第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200398

冻融循环作用下饱水砂浆孔结构的演变规律

邢秉元[1]，程鹏宇[2]，唐继朋[3]，谢恩慧[2]，曾　强[4]，周春圣[2]

(1. 国网天津市电力公司经济技术研究院，天津 300151；2. 哈尔滨工业大学土木工程学院，哈尔滨 150090；
3. 国网天津市电力公司，天津 300151；4. 浙江大学建筑工程学院，杭州 310058)

摘　要：为揭示水泥基材料低温冻融孔结构损伤的演变规律，以饱水白水泥砂浆为研究对象，利用低场磁共振技术测试了砂浆试件在连续冻融循环作用下的孔结构。设计了 20 ℃常规养护和 80 ℃高温养护制度以改变砂浆的初始孔隙结构，随后对这两种相同配比、不同孔结构的砂浆进行快速和慢速冻融循环试验。结果表明：80 ℃高温养护会显著降低砂浆抗冻性，增大凝胶孔并提高粗毛细孔体积分数，但不会显著改变介观毛细孔的分布强度；与高温养护作用相反，冻融循环作用不会改变凝胶孔和粗毛细孔的分布强度，但能显著提高微裂纹的分布强度；80 ℃高温养护砂浆在冻融作用下的微裂纹体积增长速率显著高于 20 ℃常规养护砂浆；冻融速率不会显著影响砂浆的孔径分布变化规律；砂浆内部微裂纹体积增大和质量损失增加呈双线性关系。砂浆内部冻融破坏和外部剥落均主要源自于微裂纹的产生和发展，与凝胶孔和粗毛细孔无明显相关性。

关键词：水泥；砂浆；孔结构；抗冻性；低场磁共振
中图分类号：TU528.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0331–09
网络出版时间：2020–12–31



Pore Structure Evolution of Water-Saturated Mortar Under Freeze-Thaw Cycles

XING Bingyuan[1], *CHENG Pengyu*[2], *TANG Jipeng*[3], *XIE Enhui*[2], *ZENG Qiang*[4], *ZHOU Chunsheng*[2]

(1. Economic Technology Research Institute of State Grid Tianjin Electric Power Company, Tianjin 300171, China;
2. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
3. State Grid Tianjin Electric Power Company, Tianjin 300151, China;
4. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: To reveal the evolution of pore structure damage of cement-based materials under cyclic freeze-thaw (F–T) loads, a typical white cement mortar was used as a research object, and the pore structure of the mortar saturated with water under certain F-T cycles was characterized by the low-field magnetic resonance (LF-NMR) spectroscopy. Mortar specimens were cured at 20 ℃ and 80 ℃ to yield the different initial pore structures, and suffered from fast and low F–T loads. The results show that the F–T resistance of mortar decreases, the distributions of the gel pores and the macro-capillary pores increase, but those of the meso-capillary pores maintain when curing in hot water at 80 ℃. By contrast, F–T load has a slight impact on the gel pores and macro-capillary pores, and enhances the distribution of micro-cracks. The rate of rising the micro-cracks under F–T loads for the mortar specimens cured at 80 ℃ is greater than that for the mortar specimens cured at 20 ℃. F–T rate has little influence on the pore structure evolution of the mortar. The micro-crack ratio is bi-linearly related to the mass loss ratio. The internal deterioration and surface spalling of the mortar under F-T loads are mainly induced by the generation and development of the micro-cracks in the mortar matrix, showing no direct association with the gel pores and macro-capillary pores.

Keywords: cement; mortar; pore structure; freeze–thaw resistance; low–field nuclear magnetic resonance

冻融循环是影响混凝土耐久性最为重要的因素之一[1]。针对混凝土受冻破坏机理，各国学者进行了系列深入的理论与试验研究，并提出了诸多冻融损伤破坏理论，如渗透压理论、静水压理论、微冰晶理论、结晶压理论、粘结剥落理论、临界饱水程度理论和孔隙介质力学理论等[2–4]。在过去几十年

收稿日期：2020–06–08。　修订日期：2020–07–07。
基金项目：国网天津市电力公司科技项目(KJ20–1–45)。
第一作者：邢秉元(1992—)，男，硕士，工程师。
通信作者：曾　强(1983—)，男，博士，副教授。

Received date:2020–06–08.　**Revised date:** 2020–07–07.
First author: XING Bingyuan (1992–), male, Master.
E-mail: bingyuan09@126.com
Correspondent author: ZENG Qiang(1983–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: cengq14@zju.edu.cn.

中，尽管冻融破坏一直是混凝土材料重要的研究课题，但对冻融作用下混凝土内部微结构劣化机制和过程的理解并不充分。

一方面，限制在纳米级凝胶孔中的孔隙水结冰过程非常复杂，微孔中水的相变过程本身也是一个物理研究的难题[5]。另一方面，冻融导致的材料破坏难以直接表征。通常使用的孔隙测试方法，如压汞法和气体吸附法，需要在测试前将样品中的孔隙水干燥排出。干燥过程本身可能对混凝土微结构造成损伤[6]，影响孔隙测量的精度。此外，压汞法自身的缺陷(如局限于孔喉测量[7]、高压作用下材料微结构破坏[8])也降低了混凝土孔隙结构冻融损伤分析结果的可信度。Jacobsen 等[9]采用扫描电子显微技术观测混凝土的冻融损伤过程，直接观察到了冻融作用下混凝土材料内部裂缝贯穿水泥浆体内部并沿着大骨料表面发展的过程，裂缝宽度可达 1~10 μm。这种技术的不足之处在于微观结构的观测范围有限，且扫描电镜的样品制备也需要破损和预干燥，这会影响测量精度。Suzuki[10]利用声发射技术量化表征冻融损伤程度，但精度与分辨率远不能满足微结构观测的要求。低场磁共振技术能对水泥基材料较大范围内的孔隙进行无损测试，广泛应用于测量水泥基材料的水化过程和孔结构随环境变化的机制[11−13]。Jehng 等[14]与 Overloop 等[15]使用低场磁共振技术监测多孔介质的孔隙水相变过程，并利用 Gibbs-Thomson 方程计算多孔介质的孔径分布。这一原理发展为低温磁共振测孔技术[16]。李杰林等[17]利用磁共振技术表征了花岗岩的破坏过程。Shen 等[18]利用磁共振研究了冻融循环作用下骨料与水泥浆基体间的脱粘过程。Kogbara 等[19]使用磁共振、声发射和 XCT 技术研究了超低温作用下混凝土的微结构变化。上述研究实例表明，磁共振技术能准确、无损地测量水泥基材料的冻融损伤。

