

混凝土抗冻融破坏性能研究进展

刘剑辉¹, 王猛生¹, 杨玉柱¹, 刘 琪¹, 陈 正¹, 史才军²

(1. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004; 2. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 在严寒或寒冷地区, 混凝土的抗冻融破坏耐久性决定混凝土结构使用寿命的重要因素。本文总结了近年来国内外关于混凝土冻融破坏理论的进展, 基于不同作用机理分析了孔结构、含气量、饱水率对混凝土抗冻融破坏性能的直接影响以及混凝土内部的组成成分、外界因素、养护条件以及多种组合作用对混凝土抗冻融破坏性能的间接影响, 概述了近几年混凝土冻融损伤模型, 最后提出提升混凝土抗冻融破坏性能的方法。现有研究表明冻融循环过程中的水相转变是混凝土冻融破坏的主要原因; 孔结构直接影响混凝土抗冻融破坏性, 其中气泡间距系数与混凝土抗冻融破坏显著相关, 是影响混凝土抗冻融破坏性能的决定性因素; 混凝土中所使用的骨料、矿物掺合料、化学外加剂、纳米材料、纤维、水灰比及表面涂层都会影响混凝土的抗冻融破坏性能; 养护条件、冻融温度和速率等实验方案和盐冻等组合作用也会对抗冻融破坏性能产生影响。

关键词: 混凝土; 冻融破坏; 微观结构; 冻融损伤模型; 矿物掺合料; 外加剂

中图分类号: TU528.041 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0190-22

网络出版时间: 2024-11-05



自 18 世纪 20 年代波特兰水泥问世以来, 以水泥为胶凝材料的混凝土已成为全球应用最广泛的建筑材料之一。传统上, 人们普遍认为混凝土具有良好的耐久性, 因此更加注重研究钢筋混凝土结构的承载能力, 包括其强度和刚度。然而越来越多的证据表明由于耐久性不足所带来的问题更加严峻, 尤其是在混凝土广泛应用于复杂和恶劣环境中时。因此, 对于混凝土, 学者以及工程师也越来越追求保持长期稳定性以及耐久性这一目标。

我国疆土领域辽阔, 气温分布从热带到寒带, 尤其是在北方地区, 其冬季温度常年低于 0 °C, 东北地区甚至可低至 -30 °C, 常年夏季与冬季平均温差相差 30 °C, 混凝土大都会面临着不同程度的冻融破坏问题。因此在严寒或寒冷地区, 冻融破坏是混凝土结构面临的主要问题之一^[1]。反复的冻结和融化会导致裂缝扩展, 直至混凝土结构破坏^[2], 根据国内外水工混凝土建筑物耐久性处理报告所调查的大型混凝土工程显示超过大半工程有不同程度的混凝土冻融破坏现象。很多道路、桥梁也出现了冻融破坏的现象, 而且这些结构的维修费用高的惊人, 因此对混凝土的冻融破坏现象国内外很多专家极为关注。

近年来, 国内外学者对混凝土冻融破坏过程进行了大量的研究, 混凝土在冻融循环过程中的性能演化和微观形貌已经有较多的研究成果, 并基于混凝土中固、液、气三相共存的平衡关系对混凝土冻融机制提出了一系列假说, 例如: 静水压理论、渗透压理论、结晶压力理论等。这些理论主要针对饱水状态下的混凝土冻融机理进行解释。然而, 在实际工程中, 混凝土结构常常暴露在含盐环境中, 如海洋环境、道路中除冰盐的使用等。为了更全面地解释各种环境条件下的冻融破坏机制, 研究者们也提出了盐冻结理论。随着研究的深入, 科学家们逐渐认识到冻融破坏是一个复杂的过程, 不仅受到水分的影响, 还与其他多种因素密切相关^[3]。从宏观表现形式上看, 骨料的选择、水灰比、矿物掺合料、化学外加剂、纤维、纳米材料、外部条件等都会影响抗冻融破坏性能。从破坏机理上看, 混凝土抗冻融破坏性能主要取决于孔隙率、孔径分布等孔结构特征参数以及含气量、保水率等, 这些是影响抗冻融破坏性能的直接因素。基于此, 一些新的提升混凝土抗冻性的方法被提出。通过引入具有较强活性的硅灰和稻壳灰等掺合料, 可以和水泥产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生火山灰效应, 使得混凝土更密实, 从

收稿日期: 2024-05-31。 修订日期: 2024-09-01。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52208237)。

第一作者: 刘剑辉(1992—), 男, 副教授。

Received date: 2024-05-31. Revised date: 2024-09-01.

First author: LIU Jianhui (1992—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liujianhui@gxu.edu.cn

而达到提升混凝土抗冻融破坏性能的效果;此外,由于纳米颗粒可以提供成核位置,填充孔隙,降低渗透性,因此在水泥砂浆和混凝土中应用纳米粒子(NPs)效果更加显著;传统的引气剂会产生大量微小气泡,可以延缓外部水分的侵入,并在冻融循环过程中缓冲其冻胀压力,基于此,研究发现超吸水性聚合物(SAP)释水之后产生的孔能提高混凝土抗冻融破坏性能^[4];纤维主要是通过桥接作用可以限制微观裂缝的发展,并减少裂纹尖端的应力集中从而改善混凝土的耐久性。此外,混凝土冻融损伤模型和寿命预测的研究也取得了显著进展。通过建立冻融循环过程中混凝土的损伤演化模型,可以更准确地描述混凝土在冻融作用下的劣化过程。寿命预测方面,研究人员通过实验数据校准和验证冻融损伤模型,能够预测混凝土在不同冻融循环次数下的剩余寿命。这些研究不仅有助于理解混凝土冻融破坏的机理,还为工程实际中混凝土结构的抗冻设计和维护提供了科学依据。

对于混凝土的冻融劣化过程的影响因素以及机理已进行了长久的研究,但全面的总结较少。因此,本文总结分析了当前混凝土抗冻融破坏性能的研究进展,并提出了改善混凝土抗冻融破坏性能的相关措施,以及对未来研究的一些展望。

1 混凝土冻融破坏机理

在寒冷气候条件下,混凝土结构由于反复经历冻结和融化的循环作用会出现逐渐受损的现象,包括表面剥落和内部结构损伤等。对于冻融破坏,大多数学者对 Powers 提出的静水压^[5]和渗透压^[6]理论认可度最高。静水压理论如图 1 所示。该理论认为孔隙水的结冰会引起大约 9% 的体积膨胀,如果水泥混凝土的水饱和度过高,结冰膨胀会导致多余未结冰的孔隙液会向孔外流动,孔隙液流动过程中形成静水压力,从而导致混凝土的破坏。冻融过程中孔隙溶液流动产生的静水压力可以根据式(1)计算。根据静水压力理论,引入气泡可以降低气泡间距系数进而降低静水压力和提升混凝土抗冻融破坏性能,其推荐的有效的气泡间距系数为 200~250 μm。

$$P_{\max} = \frac{\eta}{3} \left(1.09 - \frac{1}{S} \right) \frac{uR}{K} \phi(L) \quad (1)$$

其中: $P_{\max}$ 为静水压力; η 为水的动力粘滞系数; S 为水泥石毛细孔的含水率; u 为温度每降低 1 °C 情况下冻结水的增加率; K 为水泥石渗透性有关的系数; $\phi(L)$ 为压力分布函数。

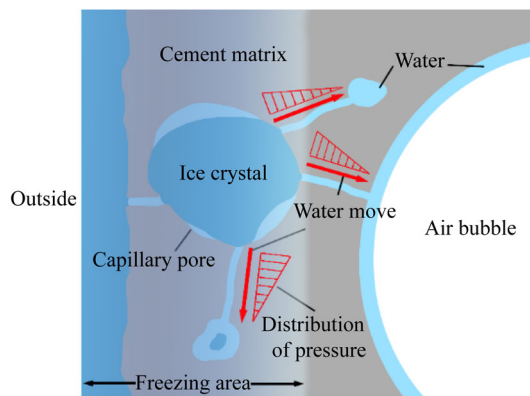


图 1 静水压模型示意图及毛细孔中的压力分布
Fig. 1 Schematic diagram of hydrostatic pressure model and pressure distribution in pores

渗透压理论认为混凝土大孔隙中的液体冻结后使其周围离子浓度上升并与小孔隙产生浓度差,从而驱使由小孔中未结冰水逐渐向结冰的大孔发生迁移,大孔隙内液体压力不断增加,混凝土产生损伤(图 2)。渗透压假说和静水压力假说的区别在于未冻结孔隙溶液的迁移方向,静水压力假说认为冰晶的孔隙溶液会从大孔向小孔迁移,而渗透压假说认为孔隙溶液会从小孔向冰晶迁移。故 2 种不同的压力导致孔隙液在某一浓度时产生较大的孔隙压力。这一观点很好解释了 3% 盐溶液会导致混凝土冻融破坏程度最大的原因。但渗透压理论目前并没有相关的数学模型及计算公式推导,很难对冻融破坏进行量化描述。另外,黄土元等^[7]认为,水胶比大、强度较低以及龄期较短、水化程度较低的混凝土,静水压力破坏是主要的;而对水胶比较小、强度较高及含盐量大的环境下冻融的混凝土,渗透压起主要作用。

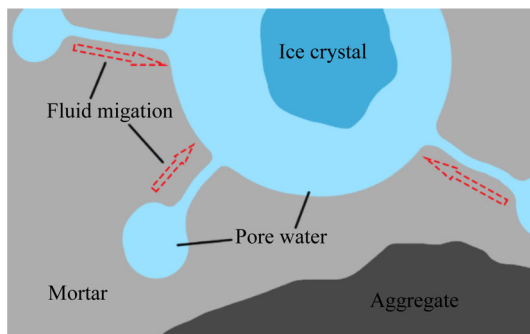
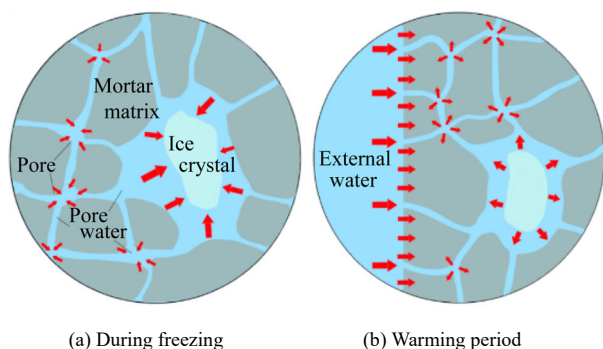


图 2 渗透压模型示意图
Fig. 2 Schematic diagram of osmotic pressure model

以上 2 种理论在一定程度上解释了混凝土冻融现象,并推动了冻融模型和实验方法的标准化,但是仍不能解释引气混凝土在低温下表现出持续收缩

和冻融过程中吸水速率提高的现象^[8]。因此, Setzer^[9–10]根据多孔固体中未冻水、冰和蒸汽三相条件的稳定性判据,提出了微冰晶理论。这种理论认为^[11],当外界环境温度下降时,较大毛细孔隙首先形成稳定的冰晶体,较小孔隙中水处于过冷状态。由于冰水化学势能的不平衡,微冰晶体类在孔隙中具有低温泵的作用,会对过冷水产生吸引作用,若外部存在大量的水或盐溶液,由于水比冰的化学势高,外部水或溶液会向内部迁移,导致孔隙处于过饱水状态。凝胶孔中过冷水的迁移导致凝胶孔隙会产生收缩,孔隙壁承受拉力作用。当外界环境温度上升时,冰晶体逐渐融化,凝胶孔隙会从收缩状态转为膨胀状态,水分传输方向是由被冰占据的毛细孔中通过蒸发-凝聚的作用往较小的毛细孔或凝胶孔中迁移,使得饱和程度进一步增大^[9, 12]。微冰晶理论解释了冻融循环过程中混凝土吸水率增加的趋势(图 13)^[13]。

图 3 微冰晶模型示意图^[13]Fig. 3 Schematic diagram of micro-ice-lens model^[13]

另外, Scherer 及 Bresme 提出了结晶压力理论^[14], 其认为多孔材料的孔隙水在结冰过程中, 过冷度是促使材料孔隙中的水结冰的驱动力, 而孔隙中盐溶液过饱和度是盐结晶的主要的驱动力。由于多孔材料孔结构的复杂性, 球型与圆柱型孔结构的界面两者的曲率相差较大, 冰晶体在孔结构中的各向压力处于非平衡状态, 这导致固体冰有融化成液态水的趋势。为了平衡这种压力差, 实现冰水界面的热力学动态平衡, 材料基体会对冰晶体施加额外的结晶压力。当结晶压力超过混凝土的承受极限时, 会导致结构破坏。结晶压导致的冻融损伤也是自然界中岩土及岩石矿物中常见的冻融破坏现象, 因此其也是研究冻融破坏的重要理论。

此外, 观察发现随着冻融循环次数的增加, 混凝土表面会出现剥落的现象, 姚韦婧等^[15]通过观察了盐冻循环后混凝土试件的微观结构变化, 显示随着循环次数的增加, 会造成表面侵蚀、剥落和强度损失增加, 对此学者提出了黏结剥落理论。黏结剥落理论认为混凝土与冰不同的热膨胀系数导致表面的冰收缩时, 会在混凝土表面产生拉伸应力, 当超过临界值时则发生剥落^[16–17], 如图 4 所示。除了会发生剥落, 研究发现在盐冻条件下, 混凝土表面还会出现结垢现象。这是因为混凝土在盐水环境中, 温度下降使得非冻结盐水成为水分储存库, 冰晶从凝胶孔和外部冰层吸引液体盐水, 促进冰透镜附近冰体表面增长, 导致盐结晶^[18]。Liu 等^[19]则认为低温吸力作用是外部水分进入混凝土表面区域的主要输送

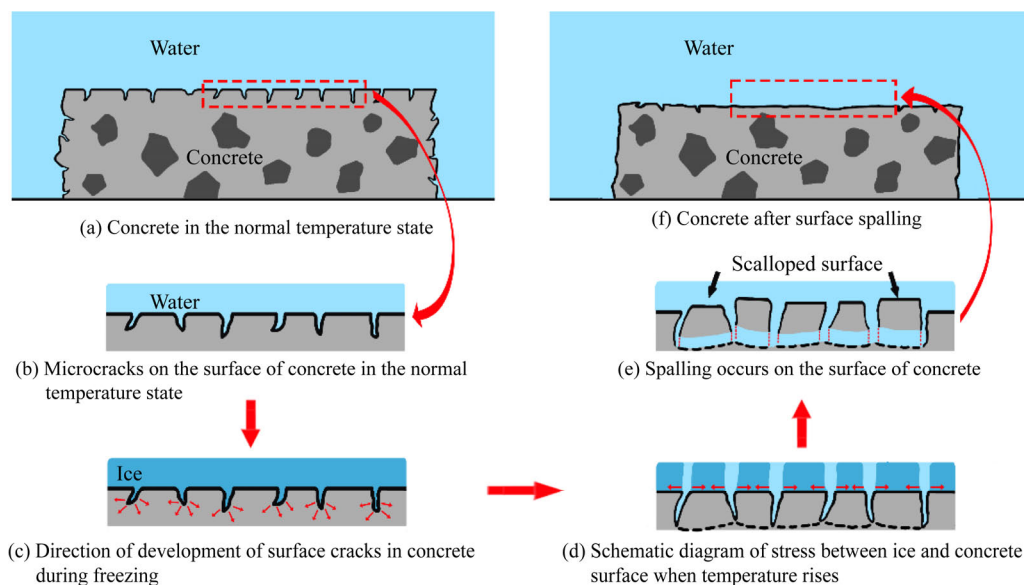


图 4 混凝土黏结剥落机理的示意图

Fig. 4 Schematic representation of the glue spall mechanism in concrete

方式,从而增强其中毛细孔隙中的连续冰生长,但这导致孔隙压力增加,并最终导致表面结垢。综上总结的理论为低温吸附机理,该机理可以很好的解释混凝土在盐溶液冻结条件下,盐霜结垢的机制^[20]。

为了融化冰雪或者防止冻结,混凝土表面常撒一些除冰盐,除冰盐中 NaCl 的引入会改变混凝土的冻融破坏机制。基于此,学者提出盐冻结理论^[21]。从本质上说,盐冻损害源于冰的形成和盐的结晶 2 种相变过程。此时,大孔中的水首先开始结冰膨胀产生液压。由于渗透压作用,小孔中的 CH 和 NaCl

会随着水流向大孔聚集。此外,水中溶解的 Cl^- 和 Ca^{2+} 发生反应生成弗里德尔盐(Friedel's salt)结晶,并与膨胀的冰共同作用造成破坏性压力从而导致基质的开裂。在融化过程中,冰逐渐融化,弗里德尔盐分解,CH 离子固化并随着水流移动使原本通道受阻,导致吸收率降低,如图 5 所示。目前对于冻融介质的研究较多,包括水^[22-24]、氯盐类^[22-23, 25-27]、醋酸盐类^[22, 28]、聚氨酯类^[29]、乙二醇类^[30]、玉米衍生的多元醇类^[28]等,表 1 总结了目前主要冻融介质的结冰压力和结冰膨胀率。

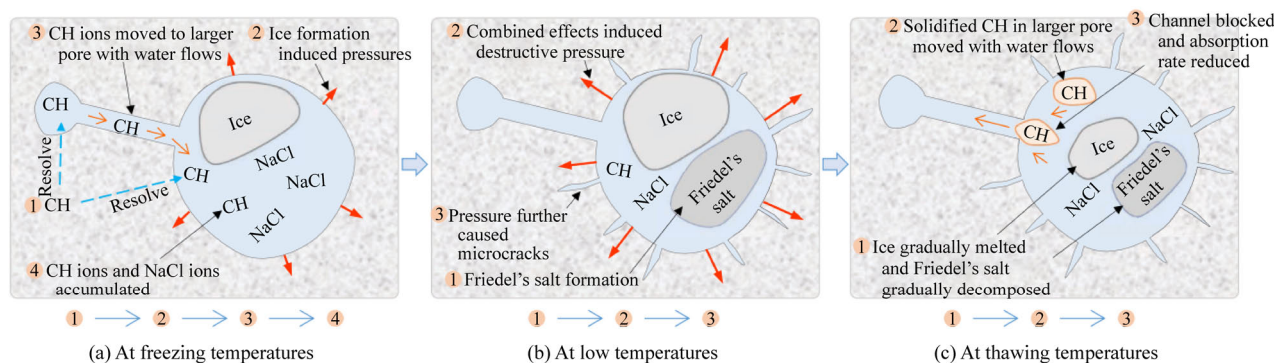


图 5 高浓度 NaCl 饱和砂浆的盐冻破坏机理^[31]

Fig. 5 Salt frost damage mechanism of the mortar saturated with high concentration of NaCl^[31]

表 1 不同冻融介质在混凝土中的结冰压力和结冰膨胀率

Table 1 Ice pressure and icing volume expansion rate of different freeze-thaw media in concrete

Freeze-thaw medium	Mass fraction/%	Temperature/°C	Ice pressure/MPa	Icing volume expansion rate/%
Water ^[22-24]		-20		9.00
		-30	469.7	12.57
Sodium chloride (NaCl) ^[22-23, 25-26]	3.5	-30	350.0	11.94
	4.0	-25	490.0	
	10.0	-20	129.2	4.10
	20.0	-20		1.00
Calcium chloride (CaCl ₂) ^[27]	3.5	-30	220.9	
	10.0	-30	56.4	
Magnesium chloride (MgCl ₂) ^[27]	3.5	-30	187.3	
	10.0	-30	61.0	
Ethylene glycol (EG) ^[23]	3.5	-30	388.6	10.36
	10.0	-30	215.6	8.70
Propylene glycol (PG) ^[23]	3.5	-30	221.9	10.48
	10.0	-30	161.6	7.62
Calcium magnesium acetate (CMA) ^[22]	3.5	-30	313.9	10.14
	10.0	-30	236.4	9.40
Potassium acetate (KAc) ^[22, 24]	3.5	-30	359.6	7.50
	4.0	-20		7.20
Sodium acetate (KNa) ^[22]	12.0	-20		4.00

从离子角度来说,在开放孔隙中,电解质中的高浓度离子可以抑制冰的形成,这一机制如图 6 所示。在开放的孔隙中,水分子和离子可以很容易与储

层进行交换,且压力和冰点不会发生显著变化(图 6a)。当孔仅通过纳米瓶颈连接时,由于几何约束,溶解的离子难以通过瓶颈传输(图 6b)。温度降低时,冰

的膨胀会妨碍离子的迁移直至停止交换,当孔隙中的初始盐浓度很高时,此时孔隙中的离子迁移将产生较大的分离压力,直到溶液中的离子结晶与冰共同作用破坏基体(图 6c)。其中高分离压力也可能导致材料损坏。

混凝土冻融损伤涉及复杂的物理变化过程,虽然有关混凝土冻融损伤机理研究有很多,但自 Powers 提出静水压力、渗透压力理论后,关于混凝土

冻融损伤机理的研究便没有更加突出的进展,也未形成统一的理论。近二、三十年,一些学者都是在 Powers 的理论基础上进一步定量研究结冰时混凝土内部的微观动态发展,内部应力和应变状态等变化。而更多学者则从材料试验层面出发,研究混凝土及其组成部分的性质和外部环境对混凝土冻融的影响^[32],具体内容将在下文讲述。因此,关于冻融损伤机理的研究还需进一步加深推进。

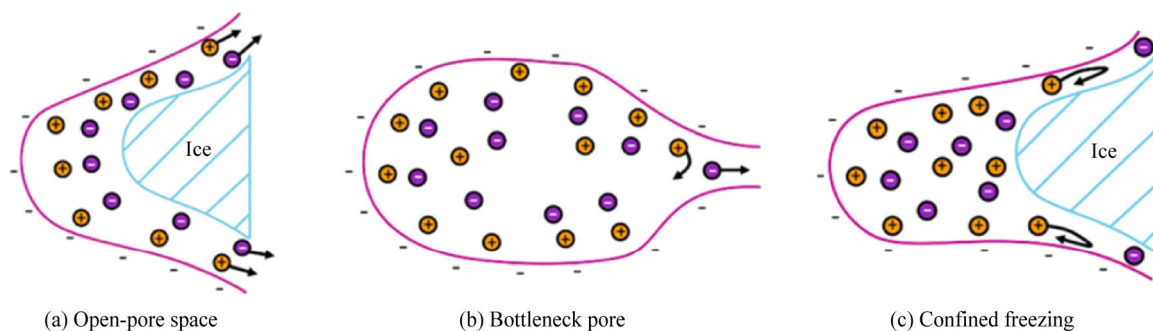


图 6 盐低温冻结的物理机制^[33]

Fig. 6 Physical mechanism of salt freezing at low temperature^[33]

2 混凝土抗冻融破坏性能的影响因素

从以上的冻融破坏的机理分析可以看出,混凝土作为一种多孔材料,混凝土抗冻融破坏机理虽还未得出一致结论,但往往与其中的水分相变和迁移有关,而水分的迁移与相变取决于混凝土的孔结构以及饱水率,这是影响抗冻融破坏性能的决定性因素(直接原因)。另外,混凝土内部水分的分布与混凝土的组成以及养护以及服役过程中的外部环境相关,这是影响抗冻融破坏性能的间接因素,本节将从这 2 个方面具体展开。

2.1 直接影响因素

2.1.1 孔结构 硬化混凝土是由未水化的水泥、水泥水化产物、集料、水、空气共同组成的气-液-固三相平衡体系。从本质来说,混凝土冻融破坏的主要是孔隙中水分的冻融过程造成的,因此硬化混凝土孔结构对混凝土的抗冻融破坏有显著的影响。混凝土孔结构参数包括孔隙率、孔径大小以及分布、孔形状和气泡间距系数等。

孔隙率和含气量虽然密切相关,但并不完全等同。孔隙率是指混凝土中所有孔隙(包括毛细孔、凝胶孔和气泡)的体积占混凝土总体积的比例,而含气量主要指混凝土中气泡的体积占比。含气量是孔隙率的一个组成部分,孔隙率的变化不仅受含气量的影响,还受其他因素如水泥浆体的密实度、水灰比

等的影响,增加含气量通常会导致孔隙率的增加。研究表明,孔隙率变化会影响混凝土的抗冻融性能。在提升混凝土抗冻性方面,通常使用引气剂。引气剂会产生大量微小气泡,可以延缓外部水分的侵入,并在冻融循环过程中缓冲其冻胀压力,在一定程度上提高材料的抗冻性,如图 7 所示。王俊洁等^[34]研究了 20 次冻融循环前后不同引气量砂浆毛细吸水性的演化规律,发现较高引气剂掺量的砂浆中因冻融循环作用产生的裂纹体积分数较低,且裂纹未相互贯通,延缓了水分扩散,导致其毛细吸水性系数略有减小,从而抗冻性能较好。而过高的孔隙率可能导致结构松散和渗透性增加,从而对混凝土的抗冻融循环性能造成负面影响。因此,在设计和使用混凝土时,应当合理控制孔隙率和含气量,以确保混凝土具有良好的结构强度和抗冻性能。

孔径大小及其分布也是影响混凝土抗冻性能的关键因素。不同孔径大小决定了混凝土空隙中水的冰点,孔径越小,冰点越低,成冰率越低^[35]。Jackson 等^[36]将硬化混凝土中的孔隙分为 3 种主要类型:凝胶孔(1~10 nm)、毛细管孔(10~500 nm)和气泡(大于 500 nm)。通常,毛细孔在-12 ℃冻结,而凝胶孔隙中的水分子会附着在水化硅酸钙凝胶的固体表面,一般在-78 ℃以下才会冻结^[37]。因此,在普通冻融环境下,毛细孔更容易成为有害孔。通过降低水胶比可以降低孔隙率和孔径,从而延缓因冻融循环造

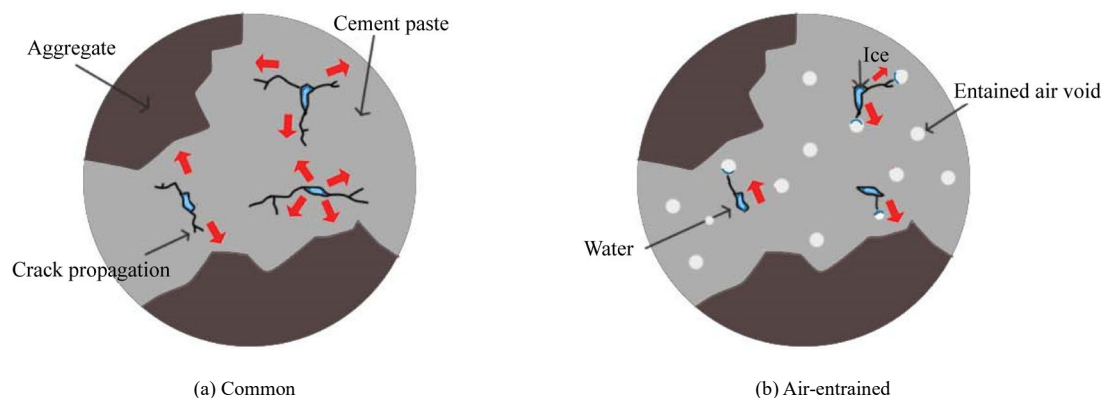
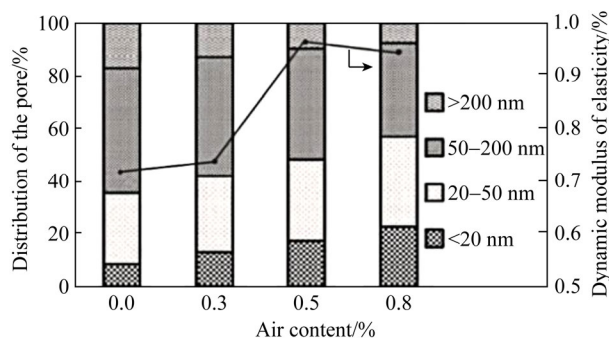


图 7 暴露在冰冻环境中的普通混凝土和引气混凝土

Fig. 7 Performance of control and air-entrained concrete exposed to freezing

成的混凝土破坏^[35]。为了提高混凝土抗冻性, 会添加引气剂, 其引入的气泡也会改变混凝土的孔径分布特征, 一般来说, 引气会增加较大尺寸孔隙的数量, 从而影响整体孔径分布, 这种变化对混凝土的抗冻性能也有重要影响。

关于孔的空间分布, 气泡间距系数是一个重要的评价指标^[38]。一般气泡间距系数越小, 抗冻性能越好。混凝土的含气量(气泡含量)对其抗冻性能有显著影响, 大量微小均匀分布的气泡可以改善混凝土的孔结构, 提高其变形能力, 从而改善抗冻性能^[39]。然而, 含气量存在一个合理范围, 这与气泡的平均间距和平均直径密切相关^[40]。不同研究者对混凝土最佳含气量及气泡尺寸的结论略有不同。陈霞等^[41]发现, 当气泡数量为 3 500 个/ cm^3 时, 混凝土抗冻性能最佳。朱志远等^[42]则发现气泡间距系数与混凝土抗冻耐久性系数显著相关, 是影响抗冻性能的决定性因素。刘鹏飞等^[43]研究表明, 含气量为 4.5% 时混凝土抗冻性能较好, 但超过 6.0% 会显著降低强度和耐久性能。王庆石等^[44]的研究则指出, 含气量体积分数在 3.8%~5.6% 范围内时, 混凝土抗冻性较好(如图 8 所示)。

图 8 不同含气量混凝土孔径分布^[44]Fig. 8 Pore size distribution of concrete with different air content^[44]

综上所述, 混凝土的孔结构直接决定了混凝土的抗冻性能。在实际应用中, 应综合考虑这些参数, 以优化混凝土的抗冻融性能。一般来说, 适当的孔隙率、较小的孔径、均匀分布的气泡, 以及较小的气泡间距系数, 都有利于提高混凝土的抗冻性能。

2.1.2 饱水度 水是造成混凝土受冻破坏的主要原因, 混凝土中水的存在形式是由混凝土的孔隙结构决定的。水在混凝土中基本上呈 3 种方式存在, 即化学结合水, 物理吸附水和自由水。化学结合水为水泥水化后生成的水化产物的组成部分, 随着水化产物增多, 这部分水的数量也增多。物理吸附水为吸附在水泥水化的凝胶表面, 水量很少, 只会在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下结冰^[5], 对混凝土影响不大。自由水指在混凝土中未被吸附或化学结合的多余水分, 广泛存在于混凝土的大小不同的毛细孔或大孔中, 其数量多少和毛细孔直径有关。这部分水在毛细孔中是可迁移的, 在常压下, 随温度升高可蒸发, 当温度降低到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时, 这部分水逐渐转变为固相冰。该过程体积膨胀, 因此会对混凝土内部结构产生破坏作用, 所以混凝土受冻害程度与孔中饱水程度有关^[45]。Fagerlund^[46]认为混凝土能够容纳的可冻结水含量存在一个临界值, 当内部水量未达到临界值时, 即使出现冻害环境, 混凝土也不会被冻坏, 到达临界值之后, 混凝土将迅速破坏。

混凝土在冻融破坏中, 孔结构和饱水度是 2 个关键因素。孔结构参数包括孔隙率、孔径大小以及分布、孔形状和气泡间距系数都影响着混凝土的抗冻性能, 而高饱水度和饱水度变化会加剧混凝土的冻胀破坏。因此, 在工程设计和施工中应重点考虑这些因素, 以提高混凝土的耐久性和抗冻性能。

2.2 间接影响因素

2.2.1 混凝土组成 1) 骨料 骨料是混凝土

中必不可少的成分,骨料的类型和吸水性会影响混凝土的抗冻性,除此以外,骨料的分布情况和级配也影响了混凝土中的孔隙结构,这是因为骨料均匀分布可减少局部应力集中,增强整体强度和耐久性。合理的骨料级配能够填充混凝土中的空隙,优化孔结构,而且孔隙结构对抗冻性有重要影响(3.1节)。因此,研究骨料对混凝土抗冻性的影响是必不可少的。

石研等^[47]设计了玄武岩、砂岩和灰岩为骨料的3组硬化混凝土,当配合比一定时,含气量相当,但灰岩混凝土气泡数量最多,间距系数、平均孔径最小,有利于提高大坝混凝土的力学性能及抗冻性;砂岩混凝土气泡数量最少,间距系数、平均孔径最大,工程中应采取相应措施,保证该类混凝土的抗冻性,并减少干缩变形。对于轻骨料,肖圣哲等^[48]以陶粒为轻骨料代替天然石制备的骨料,对2种冻融循环温度下不同冻融循环周次后的陶粒混凝土进行了动态压缩试验,冻融循环温度的下限降低,陶粒混凝土的动态抗压强度也降低,抗压性能减弱;冻融循环温度相同时,陶粒混凝土的动态抗压性能随着陶粒体积分含量的增加而减弱,随着冻融循环周次的增加而逐渐减弱。毛继泽等^[49]和赵振亚等^[50]研究发现轻骨料混凝土的抗冻性由轻骨料含水率所控制,随着轻骨料含水率增加,轻骨料混凝土随着水灰比的增大,试件在反复冻融作用下,其冷冻水结冰膨胀,膨胀水结冰加剧,使得其抗冻性变差。在再生骨料方面,Amorim等^[51]和Lei等^[52]认为再生骨料混凝土比天然骨料混凝土抗冻性能好,因为再生骨料混凝土的多孔结构可以释放由冻融引起的膨胀应力。然而,陈德玉等^[53]的研究对比了天然骨料混凝土和再生骨料混凝土,表明在冻融循环达到300次后,当再生骨料取代率的增加时,再生混凝土的抗冻性比天然骨料下降的更多。Luan等^[54]研究发现再生骨料混凝土比普通的混凝土的抗冻性差。刘恩铭等^[13]则认为再生粗骨料掺量50%以下的再生混凝土的抗冻性能与普通混凝土相似,使用时需控制再生粗骨料的掺量。

2) 水灰比 在冻融循环中,水的含量直接影响着混凝土的性能,水灰比影响着混凝土水化过程和可冻结水的含量。水灰比也同样影响着混凝土的孔隙率及结构,随着水灰比的增大,不仅可饱和水的开孔体积增加,而且平均孔径也增大,因而混凝土的抗冻性必然降低。谭克锋^[55]研究发现水灰比越低,混凝土抗冻性越好,对水灰比为0.27以下的高强混凝土,即使不掺引气剂,仍具有非常优良的抗

冻性。张益杰等^[56]对比了不同水灰比下普通混凝土、粉煤灰混凝土和双掺硅灰和粉煤灰的混凝土进行冻融循环试验,发现水灰比对混凝土的抗冻性能有显著地影响,水灰比大的混凝土的抗压强度,相对动弹性模量及断裂能的损失都要大于水灰比小的混凝土,所以抗冻性随着水灰比的增大而减小。

3) 矿物掺合料 随着建筑业的迅速发展,现代建筑工程逐渐向大跨度、重载、高耸结构发展,工程上对混凝土强度和耐久性的要求越来越高。提高混凝土耐久性的最佳方法就是采用活性矿物掺和料取代部分水泥。矿物掺合料可以减少水泥的使用,可以降低成本,另外也可以一定程度上改善混凝土耐久性。不同矿物掺合料对混凝土抗冻性的影响不同,一些掺合料能与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰效应使混凝土结构更密实,从而提高混凝土的抗冻性。

微粉煤灰颗粒的火山灰反应和填充效应有助于提高骨料和浆体的胶结能力,从而减少外部水进入混凝土^[57–58]。在确保强度满足的前提下,Gao等^[59]发现,相对于普通混凝土中的自由水数量,用粉煤灰(FA)替代水泥可减少进入孔隙的自由水数量,从而提高混凝土抗冻性能。Ge等^[60]认为添加适量的粉煤灰可以提高混凝土在冻融循环过程中的抗压强度保持率,这主要是因为粉煤灰可以改善混凝土的孔结构,减少有害孔隙。

含硅灰(SF)的混凝土在强度相似的条件下比对照混凝土表现出更好的冻融(F–T)耐久性^[61]。这是因为SF也具有活跃的火山灰反应,会促进水泥水化并产生额外的C–S–H凝胶^[62]。Zhang等^[63]观察到,SF与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应形成凝胶可以细化内部孔径,超细孔隙的小孔径降低了水的冰点,从而提高了抗冻性^[64]。在保证混凝土基本强度的同时,Liu等^[65]发现,在300次F–T循环后,与对照类型相比,含SF的混凝土的质量损失减少。此外,SF可以通过减小界面过渡区(ITZ)的厚度来有效改善ITZ的微观结构^[66]。如图9所示,SF的添加显著增强了骨料和水泥浆之间的结合能力^[67]。Saygili等^[68]发现硅灰可以显著提高混凝土的抗压强度,并在冻融循环过程中保持较好的强度。Aitcin等^[69]研究称,在500次F–T循环后,含SF混凝土的吸水率仅为对照混凝土的一半,从而说明SF会使得混凝土更密实,从而提高抗冻性。

稻壳灰(RHA)主要成分是具有高火山灰活性的硅酸盐^[70–71],反应会增加C–S–H凝胶的数量,因此会减少骨料和砂浆之间界面过渡区的裂缝^[72–74]。在

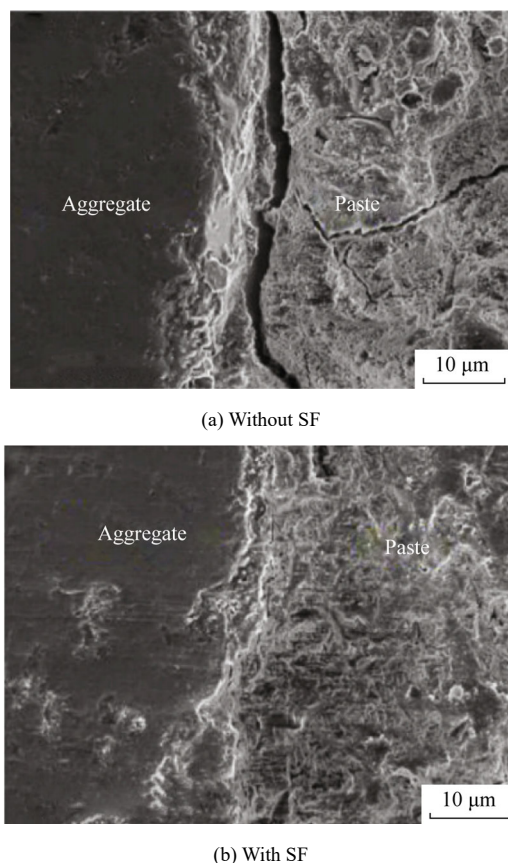


图 9 含 SF 和不含 SF 的混凝土的显微照片^[67]
Fig. 9 Micrographs of concrete with and without SF^[67]

满足强度设计要求的基础上, Ma 等^[75]认为稻壳灰可以显著改善微观结构, 使得内部更紧实, 从而保持较好的强度和抗冻性。并且 Han^[72]等认为, 未完全反应的稻壳灰颗粒可以填充内部孔隙, 并提供成核位置, 使得水化产物分布更均匀。此外, RHA 保持细胞外壳的微结构, 其主要由薄纤维外壳壁组成, 并具有大量的空的空间, 这些微结构在冻融循环期间成为潜在的储水场所, 并降低了气泡间距系数^[74, 76], 从而提高了混凝土抗冻性。

偏高岭土(MK)是一种无定形硅铝酸盐^[77], 主要成分是 SiO_2 ^[78], 它能有效地与水泥水化产物反应生成 C-S-H 凝胶。在保证混凝土基本强度的前提下, 用 MK 代替部分水泥可以有效提高混凝土的冻融耐久性, 如图 10 所示。偏高岭土可以细化混凝土的内部孔隙和微观结构, 降低孔隙率, 减小吸水率, 从而减小冻融循环带来的破坏^[79-83]。Guler 等^[84]研究表明含有偏高岭土的混凝土在经历冻融循环后, 其抗压强度高于普通混凝土, 这意味着偏高岭土能够减缓冻融过程中混凝土强度的损失。Vejmelkova 等^[85]证明, 40% MK 细化了自密实混凝土的内部孔径。Joshaghani 等^[86]发现, 与对照组相比, 使用偏高

岭土的混凝土在 300 次冻融循环后, 动弹性模量损失和质量损失减少, 抗冻性有所提高, 而且这些效应也有助于适应霜冻侵蚀引起的破坏性膨胀应力^[87-88]。

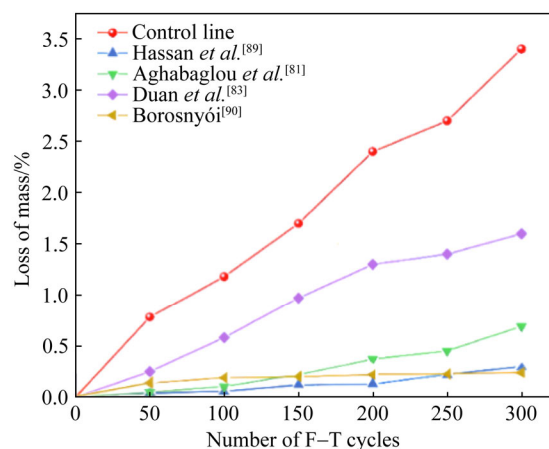


图 10 由偏高岭土-普通硅酸盐水泥(MK-OPC)混合物制成的砂浆和混凝土在冻融循环下的质量损失演变^[81, 83, 89-90]

Fig. 10 Evolution of mass loss of mortar and concrete made from MK-OPC blends exposed to F-T cycles^[81, 83, 89-90]

磨细的高炉渣(GGBFS)是炼铁高炉的副产品, 主要由 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 组成^[91], 水化活性随着炉渣碱度的增加而增加^[92]。随着 F-T 循环次数的增加, GGBFS 混凝土的相对动弹性模量(RDME)均匀降低, 并在 300 次 F-T 循环后高于临界线, 如图 11 所示。在 300 次 F-T 循环后, 对照组的数值低于临界线。与不含 GGBFS 的混凝土相比, 使用矿渣粉在有利于混凝土抗冻融耐久性的提高^[70, 80]。而且 GGBFS 的二次水化反应增加了混凝土的密度, 提高了结构的抗冻性^[93-94]。Singh 等^[70]认为 GGBFS 的水化产物可以填充混凝土中的微裂缝, 减少冻融循环造成的内部损伤, 从而保持较高的力学性能。Duan 等^[83]指出, 在 300 次 F-T 循环后, 掺有的混凝土的重量损失减少, 而相对于对照组增加。此外, GGBFS 可与其他添加剂(如 FA 或 SF)复掺使用, 以提高抗冻融耐久性^[95-96]。

4) 纳米材料 近些年来, 在水泥砂浆和混凝土中应用纳米材料已经受到了广泛关注。相关学者研究了纳米氧化铝(NA)^[97]、纳米二氧化硅(NS)^[98]、纳米二氧化钛(NT)^[99]和其他零维纳米颗粒^[100-102]、碳纳米管(CNT)^[103-106]、纳米黏土(NC)^[107]和石墨烯(GO)^[108-109]等对砂浆和混凝土的抗冻融循环性能。

零维纳米粒子可以提供成核位置, 降低渗透性, 填充孔隙, 其中的纳米二氧化硅、纳米氧化铝还可以和水泥发生火山灰效应, 使得混凝土更加密实^[100], 从而提高抗冻性(图 12)。此外, 对于一维纳米材料,

Li 等^[103]和 Parveen 等^[110]认为 CNT 有助于孔隙结构, 研究发现 CNT 可将孔径从 200 nm 降低至 50~100 nm, 并切断它们之间的连接, 以及改善内部排水, 从而提高抗冻性。关于石墨烯与纳米黏土等其他纳米材料的研究, 当前阶段仍属初步发展^[111]。

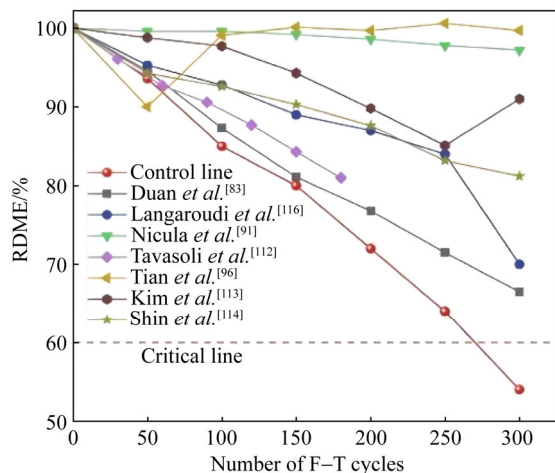


图 11 暴露于冻融循环的由 GGBFS-OPC 混合物制成的砂浆和混凝土的 RDME 的演变^[83, 91, 96, 112–115]

Fig. 11 Evolution of weight loss of mortar and concrete made from MK-OPC blends exposed to F-T cycles^[83, 91, 96, 112–115]

5) 化学外加剂 在混凝土中, 其性能都可以通过在混凝土拌合物中掺入某些外加剂来改变和调节, 其加入也会对混凝土抗冻性产生影响。

在提升混凝土抗冻性方面, 引气剂是不可忽略的存在。引气剂会产生大量微小气泡, 可以延缓外部水分的侵入, 并在冻融循环过程中缓冲其冻胀压力, 在一定程度上提高材料的抗冻性。但是由于引气剂夹带空气的不确定性, 混凝土的吸水率会增加, 这会使得混凝土结构的孔隙率和含水量增加^[116], 从而造成了混凝土结构的强度损失。为了解决这个问题, 研究人员专注于模仿天然防冻剂, 替代引气剂来抑制水泥浆和混凝土的冻融损伤^[117–119]。防冻剂是一种能够干扰水分子间的氢键, 降低混凝土内部液相水冰点的外加剂, 可以确保混凝土在负温下含有足够液相水, 能够让其继续发生水化反应, 使混凝土在早期达到抗冻临界强度, 并且不会对混凝土的使用强度造成威胁, 因此可以提高缓解混凝土早期冻害。Frazier 等^[119]发现聚乙二醇-接枝-聚乙烯醇 (PEG-PVA) 具有抑制冰重结晶和动态冰塑成型的特性, 可在水泥浆和混凝土中产生冻融阻力, 而不会夹带空气, 如图 13 所示。

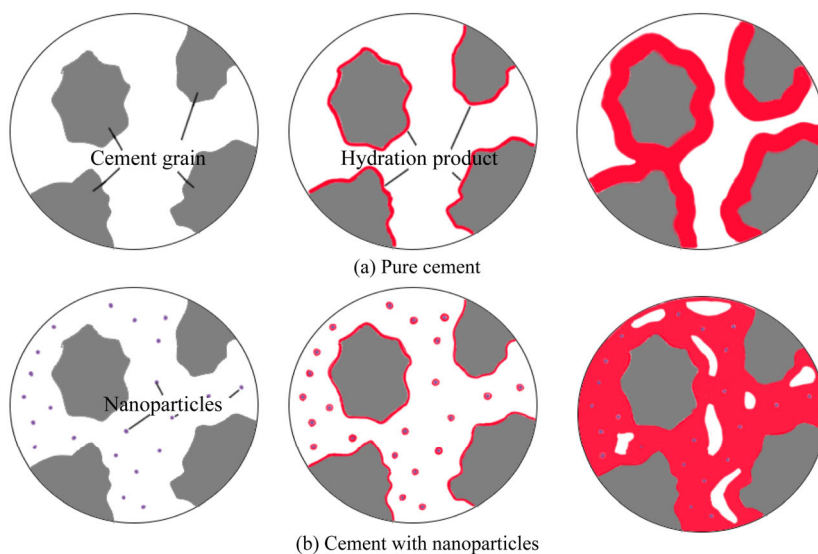


图 12 纳米 SiO₂ 对水泥水化的影响

Fig. 12 Effect of SiO₂ nanoparticles on cement hydration

超吸水性聚合物(SAP)是一种由交联聚电解质组成的亲水网络结构, 能够储存相对于其自身质量数十倍甚至更高至数千倍的水^[120]。SAP 的释水作用在混凝土中留下了较多气孔, 相当于向混凝土中引入大量气泡, 一定程度上提高了混凝土的孔隙率, 这和引气剂一样能够提高混凝土抗冻性, 如图 14 所示。当 SAP 的粒径较小时, 所引入的气泡对混凝土

的强度影响很小^[120]。田园^[121]研究了 SAP 掺量对混凝土抗冻性的影响, 发现混凝土质量损失率随着 SAP 掺量的增加而减小。吴文选^[122]、秦鸿根等^[123]研究发现 SAP 可以减缓混凝土动弹性模量和质量损失率的下降速率。SAP 释水留下的孔洞起到了引气剂的作用, 形成的膜状物质可以减缓混凝土内部的冻胀应力^[4]。

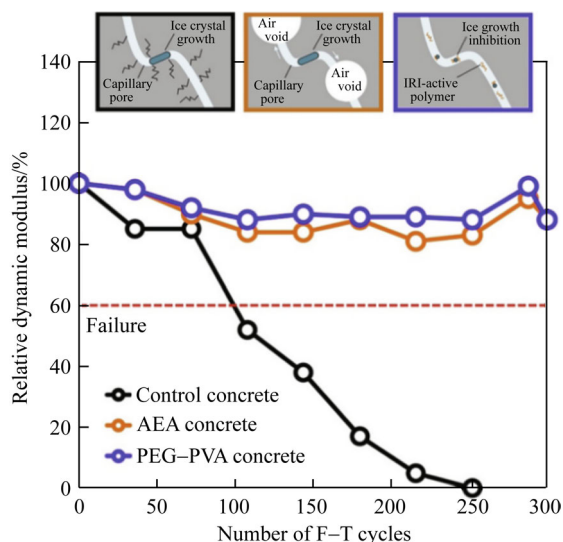


图 13 暴露于冻融循环的砂浆和混凝土的 RDME 的演变^[118]
Fig. 13 Evolution of RDME of mortar and concrete exposed to F-T cycles^[118]

除了这些外加剂以外,董敏等^[124]通过对比混凝土的扫描电子显微镜(SEM)照片发现,减水剂的加入使混凝土的水化产物颗粒间的孔隙分布比较均匀,使得抗冻性提高。这种均匀的孔隙分布有助于减少有害孔隙,同时保证混凝土的强度要求。尚荣朝^[125]通过向混凝土中掺入不同量的轻烧 MgO 膨胀剂,发现相比于未掺 MgO 的基准混凝土,外掺 MgO 对混凝土相对动弹性模量及质量损失率影响较小,

且在外掺 6.5% 以内, MgO 对混凝土抗冻性影响较小,加入 MgO 改善了混凝土孔结构和孔径,降低了混凝土孔隙率和孔径,改善了混凝土耐久型性能。络合型功能外加剂(络合剂)是一种提高水泥基材料的自修复能力的化学外加剂,王瑞阳等^[126]研究表明掺入后可以提升混凝土的抗冻性和抗压强度,在经历过 100 次和 200 次冻融后,相比于普通混凝土,掺入络合剂的混凝土质量损失减少了 23.8%,抗压强度提高了 15.0%,而且通过 SEM 发现,掺加络合剂的混凝土内部有大量的针状物填充了混凝土内部的孔隙,从而改善了混凝土的抗冻能力。仲小亮等^[127]探究了保护剂的影响,研究发现随着冻融次数的增加,基准试件在各个龄期的质量损失率有明显上升,动弹性模量有明显下降;而经保护剂处理后,试件的抗冻性能明显提升。张冠华等^[128]则发现复合防水剂的掺入可改善混凝土的抗盐冻性能,耐盐冻融循环次数较基准组提高 180 次。Tian 等^[129]研究表明加入醇胺基和羧酸基有机缓蚀剂(OCIs)后, OCIs 可以显著降低较大孔隙的比例,从而增强压缩性并降低毛细管吸收率,提高混凝土的抗冻性。然而, OCIs 可能通过增加混凝土孔隙水的饱和度导致严重的表面结垢。这些研究表明,在确保强度要求的基础上,可以通过多种机制合理选择和使用外加剂来改善混凝土的微观结构,从而达到有效提高混凝土抗冻性能的效果。

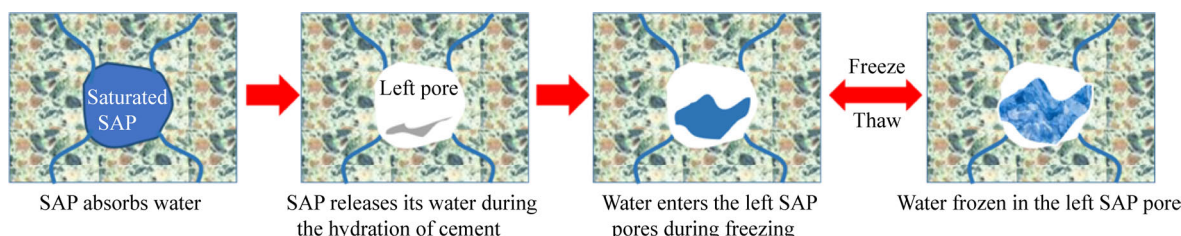


图 14 SAP 提高混凝土抗冻融性能的机理
Fig. 14 Mechanism for SAP improving freeze-thaw resistance of concrete

6) 纤维 纤维主要是通过桥接作用来限制微观裂缝的发展,并减少裂纹尖端的应力集中,从而改善混凝土的强度及抗冻融耐久性^[130]。众多研究人员研究了在混凝土中使用钢纤维(STF)^[131]、聚丙烯纤维(PPF)^[101]、聚乙烯醇纤维(PVA)^[101]、聚丙烯腈纤维(PAN)^[132]、高性能合成纤维(HPSF)^[133]、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维(PET)^[134]、碳纤维(CF)^[135]、玻璃纤维(GF)^[136]、宏观合成纤维(MSF)^[137]和亚麻纤维(FF)^[138]来提高冻融的耐久性,含纤维混凝土的动弹性模量(RDME)随着冻融循环次数的增加而缓

慢降低,如图 15 所示。纤维增强混凝土的 RDME 在 300 次冻融循环后超过 75%,而对照组在 100 次冻融循环后急剧下降,在 150 次冻融循环后仅达到 50%。Richardson 等^[132]研究发现,使用 PPF 可以在混凝土中形成一个加气泵,减少吸水率,提高抗冻融耐久性。Zhang 等^[133]发现,当的体积分数超过 0.08% 时,纤维相互重叠,这种重叠不利于冻融耐久性。Nili 等^[134]表明,PPF 和 STF 提高冻融耐久性的最小纤维体积分别为 0.4% 和 0.5%。纤维结合的缠结对可加工性有负面影响,使用短或小纵横比的纤维可有效

缓解这一问题^[137]。目前对单掺纤维混凝土抗冻性研究成果颇丰,而对混杂纤维混凝土抗冻性研究较少。

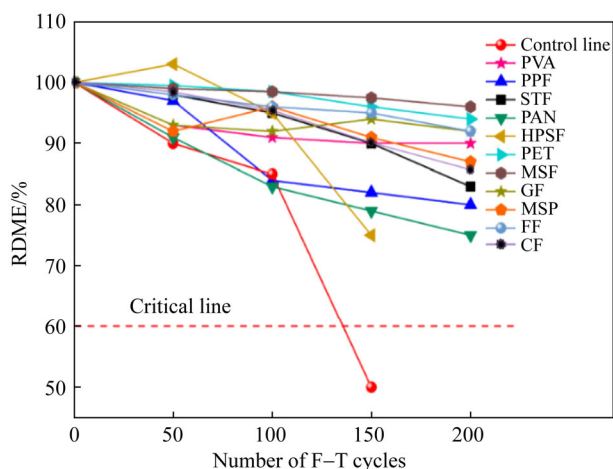


图 15 不同纤维混凝土在冻融循环下的 RDME^[139]

Fig. 15 Mechanism for SAP improving freeze-thaw resistance of concrete^[139]

7) 表面涂层 通过对混凝土表面涂层,也能改善混凝土的抗冻性能。将具有疏水特性的材料涂覆在混凝土表面上,这种物质可以与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,形成额外的 C-S-H 凝胶来填充表面微孔和裂缝,从而减少吸水量^[140]。硅烷是一种常见的表面涂层材料,其造孔效应可以降低毛细管吸水率,如图 16 所示,当 θ 大于 90° 时,表面张力(σ)朝向外孔,外部水不容易进入混凝土^[141]。王宗鹏^[142]将超疏水性材料对混凝土表面进行涂层,发现超疏水处理对混凝土抗冻性的提高效果要小于引气处理,但引气与超疏水涂层处理相结合可以使混凝土抗冻性发生较大改善。俞有湛^[143]发现粘贴聚苯乙烯保温板与喷涂

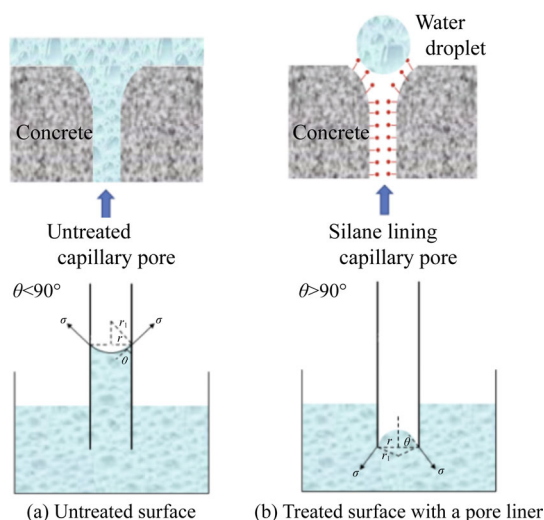


图 16 硅烷孔衬效应图解^[141]

Fig. 16 Illustration of silane pore lining effect^[141]

聚氨酯 2 种措施均具有良好的保温效果,且后者冻害防护效果较优。这是因为冻融会引发混凝土内部的微裂纹,有保温措施的混凝土结构密实,水化产物填满孔隙,大的孔洞数量较少,微裂缝较多但并不贯通。

2.2.2 环境条件 混凝土在测试过程中,除了自身因素的影响外,还受制于外部的其他因素。不同的试验方案和标准、不同的养护方式对研究的结果有差异存在,而且在实际上,也要考虑在多重因素对混凝土抗冻性的影响。

1) 冻融循环制度 Sahin 等^[144]设计了标准测试周期(STC)、长时间冷冻周期(LFD)、慢速冷冻周期(STC)和快速冷冻周期(RFR) 4 个对照组,如图 17 所示。研究发现不同的冷冻状态会对混凝土混合物的抗冻融性能评估产生显著影响,冻结速率的影响也取决于混凝土的水灰比,在高水灰比的混合料中,缓慢的冻结速率更具破坏性。

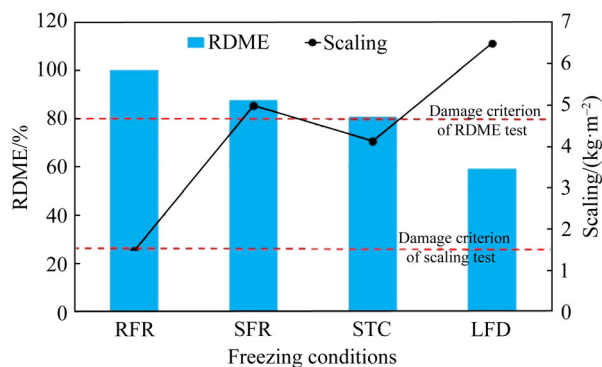


图 17 试块在不同冷冻状态下的动弹性模量和剥落变化^[144]

Fig. 17 Changes in dynamic modulus of elasticity and spalling of test blocks in different freezing states^[144]

冻融温度也是影响抗冻性的重要因素,弋雪良等^[145]将水工混凝土进行冻融最低中心温度抗冻试验,结果表明水工混凝土能经受的最大冻融循环次数也随着冻融最低温度的降低而减少。

混凝土制品生产中,提高生产效率而会采用蒸汽养护工艺。Chen 等^[146]对 200 次 F-T 后蒸汽养护混凝土的相对动弹性模量和质量损失率进行了测试,测试值分别为 69.4%和 1.41%,从而认为蒸汽养护混凝土的抗冻性大于 200 次冻融循环。蒸汽条件对混凝土试件的内部水化会产生一定的影响,从而提高了其强度和抗冻性及其他耐久性能^[147]。

对于在高海拔或高纬度多年冻土区建造的混凝土结构,混凝土保持在周围冻土环境提供的连续负温度下,不可能提供人工维护措施,于是 Dai 等^[148]研究了负温养护下等强度混凝土抗冻性能,结果表明负温固化会降低等强度混凝土的抗冻性。

2) 组合作用 在盐冻条件下, 杨全兵^[149]基于实测数据, 经过计算证明质量分数为 2%~6% 的 NaCl 溶液将产生最大的结冰压, 形成最严重的混凝土盐冻破坏(图 18)。Setzer^[150]对比了水冻和盐冻条件下导致的混凝土表面剥蚀和内部损伤, 研究表明, 盐冻作用下表面剥蚀占主导地位, 而淡水中冻融条件下内部损伤起主要作用。

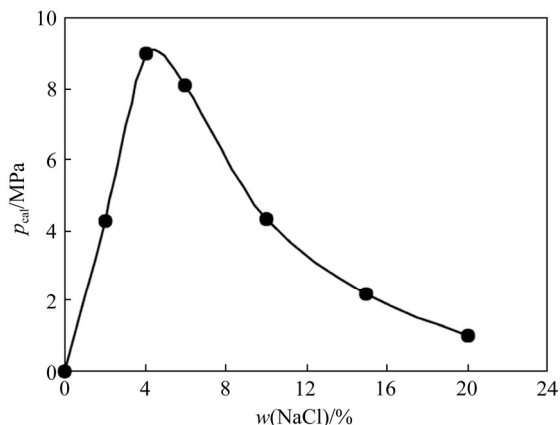


图 18 NaCl 浓度对毛细管饱水度平衡时混凝土内结冰压的影响^[92]

Fig. 18 Effect of NaCl concentration on icing pressure in concrete reaching capillary equilibrium fullness^[92]

碳化方面, 张士萍等^[151]通过的研究发现碳化过程中氢氧化钙转变成碳酸钙, 使水泥浆体结构密实, 因而混凝土抗冻性提高。张金喜等^[152]对经过不同碳化时间的混凝土进行冻融循环试验, 结果表明虽然冻融会降低混凝土内部结构强度, 但是碳化可使混凝土因冻融造成的动弹性模量下降量减少 3%~12%, 因此碳化对提高混凝土抗冻性具有恒定的促进作用。Ding 等^[153-154]则研究了在碳化条件下, 矿物掺合料对混凝土抗冻性的影响, 结果发现掺入粉煤灰(FA)的混凝土的碳化不会改变凝胶孔隙率及毛细管孔隙率比, 因此抗冻性不受 FA 混凝土碳化影响。而对于高炉矿渣, 由于碳化作用, 混凝土和高炉渣置换率低的混凝土的抗冻性却趋于降低。

对于外加荷载, Yu 等^[155]探讨了混凝土在冻融条件下的单一破坏因素、双重破坏因素和多重破坏因素多因素寿命, 研究发现混凝土在弯曲荷载+冻融或弯曲荷载+冻融+除冰盐腐蚀作用下的抗冻性随着弯曲荷载比的增加而呈现指数下降。Colombo 等^[156]研究发现在腐蚀环境和荷载作用加速了混凝土的冻融破坏, 但在三轴压力作用下混凝土的抗冻性能得到了提升。冻融损伤模型描述混凝土在冻融循环中的损伤演化过程, 概率分布模型考虑不确定性因素, 多尺度分析模型则从不同尺度对混凝土结构进行

综合分析。但是不同的模型都有其局限性, 冻融损伤模型可能无法完全考虑到混凝土结构的复杂性和实际工况下的影响, 概率分布模型可能忽略了一些特定因素的影响, 多尺度分析模型可能需要大量的计算资源和时间。综合考虑不同模型的局限性, 并结合实际工程情况和经验, 可以更全面地评估混凝土结构的性能, 以延长结构的使用寿命并确保其安全性。

混凝土在冻融破坏中受到多种间接影响因素的影响, 包括骨料、掺合料、外加剂、水灰比、纳米材料、纤维和表面涂层等。这些因素的选择和使用会影响混凝土的整体性能和抗冻性能, 通过合理的设计和施工措施可以提高混凝土的耐久性和抗冻性, 减轻冻融破坏的发生。

3 混凝土冻融损伤模型及寿命预测

3.1 混凝土冻融损伤模型

在寒冷地区, 混凝土冻融损伤是重要的工程问题, 然而早期研究主要关注宏观性能变化。随着研究的深入, 学者们认识到冻融损失是复杂的多尺度过程, 需要从微观和细观分析。近年来, 学者结合孔隙变化、微裂缝扩展和宏观损伤等提出了更精细的冻融损伤模型, 描述了混凝土在冻融循环下的损伤演化, 这些新模型为预测混凝土结构耐久性提供了重要依据。本文将从累计损伤模型、概率分布模型和数值模拟的多尺度分析模型进行阐述。

3.1.1 基于累计损伤模型 基于累计损伤模型是研究混凝土冻融损伤最常用的方法之一。该模型认为, 混凝土的冻融损伤是由微观裂纹的累积引起的, 冻融循环会导致微观裂纹的萌生、扩展和贯通, 最终导致混凝土的宏观损伤。通过损伤模型中损伤变量的演化规律, 可以预估混凝土在冻融循环环境中失效所需的循环次数, 从而预测混凝土的寿命。本文总结了近几年对于累计损伤的模型的相关研究, 详见表 2。

累计损伤模型虽然为混凝土冻融破坏提供了一定理论基础, 但仍存在一些局限性。这些模型模型参数难以准确确定, 而且适用范围有限, 基于实验室条件下的研究结果难以直接应用到实际工程。因此, 累计损伤模型在混凝土冻融损伤机理描述和实际工程应用方面还需要进一步的研究。

3.1.2 基于概率分布模型 由于材料和环境的随机性, 传统的确定性分析方法难以准确预测冻融损伤。为了解决这个问题, 研究人员开发了基于概率

表 2 累计损伤模型的总结

Table 2 Summary of the cumulative damage model

Provenance	Formula	Symbolic meaning	Scale
Yu <i>et al.</i> ^[157]	$D_n = 1 - \frac{1 - \beta \log N}{1 - \beta \log(N - n)}$	D_n : Relative loss of dynamic elastic modulus β : Material parameters N : Number of freeze-thaw cycles at failure n : Number of freeze-thaw cycles	Macroscale
Wang <i>et al.</i> ^[158]	$D_1 = a + bx + cx^2$; $D_2 = \alpha - \beta \ln\left(\frac{k}{n} - \gamma\right)$; $D_n = D_1 + D_2 - D_1 D_2$;	D_1 : Salt erosion factor D_2 : F-T cycles factors D_n : Coupling situation $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$: Fitting parameters	
Hosseinzadeh <i>et al.</i> ^[159]	$D_t = an^{-(0.54-1.04)}$	D_t : Damage rate characterized by concrete electrical resistivity a : Power law fitting parameters related to gel material types n : Number of freeze-thaw cycles	
Xiao <i>et al.</i> ^[160]	$D_n = 1 - \exp\left[-\left(\frac{n}{3878.347}\right)^{0.819}\right]$	n : Number of F-T cycles	Mesoscale
Nili <i>et al.</i> ^[161]	$D_n = 1 - e^{-bn}, n \leq n_c$ $D_n = 1 - \sqrt{\frac{1}{k^2} - c} \left[n - \frac{\ln(k)}{b} \right], n_c \leq n \leq 300$	b : Fitting parameters k : The general value is 1.25 n_c : The number of cycles when RDEM is 0.8	
Wang <i>et al.</i> ^[162]	$D = C_{gp}^{\frac{a}{1+A_c} + bA_c^2 - cA_c + d} e^{\left(\frac{e}{1+A_c} + fA_c + g\right)k^{A_c}}$	c_{gp} : Pore expansion coefficient A_c : Initial porosity ω : Damage parameter a, b, c, d, e, f, g : Fitting parameters	Microscale
Jin <i>et al.</i> ^[163]	$\omega = 1 - \frac{D_{s,FT} - D_{s,min}}{D_{s,0} - D_{s,min}}$	ω : Damage parameter $D_{s,FT}$: Surface fractal dimension of pores under freeze-thaw damage $D_{s,0}$: Surface fractal dimension of pores without freeze-thaw damage	
Fan <i>et al.</i> ^[164]	$M(n) = \frac{\text{Klg}\left(\frac{D_{s,FT}(n) - D_{min}}{D_{s,0} - D_{min}}\right)}{\text{Klg}\left(\frac{D_{s,FT}(n) - D_{min}}{D_{s,0} - D_{min}}\right) - 1}$	$D_{s,FT}$: Surface fractal dimension of pores under freeze-thaw damage $D_{s,0}$: Surface fractal dimension of pores without freeze-thaw damage	

分布的分析模型，这为研究混凝土在冻融环境中的性能变化提供了一种统计学的视角，为预测混凝土寿命提供了一种概率化的方法。其中，利用三参数 Weibull 分布来预测混凝土的冻融损伤的研究较多，研究人员通过监测质量损失率、相对动弹性模量和强度损失等宏观性能指标，并将这些指标拟合到 Weibull 分布函数中，便可以预测不同可靠度下的混凝土使用寿命。

三参数 Weibull 分布之所以有效，是因为它考虑了混凝土材料和冻融环境的固有不确定性，并且能够捕捉到损伤累积的动力学特性。随着冻融循环次数的增加，混凝土损伤逐渐累积，然后在某个临界点后加速劣化。三参数 Weibull 分布的形状参数和尺度参数能够准确地描述这种损伤演化过程，使其成为预测混凝土冻融损伤和剩余寿命的常用方法，具体公式如下：

$$f(n) = \frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{n-\gamma}{\alpha} \right)^{\beta-1} \exp \left\{ - \left(\frac{n-\gamma}{\alpha} \right)^{\beta} \right\} \quad (2)$$

$$F(n) = \int_0^n f(s) ds = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{n-\gamma}{\alpha} \right)^{\beta} \right\} \quad (3)$$

式中： $f(n)$ 为三参数 Weibull 分布的概率密度函数； $F(n)$ 为累积密度函数； α 为比例参数； β 为形状参数； γ 为位置参数； n 为冻融循环次数(次)。

选取合适的损伤数据是建立精确损伤模型的关键。通过覆盖广泛、数据点密集且损伤程度合理的实验数据，可以确保模型的可靠性和准确性，从而更好地预测混凝土在冻融循环中的损伤演变。Xiao 等^[165]基于试验数据建立了冻融环境下混凝土损伤与冻融循环次数的概率关系曲线，得到了不同可靠度水平下的累积冻融损伤模型，预测当可靠度为 95% 时混凝土的冻融寿命为 109 次，相关性系数为 0.968。Qiao 等^[166]采用类似方法，相关系数达到 0.998，与试验结果吻合良好。Chen 等^[167]预测实验室和现场混凝土的冻融循环寿命，发现三参数 Weibull 分布和经验回归分析得到的预测结果接近。三参数 Weibull 分布还可为不同可靠度下的混凝土耐久性设计提供依据。然而，目前 Weibull 模型的参数主要与力学性能和宏观损伤程度相关，这在预测冻融寿命时存在一定局限性。

3.1.3 基于数值模拟的多尺度分析模型 虽然具体试验研究有助于揭示混凝土冻融破坏机理，但是

这些模型往往基于特定的试验,并不具有普遍性。混凝土的冻融破坏是从微观孔隙损伤逐渐过渡到骨料、水泥浆体和界面过渡区之间破坏,最终在宏观上表现为表面剥落和内部损伤^[163]。仅从单一尺度模拟无法全面反映冻融循环中微观孔隙结构的损伤,因此有必要建立多尺度的数值模型来定量评估混凝土在冻融过程中微观内部损伤到宏观力学性能的变化。

多尺度模型可以将微观、细观和宏观尺度结合起来,研究混凝土在冻融循环作用下的损伤演化,为混凝土寿命预测提供更详细和准确的信息。Peng 等^[168]建立了微观尺度下的混凝土的多相模型,采用近场动力学方法模拟了微观和细观孔隙在冻融循环过程中的发展过程(图 19),建立了微观尺度下混凝土的冻融破坏机理和细观、宏观尺度下混凝土

冻融破坏特征之间的关系。Rhardane 等^[169]开发了一个热力多相模型,该模型考虑了与微尺度相关的热力学因素和物理过程。Wang 等^[170]建立了冻融作用下混凝土的跨尺度有限元模型,骨料、空隙和界面过渡区的随机分布使模型更接近真实混凝土。Zhou 等^[171]提出了一个热-水-力多相模型来模拟冻融循环过程,其中混凝土的细观结构被划分为随机多边形,砂浆和骨料被清楚地表示出来。为了模拟真实的混凝土,三维有限元热-机械耦合模型也被广泛用于结合扫描电子显微镜、计算机断层扫描和核磁共振^[172]等。这些模型能够很好地捕捉不同空间和时间尺度下的不同物理化学变化,具有良好的前景。

3.2 混凝土冻融寿命预测

混凝土结构在多年冻土区服役过程中,受到低温环境的严重影响。因此,如何准确评估这类环境

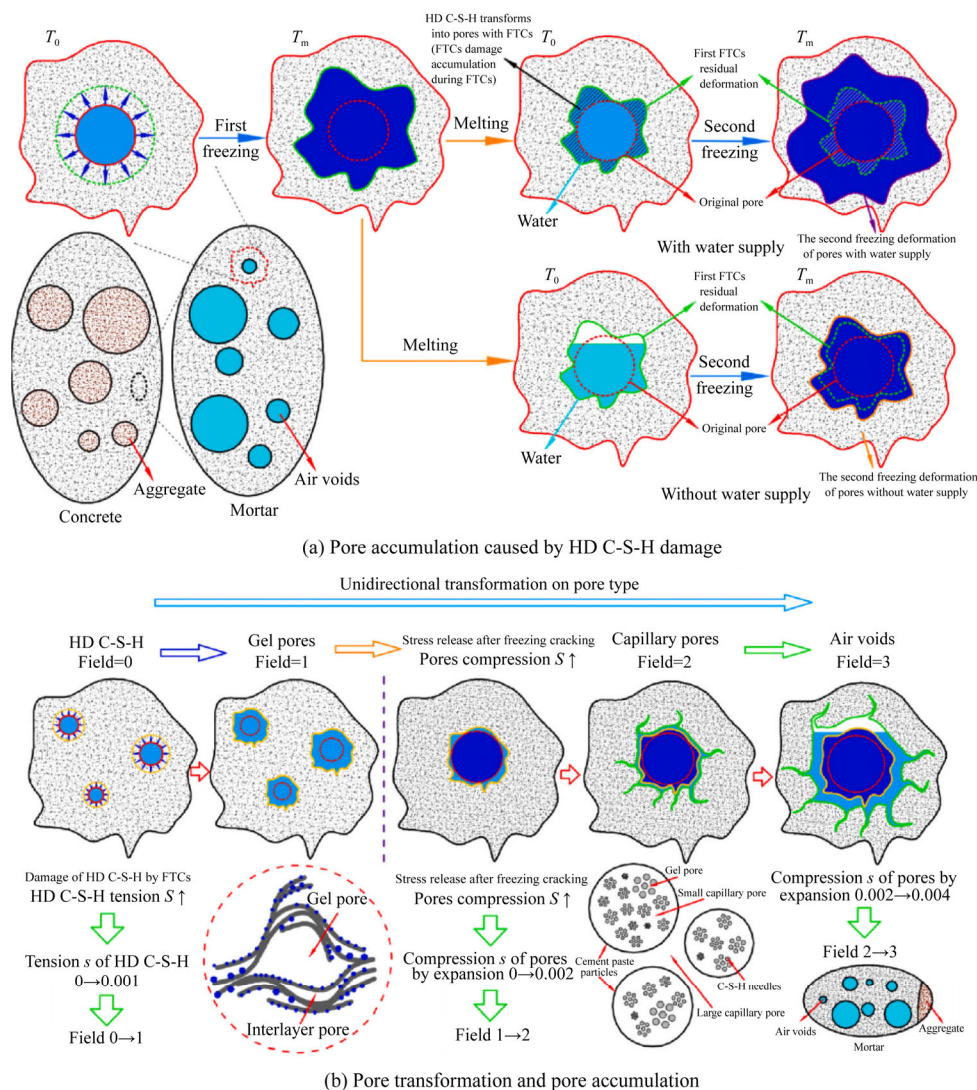


图 19 冻融循环下混凝土的孔变化和孔累积^[168]

Fig. 19 Pore transformation and pore accumulation of concrete with FTCs^[168]

下混凝土使用寿命对工程实践至关重要。已有研究提出了一些冻融损伤模型, 试图定量描述混凝土在冻融循环作用下的微观结构变化和宏观性能退化过程。基于冻融损伤规律预测混凝土冻融循环寿命的方法虽有一定进展, 但仍存在显著缺陷。主要问题在于实验室获得的损伤规律难以完全反映实际工程环境的复杂性。实际环境中, 混凝土结构面临多种因素的综合作用, 如温度变化速率、湿度、荷载状态等, 这些因素的相互影响和长期累积效应在实验室条件下难以全面模拟。此外, 不同配比的混凝土在不同环境下可能表现出迥异的损伤规律, 使得建立一个普适性强的预测模型变得极其困难。因此当前的混凝土抗冻寿命预测方法在实际工程应用中存在显著局限性, 亟需更贴近实际的研究方法和数据支持。

4 提升混凝土抗冻性措施

为了更好地应对混凝土在寒冷环境下面临的冻融破坏挑战, 提升混凝土的抗冻性能已成为土木工程领域的一个重要研究课题。由于施工质量、配合比等因素的影响, 混凝土中会存在一些孔隙和微裂缝, 且对于一些水工混凝土, 更容易处在一个饱和水的状态下, 因此冻融破坏更为严重^[173]。冻融循环作用不仅影响混凝土结构的耐久性和安全性, 还会导致维护成本的增加。因此, 在寒冷地区改善混凝土冻融耐久性的方法是必要的, 本章主要从化学外加剂和矿物掺合料 2 种主要措施来阐述改善混凝土抗冻性的方法。表 3 显示了改善混凝土抗冻耐久性的措施和机理, 并总结了各种外加剂和掺合料的最佳剂量。

表 3 改善混凝土抗冻性的措施和机理
Table 3 Measures and mechanisms to improve the frost resistance of concrete

Classification	Admixtures	Optimum dosage (in mass fraction)	Improving mechanism
Chemical admixture	AEA ^[2, 174]	0.01%–0.15%	Introduce small uniform air bubbles, reduce the spacing factor of air voids, and alleviate crystallization pressure
	SAP ^[120–122, 175]	0.2%–0.3%	The water-releasing effect of SAP left numerous air voids in concrete, improving the pore structure
	Antifreeze agent ^[118]	PEG–PVA 0.021%	The ability of PEG–PVA (polyethylene glycol-graft-polyvinyl alcohol) to inhibit ice recrystallization and dynamic ice shaping produces freeze-thaw resistance in cement paste and concrete
	Chelating agent ^[125]	2.25%	Adding chelating agents produces a large number of needle-like structures, which fill the internal pores of concrete, making it more compact
Supplementary cementitious materials	SF ^[63–65]	5%–15%	Utilizing the pozzolanic reaction of volcanic ash to promote cement hydration and C–S–H gel formation, refining the internal pore structure and increasing the density of the concrete elements
	FA ^[57–58]	5%–50%	
	MK ^[81, 83, 89–90]	15%–30%	Refining the pore structure, reducing the air void spacing factor, and generating C–S–H gel, resulting in a densified internal structure
	RHA ^[74, 176]	15%–30%	Reducing the thickness of the interfacial transition zone (ITZ), enhancing the bonding capacity between aggregates and paste, and decreasing the flow of free water
Hydrophobic materials	GGBFS ^[93–94, 112, 177]	20%–50%	Enhancing the strength of surface mortar in concrete, reducing surface micropores and microcracks
	Silane ^[139–141]		Coating concrete surfaces with silane can produce C–S–H gel, filling surface micropores and cracks; it reduces free water entry into capillary channels and decreases capillary water absorption through the pore lining effect
Fibers	STF ^[115]	0.1%–4.5%	Steel fibers (STF) act as a skeleton and dissipate the pressure of water expansion through their ductility and tensile strength
	PPF ^[101]	1.5%	Polypropylene fibers (PPF) prevent crack propagation and reduce stress concentration at crack tips
	PVA ^[101]	1.5%	Polyvinyl alcohol fibers (PVA) enhance the spacing factor of the composite material
Nanoparticles	CNT ^[103–106]	0.3%	Carbon nanotubes (CNT) can inhibit the propagation of microcracks
	NS ^[98]	1%–3%	NS (nano-silica) and NT (nano-titanium dioxide) can provide nucleation sites, making the distribution of hydration products more uniform; NS and NA (nano-alumina) can reduce internal pore size, lowering water absorption rate
	NA ^[97]	1%–3%	
	NT ^[99]	2%	
	GO ^[108–109]	0.03%	GO (graphene oxide) enhances the hydration degree of cement paste and improves pore structure

5 结论与展望

抗冻性是混凝土重要的耐久性的指标之一, 直接影响冻融作用下混凝土结构的服役寿命。本文总结了近年来国内外关于混凝土抗冻性的研究, 介绍了冻融破坏机理和对抗冻性影响的因素, 得出以下结论:

1) 在混凝土冻融损伤机理, 主要有静水压力理论、渗透压理论、结晶压力理论、微冰晶透镜理论、黏结剥落理论等, 其中 Powers 的静水压力理论和渗透压理论认可度最高。对于其他冻融损伤机理的研究较少, 没有更加突出的进展, 也未能得出统一的结论。因此, 关于冻融损伤机理的研究还需进一步加深推进。

2) 孔结构直接影响混凝土抗冻性, 其中气泡间距系数与混凝土抗冻耐久性系数显著相关, 是影响混凝土抗冻性能的决定性因素。因此可以通过加入引气剂, 改善内部孔结构, 增强混凝土抗冻性。

3) 辅助胶凝材料的填充效应和火山灰反应可以堵塞内部连接毛细管, 减少外部水分渗透的可能性, 改善 ITZ 结构, 从而对冻融耐久性产生积极影响。一般来说, 辅助胶凝材料的最佳掺量为 5%~50%, 但不同辅助胶凝材料的最佳掺量存在一定差异。而且在混凝土中使用轻骨料、引入钢纤维、聚丙烯纤维等纤维和超吸水性聚合物等一些化学外加剂以及纳米材料都能适量改善抗冻性能, 未来可扩大不同材料掺入对抗冻性的影响。

4) 疏水性材料的使用降低了混凝土的吸水性和内部饱和度。一种是用疏水材料涂覆混凝土表面, 另一种是在混凝土搅拌过程中加入疏水材料。两种方法都能有效提高混凝土的冻融耐久性, 后者是一种极具研究潜力的增强措施。

5) 外部条件的影响也很大, 冻融温度、养护条件、冻融速率等实验方案和组合作用都会对抗冻性能产生影响, 但对此相关研究较少, 具体研究有待扩展。

6) 混凝土冻融损伤模型研究主要包括基于累计损伤、概率分布、多尺度分析模型等, 未来研究需要进一步整合多学科知识, 开发更加精确的损伤模型与寿命预测方法。特别是多尺度分析模型的应用, 通过宏观尺度分析整体结构, 细观尺度分析表面损伤, 并利用均质化方法进行整合。同时加强对实际工程环境下混凝土长期冻融行为的观测和分析, 以提高模型和预测方法的适用性和可靠性。

混凝土冻融破坏已经取得了很多成果, 从冻融破坏微观机理到直接和间接影响因素的研究, 再到建立冻融损伤模型来预测混凝土冻融寿命。这些研究为改善混凝土的抗冻性能提供了重要参考, 同时也揭示了混凝土在不同环境条件下的脆弱性和耐久性问题。未来需要进一步加深对冻融损伤机理的理解, 探索更有效的改善方法, 以提高混凝土的抗冻性能来延长其使用寿命。

参考文献:

- [1] XIE C P, CAO M L, YIN H, et al. Effects of freeze-thaw damage on fracture properties and microstructure of hybrid fibers reinforced cementitious composites containing calcium carbonate whisker[J]. Constr Build Mater, 2021, 300: 123872.
- [2] EBRAHIMI K, DAIEZADEH M J, ZAKERTABRIZI M, et al. A review of the impact of micro- and nanoparticles on freeze-thaw durability of hardened concrete: Mechanism perspective[J]. Constr Build Mater, 2018, 186: 1105–1113.
- [3] 雷斌, 邹俊, 扶名福, 等. 混凝土抗冻性能多尺度研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(7): 2135–2141.
- [4] LEI Bin, ZOU Jun, FU Mingfu, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2016, 35(7): 2135–2141.
- [5] LAUSTSEN S, HASHOLT M T, JENSEN O M. Void structure of concrete with superabsorbent polymers and its relation to frost resistance of concrete[J]. Mater Struct, 2015, 48(1): 357–368.
- [6] POWERS T C. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete[J]. ACI J Proc, 1945, 41(1): 245–272.
- [7] POWERS T C, HELMUTH R. Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing[J]. Proceedings of the Highway Research Board Proceedings, 1953, 32: 285–297.
- [8] 黄士元, 蒋家畜, 杨南如, 等. 近代混凝土技术[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998.
- [9] 鲍玖文, 于子浩, 张鹏, 等. 再生粗骨料混凝土及其构件抗冻性能研究进展[J]. 建筑结构学报, 2022, 43(4): 142–157.
- [10] BAO Jiuwen, YU Zihao, ZHANG Peng, et al. J Build Struct, 2022, 43(4): 142–157.
- [11] SETZER M J. Micro-ice-lens formation in porous solid[J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 243(1): 193–201.
- [12] SETZER M J. Mechanical stability criterion, triple-phase condition, and pressure differences of matter condensed in a porous matrix[J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 235(1): 170–182.
- [13] SETZER M J. Development of the micro-ice-lens model[C]// International RILEM Workshop on Frost Resistance of Concrete, 2002: 133–145.
- [14] SETZER M J. Micro Ice Lens Formation, Artificial Saturation and Damage during Freeze Thaw Attack[M]//Materials for Buildings and Structures, 2000: 175–182.
- [15] 刘恩铭, 林明强, 谢群. 再生粗骨料混凝土抗冻性能研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(9): 2963–2978.
- [16] LIU Enming, LIN Mingqiang, XIE Qun. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(9): 2963–2978.
- [17] VALENZA J J II, SCHERER G W. A review of salt scaling: II. Mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(7): 1022–1034.
- [18] 姚韦靖, 刘雨姗, 王婷雅, 等. 橡胶/混凝土盐冻循环后性能劣化及

- 微观结构[J]. 复合材料学报, 2021, 38(12): 4294–4304.
- YAO Weijing, LIU Yushan, WANG Tingya, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(12): 4294–4304.
- [16] JIANG Z W, HE B, ZHU X P, et al. State-of-the-art review on properties evolution and deterioration mechanism of concrete at cryogenic temperature[J]. Constr Build Mater, 2020, 257: 119456.
- [17] VALENZA J J II, SCHERER G W. Mechanism for salt scaling[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(4): 1161–1179.
- [18] LINDMARK S. Mechanisms of salt frost scaling of Portland cement-bound materials: Studies and hypothesis[D]. Swede: Lund University, 1999.
- [19] LIU Z C, HANSEN W. A hypothesis for salt frost scaling in cementitious materials[J]. J Adv Concr Technol, 2015, 13(9): 403–414.
- [20] LIU Z. Frost deterioration in concrete due to deicing salt exposure: Mechanism, mitigation and conceptual surface scaling model[D]. USA: University of Michigan, 2014.
- [21] ZHENG X Y, WANG Y R, ZHANG S Q, et al. Research progress of the thermophysical and mechanical properties of concrete subjected to freeze-thaw cycles[J]. Constr Build Mater, 2022, 330: 127254.
- [22] MA H X, YU H F, TAN Y S, et al. Ice pressure and icing volume expansion rate of acetate-based deicers under freezing conditions[J]. Constr Build Mater, 2021, 305: 124751.
- [23] MA H X, MA H Y, YU H F, et al. The physical properties of organic aircraft deicers under low temperature[J]. Cold Reg Sci Technol, 2022, 196: 103471.
- [24] 刘文博, 袁捷, 杨全兵. 除冰液对机场道面混凝土的破坏机理研究[J]. 华东交通大学学报, 2016, 33(5): 1–6.
- LIU Wenbo, YUAN Jie, YANG Quanbing. J East Chin Jiaotong Univ, 2016, 33(5): 1–6.
- [25] 杨全兵. 混凝土盐冻破坏机理(II): 冻融饱水度和结冰压[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(6): 741–746
- YANG Quanbing. J Build Mater, 2012, 15(6): 741–746.
- [26] 汪林萍, 杨全兵. NaCl-MgCl₂ 复合除冰盐对混凝土盐冻破坏的影响及其作用机理[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(2): 129–136, 149.
- WANG Linping, YANG Quanbing. J Build Mater, 2023, 26(2): 129–136, 149.
- [27] MA H X, YU H F, TIAN J L, et al. The physical and mechanical properties of chloride-based deicers at 0~ -30 °C[J]. Constr Build Mater, 2019, 211: 721–729.
- [28] XIE N, SHI X M, ZHANG Y. Impacts of potassium acetate and sodium-chloride deicers on concrete[J]. J Mater Civ Eng, 2017, 29(3): 04016229.
- [29] CHEN J, MA X, WANG H, et al. Experimental study on anti-icing and deicing performance of polyurethane concrete as road surface layer[J]. Constr Build Mater, 2018, 161: 598–605.
- [30] MA H X, YU H F, LI C, et al. Freeze-thaw damage to high-performance concrete with synthetic fibre and fly ash due to ethylene glycol deicer[J]. Constr Build Mater, 2018, 187: 197–204.
- [31] WANG Y, LI J H, UEDA T, et al. Meso-scale mechanical deterioration of mortar subjected to freeze thaw cycles and sodium chloride attack[J]. Cem Concr Compos, 2021, 117: 103906.
- [32] MOUKWA M. Deterioration of concrete in cold sea waters[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(3): 439–446.
- [33] ZHOU T T, MIRZADEH M, PELLENQ R J M, et al. Theory of freezing point depression in charged porous media[J]. Phys Rev E, 2021, 104(4-2): 045102.
- [34] 王俊洁, 薛善彬, 张鹏, 等. 引气剂对冻融循环前后砂浆毛细吸水规律的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(10): 1007–1014.
- WANG Junjie, XUE Shanbin, ZHANG Peng, et al. J Build Mater, 2022, 25(10): 1007–1014.
- [35] KUMARR B, BHATTACHARJEE B. Pore size distribution and *in situ* strength of concrete[J]. Cement Concrete Res, 2003, 33(1): 155–164.
- [36] JACKSON K A, CHALMERS B. Freezing of liquids in porous media with special reference to frost heave in soils[J]. J Appl Phys, 1958, 29(8): 1178–1181.
- [37] ZENG Q, LI K F, FEN-CHONG T, et al. A study of the behaviors of cement-based materials subject to freezing[C]//2010 International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering. Wuhan, China. IEEE, 2010: 1611–1616.
- [38] POWERS T C. Void space as a basis for producing air-entrained concrete[J]. ACI J Proc, 1954, 50(5): 741–760.
- [39] LI B, DONG S F, WEN Y. Air entraining agent effects research on concrete performance[J]. Appl Mech Mater, 2013, 353–356: 2769–2773.
- [40] 张云清, 余红发, 王甲春. 气泡结构特征对混凝土抗盐冻性能的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2010, 38(11): 7–11.
- ZHANG Yunqing, YU Hongfa, WANG Jiachun. J South Chin Univ Technol (Nat Sci Ed), 2010, 38(11): 7–11.
- [41] 陈霞, 杨华全, 周世华, 等. 混凝土冻融耐久性与气泡特征参数的研究[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(2): 257–262.
- CHEN Xia, YANG Huaquan, ZHOU Shihua, et al. J Build Mater, 2011, 14(2): 257–262.
- [42] 朱志远, 岑国平, 董宗戈, 等. 基于 RSM 的混凝土抗冻性研究[J]. 混凝土, 2010(5): 13–15.
- ZHU Zhiyuan, CEN Guoping, DONG Zongge, et al. Concrete, 2010(5): 13–15.
- [43] 刘鹏飞, 邵玉, 李春雪, 等. 气泡特征对混凝土耐久性能影响的研究[J]. 混凝土世界, 2022(152): 56–59.
- LIU Pengfei, SHAO Yu, LI Chunxue, et al. Chin Concrete, 2022(152): 56–59.
- [44] 王庆石, 王起才, 张凯, 等. 不同含气量混凝土的孔结构及抗冻性分析[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(1): 30–35.
- WANG Qingshi, WANG Qicai, ZHANG Kai, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2015, 34(1): 30–35.
- [45] 张士萍, 邓敏, 唐明述. 混凝土冻融循环破坏研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26: 990–994.
- ZHANG Shiping, DENG Min, TANG Mingshu. J Mater Sci Eng, 2008, 26: 990–994.
- [46] FAGERLUND G. Prediction of the service life of concrete exposed to frost action through a modelling of the water absorption process in the air-pore system[C]//JENNINGS H, KROPP J, SCRIVENER K. eds. The Modelling of Microstructure and its Potential for Studying Transport Properties and Durability. NATO ASI Series, 1979: 503–537.
- [47] 石妍, 杨华全, 陈霞, 等. 骨料种类对混凝土孔结构及微观界面的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(1): 133–138.
- SHI Yan, YANG Huaquan, CHEN Xia, et al. J Build Mater, 2015, 18(1): 133–138.
- [48] 肖圣哲, 王腾, 陈江瑛. 冻融循环温度对陶粒混凝土动态抗压性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3935–3938.
- XIAO Shengzhe, WANG Teng, CHEN Jiangying. Bull Chin Ceram Soc, 2018, 37(12): 3935–3938.
- [49] 毛继泽, 齐辉, 鮎田耕一. 轻骨料含水率对混凝土吸水性及抗冻性的影响[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 473–477.
- MAO Jize, QI Hui, KO-ICHI A. J Build Mater, 2009, 12(4): 473–477.

- [50] 赵振亚, 姬宝霖, 宋小园, 等. 轻骨料混凝土的抗冻性研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(9): 2442–2447.
ZHAO Zhenya, JI Baolin, SONG Xiaoyuan, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2015, 34(9): 2442–2447.
- [51] AMORIM N S Jr, SILVA G A O, RIBEIRO D V. Effects of the incorporation of recycled aggregate in the durability of the concrete submitted to freeze-thaw cycles[J]. Constr Build Mater, 2018, 161: 723–730.
- [52] LEI B, LI W G, TANG Z, et al. Durability of recycled aggregate concrete under coupling mechanical loading and freeze-thaw cycle in salt-solution[J]. Constr Build Mater, 2018, 163: 840–849.
- [53] 陈德玉, 刘来宝, 严云, 等. 不同因素对再生骨料混凝土抗冻性的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33: 54–58.
CHEN Deyu, LIU Laibao, YAN Yun, et al. J Wuhan Univ Technol, 2011, 33: 54–58.
- [54] LUAN H X, WU J, PAN J Y. Saline water absorption behavior and critical saturation degree of recycled aggregate concrete during freeze-thaw cycles[J]. Constr Build Mater, 2020, 258: 119640.
- [55] 谭克锋. 水灰比和掺合料对混凝土抗冻性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2006(3): 58–60.
TAN Kefeng. J Wuhan Univ Technol, 2006(3): 58–60.
- [56] 张益杰, 赵铁军, 张鹏, 等. 冻融环境下水灰比及掺合料对短期混凝土断裂能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(11): 3084–3089.
ZHANG Yijie, ZHAO Tiejun, ZHANG Peng, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2015, 34(11): 3084–3089.
- [57] WANG D Z, ZHOU X M, MENG Y F, et al. Durability of concrete containing fly ash and silica fume against combined freezing-thawing and sulfate attack[J]. Constr Build Mater, 2017, 147: 398–406.
- [58] ZOBAL O, PADEVĚT P, PLACHY T. Destructive and nondestructive evaluation of frost resistance of cement pastes with fly ash[J]. Appl Mech Mater, 2016, 827: 296–299.
- [59] GAO P W, WU S X, LIN P H, et al. The characteristics of air void and frost resistance of RCC with fly ash and expansive agent[J]. Constr Build Mater, 2006, 20(8): 586–590.
- [60] GE W J, LIU W, ASHOUR A, et al. Sustainable ultra-high performance concrete with incorporating mineral admixtures: Workability, mechanical property and durability under freeze-thaw cycles[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 19: e02345.
- [61] HAMZA A, DEROGAR S, INCE C. The effects of silica fume and hydrated lime on the strength development and durability characteristics of concrete under hot water curing condition[J]. MATEC Web Conf, 2017, 120: 02004.
- [62] Panjehpour M, Abdullah A, Ali A, et al. A review for characterization of silica fume and its effects on concrete properties[J]. Int J Sustain Construct Eng Technol, 2011, 2(2): 1–7.
- [63] ZHANG P, LI Q F. Effect of silica fume on durability of concrete composites containing fly ash[J]. Sci Eng Compos Mater, 2013, 20(1): 57–65.
- [64] SHON C S, ABDIGALIYEV A, BAGITOVA S, et al. Determination of air-void system and modified frost resistance number for freeze-thaw resistance evaluation of ternary blended concrete made of ordinary Portland cement/silica fume/class F fly ash[J]. Cold Reg Sci Technol, 2018, 155: 127–136.
- [65] LIU Y J, DING L, YANG T Y, et al. Effect of silica powder to frost resistance of concrete[J]. IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2019, 267(3): 032052.
- [66] KHAN M I, SIDDIQUE R. Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties[J]. Resour Conserv Recycl, 2011, 57: 30–35.
- [67] KIM S S, QUDOOS A, JAKHRANI S H, et al. Influence of coarse aggregates and silica fume on the mechanical properties, durability, and microstructure of concrete[J]. Materials, 2019, 12(20): 3324.
- [68] SAYGILI A, DAYAN M. Freeze-thaw behavior of lime stabilized clay reinforced with silica fume and synthetic fibers[J]. Cold Reg Sci Technol, 2019, 161: 107–114.
- [69] AİTCİN P C, VEZINA D. Resistance to freezing and thawing of silica fume concrete[J]. Cem Concr Aggreg, 1984, 6(1): 38–42.
- [70] SINGH N B, SINGH V D, RAI S, et al. Effect of lignosulfonate, calcium chloride and their mixture on the hydration of RHA-blended Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(3): 387–392.
- [71] CHATVEERA B, LERTWATTANARUK P. Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash[J]. J Environ Manage, 2009, 90(3): 1435–1441.
- [72] HAN J Y, ZHANG L L, ZHANG H Y. Freeze-thaw resistance of concrete modified by rice hull ash and gangue[J]. Appl Mech Mater, 2014, 488–489: 700–703.
- [73] FENG Q G, LIN Q Y, YU Q J, et al. Concrete with highly active rice husk ash[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, 2004, 19(3): 74–77.
- [74] DA COSTA F B P, RIGHI D P, GRAEFF A G, et al. Experimental study of some durability properties of ECC with a more environmentally sustainable rice husk ash and high tenacity polypropylene fibers[J]. Constr Build Mater, 2019, 213: 505–513.
- [75] MA W Z, LV B D, WANG Y T, et al. Freeze-thaw, chloride penetration and carbonation resistance of natural and recycled aggregate concrete containing rice husk ash as replacement of cement[J]. J Build Eng, 2024, 86: 108889.
- [76] HWANG C L, CHANDRA S. The use of rice husk ash in concrete[M]//Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. Amsterdam: Elsevier, 1996: 184–234.
- [77] PANESAR D K, ZHANG R X. Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials—A review[J]. