第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200151

盐冻条件下不同水灰比硬化水泥砂浆的孔隙演化及表征

韩家伟[1]，严辰成[1,2]，胡五龙[1]，朱四荣[1]，晏石林[1]

(1. 武汉理工大学理学院，新材料力学理论与应用湖北省重点试验室，武汉 430070；
2. 上海电气风电集团股份有限公司，上海 200241)

摘　要：制备不同水灰比硬化水泥砂浆试样并进行盐冻实验(CDF 冻融)，通过 X 射线断层扫描获取不同冻融循环次数下硬化水泥砂浆的细观图像及三维孔隙结构，分析了冻融循环过程中细观结构演化过程及其机理，研究了 CDF 冻融循环作用下硬化水泥砂浆孔隙参数变化规律以及水灰比对砂浆试样抗冻性的影响。结果表明：冻融微裂缝沿着水泥集体与细骨料的多孔界面发展，降低水灰比可减少界面孔隙量，从而提高水泥基材料抗冻性能；水灰比 0.30 的水泥砂浆具有较强的抗冻性；水泥砂浆的冻融损伤演化及破碎过程可用分形维数曲线来表征。

关键词：冻融循环；孔隙演化；水灰比；断层扫描；分形维数
中图分类号：　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1842–10
网络出版时间：2020–09–18



Pores Evolution and Characterization of Hardened Cement Mortar with Different Water/Cement Ratios under Capillary Suction of Deicing Solution Freeze-thaw Action

HAN Jiawei[1], *YAN Chencheng*[1,2], *HU Wulong*[1], *ZHU Sirong*[1], *YAN Shilin*[1]
(1. Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics, School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Shanghai Electric Wind Power Group, Shanghai 200241, China)

Abstract: The hardened cement mortar samples with different water-cement ratios were prepared and subjected to salt freezing experiment (CDF freeze-thaw). The microscopic images and three-dimensional pore structure of hardened cement mortar with different freeze-thaw cycles were investigated by X-ray tomography. The evolution process and mechanism of meso-structure in freezing-thawing cycle were analyzed. The variation law of pore parameters of hardened cement mortar under the action of CDF freeze-thaw cycle and the influence of water-cement ratio on the freeze-resistance of mortar sample were investigated. The results show that the freezing-thawing microcracks develop along the porous interface between cement aggregate and fine aggregate, and the reduction of water-cement ratio can reduce the interfacial porosity, thus improving the frost resistance of cement-based materials. The cement mortar with a water-cement ratio of 0.30 has a stronger frost resistance. The freeze-thaw damage evolution and crushing process of cement mortar can be characterized by fractal dimension curve.

Keywords: freeze-thaw cycle; pore evolution; water-cement ratio; computed tomography; fractal dimension

在低温条件下，多孔材料中的孔隙水发生冻结，体积膨胀，材料因冻胀力出现局部损伤；温度升高时，水融解，冻结应力释放。随冻融循环次数增加，局部损伤逐步连通成裂缝，材料强度和刚度不断降低，最终导致材料宏观破坏[1]。水泥砂浆是一种由水泥/细骨料和水组成的多孔材料，硬化后，内部含有大量随机分布的孔隙界面区[2]、毛细孔和气孔[3]等初始缺陷。上述冻融破坏情形普遍存在于多孔水

收稿日期：2020–03–07。　修订日期：2020–05–05。
基金项目：国家自然科学基金(11602180)；中央高校基本科研业务费专项资金项目(WUT: 2020LA001)。
第一作者：韩家伟(2001—)，男，本科生。
通信作者：胡五龙(1986—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–03–07.　**Revised date:** 2020–05–05.
First author: HAN Jiawei (2001–), male, Undergraduate.
E-mail: 879917758@qq.com
Correspondent author: HU Wulong (1986–), male, Ph.D., Associated Professor.
E-mail: wulong.hu@whut.edu.cn

泥基材料中。

目前已有部分学者对冻融作用下多孔材料的破坏及耐久性进行了研究，如龙广成等[4]对处于冻融环境下充填层自密实混凝土(SCC)的耐久性进行了分析。Nicholson 等通过分析冻融循环下 10 种类型沉积岩的损伤，研究了原始缺陷在岩石劣化过程中的作用，并对不同建筑石材耐久性做了预测[5]。Hori 等[6]通过建立的多孔易碎岩石冻融破坏力学模型，预测了材料性能劣化程度。这些研究对理解多孔材料冻融破坏过程及掌握其力学性能具有重要作用，但对冻融作用下多孔材料内部微观结构发展研究不足。

近年来，以 X 射线断层扫描技术(X-CT)及聚焦离子束/扫描电镜技术(FIB/SEM)为代表的成像技术迅速发展，其分辨率最高可达几十纳米[7–8]。利用 X-CT 获取材料内部细观孔隙结构，并结合分形维数，可用于研究材料的裂纹扩展问题[9–11]。首先利用 X-CT 获取不同水灰比砂浆试样 CDF 冻融循环条件下的细观图像，分析冻融作用下孔隙发展特点。然后根据孔隙空间分布特征和孔隙尺寸，将孔隙分为孔洞和微裂缝 2 类，其中孔洞包括气孔和界面孔隙。并采用局部厚度法计算孔隙直径，探讨 CDF 冻融循环下界面孔隙和微裂缝演化规律及水灰比对孔隙结构的影响。最后基于 Matlab 编写盒维数算法程序，探讨利用分形维数表征砂浆冻融损伤及其发展状况。

1　实验

1.1　样品制备

原材料：华新水泥厂生产的普通硅酸盐(P.O.42.5 水泥)；洁净自来水，符合《混凝土用水标准》(JGJ 63—2006)要求；粒径范围为 0.28~0.60 mm 的河砂。

设计 3 组水泥砂浆试样，其水灰比分别为 0.40、0.35、0.30。由于本工作主要研究水泥砂浆中孔隙在冻融作用下的演变，为了能同时观测到灰-砂界面孔隙与水泥中气孔，适当降低河砂的用量，所有试样砂灰比为 1.61。按照表 1 所示材料配比制备 3 组试样，先将水泥与河砂混合干拌 30 s，逐渐倒入水搅拌 120 s，然后将新拌混合料倒入内径 40 mm，高度 80 mm 的模具中并填实，竖直置于振动台上振动 90 s。在室温条件下固化 24 h 后将试样脱模，再将试样置于标准养护箱内养护 28 d，养护箱温度为 20 ℃，相对湿度为 93%。为了使水化反应更完全，获得更致密的孔隙结构，在试样完成养护期后取出并置于室温环境固化 200 d。

表 1　不同水灰比水泥砂浆试样配比

Table 1　Composition of cement mortar samples with different water/cement ratio　　*m*/g

Water/cement ratio	Cement	Sand	Water
0.40	144.4	232.7	57.8
0.35	144.4	232.7	50.5
0.30	144.4	232.7	43.3

m is mass.

