用下具有更优异的表面完整性保持能力。

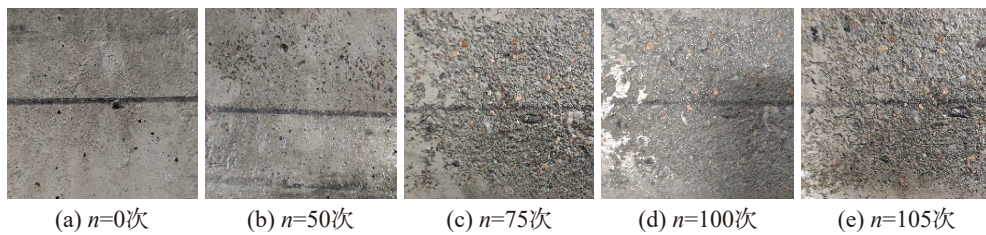


图3 LCC-FT 组混凝土的表观损伤形貌

Fig. 3 Apparent damage morphology of LCC-FT group concrete

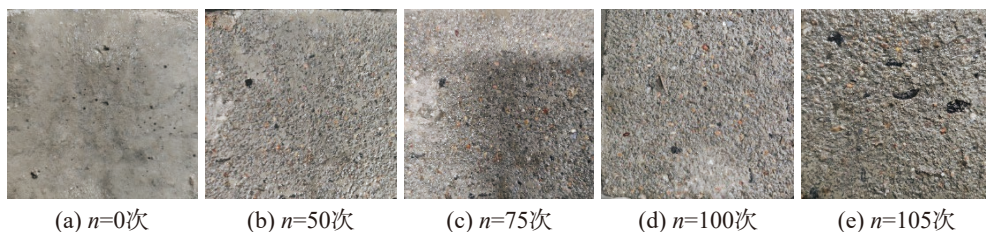


图4 OPC-FT 组混凝土的表观损伤形貌

Fig. 4 Apparent damage morphology of OPC-FT group concrete

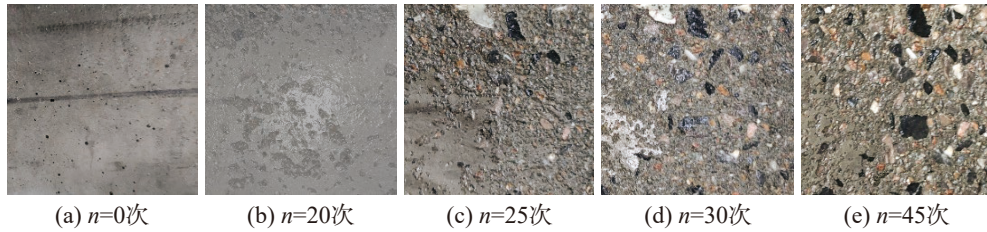


图5 LCC-SWFT 组混凝土的表观损伤形貌

Fig. 5 Apparent damage morphology of LCC-SWFT group concrete

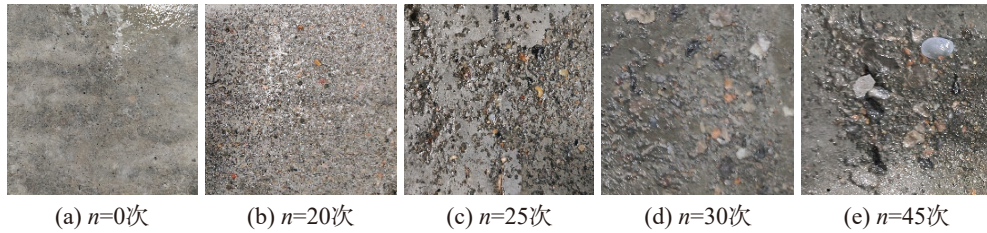


图6 OPC-SWFT 组混凝土的表观损伤形貌

Fig. 6 Apparent damage morphology of OPC-SWFT group concrete

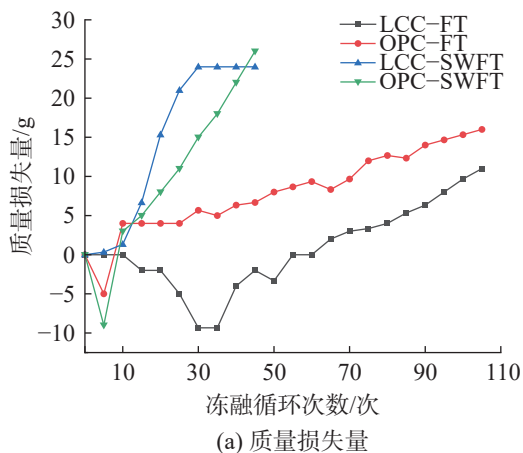
综上所述:冻融-溶蚀耦合作用对混凝土表面造成的损伤显著大于单一冻融作用,且普通硅酸盐水泥混凝土(OPC)在各环境下的损伤程度均高于低钙高强熟料水泥混凝土(LCC);混凝土表面损伤程度依次为 OPC-SWFT 组>LCC-SWFT 组>OPC-FT 组>LCC-FT 组。这一规律充分证实了溶蚀作用的加速损伤效应以及低钙高强熟料水泥在提升混凝土耐久性方面的显著优势。

2.2 混凝土损伤规律

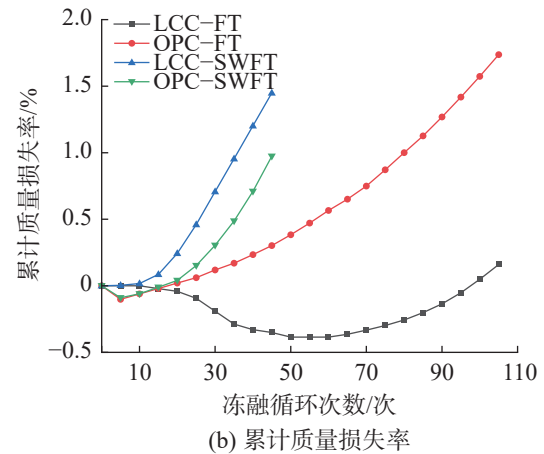
以质量损失率、相对动弹性模量和钙离子溶出率表征混凝土损伤程度,分析低钙高强熟料水泥混凝土在单一冻融和冻融-溶蚀作用下的损伤规律。

2.2.1 质量损失率

不同冻融与冻融-溶蚀作用次数下 LCC-FT 组、LCC-SWFT 组、OPC-FT 组和 OPC-SWFT 组混凝土的质量损失和累计质量损失率曲线如图 7。



(a) 质量损失量



(b) 累计质量损失率

图7 混凝土质量变化曲线

Fig. 7 Change curve of concrete quality

从图 7(a)(b) 可看出:随冻融循环次数的增加,LCC-SWFT 组混凝土质量持续损失,而其余组别呈现先增后降趋势,这主要源于混凝土吸水特性在冻融初期与微孔隙扩宽的交互作用^[19];在单一冻融作用下 LCC 混凝土质量损失显著低于 OPC 混凝土,但在冻融-溶蚀耦合作用下其质量损失更大。具体表现为:冻融作用下 LCC 混凝土累计质量损失率较小(LCC-FT 组<OPC-FT 组);而在冻融-溶蚀作用下 LCC 混凝土累计质量损失率较大,各组排序为 LCC-SWFT 组>OPC-SWFT 组>OPC-FT 组>LCC-FT 组。

2.2.2 相对动弹性模量

不同冻融次数下 LCC-FT 组、LCC-SWFT 组、OPC-FT 组和 OPC-SWFT 组混凝土的相对动弹性

模量变化如图8。从图8可看出:冻融15次前,各组混凝土的相对动弹性模量降幅不大;冻融30次后,冻融-溶蚀作用下混凝土的相对动弹性模量下降较单一冻融作用更显著。主要原因是随着试验的进行,冻融-溶蚀作用下混凝土表面剥蚀严重且孔隙率变大,导致混凝土相对动弹性模量下降更明显。