研究的主要目标是利用磁共振技术精确地表征水泥基材料冻融损伤过程中的孔隙结构(包含裂纹)演变过程，以揭示冻融循环影响水泥基材料微结构变化的规律和机制；另一个目标是对比分析快速冻融和慢速冻融对水泥基材料孔隙结构演化过程的影响。中国现行混凝土抗冻试验标准方法主要采用快速冻融和慢速冻融来分别模拟实际工程中长期处于饱水状态下的混凝土和未直接浸泡在水中的混凝土的抗冻融耐久性能[20]。该标准通过测量相对动弹模损失、强度损失与质量损失等指标来评定材料的最大冻融循环次数与抗冻等级。不过，有关这两种冻融制度如何影响混凝土孔隙破坏过程(或者裂纹形成过程)几乎没有文献报道。

得益于磁共振测试的无损性和它对水分含量与受限尺度测量的精准性，使得利用该技术表征同一样品经过不同次数冻融循环后的孔隙结构演化过程成为可能，且无需预先干燥。基于此，以白水泥砂浆试件为研究对象，将磁共振技术应用到砂浆材料冻融损伤研究当中，采用快速和慢速冻融试验制度，观测经历一定冻融循环次数后砂浆试件孔结构的损伤规律，并且密切关注不同大小孔隙分布的变化过程。通过观察常温与高温养护砂浆从无损伤到轻微损伤最后到完全损伤时孔结构特征的变化，研究养护制度对砂浆冻融损伤的影响，研究冻融循环实验制度对砂浆孔结构和微裂纹演化过程的影响，并揭示砂浆在整个冻融循环过程中的孔结构损伤规律。研究结果揭示了冻融过程中水泥基材料不同孔隙的作用和冻融损伤的物理起源。

1 实验

1.1 材料与制备

采用河北乾宝特种水泥有限公司生产的白色硅酸盐水泥(52.5 级，白度大于 87)和 ISO 标准砂来制备灰砂比为 1:3、水灰比为 0.50 的砂浆，不添加任何其它外加剂和掺合料。白色硅酸盐水泥的化学组成(质量分数)为：CaO (62.60%)，SiO_2 (21.70%)，Al_2O_3 (14.59%)，MgO (2.34%)，SO_3 (2.30%)，R_2O (0.41%)，Fe_2O_3 (0.48%)。

按设计配合比制备白水泥砂浆材料并浇筑在 100 mm×100 mm×300 mm 长方体试模中，24 h 拆模后浸泡在恒温 20 ℃的饱和石灰水中养护。28 d 后，利用钻芯机在棱柱体试块中心部位钻芯、切割出直径 25 mm、高 50 mm 的小圆柱体，真空饱水后备用。

1.2 测试

取一部分圆柱体试件浸泡在 20 ℃的温水中养护 140 d，另一部分试件浸泡在 80 ℃热水中养护 56 d 后置入 20 ℃的温水中继续养护 84 d。每种砂浆试件分别经历快速冻融和慢速冻融作用。试件标记为 WM50-20(80)-A(B)，其中 WM 表示白水泥砂浆，50 表示水灰比为 0.50，20(80)表示养护温度为 20(80) ℃，A(B)代表快速(慢速)冻融。快速和慢速冻融试验过程按《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》[20]进行。冻融过程中的降温速率均在 5~10 ℃/h，其中快速冻融为水冻水融，单个完整冻融循环耗时约 2 h，慢速冻融为气冻水融，单个完

整冻融循环耗时约 10 h。20 ℃(80 ℃)养护砂浆试件每经过 5(2)次冻融循环后暂停试验，测量质量损失率并利用低场磁共振技术测试孔结构[13, 21]。

冻融试验开始前，用高精度天平测量试件的初始质量 m_0(g)，用低场磁共振测量孔隙水的初始含量 m_{w0}(g)。经过 i 次冻融循环后，测量试件的质量 m_i 和孔隙水的含量 m_{wi}。利用相对质量损失率 m_{ri} 表征冻融过程试件的损伤程度，如下式所示：

$$m_{ri}=\frac{m_0-m_i}{m_0}\times 100\% \tag{1}$$

由于冻融损伤试件的体积较难准确测量，而孔隙水含量可利用低场磁共振技术进行快速准确测定，进而可以快速测量单位固体骨架的体积孔隙率或比孔容，它可用来表示孔隙体积的变化，见式(2)：

$$\phi=\frac{V_w}{m_i-m_{wi}} \tag{2}$$

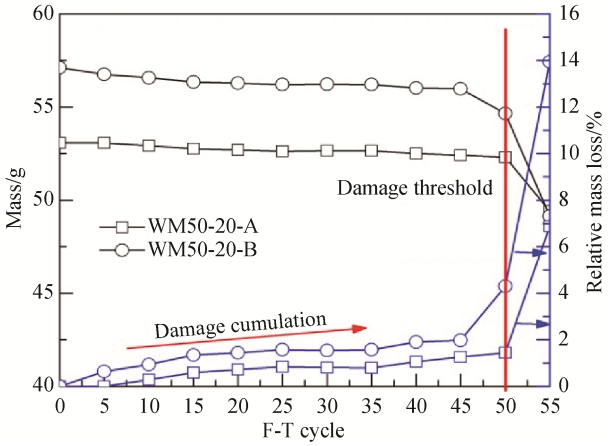
式中：ϕ 为单位质量固体骨架的孔隙体积(cm^3/g)；V_w 为低场磁共振技术测量所得孔隙水体积(cm^3)，它与孔隙水质量之间满足关系式 $m_{wi}=\rho_w V_w$，其中 ρ_w 为孔隙水的密度(取为 1 g/cm^3)。

所用低场磁共振测试仪器来自北京 Limecho 公司，仪器主频为 2 MHz。对试件进行饱和面干处理后称量其质量，之后用聚乙烯膜包裹严密，并通过 CPMG 脉冲序列来测试表征孔径大小的横向弛豫时间谱 T_2 (s)，回波间隔设置为 60 μs，以完整采集弛豫时间非常短的纳米级小孔内水分的衰减信号；回波个数视情况采用 30 000~80 000 个，以完整测量到横向弛豫时间较长的大孔内部自由水衰减信号。扫描次数设定为 64 次，以使得信噪比大于 90。相邻两次 CPMG 脉冲序列扫描的时间间隔取为 15 s，最终采集得到横向弛豫脉冲回波信号的幅值序列 $M(t)$，$t=n(n=1,2,3...)$。利用同型号低场磁共振设备测得的表面弛豫速率为(1.69±0.26) nm/ms[13]。

2　结果与讨论

2.1　质量变化

在冻融循环过程中，20 ℃温水与 80 ℃热水养护砂浆试件的质量与相对质量损失变化规律如图 1 和图 2 所示。随着冻融循环次数的增加，试件质量总体上缓慢降低；在经历一定冻融循环次数后，试件质量迅速降低并最终完全破坏。使用两种冻融制度得到的质量变化曲线相差不明显，表明饱水砂浆试件冻融破坏过程与冻融时长、方式无显著相关性。



WM50-20-A: Sample A of mortar cured at 20 ℃; WM50-20-B: Sample B of mortar cured at 20 ℃.

图 1　20 ℃养护砂浆试件在冻融循环作用下的绝对质量和相对质量损失率的变化过程

Fig. 1　Evolution of mass loss and relative mass loss of mortar specimens cured at 20 ℃ under freeze-thaw action

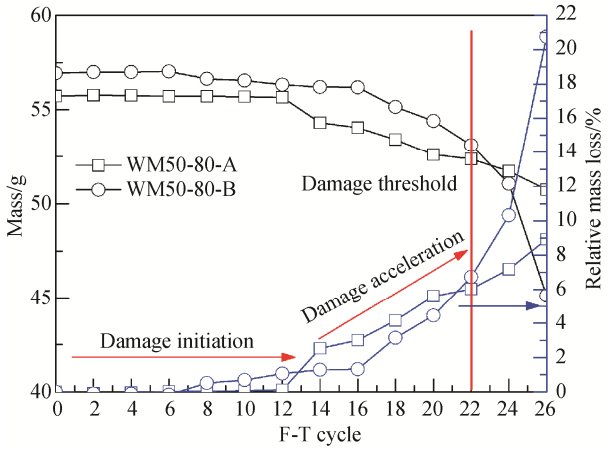


图 2　80 ℃养护砂浆试件在冻融循环作用下的绝对质量和相对质量损失率的变化过程

Fig. 2　Evolution of mass loss and relative mass loss of mortar specimens cured at 80 ℃ under freeze-thaw action

值得注意的是，无论是水冻水融的快速冻融还是气冻水融的慢速冻融试验条件，80 ℃热水养护砂浆试件的抗冻性明显低于 20 ℃温水养护砂浆，它在经历较少冻融循环次数时就开始出现损伤破坏现象。在完全冻碎时，80 ℃热水养护使砂浆抗冻融次数由 55 次大幅降至 26 次，抗冻能力降低 53%。

通过试件相对质量损失率随冻融次数增加的变化曲线，能更直观地分析砂浆的破坏过程。在冻融循环初期，试件的相对质量损失率缓慢增加，表明砂浆冻融破坏存在一个渐进累积的过程。该现象在相关文献中已有普遍报道[22]。从图 1 和图 2 还可以看出，20 ℃温水与 80 ℃热水养护砂浆试

件在冻融过程中的质量损失速率并不相同。对20 ℃温水养护砂浆试件来说，在第 50 次冻融循环前，试件相对质量损失的增加非常缓慢，但此后迅速增长。可以认为，经历 50 次冻融循环作用后，20 ℃温水养护砂浆试件已达到破坏阈值(图 1)。对于 80 ℃热水养护的砂浆试件，质量损失率随冻融循环次数的变化更为复杂。图 2 表明 80 ℃热水养护砂浆试件冻融破坏过程可分为 3 个阶段。1)劣化起始阶段：在第 12 次冻融循环前，试件几乎没有质量损失或仅有微小的质量损失，表明在这一阶段冻融破坏仅处于初始阶段。2)劣化加速阶段：在第 12~24 次冻融循环之间，试件的质量损失率快速增加，表明材料处于加速冻融损伤阶段。3)裂缝贯穿阶段：经 24 次冻融循环后，试件质量损失率迅速累积，试件在 26 次冻融循环后发生完全破坏。高温养护砂浆在冻融循环作用下的多阶段劣化规律在文献中鲜有报道。试件质量测量结果表明，高温养护会加速水泥基材料的冻融破坏过程。

2.2 温度对孔隙结构的影响

养护温度会对水泥基材料的微观结构产生显著影响。图 3 展示了砂浆材料在冻融循环作用前的孔径分布。由于此时试件没有经历冻融作用，孔径分布只与材料组成及养护方式有关。20 ℃(80 ℃)养护的砂浆材料在未经冻融作用时的孔隙主要由半径在 20 nm(40 nm)以下的 C-S-H 层间孔、凝胶孔与凝胶间孔组成，它们的体积占孔隙总体积的 90%以上。而在更粗大的孔隙尺寸范围(数十纳米至数十微米)内出现了数个微小的孔径分布峰，可认为是毛细孔，主要源自于不同原材料颗粒和水化产物之间未填充的空间。其中，特征尺寸在 8 μm 左右的分布峰最为明显，代表了水泥颗粒之间以及水泥与细骨料之间未被水化产物填充的孔隙空间(又称作 inter-particle space[23–24])，与水泥颗粒尺寸(10 μm 左右)在同一尺度(称为粗毛细孔)。介于凝胶孔和粗毛细孔之间的孔隙称为介观毛细孔，代表了颗粒之间紧密堆积后的狭小通道、水化产物间的孔隙以及冻融过程产生的微裂纹。

对比 20 ℃温水养护和 80 ℃热水养护砂浆试件的孔径分布可以发现，80 ℃热水养护使凝胶孔显著粗化，且粗毛细孔的分布强度增加。从图 3 可见：经过 80 ℃热水养护后，砂浆的凝胶孔含量从 0.082 6 mL/g 增加到 0.098 7 mL/g，增幅为 19.5%；临界孔径从 2.22 nm 增大到 4.47 nm，增幅达 101.4%；凝胶孔分布上限从 20 nm 增大到 40 nm，增加了 1 倍。临界孔隙表征了多孔材料形成逾渗通路的最大孔隙尺寸，热水养护导致的孔隙粗化必然将显著降低砂浆的抗渗性[13,25–26]。从图 3 还可以看出，养护温度几乎不会对粗毛细孔的特征尺寸产生影响，但能提高其分布强度，表明颗粒分布不会受到养护温度的影响，但是能释放封闭的粗毛细孔。由于 80 ℃热水养护作用会导致 C-S-H 凝胶聚合并使微观孔隙结构粗化[13,26]，这也可能是导致砂浆抗冻性明显减弱的主要原因。