1.2　硬化水泥砂浆扫描与冻融试验

将每个试样从距底部高度 46 mm 处截断，然后选择试样下半段从截面中部向下钻取直径为 6 mm，高度为 12 mm 的圆柱芯。使用该圆柱芯进行冻融试验，并探讨冻融环境下砂浆试样细观变化规律及水灰比对孔隙结构的影响。

利用 Xradia 510 Versa 高分辨三维 X 射线显微成像系统对圆柱芯试样进行 CT 扫描，扫描电压设置为 80 kV，功率为 7 W。试样距离光源 17.905 mm，距离探测器 18.486 mm，选择 4 倍放大物镜，扫描区域选择圆柱芯试样的中部。此时探测器显示的视场范围为 3.39 mm×3.39 mm。拍摄曝光时间 1 s，每次扫描时间为 90 min，共获取 1 600 张投影图片。利用 X-CT 系统配套软件将投影图片重构为三维图像，并将三维图像以连续切片形式导出，每组试样均导出 999 张切片图，每张切片为试样中央约 3.39 mm 直径范围内的截面图，其分辨率为 3.344 μm/像素。

冻融介质采用 3%的 NaCl 溶液。在进行第 1 次冻融循环前对所有试样进行真空饱水处理：试样在无水真空状态下保持 3 h，排出内部孔隙中的空气；然后浸水中 18 h，使试样充分吸水饱和。

冻融实验在 Schleibinger Testing System 硬化混凝土冻融试验机上进行。起始温度为 20 ℃，以 10 ℃/h 的速度匀速降温至–20 ℃后保持恒温 3 h，再以 10 ℃/h 的速度匀速升温至 20 ℃后保持恒温 1 h，单次冻融循环需 12 h。由于试样尺寸较小，无法获取试样中心或内部真实温度，因此冻融温度指冻融环境温度。

2　结果与讨论

2.1　细观结构演化过程及其机理分析

对于每次冻融循环，根据孔隙中水的变化可以将其分为初始冻结、冰峰突破、溶液重分配、升温

融化及水分再饱和 5 个阶段[12]。图 1 为不同冻融循环(FTC)次数下水灰比分别为 0.40、0.35 和 0.30 的砂浆试样 X-CT 切片。由图 1 可以看出，随着冻融循环次数增加，水灰比为 0.40 和 0.35 的砂浆均呈现出局部孔隙向连通裂缝显著发展的趋势，而水灰比为 0.30 的砂浆孔隙结构未发生特别明显变化。多数微裂缝沿着细骨料表面延伸，表明微裂缝产生于薄弱的界面过渡区。试样内部微裂缝随冻融次数增加迅速发展，最后连通成大裂缝，试样细观结构逐渐破碎。根据图像特征可将冻融作用下硬化水泥砂浆细观结构的演化过程分为以下 3 个阶段：1) 微裂缝萌生阶段 (0~8 FTC)，试样中只能观测到初始的气孔缺陷；8 FTC 后，在静水压力和渗透压共同作用下，细骨料与水泥基体界面处开始出现微裂缝。2) 微裂缝扩展、搭桥阶段(8~18 FTC)，由于结晶压作用[13−14]，裂缝沿着细骨料表面发展，裂缝纵向长度及横向宽度增加，并向水泥基体扩展；相邻裂缝搭桥，在基体中形成 Y 字型裂缝，初步构成交错状的裂缝网络；此时在水灰比为 0.40 和 0.35 的试样槽内水面可以看到悬浮少量小颗粒剥落物。3) 裂缝变宽、贯通阶段(18~28 FTC)，裂缝交错发展，宽度持续增加，水泥基体中原来完整封闭的气泡孔壁出现开裂；此时在水灰比为 0.40 和 0.35 的试样槽底沉积有一些较大的颗粒剥落物。实验后期阶段，试样表面出现剥落现象，但由于切片仅显示试样内部中央区域，无法从切片图观察到试样外表面情况。工程中认为盐冻破坏都是自表面向内部发展，表面出现剥落现象，而剥蚀层下保持坚硬完好，但由图 1 可以看出，细观尺度上试样内部也有裂缝产生和扩展，这是由于实验过程中试样一直处于饱和状态，导致结冰时试样内部也出现大的应力。

水泥基材料本身含有夹杂气孔，通过高精度 CT 图像可以在材料局部范围内观察到，在全冻融周期下，密集夹杂气孔群附近的微裂缝分布密度明显少于周边部分，如图 2 所示。在 28 FTC 后，细骨料靠近气孔群的一侧与水泥基体的界面黏结情况