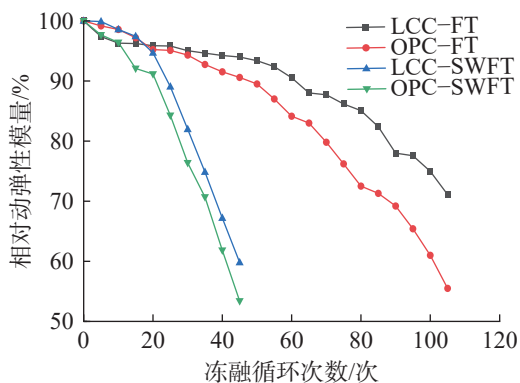


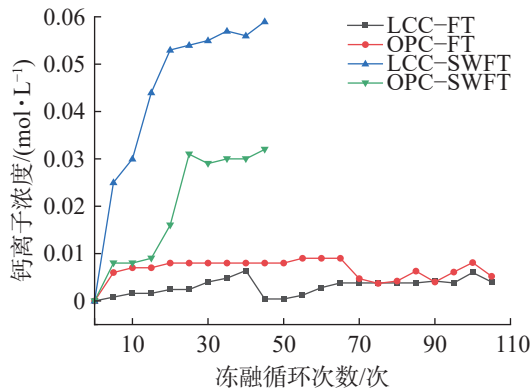
图8 混凝土相对动弹性模量变化曲线

Fig. 8 Change curve of relative dynamic elastic modulus of concrete

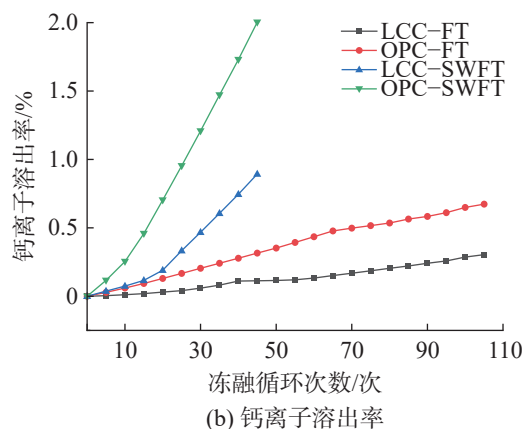
由图8还可看出:无论是在冻融还是在冻融-溶蚀作用下,LCC混凝土的相对动弹性模量降幅均小于OPC混凝土。主要原因是LCC混凝土内部的硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)与水接触发生水化反应,生成的钙矾石导致混凝土固相体微膨胀,使其内部损伤小于OPC混凝土^[20-21]。各组混凝土相对动弹性模量降幅为OPC-SWFT组>LCC-SWFT组>OPC-FT组>LCC-FT组。

2.2.3 钙离子溶出率

不同冻融次数下LCC-FT组、LCC-SWFT组、OPC-FT组和OPC-SWFT组混凝土浸泡液钙离子浓度和溶出率变化如图9。由图9(a)可看出:单一冻融作用下,2种混凝土环境溶液中的钙离子浓度均处于较低水平,且溶液浓度存在上下波动;冻融-溶蚀作用下,2种混凝土环境溶液中的钙离子浓度随冻融次数增加而不断上升,在冻融25次前增幅较大,而在冻融25次后增幅趋于平缓。由图9(b)可看出:在冻融-溶蚀作用下,2种混凝土累计钙离子溶出率的增幅均大于单一冻融作用;无论是在冻融还是在冻融-溶蚀作用下,随着冻融次数的增加,LCC混凝土的累计钙离子溶出率增幅小于OPC混凝土。各组混凝土钙离子溶出率为OPC-SWFT组>LCC-SWFT组>OPC-FT组>LCC-FT组。



(a) 钙离子浓度



(b) 钙离子溶出率

图9 钙离子浓度及累计浸出率变化曲线

Fig. 9 Change curves of calcium ion concentration and cumulative leaching rate

2.3 混凝土的微观结构

为探讨冻融-溶蚀作用下混凝土内部损伤规律,对比分析LCC和OPC混凝土试验前和45次冻融-溶蚀后的微观结构变化。

2.3.1 微观形貌

冻融-溶蚀试验前后,LCC-SWFT和OPC-SWFT组混凝土的微观形貌分别如图10,11。

从图10可看出:初始状态下,LCC和OPC组混凝土均呈现致密的微观结构特征,可观察到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体、完整的C-S-H($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)凝胶和少量水化产物钙矾石,不同物相之间的界限清晰;LCC混凝土内部钙矾石呈针状随机取向交叉生长,而OPC混凝土内部钙矾石呈针棒状聚缩成团。

