

冻融环境下水泥净浆吸水性能和微结构劣化

李洪攀, 刘 琳, 韦 悦

(河海大学土木与交通学院, 南京 210098)

摘 要: 非饱和状态下混凝土的冻融破坏与饱和状态混凝土的破坏机理和损伤形态有着很大的不同。为了探究冻融环境下非饱和水泥基材料的吸水性能和微结构的劣化, 设置了 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 个冻融循环制度, 探究非饱和水泥净浆在不同最低冰冻温度影响下的吸水特性, 之后对单面浸水非饱和水泥净浆进行最低 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冻融循环作用 23 次, 并对距离水面不同高度处的试样进行微结构分析。结果表明: 非饱和水泥净浆的吸水率随着冻融循环次数的增加而增大, 冰冻温度越低, 吸水率越大, 表明冷吸作用越大; 经历同样冻融循环次数后, 距离水面越近的部位表现出孔隙率越大、微裂纹体积分数越大, 其中小孔含量较少、大孔含量明显增大, 即距离水面越近冻融损伤越严重。

关键词: 非饱和水泥净浆; 冻融循环; 吸水性; 微结构

中图分类号: TU528.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1302-09

网络出版时间: 2022-11-28



Water Absorption and Microstructure Deterioration of Cement Paste Under Freeze-Thaw Environment

LI Hongpan, LIU Lin, WEI Yue

(College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The failure mechanism and damage form of unsaturated cement-based materials are rather different under freeze-thaw environment. In this paper, the water absorption characteristics of unsaturated cement paste at different freezing temperatures were investigated in four freeze-thaw cycle regimes, *i.e.* $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$. The single surface immersed unsaturated cement paste was subjected to 23 freeze-thaw cycles at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. The microstructures of the samples at different heights from the water surface were analyzed. The results show that the water absorption of unsaturated cement paste can increase with the increase of the number of freeze-thaw cycles. The lower the freezing temperature is, the greater the water absorption will be, indicating the greater cold absorption. After the same number of freeze-thaw cycles, the closer the site to the water surface is, the larger the porosity and the greater the volume fraction of microcracks will be. The smaller the content of small pores is, the larger the content of large pores will be, that is, the closer the site to the water surface is, the more serious the freeze-thaw damage will be.

Keywords: unsaturated cement paste; freeze-thaw cycle; water absorption ; microstructure

混凝土是应用最广泛的建筑材料, 在寒冷地区, 冻融损伤被认为是混凝土结构耐久性降低的主要原因^[1]。针对冻融循环过程中出现的各种现象, 众多学者对其冰冻损伤破坏进行了许多相关的试验及模拟研究。Wang 等^[2]和 Liu 等^[3]使用压汞法测定

了冻融前后混凝土的孔径分布, 结果表明冻融后混凝土的孔隙结构粗化、孔隙率增加, 特别是大于 100 nm 的孔隙数量增多。Zhang 等^[4]对经历 70 次冻融循环前后的混凝土进行扫描电镜试验, 发现冻融循环前混凝土的表面粗糙多孔, 经历 70 次冻融

收稿日期: 2022-09-21。 修订日期: 2022-10-04。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978241)。

第一作者: 李洪攀(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘 琳(1983—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-21. Revised date: 2022-10-04.

First author: LI Hongpan (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1048459041@qq.com

Correspondent author: LIU Lin (1983—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: liulin@hhu.edu.cn

循环后, 试样表面裂纹明显, 孔隙越来越大、越来越深, 水泥水化产物不明显。Liu 等^[5-7]根据结晶压理论和静水压理论, 基于 HYMOSTRUC3D 水化模型得到的水泥水化模拟结构, 建立了冰冻作用下饱和水泥净浆微结构损伤演变模型, 量化了其内部损伤。

在实际工程领域, 大部分混凝土结构处于非饱和状态, 其冻融破坏与饱和混凝土的破坏机理和损伤形态有着很大的不同^[8]。针对非饱和混凝土冻融破坏机理的研究, Fagerlund^[9-11]指出混凝土存在临界饱和度, 当实际饱和度大于临界饱和度时, 混凝土内部将产生冻融损伤, 若实际饱和度小于临界饱和度, 产生的冻融损伤极小, 普通混凝土临界饱和度和范围为 0.75~0.90^[10]。Liu 等^[12]通过低温量热法测试不同饱和度水泥浆的冻结行为, 发现结冰分数和成核温度随着饱和度的降低而降低。李文婷^[13]通过声发射技术监测不同饱和度砂浆试件冻融循环后的相对动弹模, 结果表明冻融损伤与试件的饱和度和密切相关, 饱和度越大, 冻融损伤程度越大, 揭示了临界饱和度的存在。

综上所述, 大多数学者都集中于饱和及非饱和混凝土的结冰特性和冻融后的微结构、机械性能损伤研究。然而, 如桥墩、大坝等混凝土结构在冻融过程中不仅处于非饱和状态, 而且由于冷吸作用从外界吸收水分, 结构存在自外而内的水分传输现象, 距离水面不同位置的饱和度不同。表面增强剂^[4]、水灰比^[14]、相对湿度^[15]、冻融损伤程度^[16]都是影响非饱和混凝土吸水性的因素, 但是

不同冰冻温度下的非饱和水泥基材料吸水性研究少见报道, 因此有必要对不同最低冰冻温度冻融循环作用下水泥净浆的吸水性能进行研究, 这有助于进一步完善水泥基材料的冻融损伤机理。

本研究设置了-10℃~4℃、-20℃~4℃、-30℃~4℃、-40℃~4℃ 4 个冻融循环制度, 通过每次冻融循环作用后试样的质量变化计算非饱和水泥净浆的吸水率。之后对单面浸水非饱和水泥净浆进行最低-40℃的冻融循环作用 23 次, 利用 X 射线计算机断层成像技术(X-CT)和低场核磁共振技术(LF-NMR)对距离水面不同高度处的试样进行微结构分析。

