

# 水泥基材料超低温冻融循环试验研究

叶建雄<sup>1</sup>, 陈越<sup>2</sup>, 张靖<sup>2</sup>, 王业江<sup>2</sup>, 杨长辉<sup>1</sup>

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045;

2. 重庆市正源水务工程质量检测技术有限责任公司, 重庆 400020)

**摘要:** 利用液氮作为环境介质进行超低温冻融循环试验, 研究了超低温对水泥基材料抗冻性能的影响。观测冻融循环前后试件外观、质量和强度等宏观性能变化, 采用扫描电子显微镜(SEM)分析水泥基材料冻融循环前后微观结构变化。试验结果表明: 在超低温条件下, 混凝土的抗冻性能明显强于砂浆, 且随混凝土强度提高其抗冻性能呈增长趋势; SEM分析结果表明超低温冻融循环后泡水融化试件结构内存在明显缺陷; 超低温冻融循环试验可以加速水泥基材料破坏进程, 明显减少试验周期, 能相对较快的评价出水泥基材料的抗冻性能。

**关键词:** 液氮; 超低温; 冻融循环; 有效方法; 水泥基材料

**中图分类号:** TU528.45 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2010)05-0125-05

## Experimental Analysis of Freeze-thaw Recycle With Ultra-Low Temperature for Cementitious Material

YE Jian-xiong<sup>1</sup>, CHEN Yue<sup>2</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>, WANG Ye-jiang<sup>1</sup>, YANG Chang-hui<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. Chongqing Zhengyuan Hydraulic Engineering Quality Testing Technology Co., Ltd, Chongqing 400020, P. R. China)

**Abstract:** This investigation focuses on influence of ultra-low temperature on frost-resistance of cementitious material by freeze-thaw cycles test in which liquid nitrogen was applied as ambient medium. The appearance, mass and strength change before freeze-thaw recycle and after were measured, respectively. Micro-structure of cementitious material before and after freeze-thaw recycle was tested by using scan electron microscope (SEM). It is found that, under the condition of ultra-low temperature, frost resistance of concrete is better than that of mortar. And the frost resistance of concrete increased with the improvement of concrete strength. The SEM results reveal the structure defect is produced clearly when specimen freeze in liquid nitrogen and thawed in water. It is concluded that freeze-thaw recycle with ultra-Low temperature is an effective quick method to evaluate the frost resistance of cementitious material because destroying progress was accelerated and experimental time was redned.

**Key words:** liquid nitrogen; ultra-low temperature; freeze-thaw cycles; effective method; cementitious material

水泥混凝土是当今世界应用最广、用量最大的建筑材料, 它以其实用性广、造价低廉、经久耐用等特点成为高层建筑、桥梁、大坝、高速公路、海港工程

等现代化标志的首选材料。然而, 随着时间推移, 人们发现已建工程并非都有优良的耐久性, 很多结构物未达到设计使用年限就出现各种因耐久性不良而

收稿日期: 2010-03-04

基金项目: 重庆大学大型仪器设备开放基金资助(2010063008)

作者简介: 叶建雄(1974-), 男, 高级工程师, 主要从事建筑材料研究及检测, (E-mail) yjxiong1974@163.com。

引起的破坏,给社会生活和人身安全造成不利影响。

水泥混凝土冻融破坏是一项常见的耐久性问题上,其破坏特征一般表现为结构开裂、表面剥蚀、骨料外漏等。水泥混凝土冻融破坏主要由毛细孔水结晶膨胀引起,其发生必须具备 2 个条件:一是混凝土结构内含有一定数量的可冻水;二是混凝土结构物处于正负温交替的暴露环境<sup>[1]</sup>。因此,冻融破坏一般发生在寒冷地区且常与水接触的混凝土结构物,如大坝、桥墩、涵洞、港口、码头等工程。水泥混凝土冻融破坏是国内外研究较早、较全面的课题之一,20 世纪 40 年代后,美国、原苏联、欧洲、日本等部分国家和地区均对水泥混凝土冻融破坏开展了深入研究,并取得大量成果<sup>[2-13]</sup>。然而,由于地理环境和试验条件的差异,以及试验周期较长等因素的影响,国内外对水泥混凝土冻融破坏形式及机理尚未得到统一的认识和结论,因此,有必要对水泥混凝土冻融破坏作进一步研究,并探索加速试验进程的新方法。本试验在已有研究成果基础上,利用液态氮气(实现超低温,临界温度 $-195^{\circ}\text{C}$ 左右)对普通混凝土和砂浆进行快速冻融循环试验,观测冻融循环前后混凝土

和砂浆外观、质量、强度等宏观性能的变化,采用扫描电子显微镜(SEM)分析冻融循环前后混凝土内部微结构变化,并与已有研究对比探讨。

## 1 试验材料与试验方法

### 1.1 试验材料

水泥采用重庆腾辉地维水泥有限公司生产的 P. O. 42.5 级和 P. O. 52.5 级水泥。细骨料采用岳阳河砂,细度模数为 2.8,表观密度为  $2\ 690\ \text{kg}/\text{m}^3$ 。粗骨料采用晏家 5~25 mm 连续级配的石灰石碎石,表观密度为  $2\ 700\ \text{kg}/\text{m}^3$ 。外加剂采用重庆远吉高新材料科技有限公司生产的引气型复合防水剂,推荐掺量为 6%~8%。

### 1.2 试验方法

按表 1 所示材料比例拌制混凝土和砂浆,成型  $70.7\ \text{mm}\times 70.7\ \text{mm}\times 70.7\ \text{mm}$  立方体试件,24 h 后拆模,标准养护至 28 d,到养护龄期后,采用不同制度进行超低温冻融循环试验,测试循环前后试件质量和强度,分析样品形貌特征。

表 1 试验配合比和基本性能

强度等级	水泥(品种等级)	细集料	粗集料	水	外加剂	28 d 抗压强度/MPa
C30	360(P. O42. 5)	630	1 210	170	28. 0	43. 8
C60	475(P. O 52. 5)	563	1 207	157	33. 2	73. 4
M10	320(P. O 42. 5)	1 415	0	250	19. 2	22. 8

冻融循环制度:采用液态氮气作为冻结原材料。将达到养护龄期的水泥混凝土和砂浆均匀放置于容器中(方形钢盒,外套保温层,自制),加盖(保温材料制成),留出一小空洞加入液氮,每次冻结加入液氮量约为 5 L(分数次加入,加入液氮后立即封闭),整个冻结(加液氮)过程在 15~20 min 完成。试件冻结后再分 3 种情况融化:1)浸泡于室温( $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ )的水中 2.5 h(泡水融化);2)室内放置 2.5 h(自然融化);3)先于  $90^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘干 30 min,再放置于室内 2 h(烘干融化)。试件融化完成后算一个循环(约 3 h)。整个试验过程中密切观察试件外观质量变化,如开裂、掉皮等,并作纪录。

采用自动控温烘干箱对混凝土试件进行烘干处理,控温范围:室温 $+10\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。采用捷克 TESCAN 公司的 TescanVEGA II LMU 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观测冻融试验前后混凝土的形貌特征,仪器分辨率为  $3.0\ \text{nm}/30\ \text{kV}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 外观变化

超低温冻融循环试验过程中,试件出现明显破坏的时间及破坏程度各不相同,M10 饱水砂浆试件经 12 次冻融循环后出现明显开裂破坏;C30 饱水混凝土试件经 43 次冻融循环后出现明显开裂现象并伴有棱角脱落;C60 饱水混凝土试件经 54 次冻融循环后出现明显开裂现象。图 1 为试件以泡水融化方式冻融循环 75 次后的外观照片(砂浆试件冻融循环 12 次)。由图可见,C30 混凝土试件棱角大量脱落,表层大面积掉皮、脱落,砂粒外漏,已失去完整性,但试件表面无明显开裂现象;C60 混凝土试件部分棱角严重脱落,并伴有裂纹出现,但表层仍坚硬,无掉皮现象;砂浆试件冻融循环 12 次后各个方向即出现明显裂缝,并呈贯通趋势。该结果初步说明砂浆试件抗冻性明显较混凝土试件差,这可能与粗骨料的牵制作用有关,混凝土试件的抗冻性能随强度提高

