

# 冻融循环下混凝土内部结冰及氯离子传输规律的数值研究

李林洁<sup>1</sup>, 刘清风<sup>1,2</sup>

(1. 上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院, 海洋工程国家重点实验室, 上海 200240;

2. 上海市公共建筑和基础设施数字化运维重点实验室, 上海 200240)

**摘 要:** 北方除冰盐地区和临海地区的混凝土耐久性问题显著。冻融循环作用会粗化孔隙结构, 促进氯离子传输; 另外, 温度的降低会使孔隙溶液结冰, 阻碍离子传输。而氯盐浓度的改变也会影响孔隙相变, 进而再度作用于离子传输。针对这一复杂的耦合过程, 本工作提出了冻融过程中孔隙溶液结冰率计算模型, 进而分析溶液结冰对离子传输的影响, 并建立经过多组第三方试验验证的冻融-离子传输的多相数值模型。结果表明: 混凝土的结冰率及氯离子浓度均随着冻融循环次数的增加而增大; 冻融温度及冻融持续时间对氯离子的传输具有重要影响; 外界盐溶液浓度的增加虽有利于孔隙结冰温度的降低和结冰率的减小, 但总体上仍加速氯离子的传输, 加速混凝土耐久性的恶化。

**关键词:** 混凝土耐久性; 冻融循环; 氯离子; 多相数值模型; 结冰率

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2245-12

网络出版时间: 2022-03-11



## Numerical Analysis on Freezing Rate and Chloride Transport in Concrete Subjected to Freeze-Thaw Cycles

LI Linjie<sup>1</sup>, LIU Qingfeng<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Ocean Engineering, School of Naval Architecture, Ocean & Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Key Laboratory for Digital Maintenance of Buildings and Infrastructure, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The durability problem of concrete structures is severe in deicing salt and marine areas. The coarsen of pore structure caused by freeze-thaw cycles (FTCs) can promote chloride transport. The pore solution can freeze into ice during the decrease of freezing temperature and consequently block chloride transport. Also, the change of chloride concentration affects the phase transition of pore solution and then chloride transport. This paper proposed a model considering freezing rate of porous solution during FTCs to analyze the effect of icing on the ionic transport. A multi-phase numerical model for coupling the binary actions of freeze-thaw and chloride transport was proposed and also verified via multiple third-party experiments. The results indicate that the freezing rate and chloride concentration increase with the increase of FTCs, and the temperature and duration of FTC both have an impact on the chloride transport. In addition, the increase of solution concentration also accelerates the chloride transport and the concrete structure deterioration although it is conducive to the decrease of pore freezing temperature and freezing rate.

**Keywords:** concrete durability; freeze-thaw cycles; chloride; multi-phase numerical model; freezing rate

混凝土的耐久性问题是钢筋混凝土结构服役过程中面临的首要问题<sup>[1]</sup>, 氯离子侵蚀又是引起结构耐久性问题的最重要原因<sup>[2-4]</sup>。当钢筋表面的氯浓度超过阈值时, 钢筋钝化膜破坏并开始腐蚀, 从而引

起钢筋混凝土耐久性降<sup>[5-6]</sup>。位于冻融环境中的钢筋混凝土结构, 内部水循环结冰-融化发生相变, 产生冻胀力<sup>[7]</sup>。随着循环次数及温度的改变, 应力超过混凝土强度极限, 使混凝土结构内部产生大量微裂

收稿日期: 2021-12-16。 修订日期: 2022-02-28。

基金项目: 国家自然科学基金(51978396); 上海市“青年科技启明星计划”(19QA1404700); 上海交通大学深蓝计划。

第一作者: 李林洁(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 刘清风(1986—), 男, 副教授, 博士研究生导师。

Received date: 2021-12-16. Revised date: 2022-02-28.

First author: LI Linjie (1995—), female, Master candidate.

E-mail: 18843103016@163.com

Correspondent author: LIU Qingfeng (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liuqf@sjtu.edu.cn

纹<sup>[8-9]</sup>, 加剧结构损伤。

对于寒冷地区的海洋环境或除冰盐环境, 氯离子含量丰富, 冻融损伤与氯离子侵蚀相互作用, 进一步加速钢筋混凝土结构性能的劣化<sup>[10-12]</sup>。冻融循环作用导致孔结构损伤, 加速氯离子的传输。而冻融温度的降低使孔隙溶液结冰, 阻塞离子传输通道, 减缓离子的传输。另一方面, 盐浓度的增加降低溶液结冰温度及结冰率, 加速氯离子的侵蚀。冻融循环与氯离子传输耦合作用, 最终导致混凝土结构耐久性的急剧劣化。

近年来, 学者们开始采用解析和数值模型来研究冻融作用机理。Coussy 等<sup>[13]</sup>指出了在饱和条件下, 混凝土膨胀主要是由液态水转化为冰所引起的水压, 且多余的液体从冻结场排出引起。Zuber 等<sup>[14]</sup>采用孔隙力学模型得出冰的形成过程及冰压力直接受材料孔径分布的影响, 水首先在较大的孔隙中结冰, 然后向小孔隙中渗透。Liu 等<sup>[15]</sup>建立孔隙弹塑性模型, 指出孔隙的水压力和冰晶压导致孔隙结构产生不可恢复的变形和粗化。而对于冻融循环与氯离子传输共同作用, 学者们采用多种手段进行了研究。Zhang 等<sup>[16]</sup>和 Ma 等<sup>[17]</sup>采用试验方法研究发现氯离子的渗入浓度与冻融循环次数有很好的相关性, 且离子的扩散系数与循环次数呈正相关。Chen 等<sup>[18]</sup>、Wang 等<sup>[19]</sup>和 Li 等<sup>[20]</sup>基于冻融损伤对氯离子传输系数的修正建立数值模型, 研究发现冻融循环作用可以显著加速氯离子的传输。然而, 现有研究大多忽略了冻融过程中混凝土孔隙结构结冰率的变化, 以及孔隙溶液的相变对离子传输的影响; 同时,

溶液盐浓度的变化对孔隙结冰情况及离子传输情况的影响也有待进一步研究。

为了深入研究冻融循环作用与氯离子传输的耦合作用机理, 本工作基于以上研究空缺, 创新性地提出综合考虑孔隙结构及盐溶液浓度的混凝土孔隙溶液结冰率计算模型, 并在这一基础上建立考虑孔隙结冰率和离子活性的冻融-氯传输耦合数值模型, 同时通过多组第三方试验验证了模型的可靠性。基于该模型, 本文进一步系统分析了冻融次数、冻融温度、冻融持续时间及溶液浓度影响下的孔隙结冰情况, 并阐明了这些参数对离子传输的重要影响。研究结果有助于深入理解冻融作用下混凝土孔隙液相变等相关因素对氯盐侵蚀的影响, 为沿海及除冰盐地区的混凝土耐久性设计和保障提供参考。

## 1 模型建立

冻融与氯盐的耦合作用引起孔溶液相变及孔结构损伤, 进而对离子传输产生重要影响。本节将首先建立冻融循环作用下孔隙结构损伤模型, 并基于此提出结冰率计算模型, 随后在这两者的基础上构建冻融-氯传输模型, 最后建立冻融-氯传输耦合的数值模型。由于裂缝会显著影响氯离子的传输, 对此课题组已在前期工作中详细探讨<sup>[21-23]</sup>。因此本工作的研究边界定为第一条裂缝出现之前, 聚焦于孔隙液结冰规律及其对氯传输的影响。