1 实验

1.1 原材料

采用 P.O 52.5 水泥, 碱含量约为 0.48%, 细度为 374 m²/kg。其化学组成如表 1 所示, 水为实验室自来水。

1.2 试样制备

水灰比采用 0.5, 尺寸为 $\phi 100$ mm $\times$ 50 mm, 在浆体中心预留 $\phi 16$ mm $\times$ 30 mm 的孔洞, 置于饱和石灰水中养护至 28 d 龄期, 之后进行非饱和处理, 参考规范 ASTM C1585-13^[17], 其试样制备流程如图 1a 所示。为避免试验结果存在偶然性, 每个冰冻温度冻融循环作用下准备 3 个相同的非饱和水泥净浆试样作为一个实验组。然后对试样进行了毛细吸水处理, 最终在冻融循环试验前所有试样的饱和度均在(81.56 $\pm$ 1.62)%范围内。

表 1 P.O 52.5 普通硅酸盐水泥化学组成

Table 1 Chemical composition of P.O 52.5 ordinary Portland cement

w/%

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Loss on ignition
20.11	3.23	4.25	0.15	64.85	0.88	2.34	0.67	0.11	3.07

w—Mass fraction.

1.3 冻融循环制度

根据规范 ASTM C666M-03^[18], 设定冻融循环试验温度变化范围。设计冻融循环温度变化范围为-40℃~4℃, 在-40℃和 4℃时恒温 2 h, 降温过程和升温过程各 12 h, 温度变化速率 3.7℃/h。为研究冰冻温度对水泥净浆吸水性的影响, 共设计了 4 个不同的最低冰冻温度, 分别为-10℃、-20℃、-30℃和-40℃, 其温度变化率均为 3.7℃/h, 在最低温度和 4℃恒温 2 h。

1.4 微观结构测试

采用 X-CT 和 LF-NMR 对经历 23 次-40℃~

4℃冻融循环作用后水泥净浆距离水面不同位置处的微结构进行分析。

1.4.1 X-CT 测试 X-CT 测试技术^[19]是以 X 射线为能源, 获取一系列连续的、以分辨率为间隔的二维切片图像, 通过计算机重构以二维断层图像或三维立体图像的形式直观展示被测物体的内部结构及破坏情况。X-CT 测试技术研究孔结构的方法根据扫描次数分为单 X-CT 和双 X-CT 分析方法。单 X-CT 分析方法是指经过一次 CT 扫描之后直接进行图像处理获得被扫描物体的微观结构图像以及孔结构参数, 双 X-CT 分析方法是指结合

对饱和和不同物质试样的 2 次 CT 扫描结果进行处理获得微观结构参数, 本研究采用水和 NaI 溶液对试样进行真空饱和。

CT 扫描仪器为 S 型 X-CT 系统(Y.CT Precision S, YXLON), X 射线源为 225 kV 微焦点源(Y.FXE 225.99), 最小焦点尺寸小于 3 mm。探测器为平板探测器(Y.XRD0820), 像素数量为 1 024×1 024。所有扫描均在 X 射线峰值能量为 190 kV 和电流为 0.18 mA 下进行。每次扫描均由 1 024 个投影组成, 每个投影的采集时间为 0.3 s, 有效像素尺寸为 25 μm 。

采用单 X-CT 和双 X-CT 分析方法对冻融循环后的试样孔结构进行分析, 测试取样如图 1 中红色块所示, 分别记为 FT23-40 下、FT23-40 中、FT23-40 上, 其中 FT23-40 表示试样经历了 23 次最低冰冻温度为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冻融循环作用, 上、中、下表示取样的相对位置。

1.4.2 LF-NMR 测试 LF-NMR 测试技术^[19]是以具有自旋的原子核为研究对象的一种无损检测技术。 ^1H 核是具有自旋的原子核, 当水溶液在射频场的作用下, ^1H 核会发生自旋。水泥基材料内部存在一个孔径分布, 孔径不同时孔溶液的弛豫时间不同, 因此每个孔径都有对应的特征弛豫时间 T_2 。

本工作使用的测试设备是 MesoMR23-060H-I 型号核磁共振仪器。该仪器的 H 质子共振频率为 21.242 MHz, 永磁体温度范围为 $(32\pm 0.02)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 探头线圈直径为 25 mm。测试时参数设置为: 射频频率为 23 MHz, 重复采样的时间间隔为 4 000 ms, 累计采样次数为 32 次, 回波时间为 0.1 ms, 回波个数为 8 000。

LF-NMR 测试对经历 23 次 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻融循环作用后的水泥净浆进行取样, 按图 1 中自下而上 1、2、3 号位置处分别取质量约为 12.65 g 的试样。