对比图10,11可看出:经过45次冻融-溶蚀循环作用后,LCC和OPC组混凝土均出现显著劣化: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体完全溶解,微裂缝扩展成溶胀裂缝,相界限模糊;其中OPC混凝土内部C-S-H凝胶呈松散絮状结构,而LCC混凝土虽然也发生损伤,但其结构完整性保持更好。

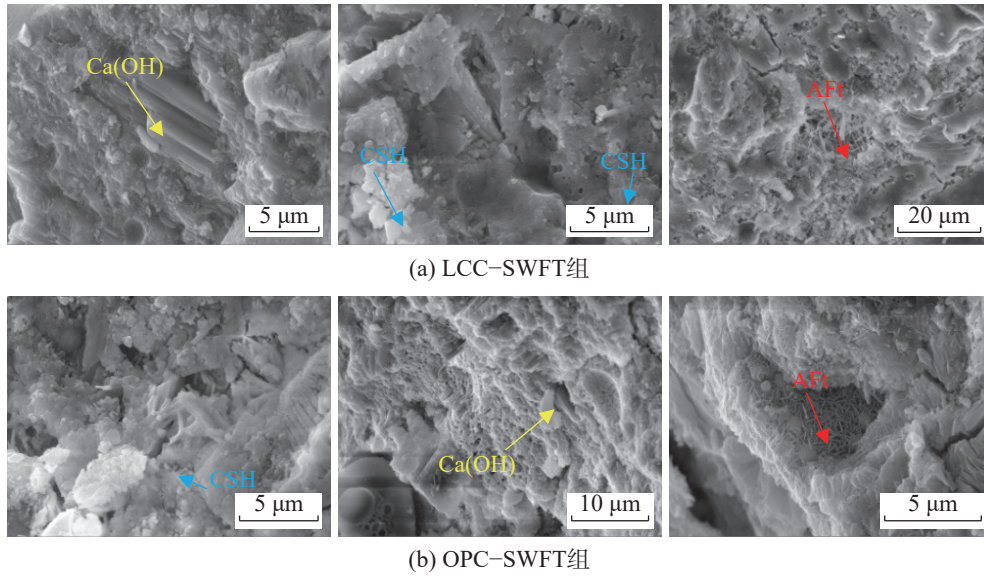


图10 冻融-溶蚀前混凝土的微观形貌

Fig. 10 Microscopic morphology before freeze-thaw and dissolution test

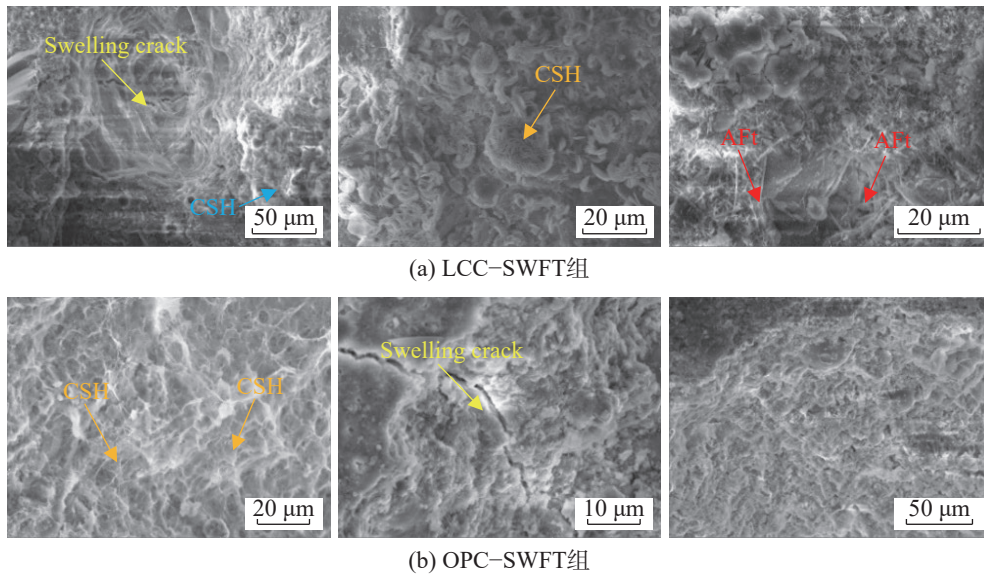


图11 混凝土经 45 次冻融-溶蚀循环作用后的微观形貌

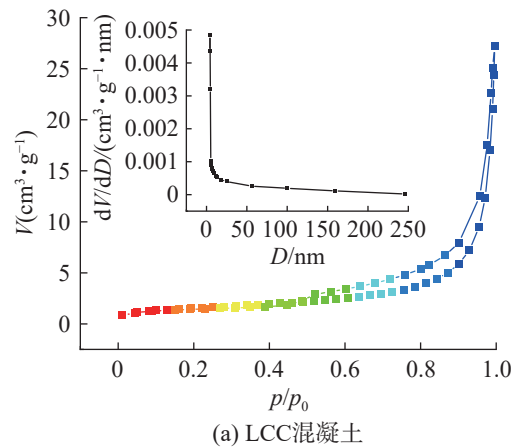
Fig. 11 Microstructural morphology of concrete after 45 times of freeze-thaw and dissolution cycles

2.3.2 孔结构

经过 45 次冻融-溶蚀循环作用后, LCC-SWFT 组和 OPC-SWFT 组混凝土的吸脱附及孔径分布曲线如图 12。图中: p 为吸附平衡压力; p_0 为吸附温度下的饱和蒸汽压; V 为单位质量吸附剂吸附的气体体积。