而呈增强趋势。不论砂浆还是混凝土,以泡水融化方式进行循环的试件破坏程度明显重于以自然融化和烘干融化方式进行循环的试件,而以后 2 种循环方式进行试验的试件均无明显破坏现象。

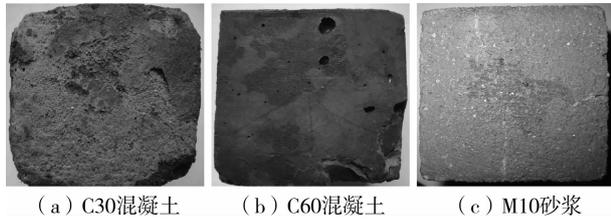


图 1 试件以泡水融化方式冻融循环后外观照片

### 2.2 质量变化

超低温冻融循环试验过程中,水泥混凝土和砂浆质量损失主要由试件掉皮、棱角脱落等因素造成。图 2 为水泥混凝土试件和砂浆试件超低温冻融循环前后质量变化情况。由图可见,不论采取何种融化

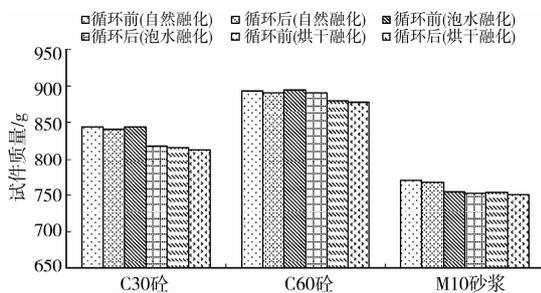


图 2 冻融循环前后试件质量变化

方式进行循环试验,超低温冻融循环后试件质量都有不同程度的损失。与循环试验前相比,循环后,以自然融化、泡水融化和烘干融化方式进行循环试验的 C30 混凝土试件质量损失率分别为 0.33%、2.96%、0.27%,C60 混凝土试件质量损失率分别为 0.27%、0.45%、0.24%,M10 砂浆试件质量损失率分别为 0.40%、0.23%、0.33%。从测试结果可以看出,混凝土试件以泡水融化方式进行循环试验后其质量损失明显大于以另外 2 种融化方式进行循环试验的质量损失,这反映出以泡水融化方式进行循环的混凝土试件破坏程度最为严重,且随混凝土强度提高其质量损失率呈降低趋势;M10 砂浆试件以泡水融化方式进行循环试验后质量损失最少,这主要是因为超低温冻融循环过程中,泡水融化的砂浆试件仅经历了 12 次循环就出现贯通裂缝,随即停止循环试验,而此时砂浆试件外观仅表现出开裂破坏,无掉皮、脱落等现象,故质量损失相对较小,以另外两种融化方式进行循环试验的试件,外观无明显破坏现象,但在试验过程中,由于磕碰或其他因素使

其质量损失相对较大。以泡水融化方式进行循环试验的试件质量损失率从大到小依次为 C30 砼>C60 砼>M10 砂浆,该结果与试件外观破坏变化规律一致。以另外 2 种融化方式进行循环的试件,各试件质量损失率无太大差别。试件质量损失反映的破坏程度与试件外观变化规律基本一致。