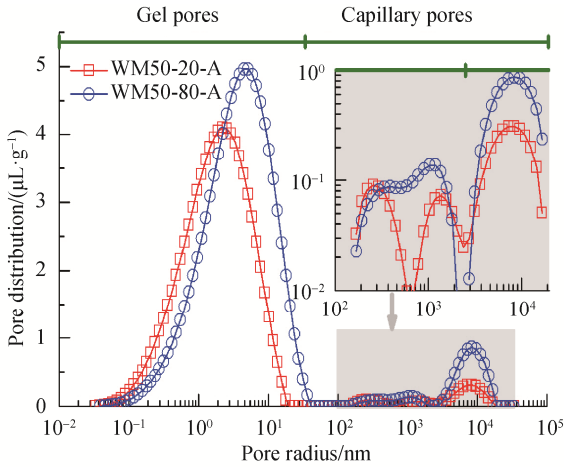


图 3 20 ℃和 80 ℃养护砂浆试件的初始孔径分布

Fig. 3 Initial pore size distribution curves of mortar specimens cured at 20 ℃ and 80 ℃

2.3 孔径分布变化

图 4 和图 5 分别展示了 20 ℃温水养护和 80 ℃热水养护砂浆试件在经历不同次数冻融循环作用后的孔径分布。为了清晰地展现孔径分布的变化，对介观孔隙做了局部放大处理。可见，试件在经过冻融循环作用后，孔径分布曲线分布峰的数量和强度均发生了显著变化。以下来具体对比分析砂浆试件在冻融循环过程中孔结构的演变过程与规律。

1) 凝胶孔基本不受冻融循环作用的影响。无论是快速冻融还是慢速冻融，砂浆试件的凝胶孔孔径分布在经历不同次数冻融循环作用后始终保持基本重合。20 ℃温水养护砂浆试件在快速冻融和慢速冻融作用下的凝胶孔(r≤20 nm)含量分别为(85.27±2.05) μL/g 和(85.05±2.05) μL/g(见图 6)；当养护温度提高到 80 ℃，相应快速冻融和慢速冻融作用下砂浆

试件凝胶孔(r≤40 nm)含量为(104.02±3.43) μL/g 和(97.84±3.10) μL/g(见图 7)。上述数据证明冻融过程不会影响砂浆试件凝胶孔的含量和分布，即不会影响凝胶孔隙结构。

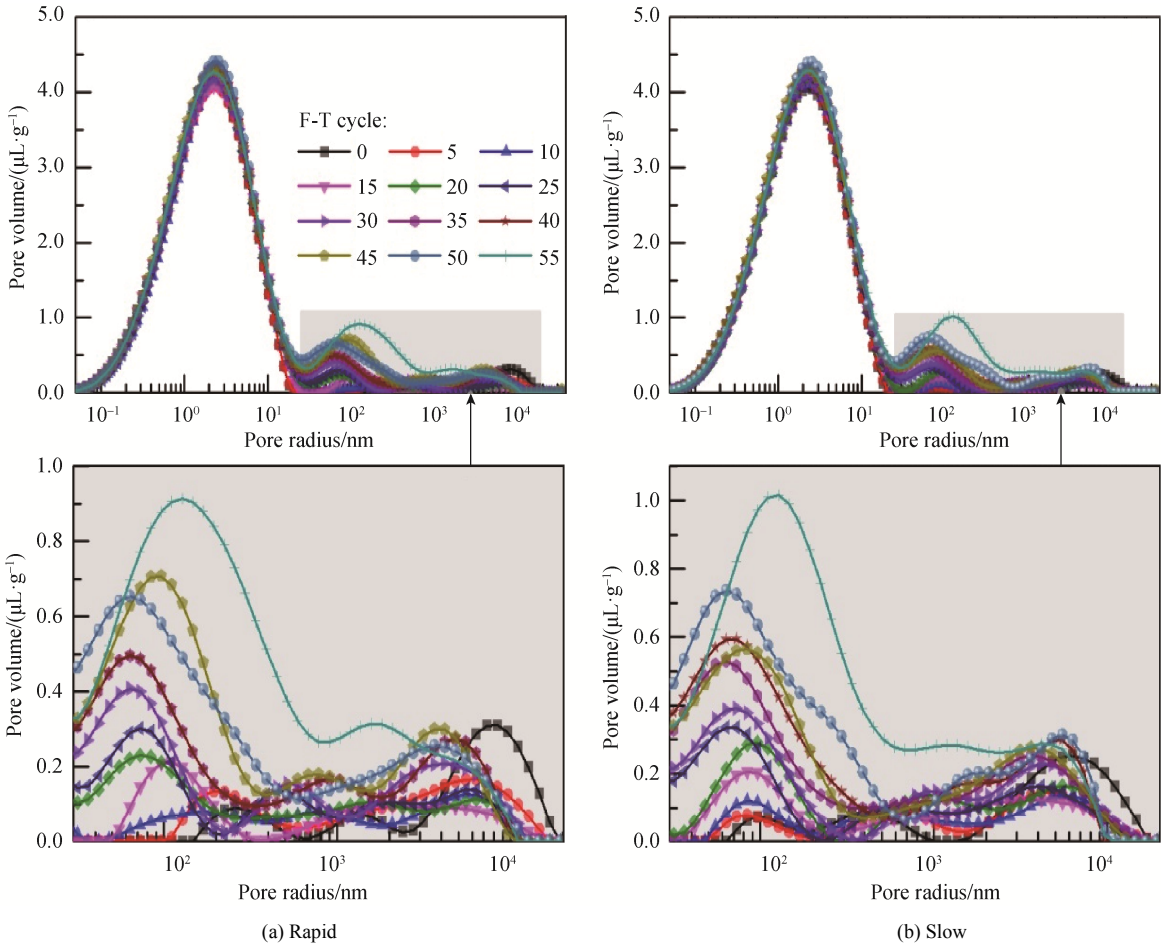


图 4　快速和慢速冻融条件下 20 ℃养护砂浆试件的完整孔径分布和大于 20 nm 孔隙的孔径分布

Fig. 4　Whole pore size distributions and these of the pores larger than 20 nm of mortar specimens cured at 20 ℃ under rapid and slow freeze-thaw loads