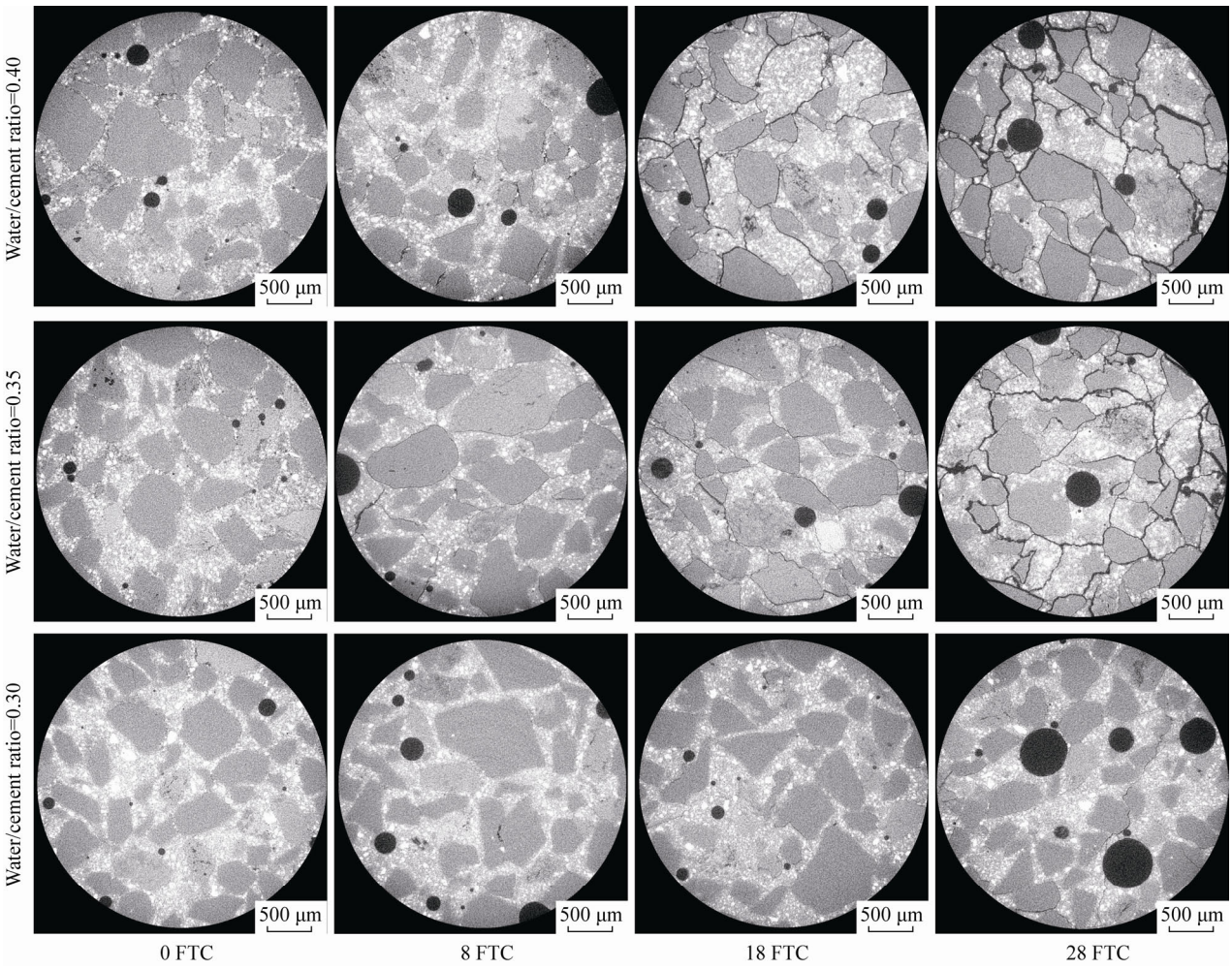
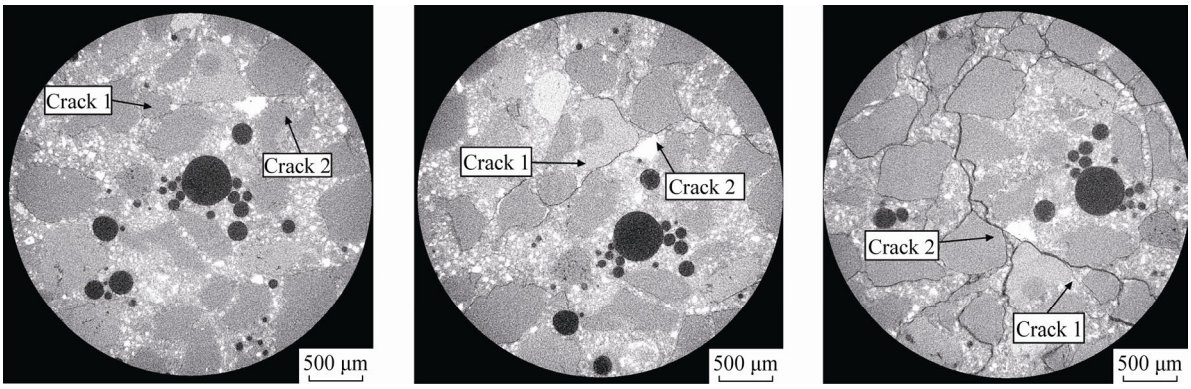


图 1 不同水灰比试样冻融循环下微裂缝发展过程

Fig. 1 Development of micro-cracks in samples with different water/cement ratios under freezing thawing cycles (FTC)



(a) 8 FTC　　(b) 18 FTC　　(c) 28 FTC

图 2　气孔群附近及周边微裂缝演化

Fig. 2　Development of micro-cracks near and around air pore

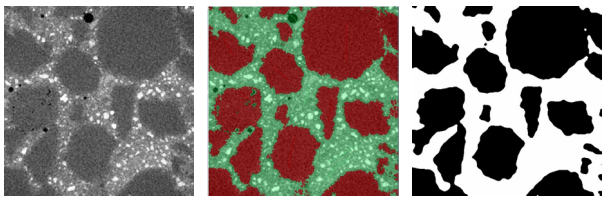
明显优于远离气孔群的一侧。这是由于气孔类似于一个初始干涸的水库，随着温度降低，气孔周边毛细孔内水结冰，体积增大而逐渐将水排入气孔，此时气孔起到了压力缓冲作用。28 FTC 后，3 组试样表面均无明显裂纹。在完成 CT 扫描后，将所有试样浸没于水中进行吸水饱和。30~50 min 后，水灰比为 0.40 和 0.35 的试样在溶液中发生断裂破坏，水灰比为 0.30 的试样在浸没 24 h 后未发生破坏。

2.2　硬化水泥砂浆三维孔隙分析

2.2.1　表征单元体　　为进一步探讨冻融作用下界面孔隙和微裂缝的空间演化规律，需提取试样的三维孔隙结构，一般选择表征单元体(REV)的空间结构替代。研究表明水泥基材料的原始孔隙率与骨料粒径、级配有关：骨料的细度模数越小，则界面区的体积分数越大，材料总孔隙率越高[15]。而冻融产生的微裂缝也主要沿细骨料界面发展，因此，以细骨料体积分数为属性指标来选取表征单元体(REV)。

将不同尺寸的 REV 分割为水泥基体和细骨料两部分，使用 ImageJ 的 Trainable Weka Segmentation 模块提取细骨料。指定细骨料区域的特征图像作为机器学习的模板(图 3a)，Trainable Weka Segmentation 模块将自动搜索图像中符合模板条件的灰度值并使用蒙板标识该区域[16](图 3b)。若蒙板标识出的细骨料区域与实际相符，就可以按照标识提取细骨料区域(图 3c)；若不符合，则增加模板重复机器学习过程。

图 4 为细骨料计算体积分数与 REV 尺寸的关系。由图 4 可知，当 REV 的边长大于 350 时，细骨料计算体积分数逐渐趋于稳定，满足 REV 的使用条件。为提取更详尽的孔隙信息，截取 500×500×500 体素，物理尺寸为 1 670 μm×1 670 μm×1 670 μm 的 REV 来定量分析硬化水泥砂浆中三维孔隙结构。