### 1.1 机理分析

冻融循环与氯离子传输耦合作用机理十分复杂, 如图 1 所示。混凝土在冻结过程中, 温度的

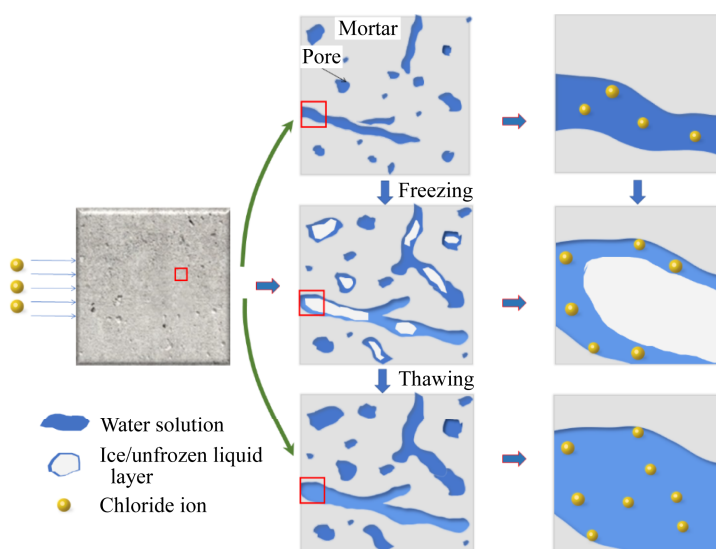


图 1 冻融循环对氯离子传输影响作用示意图

Fig. 1 Mechanisms of how FTCs affects chloride transport

降低使孔隙中的溶液结冰,一方面产生冻胀压力,导致孔隙结构粗化,促进氯离子传输,另一方面,冰阻塞部分传输通道,阻碍离子传输。而融化过程温度的升高,使孔隙中的冰晶体融化,释放堵塞的传输路径;与此同时,离子活性增加,加速向混凝土内部传输。而离子的侵入使溶液浓度增加,降低孔隙溶液的结冰温度和结冰率,减缓冻害的同时,增加了离子传输的通道,加速氯离子侵蚀。冻胀-融化在孔隙溶液中循环发生,使孔隙结构损伤积累,进一步影响孔隙结冰,对离子的传输产生极大影响。需要注意的是,孔隙壁和冰晶体之间的薄层,称为不结冰层,此层可在低温下保持为溶液状态<sup>[24]</sup>。还有研究表明,冰晶体的冻结-融化过程中存在滞回效应<sup>[25-26]</sup>;本研究为简化计算,将综合考虑此效应,即计算某一温度下的结冰量时,取冻结-融化结冰量的平均值。

## 1.2 混凝土孔隙结构损伤模型

冻融循环作用过程中,孔隙结构粗化,具体表现为孔隙率增加<sup>[27]</sup>,临界孔径增加和最可几孔径增大。毛细孔和凝胶孔均对氯离子的传输有重要作用,但毛细孔对冻融循环作用更加敏感,且当毛细孔的比例较大时,它对氯离子的传输起主导作用,因此本工作将着重考虑冻融循环作用下毛细孔隙率对氯离子传输的作用。砂浆中的毛细孔隙率与冻融循环次数之间的关系为:

$$\frac{d\varphi}{dN} = \lambda\varphi \quad (1)$$

式中:  $\varphi$  为毛细孔隙率;  $N$  为冻融循环次数;  $\lambda$  为经验常数。

对式(1)积分,可得:

$$\varphi = \varphi_0 \exp(\lambda N) \quad (2)$$

式中:  $\varphi_0$  为砂浆的初始孔隙率。基于初始孔隙率对水化程度的依赖性,  $\varphi_0$  与水灰比  $r$  和水化程度  $h$  之间的关系可以表示为<sup>[28-29]</sup>:

$$\varphi_0 = (r - 0.36h) / (r + 0.32) \quad (3)$$

$$h = 1 - \exp(-3.15r) \quad (4)$$

由于混凝土中的毛细临界孔径和毛细最可几孔径均随着冻融循环次数  $N$  的增加而增大,将  $N$  为 0 时的临界孔径和最可几孔径视为未损伤,损伤因子为 0; 随着冻融循环次数的增加,两孔径均逐渐损伤,毛细临界孔径损伤因子  $F_{C-P}$  和毛细最可几孔径损伤因子  $F_{M-P}$  均大于 0,二者与  $N$  之间的关系分别为<sup>[30]</sup>:

$$F_{C-P} = \frac{A_1 \times e^{(-N/t_1)} + A_2 \times e^{(-N/t_2)} + A_0}{100} \quad (5)$$

$$F_{M-P} = \frac{A \times N^B}{100} \quad (6)$$

式中:  $A_0 = -128.91$ ,  $A_1 = 129.40$ ,  $A_2 = 4.413e^{-11}$ ,  $t_1 = -1300.45$ ,  $t_2 = -12.15$ ,  $A = 0.507$ ,  $B = 0.770$  为无量纲常数。

定义在冻融循环作用下的连通性  $\beta$  以表征砂浆中毛细孔临界孔径损伤对离子传输的促进作用,同时定义最可几孔径因子  $\gamma$  以表征砂浆中毛细孔隙分布恶化对离子传输的促进作用,二者通过下式计算:

$$\beta = \frac{1}{1 - F_{C-P}} \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{1}{1 - F_{M-P}} \quad (8)$$

至此,冻融循环作用下混凝土孔隙结构损伤模型构建完成。其中式(2)、式(7)和式(8)将作为 1.3 节建立的结冰率模型和 1.4 节建立的冻融循环下氯离子传输模型的基础。

## 1.3 孔隙溶液结冰率模型

温度降低的过程中,孔隙毛细管压力随之增加<sup>[25]</sup>,影响孔隙结构的相变;而孔隙中离子的存在,使水活度发生改变,进而使孔隙的毛细管压力产生重大变化。根据孔溶液和冰晶体之间的化学平衡,孔隙毛细管压力可以表示为:

$$P_i - P_l = S_f(T_0 - T) + \rho_i H_d \left[ (T - T_0) + T \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) \right] + \frac{\rho_i RT \ln a_w}{M_{H_2O}} \quad (9)$$

式中:  $S_f = 1.2227$  MPa/K 为冰在标准大气压(0.1 MPa)、标准融化/冻结温度  $T_0$  (273.15 K) 的融化熵,  $\rho_i = 917$  kg/m<sup>3</sup> 为冰的密度,  $H_d$  为液相与固相的热容差,  $H_d = 2.1$  J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,  $R = 8.314$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> 是气体常数,  $M_{H_2O}$  是水(冰)的摩尔质量(0.018 kg/mol),  $\ln a_w$  表示溶液中的水活性。研究指出  $\ln a_w$  可以用式(10)<sup>[31]</sup>表示, 其计算结果高度依赖于盐溶液浓度。

$$\ln a_w = -\frac{m_T M_{H_2O}}{1000} \times \left[ 1 - A_\phi \sum x_i z_i^2 \frac{I^{1/2}}{1 + b_i I^{1/2}} + \frac{\alpha I^\alpha}{(\alpha + 1)T} \sum x_i z_i^2 S_i \right] \quad (10)$$

式中:  $m_i$  (mol/kg) 是离子  $i$  的质量摩尔浓度;  $m_T$  (mol/kg) 是所有离子的质量摩尔浓度之和;  $x_i = m_i / m_T$  是摩尔分数;  $I = \sum m_i z_i^2$  (mol/kg) 是离子强度;  $z_i$  指离子价电数;  $b_i$ ,  $S_i$  为由离子种类决定的常数;  $\alpha = 1.29$  为常数。  $A_\phi$  为由温度决定的 Debye-Huckel 常数<sup>[31]</sup>, 可表示为:

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_A \rho_w)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{3/2} \quad (11)$$

式中:  $\rho_w=997 \text{ kg/m}^3$  为水的密度;  $N_A=6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  为 Avogadro 常数;  $e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$  为单位电荷;  $k=1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  为 Boltzmann 常数;  $\epsilon_0=8.853 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\epsilon_r$  为随温度变化的参数。

对于饱和和多孔材料的结冰过程, 液体饱和度与孔隙毛细压力密切相关<sup>[32]</sup>。结冰过程中液体的饱和度  $S_l$  与毛细管压力之间的关系为:

$$S_l = \begin{cases} S_r + (1 - S_r) \left[ 1 + \left( \frac{P_i - P_l}{n} \right)^{1/(1-m)} \right]^{-m} & (P_i - P_l > 0) \\ 1 & (P_i - P_l \leq 0) \end{cases} \quad (12)$$