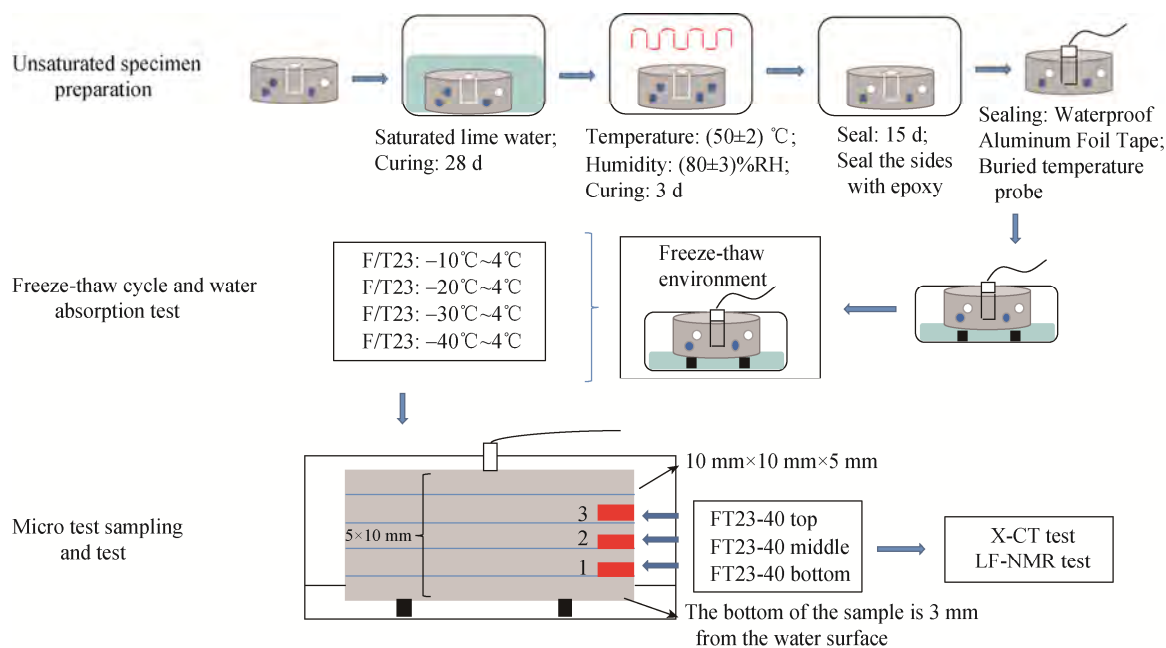


图 1 试验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental process

2 结果与讨论

2.1 冻融循环作用下非饱和水泥浆吸水性

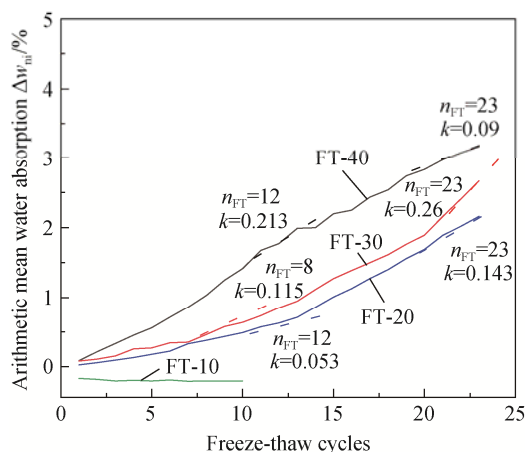
采用称重法量化水泥净浆在冻融循环过程中从外界的吸水量, 根据标准 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》并计算吸水率, 记录每组试样 23 次各个冰冻温度冻融循环作用下试样吸水率, 并且绘制每组试样的算数

平均吸水率与冻融循环次数关系图, 见图 2。

发现最低冰冻温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻融循环作用下的试样, 随着冻融循环次数的增加, 其试样平均吸水率基本无变化, 且都接近 0; 在最低冰冻温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻融循环作用下的试样, 随着冻融循环次数的增加而增加, 试样的吸水率持续增加。这表明最低冰冻温度较高的冻融循环作用下, 冻融循环次数对非饱和水泥浆的吸

水率影响不大,而在最低冰冻温度较低的冻融循环作用下,非饱和水泥浆的吸水率会随着冻融循环次数的增加而增加。

在最低冰冻温度为 -20°C 的冻融循环作用下,试样的吸水速率起初较慢。当冻融循环次数达到 12 次时,其吸水速率开始加快,当冻融循环次数达到 23 次时,试样的平均吸水率为 2.16%;最低冰冻温度为 -30°C 的试样在最初 8 次的冻融循环中,吸水速率较慢,之后吸水速率加快;当冻融循环次数达到 23 次时,试样的平均吸水率为 2.67%。而最低冰冻温度为 -40°C 的试样吸水情况与 -20°C 和 -30°C 的试样有显著的差异,在最初的 12 次冻融循环中,其吸水速率远大于最低冰冻温度为 -20°C 和 -30°C 的情况;之后吸水速率逐渐减小,其平均吸水率也大于其他 3 种情况,当冻融循环次数达到 23 次时,试样的平均吸水率为 3.17%。这表明冰冻温度越低,非饱和水泥净浆的吸水率越大、吸水能力越强。



Note: Solid line indicates the water absorption rate; Dashed line is the tangent of the point; k represents the slope of the tangent point, which is used to compare the change in the water absorption rate; n_{FT} is freeze-thaw cycle number; FT-10-FT-40 represent four freeze-thaw cycle systems with the lowest freezing temperatures of -10°C , -20°C , -30°C and -40°C respectively..

图 2 算数平均吸水率与冻融循环次数关系图

Fig. 2 Diagram of the average water absorption rate and the number of freeze-thaw cycles

冻融可以驱动外部水进入水泥基材料内部,这是由于非饱和状态下孔隙水相变过程中产生的负压,也被称为低温吸作用^[20]。Coussy 等^[21]指出这种低温吸力是由冰和未冻结的水之间的热力学平衡引起的,如式(1):

$$p_c - p_l = \Delta S_m (T_m - T) \quad (1)$$

式中: p_c 为晶体压力(MPa); p_l 为液体压力(MPa); ΔS_m 为熔化熵(MPa/K); T_m 为熔点(K); T 为温度(K)。

在非饱和水泥基材料中,冰晶体与空气接触时

可认为 p_c 为 0。随着温度的降低产生了较大的负压。Gong等^[22]证实了低温吸力是驱动水流入水泥基材料内部的主要驱动力,认为表面张力导致了液体/气体界面存在压力差,其表达式为:

$$p_l = -\kappa_{lv} \gamma_{lv} = \Delta S_m (T - T_m) \quad (2)$$

式中: κ_{lv} 为液体/气体表面的曲率(1/m); γ_{lv} 为液体/气体表面的界面能(J/m²)。

当外界水吸入材料内部时,并未留在气孔中而是流向正在生长的冰晶体。由 Liu 等^[9]对非饱和水泥浆低温冷吸的研究可知,冰晶体从已结冰孔向更小的孔生长,而不是气孔。因此材料内部原来未结冰的水同外界水一同流向持续生长的冰晶体。如图 3 所示,做出在冻结时期非饱和混凝土的示意图。

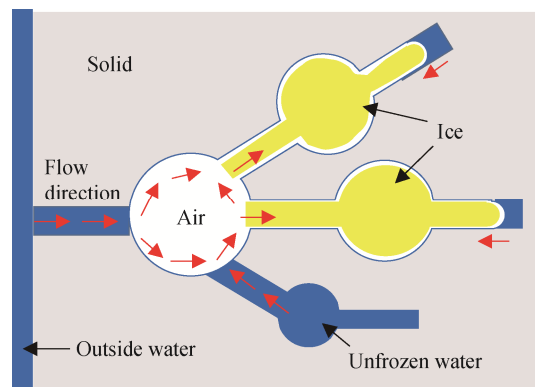


图 3 冻结时期的水流示意图^[9]