从图 12 可看出: LCC 和 OPC 组混凝土吸脱附曲线均呈现典型的 V 型特征, 具有明显的回滞环且曲线凸向 X 轴, 拐点位于高压区; 虽然两组混凝土吸脱附曲线包围的面积相近, 但 LCC 混凝土孔径分布曲线峰值更为显著。经计算 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 结果显示, LCC 混凝土平均孔径为 19.74 nm, 较 OPC 混凝土 (29.62 nm) 显著减小, 说明低钙高强

水泥体系能形成更细小的介孔结构。



(a) LCC 混凝土

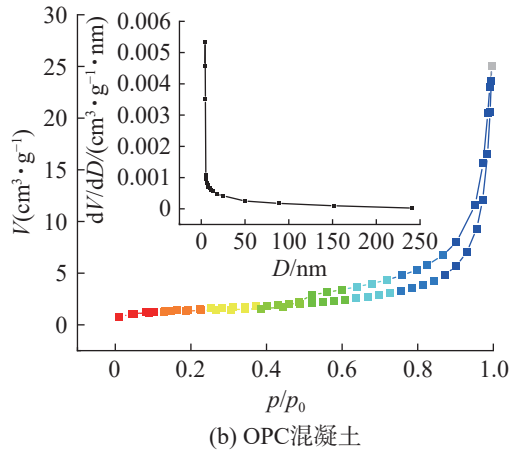


图12 混凝土吸附及孔径分布曲线

Fig. 12 Adsorption and desorption curves and pore size distribution of concrete

3 冻融-溶蚀损伤分析与损伤模型

3.1 宏观损伤分析

判断混凝土损伤程度需要依据相应的破坏准则^[22], 当质量损失率达到 5% 或相对动弹性模量下降至 60% 时混凝土发生冻融破坏, 当钙离子溶出率达到 25% 时混凝土发生溶蚀破坏^[23-24]。上述试验结果表明: 在单一冻融作用下, LCC 混凝土的三项指标均优于 OPC 混凝土, 表现出更优异的抗冻性能; 而在冻融-溶蚀作用下, LCC 和 OPC 混凝土的三项指标互有优劣。为综合评估混凝土在复杂环境下的损伤程度, 参考慕儒^[22] 的双因素损伤度指标, 构建同时考虑三因素 (质量损失率、相对动弹性模量和钙离子溶出率) 的损伤度指标 (ω), 当 $\omega \geq 1$ 时判定混凝土发生破坏, 其计算公式如下:

$$\omega = 1 - \frac{0.05 - W}{0.05} \cdot \frac{E - 0.60}{0.40} \cdot \frac{0.25 - C}{0.25} \quad (1)$$