式中:  $n=4.5 \text{ MPa}$ ;  $m=0.23$ ;  $S_r=0.085$  为不结冰层饱和度。

混凝土中孔隙溶液的结冰是一个极为复杂的过程, 它与温度、溶液浓度、孔隙饱和度均密切相关。为定量研究这一复杂机理过程中温度和溶液浓度的影响, 以及二者与氯传输的耦合作用, 选取饱和混凝土作为研究对象。饱和混凝土在冻胀-融化过程中, 孔隙内同时存在两种相互平衡的相: 固相、液相<sup>[14]</sup>, 此时冰晶体饱和度  $S_c$  和液体饱和度之间满足公式:

$$S_c + S_l = 1 \quad (13)$$

对于在给定温度下的多孔水泥基材料, 只有大于阈值孔隙直径的孔才会结冰<sup>[33-34]</sup>, 因此孔隙溶液在冻融过程中的结冰情况高度依赖于孔隙结构。当混凝土遭受冻融作用时, 孔隙结构粗化导致孔隙相关参数均增加。这其中, 孔隙率的增加不利于孔隙结冰饱和度的增加; 而临界孔径与最可几孔径的增大, 却均有利于孔隙的结冰。因此, 为了综合考虑孔隙结构参数变化所造成的影响, 提出了冻融循环作用下的孔隙结冰率  $f$  的计算公式:

$$f = K_\phi \times K_\beta \times K_\gamma \times S_c \quad (14)$$

式中:  $K_\phi$ 、 $K_\beta$  和  $K_\gamma$  为孔隙率影响系数、连通性影响系数以及最可几孔径因子影响系数, 分别与式(2)的孔隙率  $\phi$ 、式(7)的连通性  $\beta$  及式(8)的最可几孔径因子  $\gamma$  有关:

$$K_\phi = 1.06 \left( \frac{\phi_0}{\phi} \right)^{0.9} \quad (15)$$

$$K_\beta = \exp(\beta^2 - 1) \quad (16)$$

$$K_\gamma = \exp(\gamma^{3.3} - 1) \quad (17)$$

由式(9)和式(12)~式(14)可知, 当冻融循环次数恒定时, 结冰率  $f$  为温度  $T$  和溶液浓度  $m_T$  的函数。图 2 展示了遭受 1 次冻融循环( $N=1$ ), 氯离子浓度为  $500 \text{ mol/m}^3$  时的结冰率随温度的变化曲线。Shi<sup>[35]</sup> 和 Li<sup>[36]</sup> 等学者早在 20 世纪就发现了水泥净浆的结冰在一定范围内存在 3 个结冰放热峰, 其中一个放热峰位于  $0$  至  $-20^\circ\text{C}$  之间, 因此混凝土的结冰也应存在类似的现象。仔细观察图 2 可以发现, 结冰率曲线的斜率在温度为  $-8^\circ\text{C}$  时急剧增大, 也很好的验证了 Shi 等的发现。由于本工作重点研究混凝土在  $-30^\circ\text{C}$  以内的结冰及冻融-氯传输规律, 文献[36]中提到的另外两个更低温度下的放热峰有待进一步研究。

至此冻融循环作用下孔隙溶液结冰率的计算模型已建立完成。其中, 式(14)~式(17)将作为 1.4 节构建冻融循环下氯离子传输模型的重要基础。

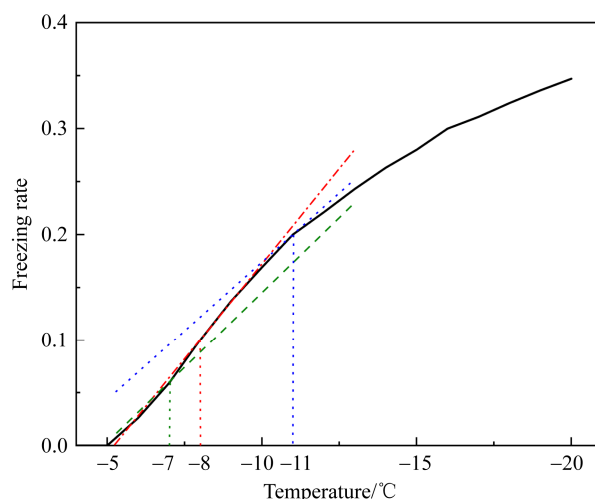


图 2 结冰率随温度的变化趋势

Fig. 2 How freezing rate varies with temperature

#### 1.4 冻融循环下的氯离子传输模型

饱和混凝土中氯离子传输的主要驱动力是浓度梯度下的扩散, 因此主要研究离子传输达到稳态之前的阶段。根据 Fick 第二定律, 氯离子扩散的控制方程可表示为:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + \frac{\partial C_b}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (18)$$

式中:  $C_f$  为自由氯离子浓度;  $C_b$  为结合氯离子浓度;  $D$  为氯离子扩散系数;  $t$  是扩散时间;  $x$  是扩散深度。氯离子在砂浆和 ITZ 中以同一个控制方程、不同的扩散系数传输。

混凝土的孔隙结构损伤对氯离子侵蚀产生重要影响<sup>[37]</sup>。本研究综合考虑孔隙结构损伤对离子传输

的影响, 提出标准温度下的氯离子在砂浆中的扩散系数  $D_{cp0}$  如下式所示:

$$D_{cp0} = D_0 \beta \gamma [0.001 + 0.07 \varphi^2 + H(\varphi - 0.18) \times 1.8 \times (\varphi - 0.18)^2] \quad (19)$$

式中:  $D_0 = 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  是孔隙溶液的扩散系数;  $\beta$  为 1.2 节由式(7)得到的连通性,  $\gamma$  为式(8)得到的最可几孔径因子;  $\varphi$  为式(2)计算得到的孔隙率。  $H$  为常数。当  $\varphi$  小于 0.18 时,  $H$  取 0; 当大于 0.18 时,  $H$  取 1<sup>[38]</sup>。

冻胀-融化过程中, 冰晶体的出现阻塞了离子传输的通道, 进而减缓了氯离子在砂浆中的扩散。考虑到孔隙结冰对氯离子传输通道的阻塞作用, 本研究提出氯离子在砂浆中扩散系数  $D_{cp}$  的计算公式为:

$$D_{cp} = D_{cp0} (1 - f \varphi) \quad (20)$$

与此同时, 冻融过程中温度的变化还会改变孔隙溶液的分子活性, 对离子的传输特性产生重要影响, 采用 Arrhenius 公式来表征氯离子的扩散系数随温度的变化:

$$D(T) = D_s \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (21)$$

式中:  $D_s$  为氯离子在标准温度下 ( $T_s = 298.15 \text{ K}$ ) 的扩散系数;  $E_a = 27.0 \text{ kJ/mol}$  为活化能。

采用 Langmuir 等温吸附来表示氯离子的吸附作用, 结合氯离子的浓度  $C_b$  可以表示为:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -k_b \left( C_b - A' e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right)} \frac{a C_f}{1 + b C_f} \right) \quad (22)$$

式中:  $k_b$  为氯离子和水泥水化产物的反应速率, 取  $3.13 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol/s}$ ,  $a$  取 1.67、 $b$  取 0.5 L/mol,  $A'$  为预设常数, 取 1.2。

至此, 冻融循环作用下的氯离子传输模型构建完成。对比式(9)~式(17)及式(20)可知, 随着冻融过程中的温度  $T$  及循环次数  $N$  的改变, 孔隙结冰率  $f$  实时变化, 进而对离子传输产生重要影响; 而离子浓度  $m_T$ 、摩尔分数  $x_i$ 、离子强度  $I$  的改变使孔隙结冰压变化, 进而影响孔隙结冰率  $f$ , 最后转而再度作用于离子的传输, 由此实现冻融与氯传输的相互耦合。

### 1.5 数值模型与网格划分

为求解 1.2~1.4 节模型中的偏微分方程组, 本节采用有限元方法建立包含砂浆、骨料以及砂浆-骨料界面过渡区(ITZ)的混凝土数值模型, 模型中同时考虑了时变的孔隙结构和孔隙结冰率。需要注意的是, 实际服役的混凝土结构因体积较大, 其表面和内部