Fig. 3 Schematic diagram of water flow during the freezing period^[9]

由 Gibbs-Thomson 公式^[23]可知,冰冻温度越低则可结冰孔隙越小。计算公式如下:

$$r_c = -\frac{2\gamma_{cl} \cos \beta}{\Delta S_m (T_m - T)} \quad (3)$$

式中: r_c 为可结冰孔隙的半径(nm); γ_{cl} 为冰/水的界面能(J/m²); β 为冰晶体与孔壁间的接触角。

在非饱和水泥浆吸水性试验中,由上述理论可知,最低冰冻温度为 -40°C 的试样相对于 -30°C 、 -20°C 、 -10°C 的情况可结冰的孔隙小,则结冰分数更大,且产生的负压较大,低温冷吸能力较强,在初始几次冻融循环中,吸水量较多,表现出较大的吸水速率。随着冻融循环次数的增加,材料逐渐达到饱和,吸水速率减缓;最低冰冻温度为 -30°C 和 -20°C 的试样,在最初几次的冻融循环中,结冰分数较小,其负压较小,低温冷吸能力较弱,导致吸水量较小,但是随着材料内部水分的增加,结冰分数开始增加,负压增大,吸水量增加,表现出初始吸水速率较小之后吸水速率增大的现象。最低冰冻

温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的试样吸水量几乎为 0，主要由 2 个因素导致：1) 冷吸作用较小，该组试样原本的吸水量较小；2) 在试样经历冻融循环后，到称量质量的过程中，发生了水的损失。

2.2 基于单 X-CT 的孔结构特性

1) 孔隙

采用 X-CT 测试技术及单 X-CT 分析方法对经历 23 次 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻融循环作用后非饱和水泥净浆内部距离水面不同位置的三维微观结构进行可视化并量化。根据 Zhang 等^[24]提出的切线斜率灰度阈值法，得到水泥净浆距离水面不同位置处的三维孔结构图，并在此基础上分割出连通孔隙和孤立孔隙，并利用 Avizo 软件对孔结构进行量化，将与孔

隙体积相同的球状孔直径作为孔的等效直径，计算公式如下：

$$d_{\text{eq}} = \sqrt[3]{\frac{6 \times V_p}{\pi}} \quad (4)$$

式中： d_{eq} 为等效直径(μm)； V_p 为孔的体积(μm^3)。

由此得到的等效孔径范围为 $24.57\text{ }\mu\text{m}\sim 1\,401.96\text{ }\mu\text{m}$ ，孔结构信息见表 2。水泥基材料中连通孔隙率指相互连通的孔隙占总孔隙的比值，孤立孔隙率指不连通的孔隙占总孔隙的比例，连通程度定义为连通孔隙率与总孔隙率的比值。发现水泥净浆离水面越近的部位，孔隙率、连通孔隙率、孔隙连通程度越大，孤立孔隙率越小，其中连通孔隙率增长尤为明显。

表 2 非饱和水泥净浆距离水面不同位置的孔结构信息

Table 2 Pore structure information of unsaturated cement slurry at different locations from the water surface

Location	Porosity/%	Solitary porosity/%	Connected porosity/%	Degree of pore connectivity
FT23-40 top	10.35	2.09	8.26	0.798
FT23-40 middle	15.80	1.84	13.96	0.884
Growth percentage	52.80	-11.96	69.01	10.63%
FT23-40 bottom	20.58	1.03	19.55	0.950
Growth percentage	99.03	-50.72	136.68	23.02%

Note: Growth percentage is the change rate of FT23-40 middle and FT23-40 bottom relative to FT23-40 top.

统计 $24.57\text{ }\mu\text{m}\sim 1\,401.96\text{ }\mu\text{m}$ 孔径范围内各孔径对应的孔体积，计算其孔隙率，并按孔径由小到大累计绘制孔径分布曲线，见图 4。其中，在 $24.57\text{ }\mu\text{m}\sim 126.33\text{ }\mu\text{m}$ 孔径范围内，3 个部位的累计孔隙率几乎都为 0；在 $126.33\text{ }\mu\text{m}\sim 650.02\text{ }\mu\text{m}$ 孔径范围内，中部的累计孔隙率大于上部和下部；在 $650.02\text{ }\mu\text{m}\sim 1\,025.95\text{ }\mu\text{m}$ 孔径范围内，上部和下部的累计孔隙率

相近，并大于中部；在 $1\,025.95\text{ }\mu\text{m}\sim 1\,401.96\text{ }\mu\text{m}$ 孔径范围内，下部和中部的累计孔隙率快速增长，且下部远大于中部；综上表明，在 $24.57\text{ }\mu\text{m}\sim 1\,401.96\text{ }\mu\text{m}$ 孔径范围内，越接近水面的部位孔隙率越大，主要因素是大孔的数量较多，其造成的冻融损伤也较大。

2) 微裂纹

通过分析孔隙的几何形态可从孔隙中分离出微裂纹，球度(ψ)是描述孔隙的几何形态、区分孔洞与裂纹的参数，是以体积当量表面积与颗粒表面积之比计算的，具体计算公式^[25]如下：

$$\psi = \frac{\sqrt[3]{36\pi V_p^2}}{S} \quad (5)$$

式中： S 为孔的表面积(μm^2)； V_p 为孔的体积(μm^3)。 ψ 取值在 0~1 之间的范围内，最大值 1 为完美球体而接近 0 定义为非球体，越接近 0 表示裂纹形态更为扁平。

分别以球度阈值 0.1、0.2、0.3、0.4 从三维孔结构中分割出微裂纹，如图 5 所示，发现非饱和水泥净浆内部没有球度小于 0.2 的微裂纹。为研究内部裂纹与距离水面位置的关系，量化微裂纹，计算各