式中: E 为相对动弹性模量; W 为质量损失率; C 为钙溶出率。将 LCC 和 OPC 组混凝土的质量损失率、相对动弹性模量和钙离子溶出率代入式 (1) 计算混凝土损伤度, 结果如图 13。从图 13 可看出: 在相同冻融-溶蚀循环次数下, LCC 混凝土的损伤度始终低于 OPC, 且达到混凝土破坏极限所需的循环次数更多。进一步说明在冻融-溶蚀作用下 LCC 混凝土的总体性能优于 OPC 混凝土。

3.2 微观损伤分析

混凝土本身存在微裂缝和孔隙, 当温度降至冰点且混凝土内部毛细孔吸收至饱和时, 未冻结水分的迁移作用会产生静水压力, 静水压力 p' 计算式为:

$$p' = \rho g \sum_{i=1}^n h_i \quad (2)$$

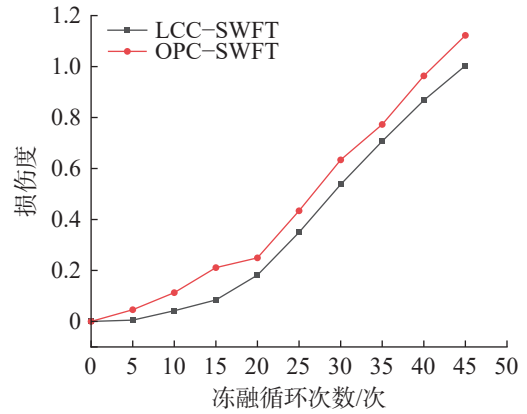


图13 不同冻融次数下混凝土的损伤度变化曲线

Fig. 13 Damage degree change curve of concrete under different freeze-thaw times

式中: ρ 为毛细管中自由流动溶液的密度; h_i 为混凝土内部第 i 个点的水头; g 为重力加速度。

冻融作用下, 混凝土内部毛细孔扩张, 静水压力增大, 毛细孔及裂缝间的拉应力增大, 当拉应力大于抗拉强度时, 各孔隙裂缝贯通混凝土发生破坏。溶蚀作用下, 混凝土内部的氢氧化钙晶体和 C—S—H 凝胶逐渐脱钙, 结构变得更为疏松, 黏结应力下降, 当抗拉强度降至一定程度时, 混凝土失效。冻融-溶蚀作用下, 钙离子溶出导致溶液密度增大, 产生的静水压力大于单一冻融作用, 氢氧化钙和 C—S—H 凝胶溶解造成结构疏松, 使混凝土抗拉强度小于单一冻融作用。因此, 冻融和冻融-溶蚀次数相同时, 混凝土在冻融-溶蚀作用下较单一冻融作用下更易破坏。

3.3 冻融-溶蚀损伤模型

考虑混凝土材料不均匀和环境温度变化等因素, 采用双参数 Weibull 分布函数对冻融-溶蚀作用下混凝土的损伤进行分析。混凝土正常使用概率 F 的计算公式如下:

$$F = \exp \left[- \left(\frac{N}{\mu} \right)^\beta \right] \quad (3)$$

式中: β 为混凝土特征寿命因子; μ 为混凝土形状寿命因子; N 为混凝土冻融循环次数。

当 $\omega=1$ 时混凝土失效, 混凝土失效概率 P 的计算公式如下:

$$P = \omega = 1 - F \quad (4)$$

将式 (3) 代入式 (4), 再将等式两边进行移项后取对数可得到方程:

$$\ln(1 - \omega) = - \left(\frac{N}{\mu} \right)^\beta \quad (5)$$

再对式 (5) 两边同时取对数可得到:

$$\ln(-\ln(1 - \omega)) = \beta \ln N - \beta \ln \mu \quad (6)$$

令 $y = \ln(-\ln(1-\omega))$, $x = \ln N$, $a = \beta$, $b = -\beta \ln \mu$, 则得到线性函数 $y = ax + b$, 采用线性回归方法对试验数据进行拟合求出 a 和 b 的值, 进而计算得出 μ 和 β , 结果如表 4。拟合相关系数均大于 0.95, 表明 LCC 组和 OPC 组混凝土在冻融-溶蚀作用下的损伤符合双参数 Weibull 分布。

表 4 混凝土损伤度拟合结果

Tab. 4 Fitting results of concrete damage degree

混凝土	a	b	μ	β	R^2
LCC混凝土	2.81	-9.82	32.94	2.81	0.993
OPC混凝土	1.93	-6.43	28.47	1.93	0.952

将 μ 和 β 代入式 (3), (4) 得到混凝土的失效概率, 绘制不同冻融次数下混凝土失效概率曲线, 结果如图 14。从图 14 可看出: 冻融-溶蚀作用下, LCC 组混凝土失效概率小于 OPC 组混凝土, 表明在复杂环境下低钙高强熟料水泥更不易失效破坏。

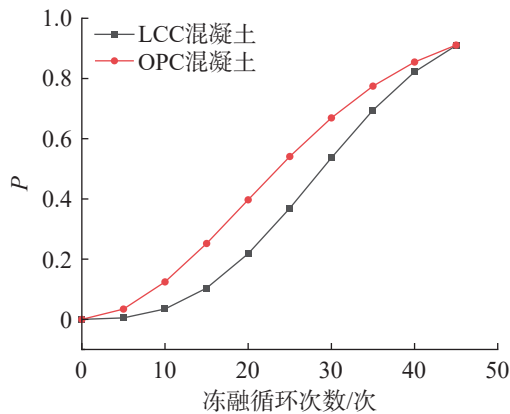


图 14 混凝土失效概率曲线

Fig. 14 Failure probability curve of concrete

4 结论

对低钙高强熟料水泥混凝土进行冻融和冻融-溶蚀试验, 测试分析混凝土质量、相对动弹性模量变化、钙离子溶出率等损伤指标的变化规律, 探讨混凝土内部微观损伤机制, 并与普通水泥混凝土进行对比, 得到如下主要结论:

1) 同普通水泥混凝土相比, 冻融-溶蚀作用下低钙高强熟料水泥混凝土的内部损伤程度低于普通水泥混凝土, 展现出更强的耐久性, 其质量损失率和相对动弹性模量较大、钙离子溶出率较小。

2) 冻融-溶蚀作用下, 低钙高强熟料水泥和普通水泥混凝土内部氢氧化钙晶体溶解, 微裂缝扩展成溶胀裂缝, C—S—H 凝胶溶解损伤造成混凝土内部结构变得疏松。LCC 混凝土虽然也发生损伤, 但

其结构完整性保持更好。

3) 冻融-溶蚀作用下, 低钙高强熟料水泥和普通水泥混凝土的损伤均符合双参数 Weibull 分布规律, 相同冻融次数下低钙高强熟料水泥混凝土的失效概率小于普通水泥混凝土, 更不易发生破坏。

参考文献:

- [1] SCRIVENER K L, JOHN V M, GARTNER E M. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 114:2-26.
- [2] GARTNER E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(9):1489-1498.
- [3] LUO S Q, ZHAO M H, JIANG Z Z, et al. Microwave preparation and carbonation properties of low-carbon cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 320:126239.
- [4] JIANG T, CUI K, CHANG J. Development of low-carbon cement: carbonation of compounded C₂S by β -C₂S and γ -C₂S[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 139:105071.
- [5] NEUMANN C, FARIA E F, DOS SANTOS A C P. Concrete leaching of a hydroelectric powerhouse due to 40 years of exposure to river water[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 302:12425.
- [6] 阮燕, 方坤河, 曾力, 等. 水工混凝土表面接触溶蚀特性的试验研究[J]. *建筑材料学报*, 2007, 10(5):528-533.
RUAN Y, FANG K H, ZENG L, et al. Experimental study on surface contact dissolution of hydraulic concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2007, 10(5):528-533.
- [7] XIE Y D, QIAN C X. Improved ettringite stabilization by calcium carbonate and calcium nitrate additions in ternary PC-CSA-CS systems[J]. *Cement and Concrete Research*, 2024, 175:107383.
- [8] QIN L, GAO X J, ZHANG A L. Potential application of portland cement-calcium sulfoaluminate cement blends to avoid early age frost damage[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 190:363-372.
- [9] 白建飞, 张俊杰, 马保国, 等. 硅酸盐水泥-硫铝酸盐水泥水化及早强剂机理[J]. *武汉理工大学学报*, 2020, 42(11):21-25.
BAI J F, ZHANG J J, MA B G, et al. Research on the hydration and early strength characteristics of Portland cement-sulphoaluminate cement[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2020, 42(11):21-25.
- [10] 朱剑程, 陈德鹏, 郭明磊. 粉煤灰对低钙高强熟料水泥混凝土碳化深度的影响[J]. *建材世界*, 2024, 45(3):