不同位置的温度不同, 会导致不同部位的结冰率差异。为减小这种差异, 也为了更好的与试件尺寸的试验数据进行对比, 建立尺寸为  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  的混凝土细观数值模型, 在模型尺寸范围内温度与结构部位不相关, 从而聚焦于结冰率与时变温度、溶液浓度及冻融循环次数之间的定量关系。而当应用于实际服役的混凝土结构时, 需充分考虑结构不同部位间的温度差异, 建立基于结构位置的结冰率修正关系式。图 3 为本研究建立的几何模型之一, 圆形代表直径  $1.5 \sim 10.0 \text{ mm}$ 、体积分数为 0.5 且符合 Fuller 随机分布的骨料, 环绕骨料的为 ITZ, 其余为砂浆。前期有关研究指出氯离子通过对流、电迁移或其他复杂作用传输时, 骨料的形状会影响氯离子传输<sup>[39-42]</sup>, 但在 2-D 氯离子扩散模型中, 骨料的影响相对较小。因此为了便于计算, 本研究采用圆形骨料模型。ITZ 的厚度通常为  $20 \sim 50 \mu\text{m}$ <sup>[43]</sup>, 本模型中采用  $40 \mu\text{m}$ 。考虑到骨料对氯离子的抗渗透性很高, 被认为是不可渗透的( $D_{agg} = 0$ ), 为简化计算, 仅 ITZ 区域和砂浆区域被划分有限元网格。砂浆中的氯离子渗透系数可由式(20)计算, ITZ 中的氯离子扩散系数取砂浆中的 5 倍。需要注意的是, 方程(18)、(22)数值解的精确度高度依赖于网格尺寸, 因此为了得到较为精确的数值解, 网格的最小尺寸为  $6.25 \times 10^{-6} \text{ m}$ , 网格自由度为 43 万左右。模型的初始和边界条件设置为: 在暴露面 [ $x=0, y \in (0, L)$ ], 混凝土浸润在氯离子浓度为  $C_{Cl0}$  的 NaCl 溶液中, 其余 3 个暴露面均密封以隔绝氯离子的传输; 在混凝土内部, 自由氯离子和结合氯离子的初始浓度( $C_{f0}$ 、 $C_{b0}$ )均为 0。

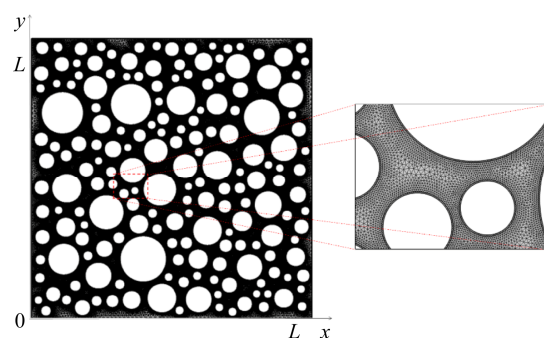


图 3 混凝土几何模型与网格划分

Fig. 3 Geometric model of concrete and meshing

## 2 模型验证

本节将从多个角度验证所提模型的可靠性。首先基于结冰放热速率测试从机理上验证本模型所得

结冰率随温度变化趋势的合理性；随后通过国内外第三方试验，从孔隙结冰率和冻融–氯传输两个方面对模型的可靠性进行定量验证。

### 2.1 基于放热速率的定性验证

本小节基于 Shi<sup>[35]</sup>的放热速率数据从机理上定性验证结冰率随温度的变化关系。图 4a 为结冰放热速率随温度变化关系的实验结果。根据结冰放热过程中的能量守恒，结冰率  $f$  随温度的变化趋势应当与放热速率的积分曲线随温度的变化趋势保持一致。

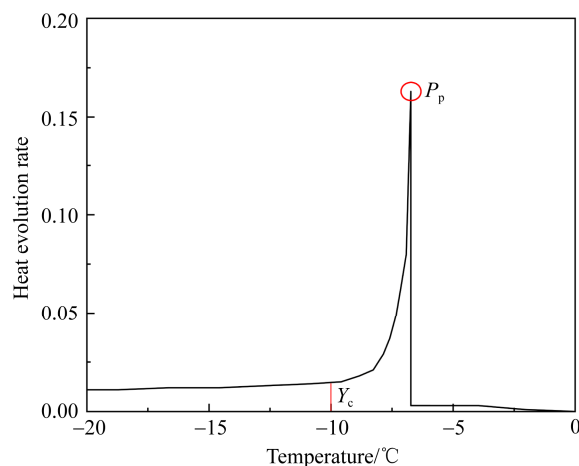
图 4b 为基于图 4a 得到的水泥放热速率的积分随温度的变化曲线。由高等数学可知，图 4b 中曲线的斜率即为图 4a 纵坐标的值，即  $\tan\alpha=Y_c$ 。从图 4a 可知放热率峰值(即  $P_p$  点)出现后，放热速率虽大幅减小但其值始终大于零(即  $Y_c>0$ )，因此随温度的降低，放热速率的积分值持续增加(图 4b 中的曲线斜率： $\tan\alpha=Y_c>0$ )。由于结冰率随温度的变化与放热速率积分随温度的变化趋势一致，图 4b 的曲线走向即为理论上的结冰率随温度变化的定性趋势。图 4c 为本文基于预测模型所绘制的结冰率随温度的变化，曲线同样在  $P_p'$  点斜率最大(对应于图 4a 和图 4b 中的放热峰  $P_p$  点)；随着温度进一步降低，结冰率曲线斜率减小，但始终大于零，与图 4b 中放热速率积分曲线的变化趋势基本一致，从机理上定性验证了结冰率预测模型的可靠性。

### 2.2 基于结冰率的定量验证

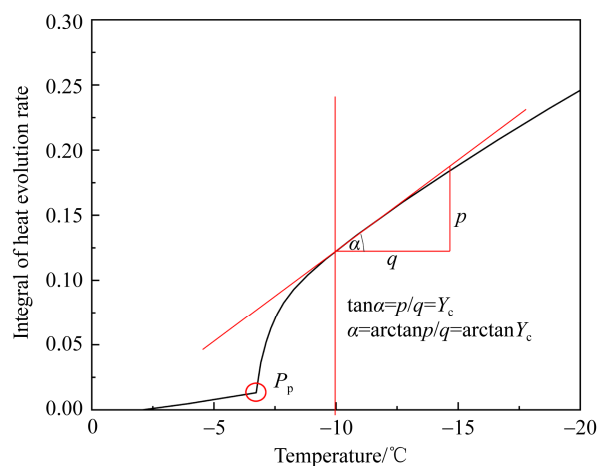
为了定量验证本模型对混凝土结冰率的预测结果，采用 Fridh<sup>[44]</sup>测得的混凝土试件的结冰率。考虑到了冻–融滞回效应，验证时选取冻结–融化结冰量的平均值。在 Fridh 的试验中，试件的含水率为 0.4，试件表面浸润在 4.5%氯化钠溶液中，分别测得遭受 1 次和 2 次冻融循环的试件结冰率随温度的变化情况。图 5 展示了本模型的预测结果与试验结果之间的对比。从图 5 可以看出，模型结果与试验结果较吻合。随着温度的降低，孔隙溶液先迅速结冰，随后结冰速率减慢。与经历 1 次冻融循环相比，经历 2 次循环的孔隙结冰率较大，这表明冻融循环对混凝土孔隙结构的粗化促进孔隙的结冰，从而导致孔隙结构的进一步粗化。

### 2.3 基于氯离子传输的定量验证

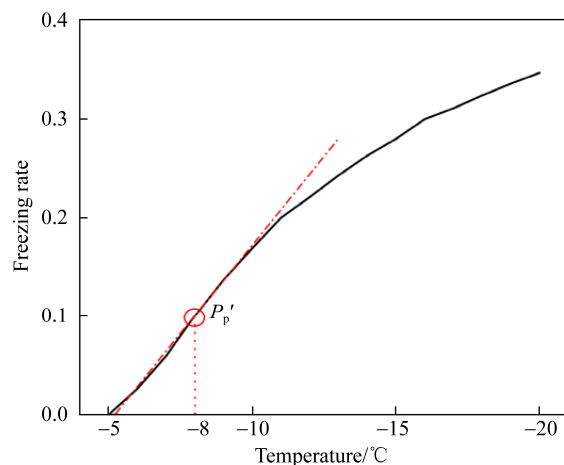
采用 Sun 等<sup>[45]</sup>的试验结果对氯离子的浓度分布进行验证。在该实验中，混凝土试件截面尺寸为 100 mm×100 mm，水灰比为 0.4，集料尺寸为 5~16 mm，



(a) Heat evolution rate varying with temperature measured by Shi's experiment<sup>[35]</sup>



(b) Integral of heat evolution rate varying with temperature based on experimental result



(c) Calculated trend of freezing rate varying with temperature based on the presented model

图 4 基于放热速率的结冰率变化趋势验证

Fig. 4 Verification of changing trend of freezing rate based on heat evolution rate

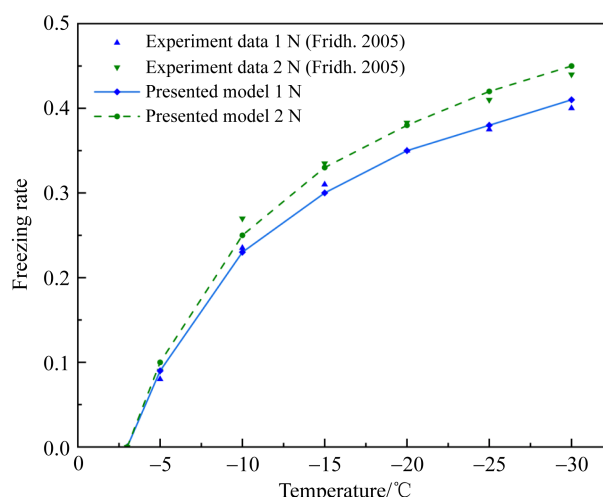


图 5 结冰率的数值预测与 Fridh 的<sup>[44]</sup>试验结果对比  
Fig. 5 Comparison the freezing rate between Fridh's test<sup>[44]</sup> and numerical results

冻融循环的温度为 $(5\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 到 $(-12\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。试件一个表面被浸润在 5%氯化钠溶液中,其余表面密封。每 24 h 遭受 1 个冻融循环,单次循环时间为 2.5 h,其余时间维持恒温浸润在氯化钠溶液中,在分别遭受 50 次和 100 次冻融循环时测得某一渗透深度的平均氯离子浓度。图 6 为试验与模型的对比结果。从图 6 可以看出,无论是氯离子的浓度还是渗透深度,模型结果都与试验结果有较高的拟合度。还可看到与遭受 50 次循环的试件相比,遭受 100 次循环的试件氯离子渗透深度和浓度均有所增加。因此也可以推测:虽然冻融循环次数的增加会导致孔隙结冰时间的延长,但是冻融作用对离子传输的促进作用大于孔隙结冰的阻碍作用。

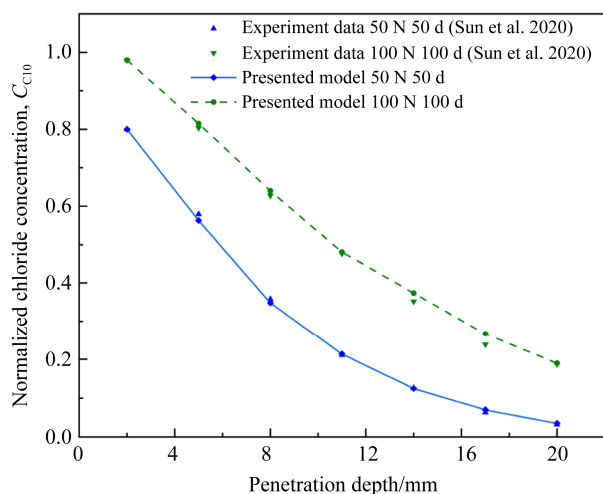


图 6 氯离子浓度分布的数值预测与 Sun 的<sup>[45]</sup>试验结果对比  
Fig. 6 Benchmark the chloride concentration between Sun's test<sup>[45]</sup> and numerical results

综合 2.1、2.2 和 2.3 节的验证结果,证实了本研究建立的数值模型能够较为准确的预测冻融循环作用下孔隙结冰率和氯离子侵蚀进程。在下一章节中,将运用本模型详细研究冻融作用下各相关参数对氯离子传输的重要影响。

### 3 数值分析与讨论

本研究中的混凝土孔隙结构只存在初始水、水冰混合物以及完全结冰 3 种状态。混凝土先进行冻结过程,再进行融化过程,而后维持融化温度不变,直至下一个冻融循环。注意冻胀时长=融化时长=1/2 单次冻融持续时间,且每 24 h 只进行 1 次循环。

#### 3.1 冻融循环次数

冻融循环对混凝土孔隙溶液的结冰和氯离子的传输均有重要影响,本节选用单次冻融时间为 6 h,冻融温度为 $-20\sim -10^{\circ}\text{C}$ ,氯离子边界浓度  $C_{Cl0}$  为  $500\text{ mol/m}^3$  的参数进行研究。

3.1.1 冻融循环次数对结冰率的影响 图 7 展示了在不同冻融循环作用次数下,混凝土结冰率随温度的变化曲线。整体来看,混凝土的结冰率随温度的降低先快速增加,随后缓慢增加。而随着冻融循环次数的增加,特别是当循环次数超过 50 次时,混凝土结冰率迅速增加,在 $-30^{\circ}\text{C}$ 时,100 次冻融循环的结冰率达到 25 次循环的 1.4 倍。这是由于冻融损伤使大孔隙迅速增加,在同一温度下的满足结冰阈值孔径的孔隙数量明显增加,有利于孔隙结冰,表现出结冰率随冻融循环次数的增加而迅速增加。

3.1.2 冻融循环次数对氯离子传输的影响 图 8 展示了传输 100 d 时不同冻融循环次数下的氯离子

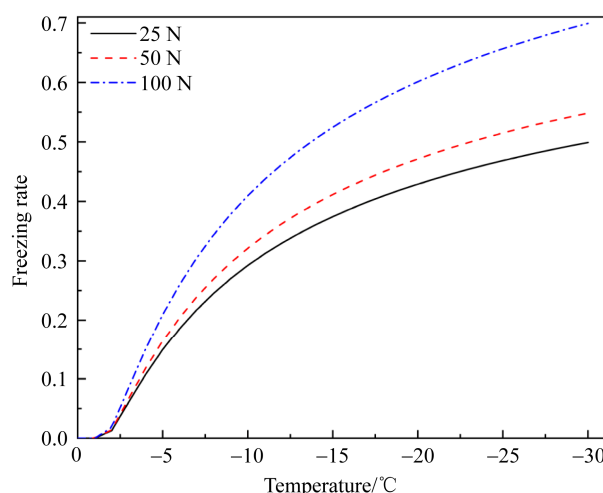


图 7 冻融循环作用下孔隙溶液结冰率随温度的变化曲线  
Fig. 7 Freezing rate varying with temperature under FTCs

浓度分布。从图 8 可以看出, 随着冻融循环次数的增加, 氯离子传输的浓度和深度均有所增加。从图 7 与图 8 的对比可以发现, 虽然冻融循环作用使孔隙结冰率急速增加, 阻塞了离子的传输通道, 但总体上, 冻融循环次数的增加对离子传输的加速作用仍为主导。

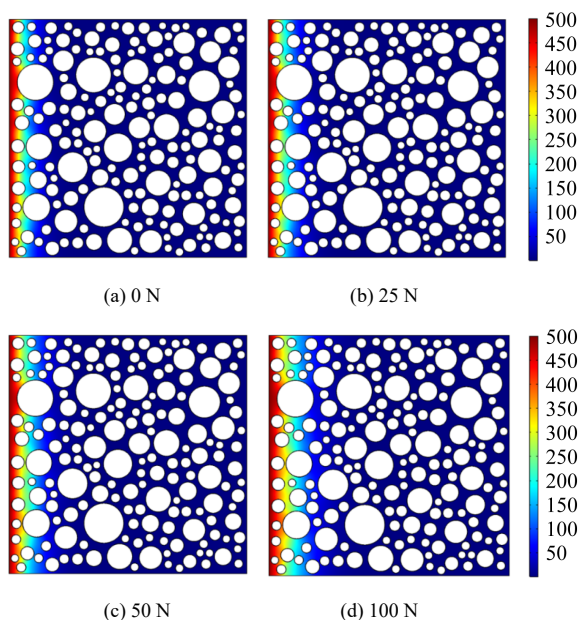
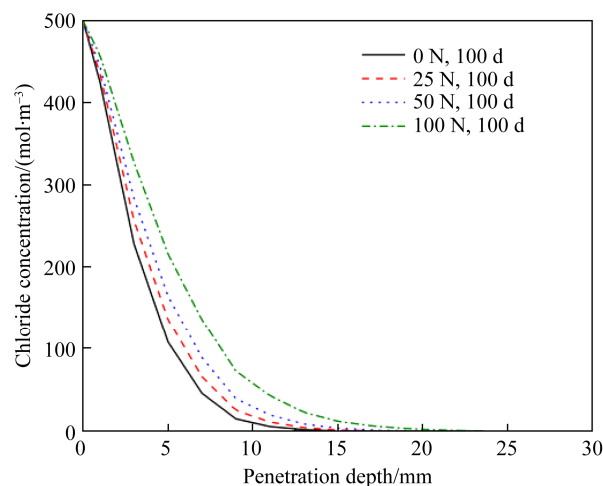


图 8 不同冻融循环作用次数下氯离子浓度分布  
Fig. 8 Distribution of chloride concentration under FTCs

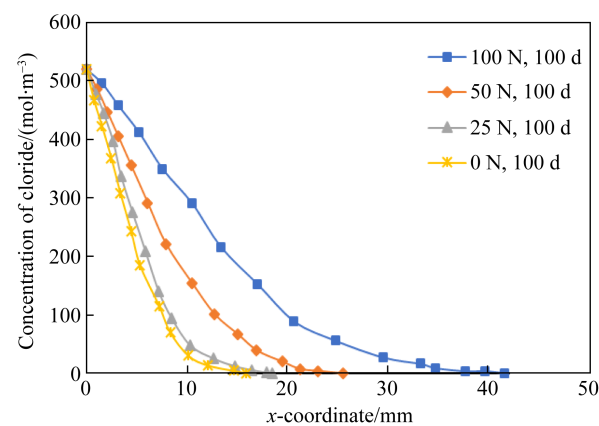
为了进一步说明冻融循环作用对氯传输的影响, 图 9a 展示了不同冻融循环作用次数下, 渗透 100 d 的氯离子浓度随深度的变化。氯离子传输的深度和浓度均随着冻融循环次数的增加而增加。但是与不考虑结冰效应<sup>[46]</sup>的模型(图 9b)对比发现, 直至传输 100 d, 图 9a 中的氯离子浓度和扩散深度均要小于忽略结冰效应的情形。因此也可以推断, 在冻融初期由于孔隙结构结冰, 冻融循环作用下的混凝土氯盐侵蚀问题较小。由 3.1.1 分析可知, 随着循环次数增加, 孔隙结冰率迅速增加, 阻塞更多的离子传输路径, 抵消部分孔隙粗化对氯离子传输的促进作用, 最终表现为考虑孔隙结冰的冻融损伤对短期氯离子传输的促进作用较不考虑结冰效应时明显偏低。

图 10 为氯离子浓度与渗透时间的关系曲线。从图 10 可以看出, 时间越长, 氯离子含量越高。同时, 随着传输时间的延长, 冻融循环对氯离子传输的影响迅速增大。传输 100 d 时, 100 次冻融循环的氯离子含量是 0 次循环的 1.45 倍; 而到 150 d 时, 100 次

冻融循环的氯离子含量可以达到 0 次循环的 1.59 倍。这是由于冻融循环对混凝土的损伤不可逆, 遭受过冻融损伤的混凝土试件, 持续为氯离子的传输提供更多、曲折度更小的路径, 对位于非结冰状态的混凝土来说, 可以极大加速离子的传输。



(a) Chloride concentration varying with penetration depth considering freezing rate



(b) Chloride concentration varying with penetration depth without freezing rate<sup>[46]</sup>

图 9 不同冻融循环作用次数下氯离子浓度随深度的变化  
Fig. 9 Chloride concentration varying with penetration depth under different FTCs

对比图 9 和图 10 可知, 虽然孔隙的结冰会短暂地导致冻融作用对氯离子传输的加速作用减缓, 但是随着传输时间的延长, 冻融仍旧会极大加速氯盐传输, 对混凝土结构的耐久性带来损伤。

### 3.2 温度和冻融持续时间

混凝土在冻结-融化过程中, 温度对孔隙结构的结冰情况、氯离子的扩散性能有关键性的影响。与此同时, 单次冻融持续时间的改变将导致混凝土孔

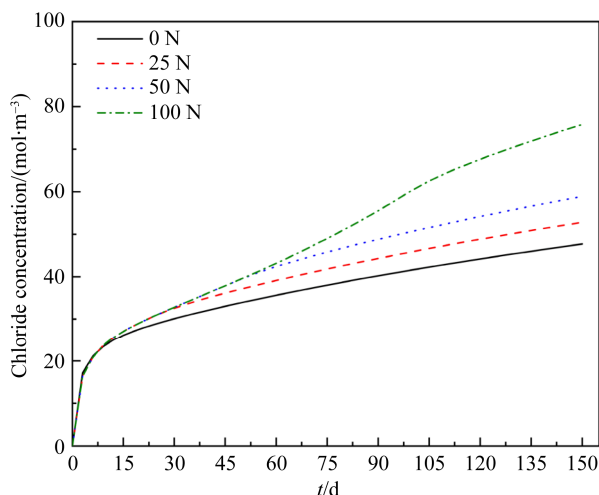


图 10 冻融作用下氯离子浓度随时间的变化曲线

Fig. 10 Chloride concentration figure varying with time under different FTCs

隙结冰情况的改变, 进而再次影响氯盐传输。因此本节将着重讨论冻结-融化过程的最低、最高温度以及单次冻融持续时间对氯离子传输性能的影响。

图 11 为传输 100 d 时, 氯离子平均浓度及氯离子含量的增长率随冻结-融化温度的变化图, 其中离子含量增长率是以  $-20\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  为基准进行计算。从图 11 可以看出, 混凝土的氯离子含量与冻融温度呈正相关。由 3.1.1 的讨论可知, 随着冻结温度的升高, 孔隙结冰率降低, 这导致孔隙中主要为液体, 为离子传输提供通道, 加速氯离子传输; 与此同时, 温度的升高使分子活性增强, 这也将有利于离子的传输。由图 11a 和图 11b 可以看出, 当单次冻融时间为 6 h 时, 升高融化温度对氯离子传输的促进作用更明显, 且循环次数越多, 增长率越大。而从图 11c 与图 11b 对比可以看出, 冻融持续时间的延

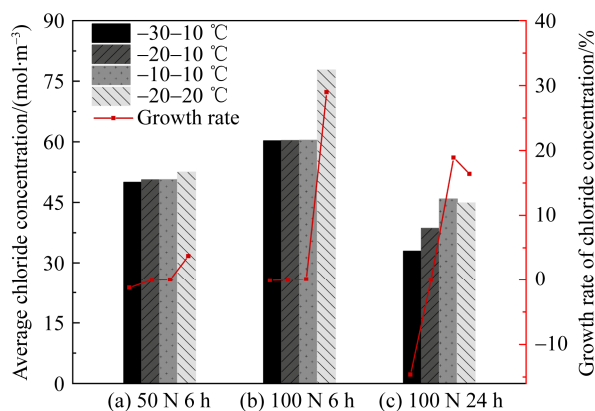


图 11 氯离子剖面平均浓度随温度的变化曲线

Fig. 11 Chloride concentration varying with temperatures under different FTCs

长, 增大了温度的变化对氯传输的影响: 图 11c 中冻结温度升高  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 氯离子浓度增长率可达 19%; 而融化温度升高  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 氯离子浓度增长率有所下降, 但仍可达到 16%。综合分析, 氯离子传输与冻融循环的温度、次数有很大关系, 冻融循环次数越多, 融化温度的变化对氯离子传输的影响越大; 但是氯离子的传输会由于单次冻融持续时间的不同表现出差异。

图 12 为渗透 100 d, 冻融温度为  $-20\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 氯离子平均浓度及浓度增长率随单次冻融持续时间的变化。从图 12 可以看出, 随着冻融持续时间的增加, 氯离子浓度降低; 且冻融循环次数越多, 浓度下降的越快。在 100 N 时, 冻融持续时间为 24 h 的氯离子浓度增长率可以达到 -36%。这是由于冻融持续时间的延长, 增加了孔隙结构结冰概率, 同时又减小了氯离子的活性, 从而阻碍了离子的传输。值得注意的是, 在冻融持续时间大于 12 h 时, 经历 100 N 氯离子浓度小于 50 N 的浓度。这主要归因于冻融持续时间过长, 使孔隙结构处于冰水混合状态或者完全结冰状态的时间延长, 冰晶体堵塞扩散路径时间增长, 阻碍氯离子的传输; 相同渗透时间下, 循环次数越多, 堵塞时间越长。同时, 冻融循环过程中的低温作用使氯离子扩散速度缓慢, 同样大幅减慢离子的传输。以上两方面对氯离子传输的减缓作用大于孔隙粗化带来的加速作用, 从而表现出氯离子含量不增反降。但是根据 3.1.2 节的讨论可知, 随着传输时间的延长, 冻融次数的增加能够使氯离子浓度迅速增加, 因此可以推测单次冻融时间过长导致在 100 N 产生的离子浓度的减小是短暂的, 随着传输时间的延长, 这种减小效应逐渐降低, 甚至消失。

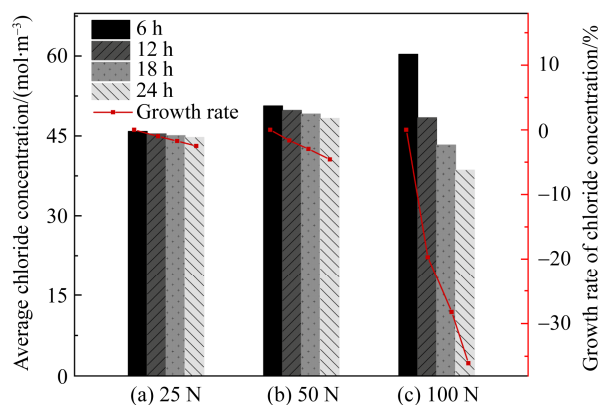


图 12 冻融循环作用下氯离子的剖面平均浓度随单次冻融持续时间的变化

Fig. 12 Chloride concentration varying with duration under different FTCs

中国幅员辽阔,不同地区的冻融温度以及冻融持续时间均会表现出较大差异,因此需要充分考虑二者的综合作用,这对加深冻融循环对氯离子传输影响的理理解具有重要意义。

### 3.3 盐溶液浓度

选用冻融循环次数为 100 次、单次冻融时间为 6 h 的模型,分别对盐溶液浓度对孔隙溶液结冰率以及对离子传输的影响展开分析。

图 13 为不同盐溶液浓度下孔隙溶液结冰率随温度的变化曲线。由图 13 可见,随着盐溶液浓度的增加,结冰率减小。当温度为  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 500、1 000  $\text{mol}/\text{m}^3$  和 1 500  $\text{mol}/\text{m}^3$  盐溶液结冰率分别为水溶液结冰率的 0.97、0.92 和 0.87 倍。与此同时,孔隙溶液的结冰点也随着浓度的增加而降低,当溶液浓度增加到 1 500  $\text{mol}/\text{m}^3$  时,混凝土溶液的结冰点从  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  降到  $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右。由此可见,较高的盐溶液浓度可以在一定程度上减缓混凝土的冻害。

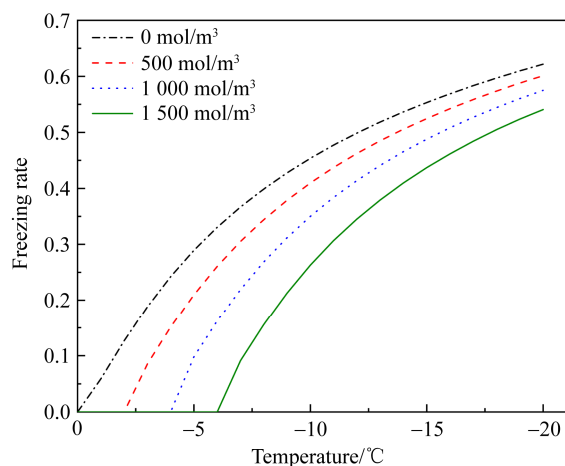


图 13 不同盐溶液浓度下结冰率随温度的变化曲线

Fig. 13 Freezing rate against different solution concentration

溶液浓度差作为扩散的驱动因素,浓度的改变必然会影响离子的传输速率。为了研究氯盐溶液浓度对离子传输的影响,分别选取氯盐溶液边界浓度  $C_{C10}$  为 200、500  $\text{mol}/\text{m}^3$  和 800  $\text{mol}/\text{m}^3$  的分析模型。图 14 为遭受 100 次冻融循环的混凝土中氯离子平均浓度随时间的变化关系。随着外部盐溶液浓度的增加,混凝土中的氯离子浓度也随之增加。同时通过对比曲线的斜率还可发现,盐溶液浓度越高、渗透时间越长,对氯离子传输的加速作用就越显著。

对比图 13 和图 14 可知,虽然较高的外界盐溶液浓度有利于降低混凝土孔隙结构中的结冰点和结

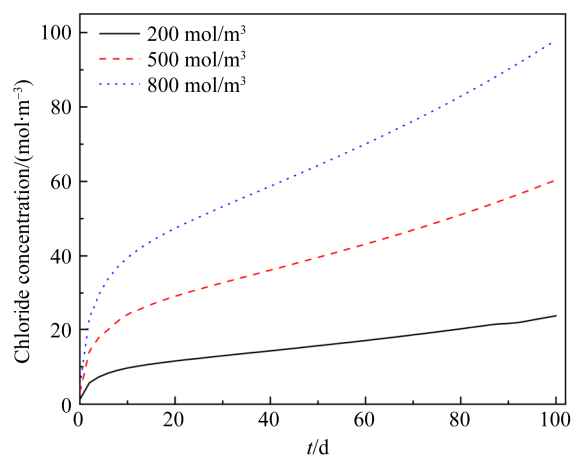


图 14 不同的外部盐溶液浓度下氯离子剖面平均浓度随时间的变化关系

Fig. 14 Chloride concentration varying with time under different solution concentration

冰率,在一定程度上减缓混凝土的冻害,但它更会在降低结冰率导致更多的离子传输通道出现的同时,产生更大的扩散驱动力,极大的加剧氯盐侵蚀并诱发钢筋锈蚀。因此,对于北方地区的冬季,选择合适浓度的盐溶液进行喷洒除冰显得十分重要。

## 4 结论

针对考虑结冰效应的冻融与氯传输耦合作用研究的缺乏,通过全面考虑冻融次数、冻融温度及盐溶液浓度对混凝土孔隙结冰情况和氯传输的影响,提出结冰率模型,并基于此建立冻融-氯传输耦合作用的数值模型。在经过放热速率、结冰率、氯离子浓度分布等多角度的第三方试验验证之后,运用该模型研究了冻融循环下氯离子在混凝土中的传输规律,系统分析了各个冻融相关参数的影响,得到以下主要结论:

1) 冻融循环次数对孔隙结构的结冰情况以及氯传输有显著影响。冻融循环作用促进混凝土孔隙液的结冰,且随着温度的降低,结冰率先快速增加,而后缓慢增加。与不考虑结冰效应相比,随着冻融循环次数的增加,孔隙结冰使得离子浓度增加的速率减缓;但随着传输时间的延长,浓度增速依然加快。

2) 冻融温度以及单次冻融持续时间与氯离子的传输性能密切相关。温度越高,离子含量越高,且温度对离子传输影响与持续时间相关。当温度相同时,随着单次冻融持续时间的增加,氯离子浓度降低;且冻融循环次数越多,浓度下降的越快。

3) 盐溶液浓度对孔隙液的结冰情况以及氯离子

的传输性能均有重大影响。浓度越高, 孔隙结构结冰点越低, 相同温度下的结冰率越小, 一定程度上有利于减缓混凝土的冻融损伤。但是, 盐溶液浓度的增加、渗透时间的延长, 会显著加剧氯盐侵蚀, 进而在总体上加速结构耐久性劣化。

#### 参考文献:

- [1] ASHRAF M, IQBAL M F, RAUF M, et al. Developing a sustainable concrete incorporating bentonite clay and silica fume: Mechanical and durability performance[J]. *J Clean Prod*, 2022, 337: 130315.
- [2] 姜文镗, 刘清风. 冻融循环下混凝土中氯离子传输研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(2): 258–272.  
JIANG Wenqiang, LIU Qing-feng. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 258–272.
- [3] 鲍玖文, 魏佳楠, 张鹏, 等. 海洋环境下混凝土抗氯离子侵蚀的相似性研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(5): 689–704.  
BAO Jiuwen, WEI Jianan, ZHANG Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(5): 689–704.
- [4] LIU Qingfeng, IQBAL M F, YANG Jian, et al. Prediction of chloride diffusivity in concrete using artificial neural network: Modelling and performance evaluation[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 268: 121082.
- [5] ALGADHIB A H. Numerical Simulation of Chloride Diffusion in RC Structures and the Implications of Chloride Binding Capacities and Concrete Mix[J]. *Civ Environ Eng*, 2012, 10(5): 19–28.
- [6] 张成琳, 刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(1): 20100075.  
ZHANG Chenglin, LIU Qingfeng. *Mater Rep (in Chinese)*, 2022, 36(1): 20100075.
- [7] SUN Wei, MU Ru, LUO Xin, et al. Effect of chloride salt, freeze–thaw cycling and externally applied load on the performance of the concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(12): 1859–1864.
- [8] 曾强, 李克非. 冻融情况下降温速率对水泥基材料变形和损伤的影响[J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2008, 48(9): 1390–1394.  
ZENG Qiang, LI Kefei. *Tsinghua Univ Nat Sci Ed (in Chinese)*, 2008, 48(9): 1390–1394.
- [9] MU Ru, TIAN Wenling, ZHOU Mingjie. Moisture migration in concrete exposed to freeze–thaw cycles[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(9): 1713–1717.
- [10] QU Feng, NIU Ditao. Chloride ion diffusion behavior of concrete after freezing and thawing cycles[J]. *Adv Mater Res*, 2013, 671–674: 1652–1656.
- [11] ZHANG Peng, WITTMANN F H, VOGEL M, et al. Influence of freeze–thaw cycles on capillary absorption and chloride penetration into concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 60–67.
- [12] ŠEPS K, FLÁDR J, BROUKALOVÁ I. Resistance of recycled aggregate concrete to freeze–thaw and deicing salts[J]. *Proc Eng*, 2016, 151: 329–336.
- [13] COUSSY O, MONTEIRO P. Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(1): 40–48.
- [14] ZUBER B, MARCHAND J. Predicting the volume instability of hydrated cement systems upon freezing using poro-mechanics and local phase equilibria[J]. *Mater Struct*, 2004, 37(268): 257.
- [15] LIU Lin, QIN Sainan, WANG Xuecheng. Poro-elastic-plastic model for cement-based materials subjected to freeze–thaw cycles[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 184: 87–99.
- [16] ZHANG Peng, WITTMANN F H, VOGEL M, et al. Influence of freeze–thaw cycles on capillary absorption and chloride penetration into concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 60–67.
- [17] MA Zhiming, LIU Miao, TANG Qin, et al. Chloride permeability of recycled aggregate concrete under the coupling effect of freezing–thawing, elevated temperature or mechanical damage[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 237: 117648.
- [18] CHEN Xuandong, YU Aiping, LIU Guangyuan, et al. A multi-phase mesoscopic simulation model for the diffusion of chloride in concrete under freeze–thaw cycles[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 265: 120223.
- [19] WANG Licheng, UEDA T. Mesoscale modeling of chloride penetration in unsaturated concrete damaged by freeze–thaw cycling[J]. *J Mater Civ Eng*, 2014, 26(5): 955–965.
- [20] LI Ben, MAO Jize, NAWA T, et al. Mesoscopic chloride ion diffusion model of marine concrete subjected to freeze–thaw cycles[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 125: 337–351.
- [21] LI Linjie, LIU Qingfeng, TANG Luping, et al. Chloride penetration in freeze–thaw induced cracking concrete: a numerical study[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 302: 124291.
- [22] LIU Qingfeng, HU Zhe, WANG Xing-er, Zet al. Numerical study on cracking and its effect on chloride transport in concrete subjected to external load[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 325: 126797.
- [23] MENG Zhaozheng, LIU Qing-feng, XIA Jin, et al. Mechanical-transport-chemical modelling of electrochemical repair methods for corrosion-induced cracking in marine concrete[J]. *Comput-Aided Civ Inf*, 2022, doi: 10.1111/mice.12827.
- [24] ZENG Qiang, LI Kefei. Quasi-liquid layer on ice and its effect on the confined freezing of porous materials[J]. *Crystals*, 2019, 9(250): 1–16.
- [25] FABBRI A, TEDDY F C, AZOUNI A, et al. Investigation of Water to Ice Phase Change in Porous Media by Ultrasonic and Dielectric Measurements[J]. *J Cold Regions Eng*, 2009, 23(2): 69–90.
- [26] 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 (in Chinese, dissertation)*. Beijing: Tsinghua University, 2012.
- [27] 张志远. 冻融循环和氯离子侵蚀复合作用下混凝土耐久性分析[D]. 哈尔滨工程大学, 2011.  
ZHANG Zhiyuan. *Analysis of concrete durability under combined action of freeze–thaw cycles and chloride ion erosion (in Chinese, dissertation)*. Harbin: Harbin Engineering University, 2011.
- [28] CUI Lu, CAHYADI, JONG Herman. Permeability and pore structure of OPC paste[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(2): 277–282.
- [29] BENTZ D P, GARBOCZI E J, LAGERGREN E S. Multi-scale modelling of concrete diffusivity: identification of significant variables[J]. *Cem Concr Aggreg*, 1998, 20(1): 11.
- [30] LI Ben, WANG Kaiyuan, MAO Jize, et al. Study on the damage mechanism of pore structure in concrete subjected to freeze–thaw cycles[J]. *Civ Eng J-Stavebni Obzor*, 2015, 24(2): 1–11.
- [31] LIN Hsinyi, LEE L S. Estimations of activity coefficients of constituent ions in aqueous electrolyte solutions with the two-ionic-parameter approach[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 237(1/2): 1–8.
- [32] ZENG Qiang, TEDDY Fen-Chong, PATRICK D, et al. A study of freezing behavior of cementitious materials by poromechanical approach[J]. *Int J Solids Struct*, 2011, 48(22–23): 3267–3273.
- [33] 周志云, 司金涛. 混凝土冻结特征温度预测方法研究[J]. *混凝土*,

- 2010(2): 38–41.  
ZHOU Zhiyun, SI Jintao. Concrete (in Chinese), 2010(2): 38–41.
- [34] SUN Zhenhua, SCHERER G W. Pore size and shape in mortar by thermoporometry[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(5): 740–751.
- [35] SHI Caijun. Activation of natural pozzolans, fly ashes and blast furnace slag[D]. University of Calgary, 1992.
- [36] Li Yonghong. Freeze–thaw durability of high-strength concrete[D]. University of Calgary, 1993.
- [37] 胡哲, 刘清风. 荷载作用下开裂混凝土中多离子传输的数值研究[J]. 材料导报, 2023, 37(9): 21120077  
HU Zhe, LIU Qingfeng. *Mater Rep* (in Chinese), 2023, 37(9): 21120077.
- [38] GARBOCZI E J, BENTZ D P. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials[J]. *J Mater Sci*, 1992, 27(8): 2083–2092.
- [39] LIU Qingfeng, FENG Ganlin, XIA Jin, et al. Ionic transport features in concrete composites containing various shaped aggregates: a numerical study[J]. *Compos Struct*, 2018, 183: 371–380.
- [40] ABYABEH S D, WONG H S, BUENFELD N R. Modelling the diffusivity of mortar and concrete using a three-dimensional mesostructure with several aggregate shapes[J]. *Comput Mater Sci*, 2013, 78(5): 63–73.
- [41] 刘清风. 基于多离子传输的混凝土细观尺度多相数值模拟[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1074–1080.  
LIU Qingfeng. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(8): 1074–1080.
- [42] 陈伟康, 刘清风. 干湿交替下混凝土中水分和多离子耦合传输的数值研究[J]. 水利学报, 2021, 52(5): 622–632.  
CHEN Weikang, LIU Qingfeng. *J Hydraul Eng* (in Chinese), 2021, 52(5): 622–632.
- [43] GAO J M, QIAN C X, LIU H F, et al. ITZ microstructure of concrete containing GGBS[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(7): 1299–1304.
- [44] FRIDH K. Internal frost damage in concrete-experimental studies of destruction mechanisms[D]. Lund University, 2005.
- [45] SUN L F, JIANG Kainian, ZHU Xingji, et al. An alternating experimental study on the combined effect of freeze–thaw and chloride penetration in concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 252: 119025.
- [46] JIANG Wenqiang, SHEN Xiaohan, XIA Jin, et al. A numerical study on chloride diffusion in freeze–thaw affected concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 179: 553–565.