### 2.3 强度变化

图 3 为试件超低温冻融循环前后抗压强度的变化情况。由图可见,不论砂浆试件还是混凝土试件,经冻融循环后其抗压强度较对应基准样都有所降低,说明试件经冻融循环后其内部结构受到损伤。冻融循环后,C30 混凝土、C60 混凝土和 M10 砂浆以自然融化方式进行循环试验的抗压强度较基准样分别损失 10.0%、12.2%、28.9%,以泡水融化方式进行循环试验的抗压强度较基准样分别损失 86.0%、74.0%、49.0%,以烘干融化方式进行循环试验的抗压强度较基准样分别损失 7.3%、9.3%、12.7%。由此可知,以自然融化和烘干融化方式进行循环试验,砂浆试件抗压强度损失率明显大于混凝土试件的抗压强度损失率,2 种混凝土试件抗压强度损失率无太大差别,同时可以看出,烘干融化试件抗压强度损失率明显低于对应其他两种融化方式试件的抗压强度损失率,说明烘干处理有助于提高水泥基材料在超低温条件下的抗冻性能。以泡水融化方式进行循环试验,试件抗压强度损失率从大到小依次为 C30 砼>C60 砼>M10 砂浆,与试件质量损失率变化规律一致。另外,混凝土和砂浆试件以泡水融化方式进行循环试验的抗压强度损失率明显大于对应试件以另外 2 种融化方式进行循环试验的损失率,说明泡水融化试件在超低温循环过程中更容易发生严重冻融破坏。

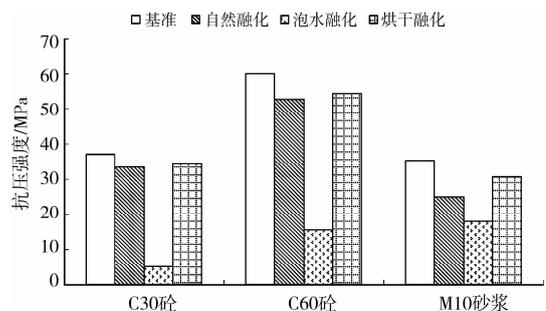


图 3 试件冻融循环前后抗压强度变化

### 2.4 SEM 分析

图 4 为超低温冻融循环后 C30 混凝土与基准混凝土的 SEM 照片对比。从图中可以看出,基准混凝土内部结构较为致密,无明显裂纹存在,结构中零星

地分布着一些针棒状水化产物;以烘干融化和自然融化方式进行冻融循环试验的混凝土内部结构仍然较为致密,没有明显裂纹存在,其中自然融化 SEM 照片中空洞边沿没有出现明显裂纹,且结构中分布着一定数量的针状或片状水化产物;以泡水融化方式进行循环试验的混凝土结构内存在非常明显的裂纹,裂纹杂乱地分布于结构中,空洞边沿明显开裂,并向外延伸,以致形成贯穿裂缝,毁坏混凝土结构;结构中仍分布着少量针状水化产物。由此可知,以泡水融化方式进行冻融循环试验的混凝土结构内已经存在严重缺陷,而以另外 2 种融化方式进行循环试验的混凝土结构仍较为完整,无明显缺陷存在,整体密实性较前者好。该结果与混凝土试件的宏观性能变化规律一致。