- 26-29.
- ZHU J C, CHEN D P, GUO M L. Effect of fly ash on carbonation depth of low calcium high strength clinker cement concrete[J]. *The World of Building Materials*, 2024, 45(3):26-29.
- [11] 刘彪,陈德鹏,吕忠,等. 氯离子-碳化作用下低钙高强熟料水泥混凝土的耐久性能 [J/OL]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, (2024-07-29). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/34.1254.N.20240726.1505.004.html>.
- LIU B, CHEN D P, LYU Z, et al. Durability of low calcium and high strength clinker cement concrete under chloride ion-carbonation[J/OL]. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, (2024-07-29). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/34.1254.N.20240726.1505.004.html>.
- [12] 关斌,张鹏鑫,邱继生,等. 冻融环境下活化煤矸石粉混凝土毛细吸水性能 [J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(5):483-491.
- GUAN X, ZHANG P X, QIU J S, et al. Capillary water absorption properties of activated coal gangue powder concrete in freeze-thaw environment[J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(5):483-491.
- [13] WANG B X, PAN J J, FANG R C, 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.
- [14] 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 S W, XIAO Y Y, XU Y L, 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.
- [15] 王宗熙. 寒冷地区溶蚀环境下纳米粒子和粉煤灰对混凝土耐久性能和服役寿命的影响及机理研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2021.
- WANG Z X. Effects and Mechanisms of Nanoparticles and Fly Ash on the Durability and Service Life of Concrete in Cold Regions under Dissolution Environment[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2021.
- [16] ADU-AMANKWAH S, ZAJAC M, SKOČEK J, et al. Combined influence of carbonation and leaching on freeze-thaw resistance of limestone ternary cement concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 307:125087.
- [17] XIE Y D, QIAN C X. Investigation on the equivalent strength of portland cement and PC-CSA blends: experimental findings and thermodynamic modelling[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 404:133333.
- [18] NIE S, ZHANG Q W, LAN M Z, et al. Fundamental design of low-carbon ordinary Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite blended system[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 139:105053.
- [19] 邢凯. 冻融循环下混凝土力学性能试验及损伤演化研究 [D]. 西安: 长安大学, 2015.
- [20] 裴天蕊,齐冬有,邹德麟,等. 矿渣-高贝利特硫铝酸盐水泥抗硫酸盐侵蚀机理的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(8):2683-2691.
- PEI T R, QI D Y, ZOU D L, et al. Resistance mechanism of slag-high belite sulfate-aluminate cement to sulfate attack[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(8):2683-2691.
- [21] 胥梦鸽. 高贝利特硫铝酸盐水泥基多元胶凝材料的制备及性能研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- XU M G. Preparation and Properties of High Belite Calcium Sulfoaluminate Cement-based Multi-component Cementitious Materials[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.
- [22] 慕儒. 冻融循环与外部弯曲应力、盐溶液复合作用下混凝土的耐久性与寿命预测 [D]. 南京: 东南大学, 2000.
- MU R. Durability and Life Prediction of Concrete under the Combined Action of Freeze-Thaw Cycles, External Bending Stress, and Salt Solution[D]. Nanjing: Southeast University, 2000.
- [23] 郑秀培. 土石坝地基混凝土防渗墙设计与计算 [M]. 北京: 水利电力出版社, 1979.
- ZHENG X P. Design and Calculation of Concrete Cutoff Walls for Earth-Rock Dam Foundations[M]. Beijing: Water Resources and Electric Power Press, 1979.
- [24] 李金玉. 对防渗墙“双掺”混凝土耐久性的探讨 [J]. *水利水电技术*, 1986, 17(9):25-27.
- LI J Y. Discussion on durability of “double-mixed” concrete for cutoff wall[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 1986, 17(9):25-27.

责任编辑: 闫芳芳