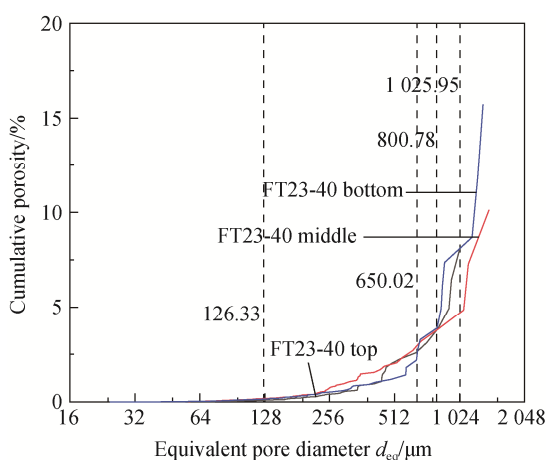


图 4 非饱和水泥净浆距离水面不同位置的孔径分布曲线
Fig. 4 Pore size distribution curves of unsaturated cement pure slurry at different locations from the water surface

阈值微裂纹体积分数并绘制微裂纹体积分数堆积柱形图, 见图 6。分析可得在 $0.2 \sim 0.3$ 球度范围内, 下部微裂纹体积相比中部增加 6.07% 且比上部增加 40.56%; 在 $0.3 \sim 0.4$ 球度范围内, 下部微裂纹体积相比中部增加 229.90% 且比上部增加 312.03%。可见冻融循环作用使得距离水面越近部位的微裂纹体

积分数越大, 主要体现在 $0.3 \sim 0.4$ 球度范围, 表明距离水面越近的部位裂纹形态扁平化程度越小。

综上, 通过分析孔隙率、连通孔隙率、孔隙连通程度、孤立孔隙率、微裂纹体积分数及其相应的形态分析发现冻融循环作用下, 离水面越近的部位冻融破坏越严重。

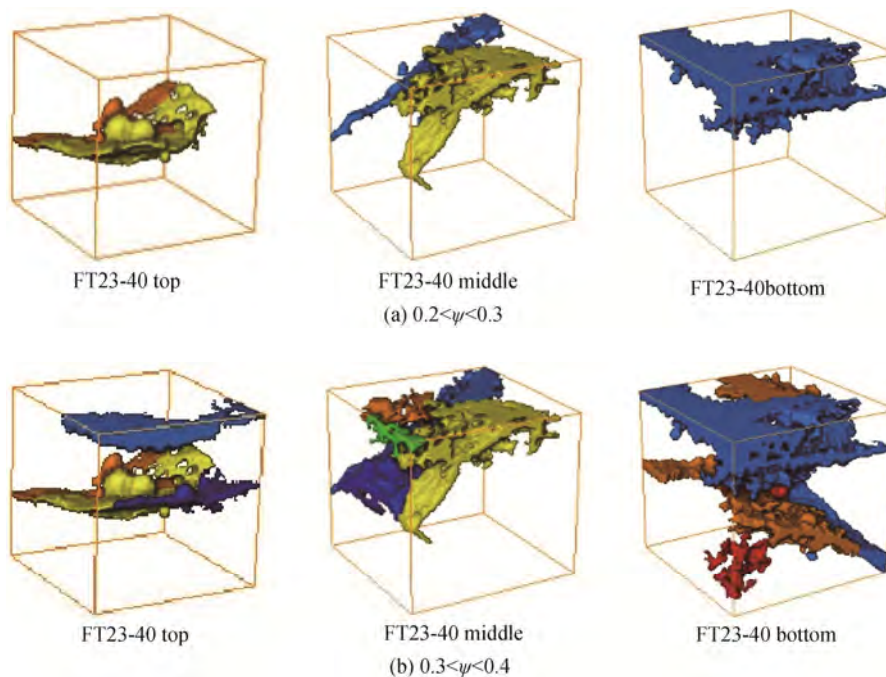


图 5 非饱和水泥净浆距离水面不同位置的三维微裂纹结构图

Fig. 5 Three-dimensional microcrack structure diagram of unsaturated cement pure slurry at different locations from the water surface

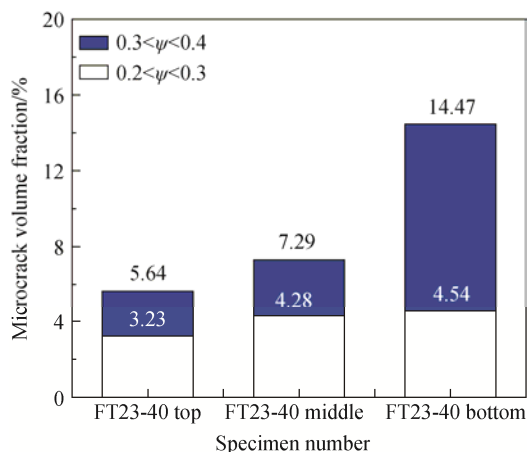


图 6 微裂纹体积分数堆积柱形图

Fig. 6 Microcrack volume fraction stacking histogram

2.3 基于双 X-CT 的孔结构特性

相对于单 X-CT 分析方法, 双 X-CT 分析方法基于前后 2 次扫描试样的孔溶液灰度差值获得局部孔隙率从而计算得到部分孔径小于分辨率的孔的孔隙率。本研究分别采用水和 NaI 溶液对试样进行真

空饱和, 分别记为 FT23-S40 下、FT23-S40 中、FT23-S40 上、FT23-NS40 下、FT23-NS40 中、FT23-NS40 上, 其经过 X-CT 扫描后的三维微观结构图如图 7 所示。

采用 Zhang 等^[24]提出的切线斜率灰度阈值法来分析孔结构, 在三维微观结构图的基础之上, 利用两次扫描试样内部孔隙中空气与液体的灰度差异来分析孔结构, 并运用 Avizo 软件对孔结构进行量化, 将与孔隙体积相同的球状孔直径作为孔的等效直径, 计算公式如式(4)所示。采用的有效像素尺寸为 $25 \mu\text{m}$, 得到可量化的孔径范围为 $4.53 \mu\text{m} \sim 24.57 \mu\text{m}$, 绘制孔隙率与位置关系及孔径分布曲线图, 如图 8 所示。