2) 冻融循环作用对粗毛细孔(>2 μm)分布没有显著影响。从图 4 和图 5 可见，随着冻融次数的增加，粗毛细孔分布强度和特征孔径仅有轻微改变。20 ℃温水养护砂浆试件的粗毛细孔变化比 80 ℃热水养护砂浆试件更为明显。根据孔径分布曲线对粗毛细孔含量进行计算，发现 20 ℃温水养护砂浆试件在快速冻融和慢速冻融作用下的粗毛细孔含量分别为(1.88±0.60) μL/g 和(2.01±0.56) μL/g (见图 6)；当养护温度提高到 80 ℃时，相应快速冻融和慢速冻融作用下砂浆试件粗毛细孔含量为(7.30±0.52) μL/g 和(6.54±0.59) μL/g (见图 7)。结果表明，粗毛细孔隙含量并没有随着冻融循环次数的改变而发生显著变化。

3) 介观尺寸孔隙的孔径分布受冻融循环作用的影响非常显著。从孔径分布曲线中可以观察到，在冻融损伤过程中先是出现半径约为 100 nm 的孔隙；随着冻融循环次数的增加，该范围孔的分布强度逐渐升高，并最终超过粗毛细孔的分布强度(见图 4 和图 5)。根据孔隙尺寸，这些孔隙在尺寸上属于介观毛细孔(见图 3)，但根据冻融损伤历程可以将它们定性为砂浆基体的微裂纹。计算表明，在经历 55 次冻融循环后，20 ℃温水养护砂浆试件在快速冻融作用下的介观毛细孔和微裂纹含量从 0.94 μL/g 提高到 17.69 μL/g，在慢速冻融作用下从 1.09 μL/g 提高到 17.54 μL/g，均提高了 16 倍(见图 6)。对于养护温度为 80 ℃的砂浆试件，在经历 26 次冻融循环作用后，其介观毛细孔和微裂纹在快速冻融作用下从 1.55 μL/g 提高到 24.29 μL/g，在慢速冻融作用下

从 1.57 μL/g 提高到 37.25 μL/g(图 7)。由于微裂纹体积显著高于介观毛细孔，因此在之后的分析中直接使用微裂纹代表介观尺寸总孔隙。分析低场磁共振技术测量所得孔结构表明，冻融循环损伤作用集中体现在 100 nm 左右微裂纹的产生和发展。这些微裂纹的连通最终导致材料完全冻坏。

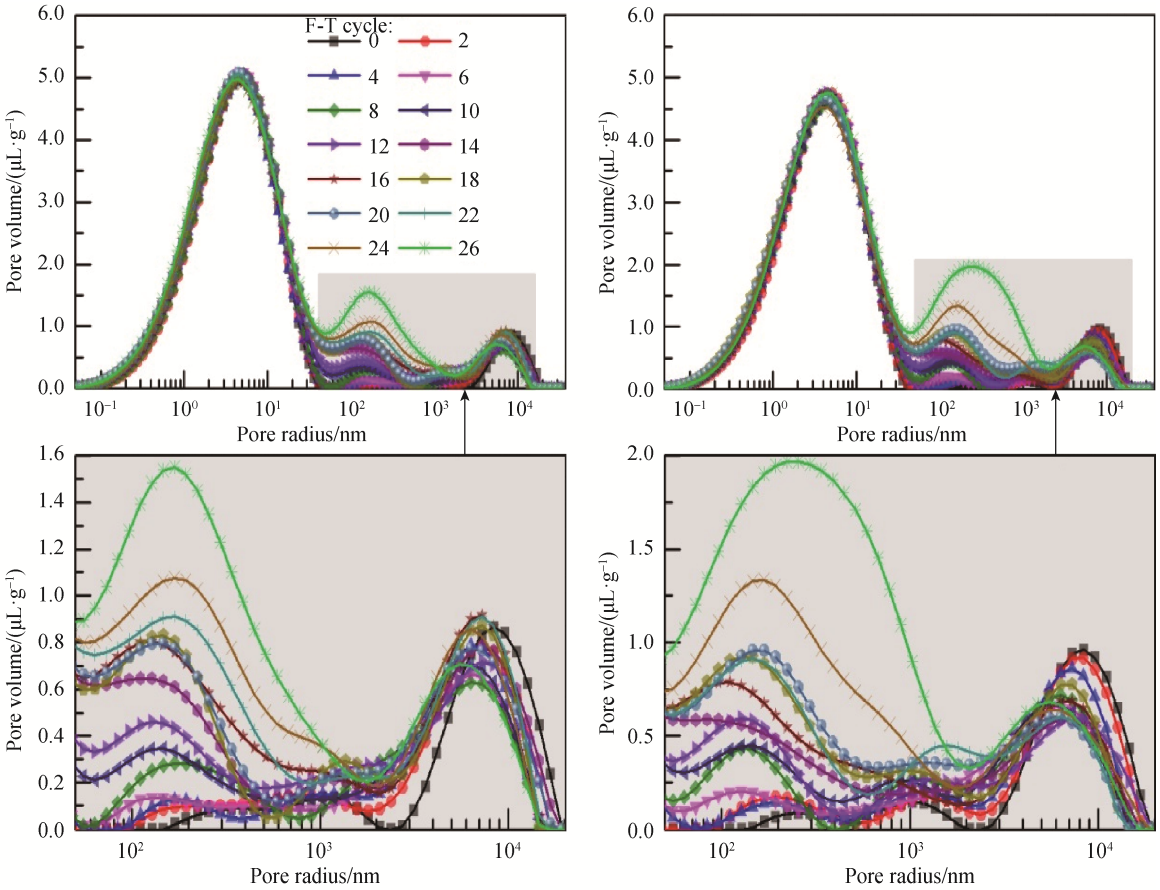


图 5　快速(a)和慢速(b)冻融条件下 80 ℃养护砂浆试件的完整孔径分布和大于 40 nm 孔隙的孔径分布

Fig. 5　Whole pore size distribution curves and these of the pores larger than 40 nm of mortar specimens cured at 80 ℃ under (a) rapid and (b) slow freeze-thaw actions

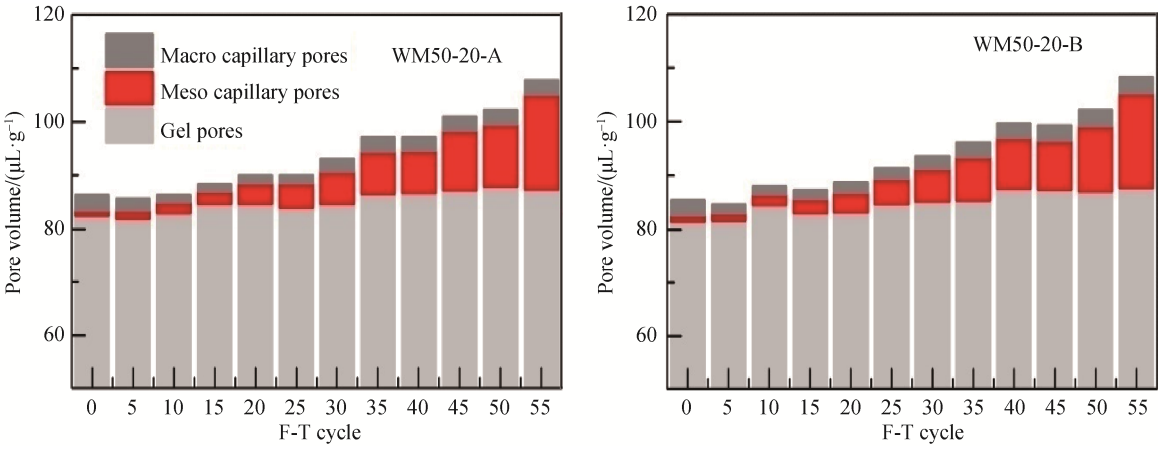


图 6　快速(a)和慢速(b)冻融条件下 20 ℃养护砂浆试件凝胶孔、介观毛细孔(微裂纹)和粗毛细孔的体积变化

Fig. 6　Changes of gel, meso capillary (micro cracks) and macro capillary pores of the mortars cured at 20 ℃ under (a) rapid and (b) slow freeze-thaw actions

2.4　影响因素与机理讨论

图 8 展示了微裂纹体积分数随冻融次数的变化曲线。结果表明，快速冻融和慢速冻融导致的微裂纹体积分数曲线基本一致，表明砂浆试件的微裂纹变化过程与所采用的冻融制度无关，该结论与质量损失率的测量结果类似(见图 1 和图 2)。

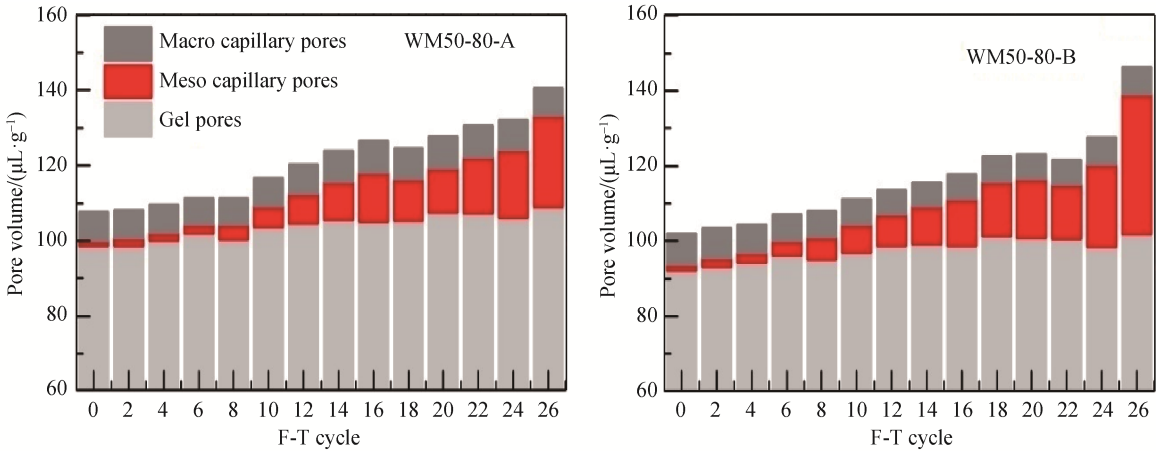
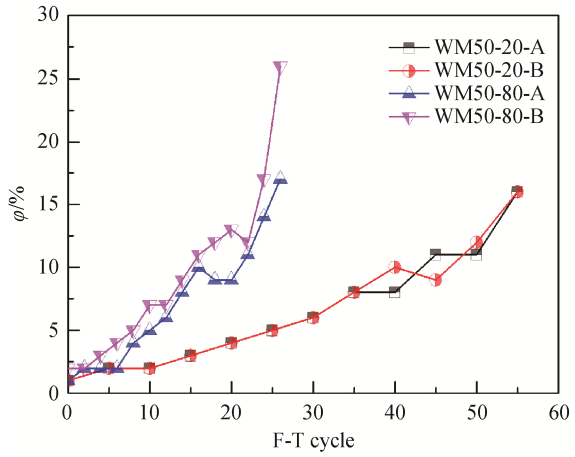


图 7　快速(a)和慢速(b)冻融条件下 80 ℃养护砂浆试件凝胶孔、介观毛细孔(微裂纹)和粗毛细孔的体积变化

Fig. 7　Changes of gel, meso capillary (micro cracks) and macro capillary pores of the mortars cured at 80 ℃ under (a) rapid and (b) slow freeze-thaw actions



φ—volume fraction of meso-capillary pores.

图 8　微裂纹体积分数随冻融次数的变化过程

Fig. 8　Changes of micro crack ratio with freeze-thaw cycles

砂浆试件微裂纹体积分数随冻融循环的变化过程与质量损失率存在显著差异。首先，微裂纹体积分数在冻融循环作用下的增长比质量损失率更敏感。在起初几个冻融循环作用下，即可检测到微裂纹体积分数的明显增大，80 ℃热水养护的砂浆试件(WM50-80 系列试件)尤其显著。其次，微裂纹体积分数随冻融循环次数的变化在破坏阈值前(见图 1 和图 2)接近线性增长(见图 8)。80 ℃热水养护砂浆试件的微裂纹体积分数在冻融循环作用下的增长速率几乎是 20 ℃温水养护砂浆试件的 2 倍。例如，在微裂纹体积分数增长量为 10%条件下，20 ℃温水养护砂浆试件所需冻融循环次数为 40 次(图 8)，而 80 ℃热水养护砂浆试件仅需 20 次。这充分表明，热水养护会显著加速砂浆的冻融破坏。

所有砂浆试件的微裂纹体积分数与质量损失率之间的关系如图 9 所示。从图 9 可以发现，微裂纹体积分数与质量损失率大致符合双线性关系，转折点约在 m_{ri}=2%。当 m_{ri}≤2%，两者的斜率接近 4.5；而当 m_{ri}>2%，两者的斜率接近 1。这表明，与传统质量损失率这一参数相比，低场磁共振测量所得微裂纹变化在早期对冻融循环作用更为敏感。由此可以推定，低场磁共振技术可以更准确地探测水泥基材料的早期冻融损伤。