(a) REV cross-section　　(b) Mask tag　　(c) Extraction results

图 3　细骨料提取过程

Fig. 3　Extraction process of fine aggregate

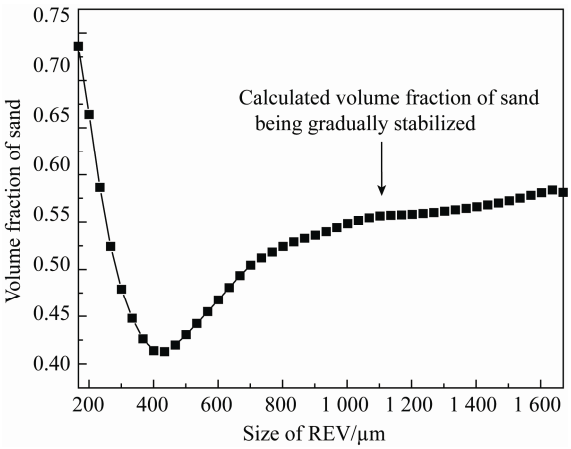


图 4　细骨料计算体积分数与 REV 尺寸关系

Fig. 4　Relationship between volume fraction of fine aggregate and size of REV

2.2.2　初始孔隙空间分析　　采用斜率灰度阈值法[17]提取孔隙空间(见图 5)，计算孔隙体积，并采用局部厚度法[18]计算孔径。

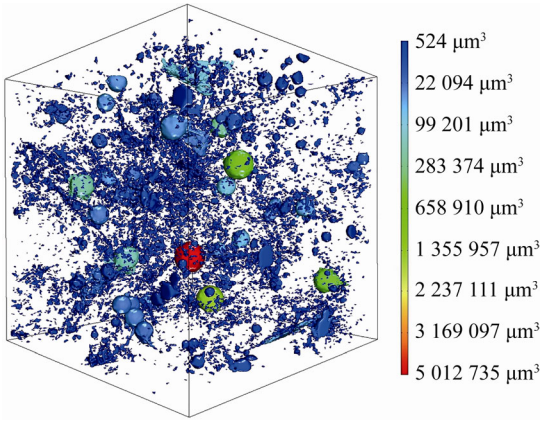


图 5 孔隙体积分布图

Fig. 5 Distribution of pore volume diameter

细骨料中体积小于 500 μm³的天然孔在配置水泥砂浆前已存在且不受水灰比和冻融作用影响，故分析时剔除该部分孔隙。图 5 显示：形状规则、近于球形的气孔体积均在 17 000 μm³以上；多数毛细孔体积分布在 100~15 000 μm³区间内；部分大毛细孔和微裂缝的空间体积和小气孔相当，为 17 000 μm³左右。由于关注对象为界面区裂隙和孔隙，因此以 17 000 μm³为界面孔隙和气孔的体积界限值，去除气孔保留界面孔隙和微裂缝，在讨论冻融作用下界面孔隙和微裂缝变化规律时只对体积 500~17 000 μm³的孔隙和微裂缝进行分析。

图 6 为水灰比为 0.40、0.35 和 0.30 的固化水泥砂浆中初始(未经过冻融循环)孔隙空间。由图 6 可知，随水灰比减小，硬化水泥砂浆中孔隙量减少。

3 组试样的空隙体积分布曲线如图 7 所示。由图 7 可知，不同水灰比下的孔隙体积分布相似，小体积孔隙数量多，大体积孔隙数量少。3 组试样中绝大多数的孔隙体积在 500~2 500 μm^3 范围内，处于 12 500~17 000 μm^3 范围内的孔隙量很少。虽然孔隙体积分布规律相似，但是各类孔隙数量随着水灰比的减小显著减少。

研究表明[19]，水灰比减小，硬化水泥砂浆中孔隙量减少。水泥砂浆在硬化过程中，部分水参与水泥水化反应被消耗，剩下的水均残留在砂浆中成为自由水，当自由水蒸发后形成界面孔隙和浆体中的毛细孔等。因此水灰比越低，水泥砂浆中的自由水所占体积越小，水分蒸发后形成的孔体体积、表面积越小。

2.2.3 孔隙空间演化分析 图 8 为不同冻融循环次数下 3 种水灰比砂浆试样中孔隙空间分布图。经过多次冻融循环后，砂浆试样中微裂缝数目开始增

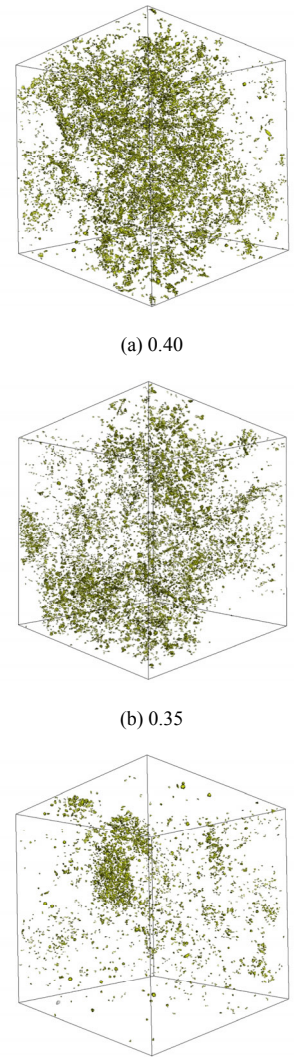


图 6 不同水灰比砂浆的初始孔隙空间图

Fig. 6 Initial pore space diagram of mortars with different water/cement ratios

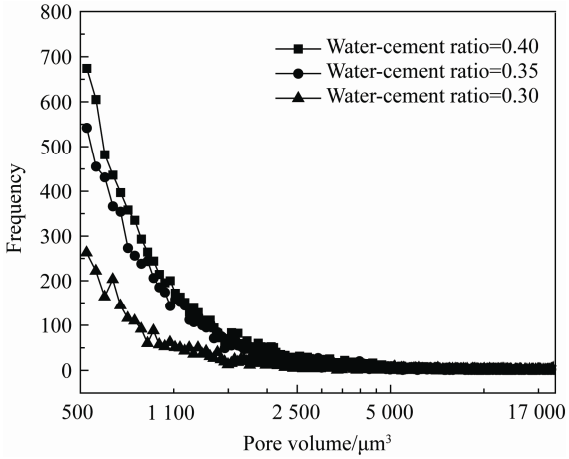


图 7 不同水灰比试样孔隙体积分布曲线

Fig. 7 Pore volume distribution curves of samples with different water/cement ratios

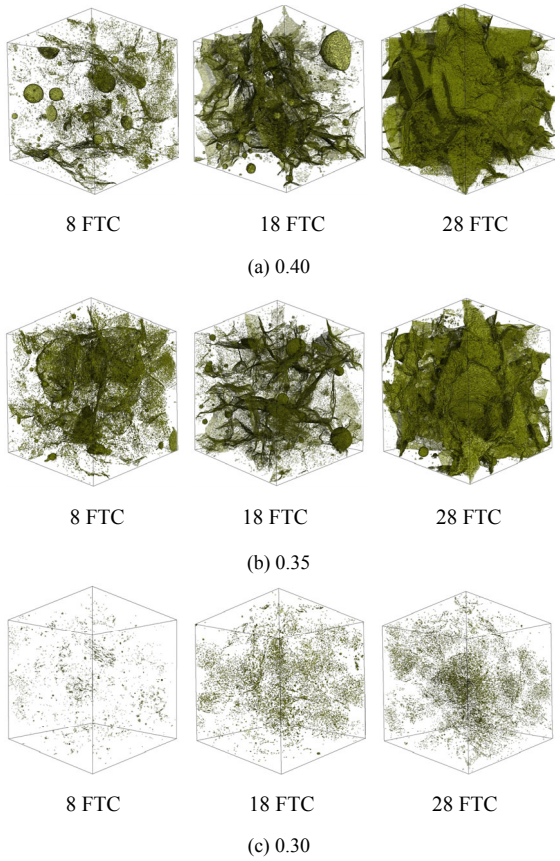


图 8　不同水灰比试样中孔隙分布随冻融循环次数的变化

Fig. 8　Pores distribution in three mortar samples with different water/cement ratios