在经历 23 次 $-40 \sim 4^\circ\text{C}$ 冻融作用后, 中部和下部的孔隙率大于上部。在 $4.53 \mu\text{m} \sim 9.41 \mu\text{m}$ 孔径范围内, 上部、中部及下部的累计孔隙率都接近 0; 上部的孔隙率在 $9.41 \sim 15.47 \mu\text{m}$ 孔径范围内表现出明显的增长, 在 $15.47 \mu\text{m}$ 之后上部孔隙率几乎不再增

长, 表明上部的孔隙主要集中在该孔径范围内; 中部的孔隙率在 $9.41\sim 16.67\ \mu\text{m}$ 孔径范围内表现出明显的增长, 在 $16.67\ \mu\text{m}$ 之后中部孔隙率缓慢增长; 下部的孔隙率在 $9.41\sim 17.80\ \mu\text{m}$ 孔径范围内表现出明显的增长, 在 $17.80\ \mu\text{m}$ 之后下部孔隙率几乎不再增长; 综上表明, 在 $4.53\sim 24.57\ \mu\text{m}$ 孔径范围内的孔隙率增长并未表现出与 $24.57\sim 401.96\ \mu\text{m}$ 范围内完全相同的规律, 但距离水面较近的部位孔隙率较大。

2.4 基于 LF-NMR 的孔结构特性

水泥净浆是一种多尺度多孔材料, X-CT 技术

由于分辨率的限制不能够研究纳米尺度的孔隙, 而 LF-NMR 技术可以研究低至几纳米尺度的孔隙^[19]。Jehng 等^[26–27]指出低场核磁共振技术对于分析小于 $4\ \text{nm}$ 的凝胶孔和小的毛细孔有更大的优势, 难以分析大的毛细孔。Korb^[28]采用核磁共振冷冻测孔法对不同水灰比的水泥浆试样进行测试, 发现采用高分辨率核磁共振技术在测试 $2\sim 500\ \text{nm}$ 的孔径时有很好的可重复性。因此采用该技术对孔径小于 $4.53\ \mu\text{m}$ 的孔结构进行补充, 来全面研究非饱和水泥净浆内部距离水面不同位置处的微观结构变化。

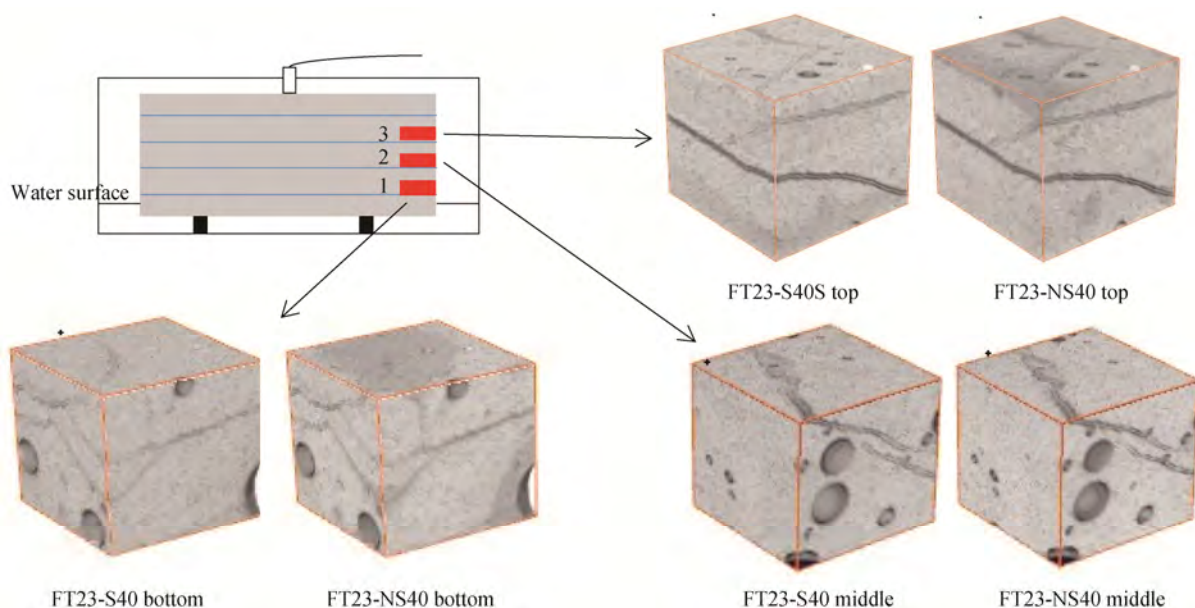


图 7 距离水面不同位置的非饱和水泥净浆分别在饱和水及饱和 NaI 溶液处理后的三维微观结构图

Fig. 7 Three-dimensional microstructure diagram of unsaturated cement purification slurry at different locations from the water surface after treatment with saturated water and saturated NaI solution, respectively

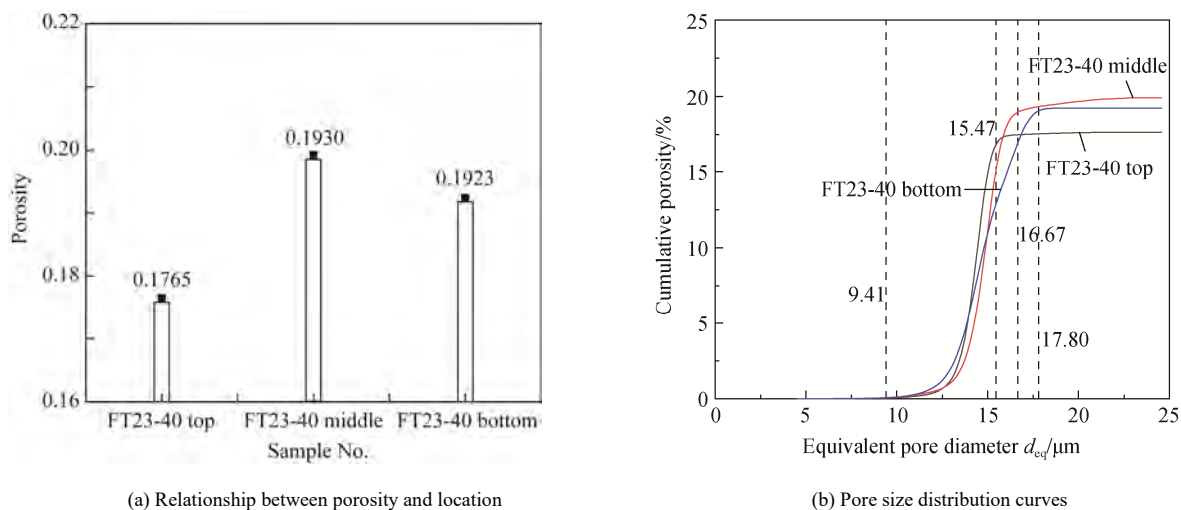


图 8 非饱和水泥净浆距离水面不同位置的累计孔隙率

Fig. 8 Cumulative porosity of unsaturated cement slurry at different locations on water surface

利用孔径与横向弛豫时间的线性关系将横向弛豫时间 T_2 谱转换成图 9 所示的孔径分布微分曲线。由于测试样品的质量不同会导致测试结果不具备可比性, 因此将其信号强度质量归一化。LF-NMR 测试技术可以测得 2 nm~4 375.63 μm 范围内的孔径, 从图 9 中可以看到水泥净浆孔径分布有 3 个峰, 对孔径分布的 3 个峰从左往右依次编号为 1、2、3, 对应的孔径范围、峰值和峰高信息如表 3 所示。分析图 9 和表 3 可知, 经过 23 次冻融循环后试样内部孔隙的直径主要分布在 10 nm、1 μm 、22.4 μm 附近, 其中小于 100 nm 的孔数量最多; 由 3 个峰的峰值和峰高可知, 越接近水面的部位小孔数量越少、大孔数量越多。

图 9 中信号强度大小表示对应孔径的孔体积, 曲线与 $y=0$ 之间的峰面积表示水泥内部孔隙的总体积, 进行质量归一化的峰面积与孔隙率成正比。将孔径分布微分曲线转换为孔径分布曲线, 如图 10。在 2~29 nm 孔径范围内, 3 个部位的累计孔隙率相似; 在 29 nm~4.53 μm 孔径范围内, 越接近水面的部位孔隙率越大; 在 2 nm~4 375.63 μm 整

体孔径范围内, 冻融循环作用使得非饱和水泥净浆距离水面越近的部位孔隙率越大, 损伤越大。

2.5 劣化最严重的孔径

由 LF-NMR 的测试结果图 10 可知, 在 2~4 530 nm 孔径范围内, 在 30 nm 以下, 3 个部位的

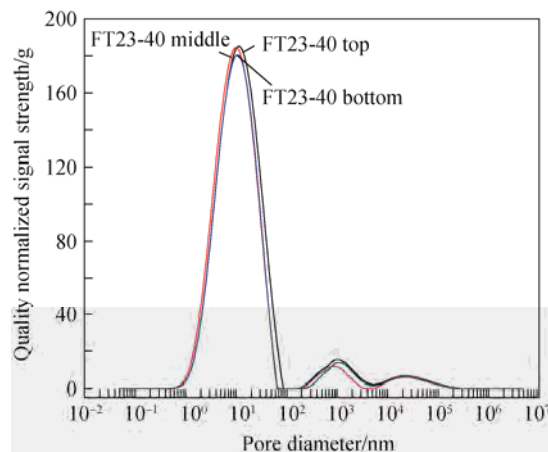


图 9 非饱和水泥净浆距离水面不同位置的孔径分布微分曲线

Fig. 9 Differential curve of pore size distribution between the unsaturated cement slurry and different locations from the water surface

表 3 孔径分布微分曲线图的三个波峰的范围、峰值、峰高信息

Table 3 Pore size distribution differential diagram of the range, peak, peak height information of the three peaks

Samples	First peak range/nm	First peak/nm	Peak height/g ⁻¹	Second peak range/nm	Second peak/nm	Peak height/g ⁻¹	Third peak range/nm	Third peak/nm	Peak height/g ⁻¹
FT23-40 top	0.24~86.59	11.28	185.27	150.91~5 579.14	1 054.27	13.93	6 120.24~298 683.40	22 365.74	5.96
FT23-40 middle	0.24~78.96	11.28	183.33	181.58~3 852.67	961.06	11.60	6 120.24~298 683.40	24 534.86	6.42
FT23-40 bottom	0.24~65.62	10.32	180.57	218.54~5 085.89	1 054.27	15.36	5 579.14~226 260.14	22 365.74	6.72

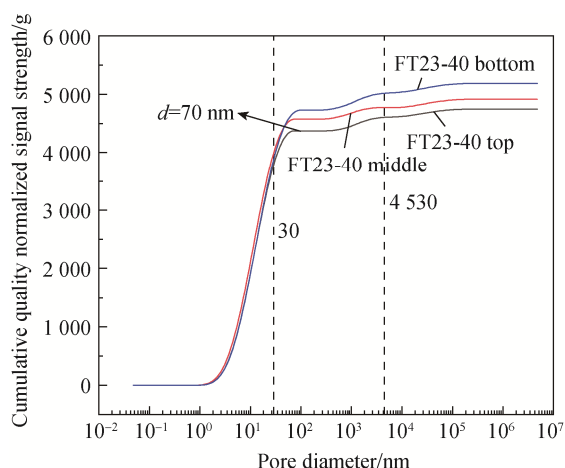


图 10 非饱和水泥净浆距离水面不同位置的孔径分布曲线
Fig. 10 Pore size distribution curves of unsaturated cement pure slurry at different locations from the water surface

孔隙率几乎相同, 由式(3)可以推断 3 个部位的临界结冰孔径在 30 nm 附近, 其中 30~70 nm 范围内的孔隙率出现了明显的区别, 可以认定该范围的孔发生了严重的劣化; 由 X-CT 测试的结果图 4 和图 8 可知, 9.41~15.47 μm 和 650.02~1 025.95 μm 范围内孔隙率增长明显, 表明该范围的孔劣化严重。

Coussy 等^[21]与 Gong 等^[22]的研究指出, 当孔隙处于密封条件或者距离含气孔较远时, 便会产生静水压。对于这部分劣化严重的孔, 可能遭受到了较大的静水压和结晶压。对于夹带空气的孔径较大的孔, 冰晶体与空气接触时可认为结晶压为 0^[21]。则该大孔受到的损伤较小, 大孔的增多