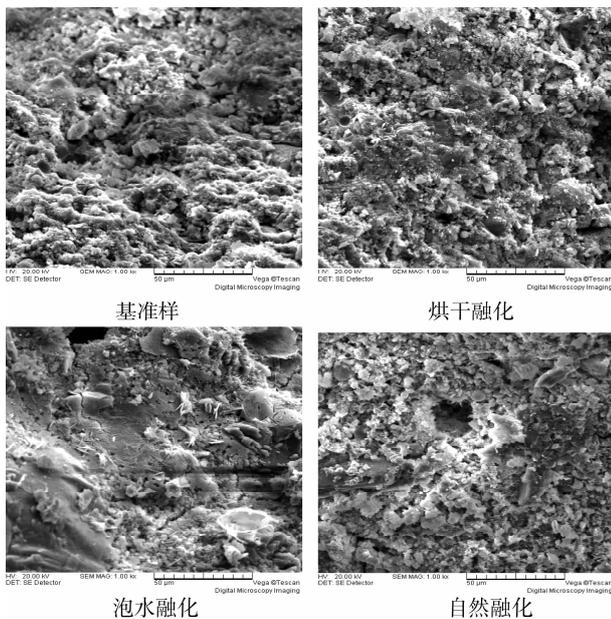


图 4 混凝土试件 SEM 照片

水泥基材料冻融循环破坏主要由孔溶液结冰膨胀引起。在一定饱水情况下,当环境温度降低到一定值时,水泥基材料结构内孔溶液达到结冰点,冰晶开始生长并填充于孔隙中,当结冰到一定程度时便产生膨胀应力并作用于孔壁,这种应力一旦超过水泥基材料的极限抗拉强度,其结构便开裂破坏。当温度升高时,结冰体溶解,又会在水泥基材料内产生较大内应力,使其结构受损。如此往复循环,孔隙水冻融引起的微裂纹不断扩大,直至水泥基材料出现大裂缝或失去完整性,其强度大量丧失。试验中,试件破损程度不一致便是因试件孔结构饱水程度不同所致,在冻结速度相同的情况下,孔结构饱水程度较高的泡水融化试件破坏程度最重,出现破坏时间越早。

水泥基材料冻融破坏程度与其结构内孔溶液冻结速度、孔隙饱水程度等因素密切相关,通常是孔溶液结冰速度越快,孔隙饱水程度越高,试件破损越严重<sup>[14]</sup>。以液态氮气作为冻结原材料,由于其临界温度很低( $-195^{\circ}\text{C}$ 左右),当与试件接触时,液态氮气快速气化,并吸收大量热量,环境及试件温度急剧降低,在液氮量控制得当的情况下,可使试件表层气温骤降至 $-100^{\circ}\text{C}$ ,试件表层结构内孔溶液迅速冻结。由静水压理论可知,孔溶液冻结速率越快,越容易产生应力集中,造成试件开裂破坏,明显加快水泥基材料冻融破坏进程。文献[15]表明,水泥基材料凝胶孔溶液冻结温度在 $-78^{\circ}\text{C}$ 左右,而试验温度可降低至 $-100^{\circ}\text{C}$ ,这一温度足可以让凝胶孔水冻结,从更细观层次上破坏水泥基材料,增加了水泥基材料产生微裂纹的可能性,进一步加速了水泥基材料冻融破坏。与水泥基材料常规冻融循环试验相比(GBJ 82—85《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法》中介绍的试验方法),以液态氮气作为冻结原材料进行冻融循环试验,一方面孔溶液冻结速度更快,更容易使试件开裂破坏,在试件破损程度相当的情况下,可以明显减少试件冻融循环次数;另一方面,完成 1 次冻融循环试验的时间相对较短(仅需 3 h 左右),在完成循环次数相同的情况下,可以明显减少试验时间。综上所述,以液态氮气作为冻结原材料进行超低温冻融循环试验可以明显减少试验周期,缩短试验时间,相对较快的评价出水泥基材料的抗冻性,保证工程进度。因此,以液态氮气作为冻结原材料进行冻融循环试验不失为一种加速水泥基材料冻融循环破坏的有效手段。

### 3 结论

- 1) 在超低温冻融循环过程中,混凝土的抗冻性能明显强于砂浆,且随混凝土强度提高其抗冻性能呈增强趋势。
- 2) 烘干处理能有效提高水泥基材料在超低温条件下的抗冻性能。
- 3) SEM 分析结果表明,超低温冻融循环后泡水融化试件结构内裂纹数量明显多于自然融化和烘干融化试件。
- 4) 超低温冻融循环试验可以加速水泥基材料破坏进程,明显减少试验时间,能相对较快的评价出水泥基材料的抗冻性。