加，在尚未贯通时，单个微裂缝体积已经达到 17 000 μm³，与气孔体积相当。因此，在计算孔隙率时将气孔计入，但仍认为引起孔隙率和其他孔隙参数变化的主要原因是大量微裂缝的产生。

为研究不同水灰比试样在不同冻融循环次数后孔隙发展情况，计算每个孔隙体积及表面积，并采用局部厚度法分别计算每个孔隙的直径。

3 个不同水灰比砂浆试样的孔隙参数如表 2，冻融作用下，随着孔隙扩展，孔隙率及平均孔隙直径均呈现增大趋势，孔隙总量与表面积亦随之增大。

根据统计得到的孔隙直径及其对应的孔隙量，绘制孔径−孔隙量分布曲线如图 9 所示。将 0.40 和 0.35 水灰比试样的孔隙按孔径分为 2~11、11~22、22~100 μm 和大于 100 μm 4 类；0.30 水灰比试样的孔隙按孔径分为 2~11、11~16、16~22 μm 和大于 22 μm，统计各类孔隙的孔隙量并绘制柱状图(见图 9)。不同冻融循环次数下，各砂浆试样中的孔径分布曲线形态相似，说明试样中孔隙和微裂缝的形貌相似。随着冻融次数的增加，分布曲线有向左或者向上偏移的趋势，即随着冻融循环进行，孔隙孔径逐渐增大。

表 2　不同冻融循环下砂浆试样的孔隙参数

Table 2　Pore parameters of mortar samples under different freeze-thaw cycles

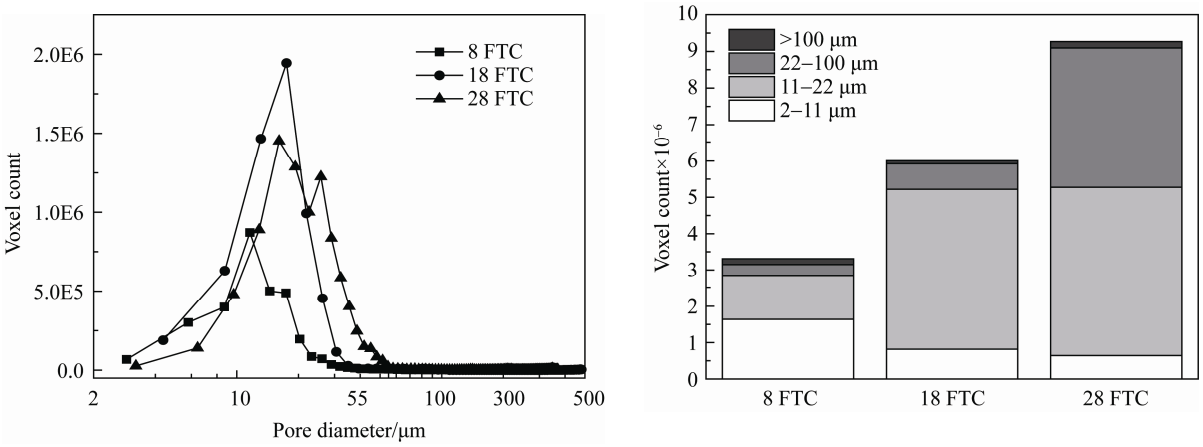
Water/ cement ratio	FTC	Pore volume $\times10^6/\mu m^3$	Pore surface $\times10^6/\mu m^2$	Mean pore size/μm	Porosity/ %
0.40	8	99.584	26.266	24.590	2.126
	18	221.595	49.490	22.365	4.705
	28	506.907	58.231	28.001	10.756
0.35	8	118.035	49.532	15.530	2.520
	18	174.252	52.528	18.879	3.701
	28	479.944	75.347	31.469	10.178
0.30	8	4.036	2.130	12.008	0.086
	18	13.252	8.331	13.638	0.280
	28	21.787	13.757	12.053	0.460

由图 9 可知，对于 0.40 水灰比和 0.35 水灰比砂浆试样，孔径 2~11 μm 的孔隙量有减小趋势，而对于 0.30 水灰比砂浆试样，孔径 2~11 μm 的孔隙量则在逐渐增加。结合图 1，可认为是 3 组试样在不同冻融劣化阶段的表现。相比于另 2 组，0.30 水灰比试样初始界面区孔隙量少，基体和细骨料黏结度好，在 28FTC 后仍处于微裂缝的萌生阶段，在此阶段主要表现是小孔径界面孔隙和微裂缝的产生，因此孔径 2~11 μm 的孔隙量在逐渐增加。0.40 和 0.35 水灰比试样则从微裂缝的萌生阶段快速地进入到了微裂缝扩展与延伸的加速劣化阶段，新生裂隙产生在几次冻融后迅速扩张，冻融劣化主要表现从界面孔隙和微裂缝的产生转变为微裂缝宽度增加并彼此搭接，因此 2~11 μm 孔隙量有减小趋势，同时 11~100 μm 孔隙量增加。

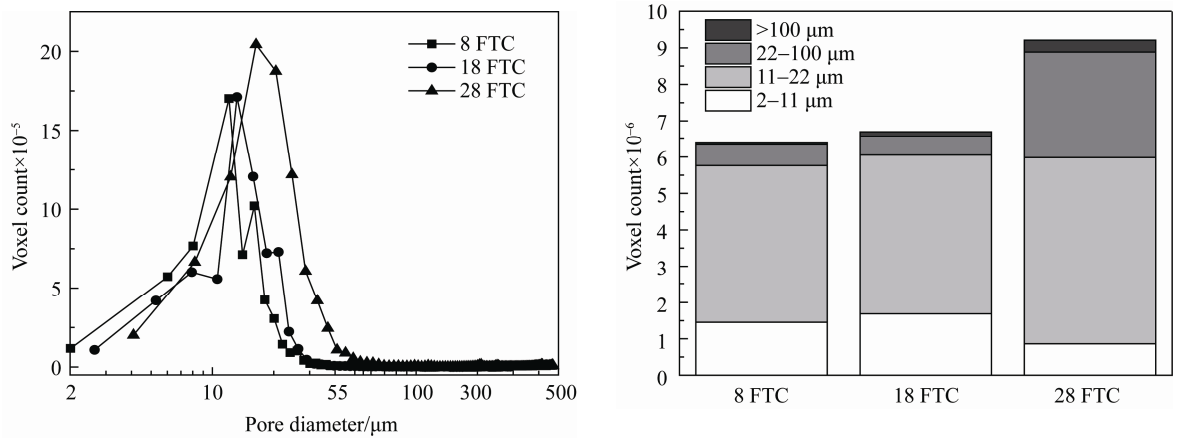
在相同冻融条件下不同水灰比试样表现不同：0.40 和 0.35 水灰比试样损伤程度较高，在 18 次冻融循环后已形成高密度裂缝网格，裂缝最大宽度达到 100 μm；0.30 水灰比试样损伤程度较低，在 18 FTC 后，水泥基体与细骨料界面处尚未出现明显微裂缝。

2.3　连通性变化分析

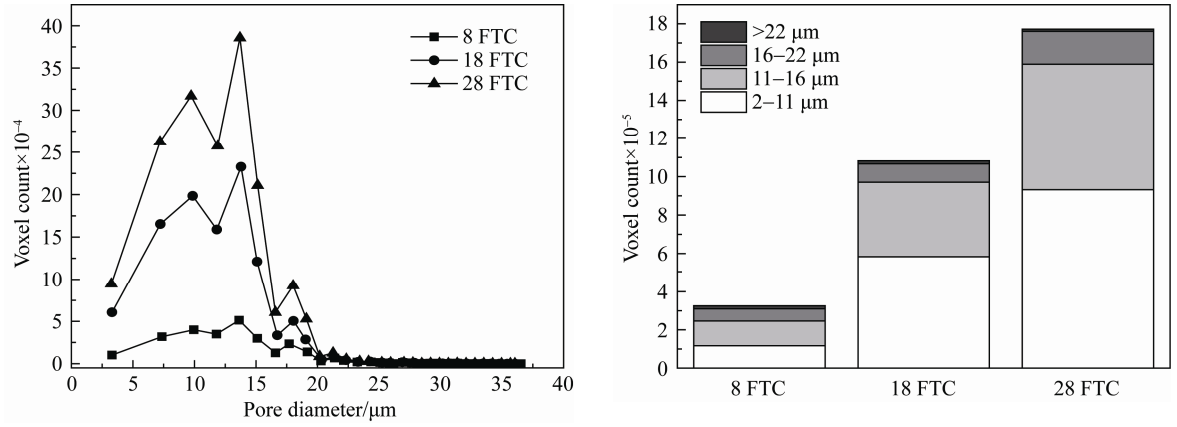
连通性是多孔材料孔隙结构的一个重要指标，影响材料的渗透性和力学性能等。计算连通孔隙的体积，即统计所有与图像边界相连接的孔隙体素个数。在三维图像体系中，每个孔隙体素具有 6 个面，2 个相邻体素之间共有 3 种可能的关联方式：面关联、线关联和点关联。若 2 个相邻体素有 1 个面关联，则判定为 2 个体素相连；若 2 个相邻体素仅有 1 边或 1 个顶点关联，则判定为 2 个体素不相连[20]。



(a) 0.40



(b) 0.35



(c) 0.30

图 9 不同冻融次数下不同水灰比试样中孔隙直径分布曲线及对应的分类孔隙数量(体素数量)

Fig. 9 Distribution curves and the correlated histogram of pore diameters in the samples with different freezing-thawing time

以 REV 边界上的孔隙像素为起点，按上述准则判定孔隙像素相连情况，同时使用洪水填充算法[21]计算连通孔隙。连通率为所有连通孔体素个数与全部孔隙体素个数之比。不同冻融循环次数下 3 组水灰比试样内部连通孔隙空间如图 10 所示，0.40 和 0.35 水灰比试样的孔隙和微裂缝从内部离散状态逐渐形成高密度的裂缝网格，孔隙连通性快速提高。0.30 水灰比砂浆内部的孔隙呈现空间离散状态，在 28 FTC 后仍未形成连通微裂缝。统计 3 组砂浆试样中连通孔隙参数及各直径孔隙的体素个数，发现连

通孔隙直径随冻融变化与总孔隙直径随冻融变化的规律类似，即随冻融次数增加，连通孔隙总量及平均孔隙直径增大，其中 0.40 和 0.35 水灰比砂浆试样中孔径 11~100 μm 的连通孔隙量增加幅度最大，0.30 水灰比砂浆试样孔径 0~22 μm 的连通孔隙量增加幅度最大。

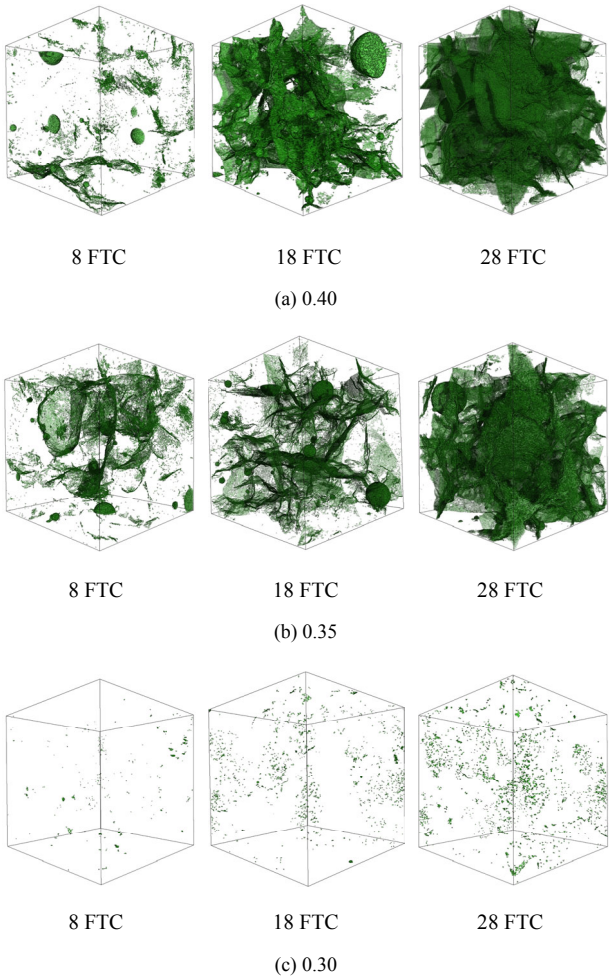


图 10　不同水灰比试样的连通孔隙空间随冻融循环次数的变化

Fig. 10　Connected pores distribution in samples with different water-cement ratios

2.4　冻融图像分形特征分析与损伤表征

冻融破坏是损伤不断积累的过程，微裂缝的产生与扩展是引起材料冻融损伤的直接原因。孔隙体积、表面积、平均直径等参数从多个角度描述了微裂缝的几何形貌与特征，但无法描述微裂缝密度与交错程度。因此，需要一个可以涵盖微裂缝密度、宽度等细观信息的参数，来定量描述水泥基材料的冻融损伤程度。微裂纹量化分析技术可为评价材料冻融损伤提供新方法[22]。

分形维数与试样图像形貌的幅值变化有关，图像细节越丰富分形维数越高。由分形维数的定义[23]可知，试样损伤图像的分形维数隐含观测区域内试样微裂缝密度、交错程度等多种细观信息，是描述具备统计特征损伤现象的有力工具[24]。

2.4.1　盒维数计算方法　　采用盒维数法计算冻融损伤图像的分形维数，将图像划分为损伤区与非损伤区，通过不同尺寸的正方形盒子(δ_i*δ_i)覆盖损伤区，计算出覆盖损伤区所需的盒子总数 N_i。若 $\lg N_i$ 与 $\lg \delta_i$ 成线性关系，则损伤图像具有分形特征，直线斜率的相反数为损伤区的分形维数。

利用图像处理软件 ImageJ 对 CT 图像进行二值化处理，提取微裂缝等损伤区域，以 Matlab 编写的盒维数法简易程序[25]计算不同冻融循环下硬化水泥砂浆损伤区域图像的分形维数。由于水泥砂浆内部存在气孔、毛细孔等初始缺陷，因此计算分形维数时将其考虑在内。

2.4.2　分形特征及损伤增长规律分析　　图 11 为水灰比为 0.40 的试样冻融循环 28 次实验后的损伤区域及对应的分形维数值。由图 11 可以看出：$\lg N_i$ 与 $\lg \delta_i$ 近似呈现线性关系，表明硬化水泥砂浆的细观初始缺陷图像和冻融损伤图像具有分形特征。采用最小二乘法拟合数据点，得到损伤区域的分形维数值为 1.501 8。

部分学者在使用分形维数表征宏观或细观裂缝形态时只选择代表性的二维表面损伤图像，具有一定主观选择性且无法体现更深层次的维度信息。因此，基于三维损伤图像确定的分形维数能更准确表达冻融损伤程度。

将 3 种水灰比试样冻融循环后的孔隙三维结构图导出为连续切片图，计算每张冻融损伤切片图的分维数并取加权平均值，以表示试样在当前冻融循环下的损伤程度。

图 12 为 3 组水灰比砂浆试样损伤分形维数随冻融循环次数的变化。由图 12 可见，冻融作用下 3 组试样微裂缝的演化过程在整体上呈现分形维数增加趋势，冻融破坏是一个损伤不断积累的过程。在相同冻融循环下，水灰比越低，试样冻融损伤程度越低。冻融初期，0.40 水灰比试样水泥基体与细骨料间薄弱的多孔界面区率先形成细微裂缝，损伤程度仍然较低。中期阶段，界面区微裂缝不断延伸扩展，同时有少量新裂缝逐渐萌生，造成微裂缝长度与密度的增加，劣化速率增大，分形维数迅速增加，冻融损伤程度迅速加深。冻融后期，损伤增加主要形式为已有裂缝宽度的增加，因此该阶段劣化速率有所放缓，此时冻融损伤已积累至一定程度，形成

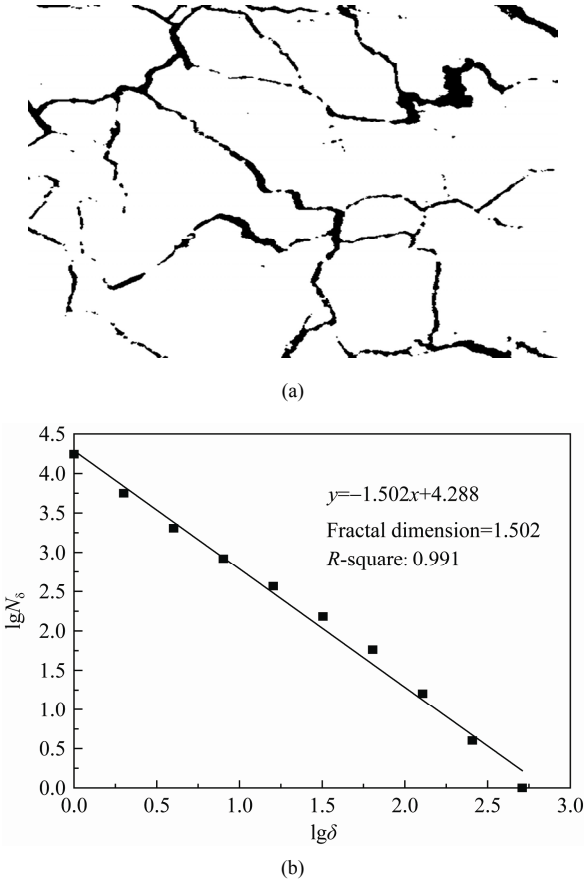


图 11 水灰比为 0.40 的试样 28 FTC 后冻融损伤区域图像与分形维数值

Fig. 11 Image and fractal dimension of freeze-thaw damage area after 28 FTC for sample with water/cement ratio 0.40

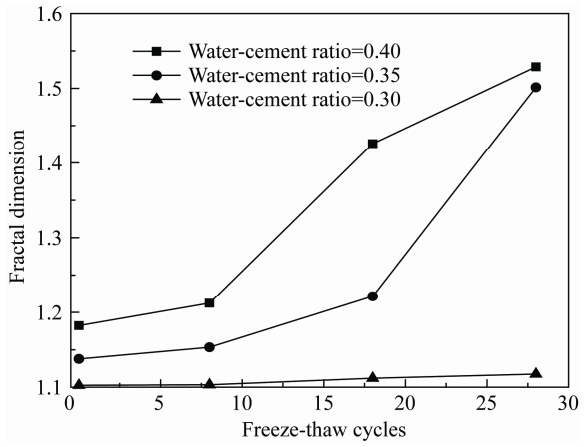


图 12 不同冻融循环下试样的损伤程度

Fig. 12 Damage degree of samples under different freeze-thaw cycles

高密度裂缝网格，试样结构十分松散。0.35 水灰比试样在前 18 次冻融循环中产生损伤量较少，劣化速率平缓，在最后 10 次循环中劣化速率较高，损伤快速增加，但累计损伤程度低于水灰比为 0.40 的试样。不同于前 2 组，0.30 水灰比试样在所有冻融循环后损伤程度依然较低，具备较强的抗冻性。

水灰比越低，水泥材料的抗冻性能越好，这可以从渗透性和能量 2 个角度进行分析。1) 渗透性：水灰比低的水泥材料初始结构紧密，界面区孔隙率低、材料中可饱水的孔隙总体积少。同时，连通孔隙是外界自由水进入材料内部的重要通道，水灰比低的水泥材料中连通孔少。因此，试样水灰比越低，自由水越难渗入材料内部造成冻融破坏。随冻融循环次数增加，孔隙率和连通孔隙率增大，冻融损伤加快。2) 能量：开裂能是生成单位面积裂纹所需消耗的能量，是连接材料内部储存能与开裂面积的桥梁，可作为材料抵抗损伤的能力[26]。根据 Griffith 理论[27]，理想脆性材料开裂所需能量等于所生成的新裂缝表面能之和。试验研究表明水灰比增加会使开裂能降低[28]。水灰比越低，产生相同面积裂缝所需能量就越大，在相同温度和湿度环境下，损伤程度就会越低。

以上分析可以看出，冻融损伤图像符合分形特征，可以用分形维数曲线来表征水泥基材料的三维结构冻融损伤演化及破碎过程，该方法比较简便，并且比传统评价方法更精细，但与所有其它方法一样，分形维数也有其最佳适用范围和不足。对于较严重或发展速度较快的损伤，分形维数可以表现出较好的识别度；但是对于轻微或缓慢发展的损伤，分形维数识别度较差，此时需要借助敏感性更好的参数或方法对损伤进行评价。

3 结论

1) 硬化水泥砂浆中初始孔隙主要分布在细骨料与水泥浆体的交界面处，界面孔隙量随水灰比降低而减少。

2) 冻融微裂缝最先出现在水泥基体与细骨料的多孔界面区，并沿界面延伸扩展；冻融损伤发展导致孔隙率及孔径增大，加速材料冻融劣化；降低水灰比可以提高水泥基材料的抗冻融能力。

3) 冻融损伤图像符合分形特征，可以用分形维数曲线来表征水泥基材料的冻融损伤演化及破碎过程，但分形维数对损伤敏感性较差。

参考文献:

[1] 徐光苗, 刘泉声. 岩石冻融破坏机理分析及冻融力学试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2005(17): 3076–3082.
XU Guangmiao, LIU Quansheng. Chin J Rock Mech Eng (in Chinese), 2005(17): 3076–3082.

[2] 陈惠苏, 孙伟, PIET S. 水泥基复合材料集料与浆体界面研究综述(二): 界面微观结构的形成、劣化机理及其影响因素[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(1): 70–79.
CHEN Huisu, SUN Wei, PIET S. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(1): 70–79.

[3] GALLUCCI E, SCRIVENER K, GROSO A, et al. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μCT)[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(3): 360–368.

[4] 龙广成, 杨振雄, 白朝能, 等. 荷载-冻融耦合作用下充填层自密实混凝土的耐久性及损伤模型[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 855–864.
LONG Guangcheng, YANG Zhenxiong, BAI Chaoneng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 855–864.

[5] NICHOLSON D T, NICHOLSON F H. Physical deterioration of sedimentary rocks subjected to experimental freeze–thaw weathering[J]. Earth Surf Proc Landf, 2000, 25(12): 1295–1307.

[6] HORI M, MORIHIRO H. Micromechanical analysis on deterioration due to freezing and thawing in porous brittle materials[J]. Int J Eng Sci, 1998, 36(4): 511–522.

[7] HAN J, PAN G, SUN W. Investigation on carbonation induced meso-defects changes of cement mortar using 3D X-ray computed tomography[J]. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(1): 75–79.

[8] WILDENSCHILD D, SHEPPARD A P. X-ray imaging and analysis techniques for quantifying pore-scale structure and processes in subsurface porous medium systems[J]. Adv Water Resour, 2013, 51: 217–246.

[9] SUN H Q, GUO J. Fractal study for surface cracks on the recycled concrete beams with recycled bricks[J]. Appl Mech Mater, 2013, 251: 426–430.

[10] TANG M, LIU H L, LI J Q, et al. Fractal analysis on microstructure characteristics of concrete materials[J]. Adv Mater Res, 2011, 374–377: 1843–1847.

[11] 梁昕宇, 党发宁, 田威, 等. 基于CT图像的混凝土损伤演化分形特性研究[J]. 西安理工大学学报, 2010, 26(4): 382–387.
LIANG Xinyu, DANG Faning, TIAN Wei, et al. J Xi'an Univ Technol (in Chinese), 2010, 26(4): 382–387.

[12] KAUFMANN J P. Experimental identification of ice formation in small concrete pores[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(8): 1421–1427.

[13] SCHERER G W. Crystallization in pores[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(8): 1347–1358.

[14] 贾海梁, 项伟, 谭龙, 等. 砂岩冻融损伤机制的理论分析和试验验证[J]. 岩石力学与工程学报, 2016, 35(5): 879–895.
JIA Hailiang, XIANG Wei, TAN Long, et al. Chin J Rock Mech Eng (in Chinese), 2016, 35(5): 879–895.

[15] 孙伟. 水泥基复合材料氯离子扩散系数与孔隙率之间的关系[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2012, 35(11): 53–61.
SUN Wei. J Chongq Univ (in Chinese), 2012, 35(11): 53–61.

[16] 袁则循. 基于CT图像的混凝土损伤演化及数值模拟研究[D]. 中国矿业大学(北京), 2016.
YUAN Zexun. Research on damage evolution and numerical simulation of concrete based on CT image (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Mining and Technology, 2016

[17] ZHANG M, HE Y, YE G, et al. Computational investigation on mass diffusivity in Portland cement paste based on X-ray computed microtomography (μCT) image[J]. Constr Build Mater, 2012, 27(1): 472–481.

[18] HILDEBRAND T, RÜEGSEGGER P. A new method for the model-independent assessment of thickness in three-dimensional images[J]. J Microsc, 1997, 185(1): 67–75.

[19] 严辰成, 胡五龙, 朱四荣, 等. 基于 X 射线断层扫描的硬化水泥砂浆孔隙结构分析及表征[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(3): 596–603.
YAN Chencheng, HU Wulong, ZHU Sirong, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 38(3): 596–603.

[20] DONG H, GAO P, YE G. Characterization and comparison of capillary pore structures of digital cement pastes[J]. Mater Struct, 2017, 50(2): 154.

[21] BURTSEV S V, KUZMIN Y P. An efficient flood-filling algorithm[J]. Comput Graph, 1993, 17(5): 549–561.

[22] 李曙光, 陈改新, 纪国晋, 等. 基于数字图像处理技术的引气混凝土冻融损伤定量评价[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(8): 951–959.
LI Shuguang, CHEN Gaixin, JI Guojin, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(8): 951–959.

[23] 范卫锋. 分形理论在岩石力学中的应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
FAN Weifeng. Application of fractal theory in rock mechanics(in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology (in Chinese, dissertation), 2005.

[24] 周尚志, 党发宁, 陈厚群, 等. 基于单轴压缩CT实验条件下混凝土破裂分形特性分析[J]. 水力发电学报, 2006, 25(5): 112–117.
ZHOU Shangzhi, DANG Faning, CHEN Houqun, et al. J Hydr Eng (in Chinese), 2006, 25(5): 112–117.

[25] 祝文化, 明锋, 宋成梓. 爆破荷载作用下岩体损伤破坏的分形研究[C]//第十二届全国岩石动力学学术会议暨国际岩石动力学专题研讨会. 中国北京, 2011.
ZHU Wenhua, MING Feng, SONG Chenzi. Fractal study of rock mass damage and failure under blasting load[C]//The 12th national conference on rock dynamics and international symposium on rock dynamics (in Chinese). Beijing, 2011.

[26] 王瑞凯. 水泥基材料冻融循环破坏理论与试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2014.
WANG Ruikai. The theory and experiment of freeze-thaw cycle failure of cement-based materials (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2014.

[27] ZHANG P, SUN Z W, ZHAO T J, et al. Fracture energy and strain softening of concrete under seawater environment[J]. J Civ Arch Environ Eng, 2010, 32: 72–77.

[28] PADEVĚT P, ZOBAL O. Changes of the fracture energy of cement paste with addition of fly ash in time[J]. Proc Eng, 2012, 48: 513–519.