来源于小孔的破坏。

3 结论

1) 冰冻温度越低, 水泥净浆的吸水率越大、冷吸作用越强, 在最低冰冻温度分别为 -20°C 、 -30°C 和 -40°C 的冻融循环作用下的吸水率随着冻融循环次数的增加而增加。

2) 在 $24.57\sim 401.96\ \mu\text{m}$ 孔径范围内, 非饱和水泥净浆距离水面越近的部位微裂纹体积分数逐渐增大, 主要体现在 $0.3\sim 0.4$ 球度范围内的裂纹体积分数的变化, 表明距离水面越近的部位裂纹形态扁平化程度越小。

3) 经过 23 次冻融循环后, 试样内部孔隙的直径主要分布在 $10\ \text{nm}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 、 $22.4\ \mu\text{m}$ 附近, 其中小于 $100\ \text{nm}$ 的孔数量最多; 小于 $30\ \text{nm}$ 孔径的孔隙率不因距离水面远近而变化, 孔径分布几乎重合, 对于 $30\ \text{nm}\sim 4.53\ \mu\text{m}$ 孔径的孔, 越接近水面的部位孔隙率越大, 其中 $30\sim 70\ \text{nm}$ 的孔隙率增长尤为明显。对于 $4.53\ \mu\text{m}$ 孔径以上的孔, 距离水面越近的部位孔隙率越大; 其中 $9.41\sim 15.47\ \mu\text{m}$ 和 $650.02\sim 1025.95\ \mu\text{m}$ 范围内孔隙率增长明显, 表明劣化严重。

参考文献:

- [1] WANG R, ZHANG Q, LI Y. Deterioration of concrete under the coupling effects of freeze–thaw cycles and other actions: a review[J]. Constr Build Mater, 2022, 319: 126045.
- [2] WANG Z, ZENG Q, WU Y, et al. Relative humidity and deterioration of concrete under freeze–thaw load[J]. Constr Build Mater, 2014, 62(7): 18–27.
- [3] LIU L, WANG X, ZHOU J, 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] ZHANG J, WENG X, JIANG L, et al. Frost resistance of concrete reinforced using surface–strengthening materials in airport pavements[J]. J Mater Civ Eng, 2018, 30(3): 04018006.
- [5] LIU L, YE G, SCHLANGEN E, et al. Modeling of the internal damage of saturated cement paste due to ice crystallization pressure during freezing[J]. Cem Concr Compos, 2011, 33(5): 562–571.
- [6] LIU L, SHEN D J, CHEN H S, et al. Analysis of damage development in cement paste due to ice nucleation at different temperatures[J]. Cem Concr Compos, 2014, 53: 1–9.
- [7] LIU L, WU S, CHEN H, et al. Numerical investigation of the effects of freezing on micro–internal damage and macro–mechanical properties of cement pastes[J]. Cold Regions Sci Technol, 2014, 106–107(10): 141–152.
- [8] WU M, JOHANNESSON B. Impact of sample saturation on the detected porosity of hardened concrete using low temperature calorimetry[J]. Thermochim Acta, 2014, 580: 66–78.
- [9] FAGERLUND G. Determination of pore size distribution by suction porosimetry[J]. Mater Struct, 1973, 6(3): 191–201.
- [10] FAGERLUND G. Significance of critical degrees of saturation at freezing of porous and brittle materials[J]. ACI Struct J, 1973: 13–65.
- [11] FAGERLUND G. The international cooperative test of the critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete[J]. Mater Struct, 1977, 10(4): 231–253.
- [12] LIU L, QIN G, ZHOU Y, et al. Freezing behavior of unsaturated porous materials[J]. Constr Build Mater, 2021, 274: 122112.
- [13] 李文婷. 疲劳荷载与冻融循环在混凝土损伤劣化过程中的耦合作用规律与机理[D]. 南京: 东南大学, 2012.
LI Wenting. Coupling law and mechanism of fatigue load and freeze–thaw cycle in the process of concrete damage deterioration (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2012.
- [14] SETZER M J. Micro–ice–lens formation in porous solid[J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 243(1): 193–201.
- [15] CASTRO J, BENTZ D, WEISS J. Effect of sample conditioning on the water absorption of concrete[J]. Cem Concr Compos, 2011, 33(8): 805–813.
- [16] YANG Z, WEISS W J, OLEK J. Water transport in concrete damaged by tensile loading and freeze–thaw cycling[J]. J Mater Civ Eng, 2006, 18(3): 424–434.
- [17] ASTM Standard C1585–13. Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic Cement Concretes[S]. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2013
- [18] ASTM Standard C666M–03. Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing[S]. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2008.
- [19] 史才军, 元强. 水泥基材料测试分析方法[M]. 中国建筑工业出版社, 2018.
- [20] JACOBSEN S, MELANDSØ F, NGUYEN H T. Flow calculation and thermodynamics in wet frost exposure of cement based materials[C]// Proc., International RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur. 2004.
- [21] COUSSY O, MONTEIRO P J M. Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(1): 40–48.
- [22] GONG F, JACOBSEN S. Modeling of water transport in highly saturated concrete with wet surface during freeze/thaw[J]. Cem Concr Res, 2019, 115: 294–307.
- [23] COUSSY O, MONTEIRO P. Unsaturated poroelasticity for crystallization in pores[J]. Comput Geotech, 2007, 34(4): 279–290.
- [24] 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.
- [25] SIDIQ A, GRAVINA R J, SETUNGE S, et al. Microstructural analysis of healing efficiency in highly durable concrete[J]. Constr Build Mater, 2019, 215: 969–983.
- [26] JENG J Y, SPRAGUE D T, HALPERIN W P. Pore structure of hydrating cement paste by magnetic resonance relaxation analysis and freezing[J]. Magnetic Resonance Imaging, 1996, 14(7/8): 785–791.
- [27] JENG J Y. Microstructure of Wet Cement Pastes: a Nuclear Magnetic Resonance Study[M]. Evanston, Northwestern University, 1995.
- [28] KORB J P. NMR and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials[J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2009, 14(3): 192–202.