#### 参考文献:

- [1] MICHEL PIGEON, JACQUES MARCHAND,

- RICHARD PLEAU. Frost resistant concrete [J]. Construction and Building Materials, 1996, 10(5): 339-348.
- [2] 陈妤,刘荣桂,付凯. 冻融循环下海工预应力混凝土结构的耐久性[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(1): 17-21.  
CHEN YU, LIU RONG-GUI, FU KAI. Durability for marine pre-stressed structures with freezing-thawing cycles[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(1): 17-21.
- [3] 宋玉普,商怀帅,张众,等. 冻融循环后引气混凝土双轴破坏准则研究[J]. 工程力学, 2007, 24(6): 134-141.  
SONG YU-PU, SHANG HUAI-SHUAI, ZHANG ZHONG, et al. Investigation on failure criterion of air-entrained concrete under biaxial loads after freeze-thaw cycles[J]. Engineering Mechanics, 2007, 24(6): 134-141.
- [4] 赵霄龙,卫军,黄玉盈. 混凝土冻融耐久性劣化的评价指标对比[J]. 华中科技大学学报:自然科学版, 2003, 31(2): 103-105.  
ZHAO XIAO-LONG, WEI JUN, HUANG YU-YING. The comparison of evaluation indexes for durability degradation of concrete in freezing-thawing cycles[J]. J. Huazhong Univ. of Sci & Tech; Nature Science Edition, 2003, 31(2): 103-105.
- [5] 余红发,孙伟,李美丹. 混凝土在化学腐蚀和冻融循环共同作用下的强度变化[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版, 2006, 22(4): 588-591.  
YU HONG-FA, SUN WEI, LI MEI-DAN. Strength development of concrete subjected to combined actions of freezing-thawing cycles and chemical attack [J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2006, 22(4): 588-591.
- [6] 唐光普,刘西拉,施士升. 冻融条件下混凝土破坏面演化模型研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(12): 2572-2578.  
TANG GUANG-PU, LIU XI-LA, SHI SHI-SHENG. Evolution model of concrete failure surface under freeze-thaw conditions[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(12): 2572-2578.
- [7] BASHEER L, CLELAND D J. Freeze-thaw resistance of concretes treated with pore liners[J]. Construction and Building Materials, 2006, 20: 990-998.
- [8] PAUL J TIKALSKY, JAMES POSPOSILI, WILLIAM MAC-DONALD. A method for assessment of the freeze-thaw resistance of performed foam cellular concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34: 889-893.
- [9] LAHLOU DAHMANI, AMAR KHENANE, SALAH KACI. Behavior of the reinforced concrete at cryogenic temperatures[J]. Cryogenics, 2007, 47: 517-525.
- [10] SHUANGZHEN WANG, EMILIO LLAMAZOS, LARRY BAXTER, et al. Durability of biomass fly ash concrete: Freezing and thawing and rapid chloride permeability tests[J]. Fuel, 2008, 87: 359-364.
- [11] GOKCE A, NAGATAKI S, SAEKI T, et al. Freezing and thawing resistance of air-entrained concrete incorporating recycled coarse aggregate: The role of air content in demolished concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34: 799-806.
- [12] GAO PEI-WEI, WU SHENG-XING, LIN PING-HUA, et al. The characteristics of air void and frost resistance of RCC with fly ash and expansive agent [J]. Construction and Building Materials, 2006, 20: 586-590.
- [13] GAI-FEI PENG, QIANG MA, HONG-MEI HU, et al. The effects of air entrainment and pozzolans on frost resistance of 50-60 MPa grade concrete[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21: 1034-1039.
- [14] POWER T C. A working hypothesis for further studies of frost resistance [J]. Journal of The American Concrete Institute, 1945, 16(4): 245-272.
- [15] 张燕. 冻融循环和氯盐腐蚀作用下钢筋与混凝土粘结锚固性能的试验研究[D]. 江苏:扬州大学土木工程学院, 2007.

(编辑 王秀玲)