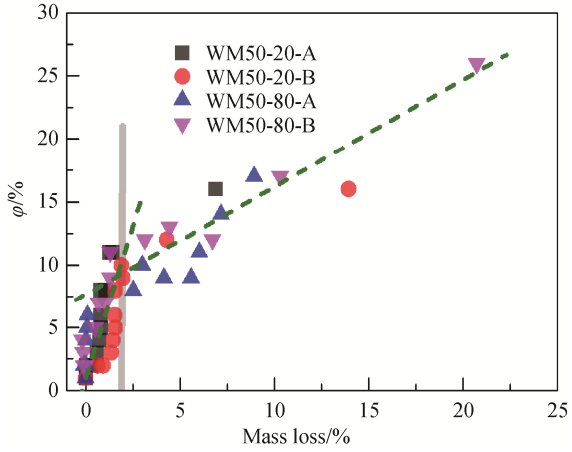


图 9　微裂纹体积分数随砂浆试件质量损失率的变化

Fig. 9　Relationship between micro crack ratio and relative mass loss

回顾图 1~图 7 的试验结果不难发现，养护制度会显著改变相同配合比砂浆的孔隙结构，冻融过程实际上并不会改变原本的材料孔隙结构，但会使介观尺度的微裂纹逐渐累积。提高养护温度会导致 C-S-H 凝胶发生交联，粗化孔隙结构[13,26]。注意到所采用的冻融循环制度的最低温度为–18~–20 ℃，根据 Gibbs-Thomson 方程可知，–20 ℃条件下理论可结冰孔径低至 3.4 nm[27]，表明凝胶孔在理论上也可能发生冻融损伤。但实际上，水泥基材料的冻融过程比理想状态复杂得多。一方面，水泥基材料的孔隙溶液是一种包含多种离子的高碱性溶液[28]，它们的存在会降低结冰温度。另一方面，孔壁表面与水分子之间存在的强相互作用也会使孔壁表面形成一层数纳米厚的未结冰似水层[29]，进一步降低凝胶孔结冰温度。因而可以认为，在工程上常用的快速和慢速冻融循环制度下，凝胶孔隙结构保持不变(见图 10)。有试验分析表明，更低温度的冻融循环可能改变凝胶孔结构[18–19]，相关研究有待进一步深化。

孔隙水结冰首先发生在尺寸较大的饱水粗毛细孔[2–3,27,29]。对于饱水的多孔材料，毛细孔结冰会产生巨大的静水压力，这些静水压力可以通过孔隙水迁移来释放(在引气混凝土中，气泡的引入缩短了排水距离)，当该静水压力无法释放并逐渐累积时，便会持续作用于材料固体骨架。一旦应力超过材料强度，便使材料内部形成微裂纹(见图 10)，且微裂纹随着冻融循环次数的增加而逐渐累积。但在冻融循环作用的早期，表面微裂纹的产生和发展并不足以导致材料表面发生严重剥蚀，因而质量损失率在冻融早期并不显著(见图 1 和图 2)。随着冻融循环的不断作用，微裂纹逐渐产生、扩展并形成彼此连通的裂纹网络，进而会显著加速材料的表面剥蚀。初始毛细孔隙率越高(如 80 ℃热水养护砂浆试件，见图 3)，低温条件下孔溶液越容易结冰且结冰量也越大，孔隙结冰导致的静水压力和结晶压力也越大[30]。由此导致的微裂纹产生与发展的速率更快(见图 8)，表面剥蚀也越严重(见图 2)。

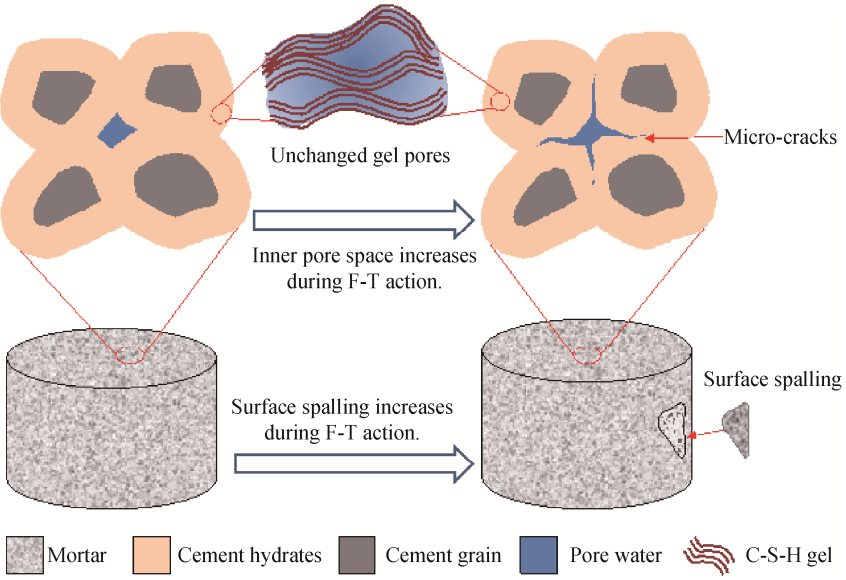


图 10 冻融循环作用下砂浆表面剥蚀破坏和内部开裂损伤破坏示意图

Fig. 10 Schematic illustration of the internal pore damages and superficial spalling of mortars under freeze-thaw loads

3 结论

1) 砂浆材料的质量损失率随冻融循环次数的增加呈非线性增加趋势，并存在一个从损伤累积到完全破坏的临界阈值。

2) 快速和慢速冻融不会对凝胶孔和粗毛细孔产生显著影响。在冻融损伤过程中，砂浆内部先产生半径约为 100 nm 的微裂纹，其体积含量随冻融循环次数的增加而逐渐增大。

3) 80 ℃热水养护砂浆试件的抗冻性明显低于 20 ℃温水养护的砂浆试件，前者的微裂纹发展累积的速率约是后者的 2 倍。

4) 微裂纹体积分数与质量损失率大致符合双线性关系。微裂纹体积变化在冻融循环早期对冻融作用更为敏感，后期与宏观质量损失率的敏感程度相当。作为一种无损检测技术，低场磁共振技术能够更准确地探测水泥基材料的早期冻融损伤。

参考文献:

[1] 金伟良，赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 北京: 科学出版社 2014.

JIN Weiliang, ZHAO Yuxi. Durability of Concrete Structure[M]. Beijing: Science Press, 2014.

[2] 曾强. 水泥基材料低温结晶过程孔隙力学研究[D]. 清华大学, 2012.
ZENG Qiang. Poromechanics of freezing behavior of cement-based porous materials saturated with salt solution [dissertation, in Chinese]. Tsinghua University 2012.

[3] LIU Lin, WANG Xuecheng, ZHOU Jian, et al. Investigation of pore structure and mechanical property of cement paste subjected to the coupled action of freezing/thawing and calcium leaching[J]. Cem Concr Res, 2018, 109: 133–146.

[4] SMITH S H, QIAO Chunyu, SURANENI P, et al. Service-life of concrete in freeze-thaw environments: Critical degree of saturation and calcium oxychloride formation[J]. Cem Concr Res, 2019, 122: 93–106.

[5] SUN Chengzhen, ZHOU Runfeng, ZHAO Zhixiang, et al. Nanoconfined fluids: what can we expect from them[J]. J Phys Chem Lett, 2020, 11: 4678−4692

[6] ZHANG Zhidong, SCHERER G W. Evaluation of drying methods by nitrogen adsorption[J]. Cem Concr Res, 2019, 120: 13–26.

[7] ZENG Qiang, WANG Xiaohu, YANG Pengcheng, et al. Tracing mercury entrapment in porous cement paste after mercury intrusion test by X-ray computed tomography and implications for pore structure characterization[J]. Mater Charact, 2019, 151: 203–15.

[8] WANG Xiaohu, PENG Yu, WANG Jiyang, et al. Pore structure damages in cement-based materials by mercury intrusion: a non-destructive assessment by X-ray computed tomography[J]. Materials, 2019, 12(14): 2220.

[9] JACOBSEN S, MARCHAND J, HORNAIN H. SEM observations of the microstructure of frost deteriorated and self-healed concretes[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(8): 1781–1790.

[10] SUZUKI T, OHTSU M. Quantitative damage evaluation of structural concrete by a compression test based on AE rate process analysis[J]. Constr Build Mater, 2004, 18(3): 197–202.

[11] MCDONALD P J, ISTOK O, JANOTA M, et al. Sorption, anomalous water transport and dynamic porosity in cement paste: A spatially localized ^{1}H NMR relaxation study and a proposed mechanism[J]. Cem Concr Res, 2020, 133: 106045

[12] KONIGSBERGER M, HELLMICH C, PICHLER B. Densification of C-S-H is mainly driven by available precipitation space, as quantified through an analytical cement hydration model based on NMR data[J]. Cem Concr Res, 2016, 88: 170–183.

[13] 谢恩慧，周春圣. 利用低场磁共振弛豫测孔技术预测水泥基材料的水分渗透率[J]. 硅酸盐学报 2020, 48(11): 1808–1816.
XIE Enhui, ZHOU Chunsheng. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1808–1816.

[14] JEHNG J Y, SPRAGUE D T, HALPERIN W P. Pore structure of hydrating cement paste by magnetic resonance relaxation analysis and freezing[J]. Magnetic Resonance Imag, 1996, 14(7/8): 785–791.

[15] OVERLOOP K, VANGERVEN L. Freezing phenomena in adsorbed water as studied by NMR[J]. J Magnetic Resonance(A), 1993, 101(2): 179–187.

[16] KORB J, Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement [J]. Prog Nuclear Magnetic Resonance Spectr, 2018, 104: 12–55.

[17] 李杰林，周科平，张亚民，等. 基于核磁共振技术的岩石孔隙结构冻融损伤试验研究[J]. 岩石力学与工程学报 2012, 31(6) 1208–1214.
LI Jielin, ZHOU Keping, ZHANG Yamin, et al. Chin J Rock Mech Eng (in Chinese), 2012, 31(6) 1208–1214.

[18] SHEN Yanjun, WANG Yongzhi, WEI Xin, et al. Investigation on meso-debonding process of the sandstone–concrete interface induced by freeze–thaw cycles using NMR technology[J]. Constr Build Mater, 2020, 252: 118962.

[19] KOGBARA R B, IYENGER S R, GRASLEY Z C, et al. Non-destructive evaluation of concrete mixtures for direct LNG containment[J]. Mater Design, 2015, 82 260–272.

[20] GB/T 50082–2009. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S]. 2009.
GB/T 50082–2009. Standard test method for long-term performance and durability of ordinary concrete[S]. 2009.

[21] ZHOU Chunsheng, REN Fangzhou, WANG Zhendi, et al. Why permeability to water is anomalously lower than that to many other fluids for cement-based material?[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 373–384.

[22] YUAN Jie, DU Zhenyu, WU Yue, et al. Freezing-thawing resistance evaluations of concrete pavements with deicing salts based on various surfaces and air void parameters[J]. Constr Build Mater, 2019, 204: 317–326.

[23] MOSTAFA A M, YAHIA A. Physico-chemical kinetics of structural build-up of neat cement-based suspensions[J]. Cem Concr Res, 2017, 97: 11–27.

[24] BOGNER A, LINK J, BAUM M, et al. Early hydration and microstructure formation of Portland cement paste studied by oscillation rheology, isothermal calorimetry, ^{1}H NMR relaxometry, conductance and SAXS[J]. Cem Concr Res, 2020, 130: 105977.

[25] FAN Lidan, ZHANG Zhijian, YU Yongqiang, et al. Effect of elevated curing temperature on ceramsite concrete performance[J]. Constr Build Mater, 2017, 153: 423–429.

[26] GAJEWICZ-JAROMIN A M, MCDONALD P J, MULLER A C A, SCRIVENER K. Influence of curing temperature on cement paste microstructure measured by 1H NMR relaxometry[J]. Cem Concr Res, 2019, 122: 147–156.

[27] SUN Zhenhua, SCHERER G W. Pore size and shape in mortar by thermoporometry [J]. Cem Concr Res, 2010(40)5: 740–751.

[28] HONORIO T, BORE T, BENHOUDJEMA F, et al. Dielectric properties of the pore solution in cement-based materials[J]. J Molecular Liquids, 2020, 302: 112548.

[29] ZENG Qiang, LI Kefei. Quasi-liquid layer on ice and its effect on the confined freezing of porous materials[J]. Crystals 2019, 9(5): 250.

[30] ZENG Qiang, TEDDY F, LI Kefei. Freezing behavior of cement pastes saturated with NaCl solution[J]. Constr Build Mater, 2014, 59: 99–110.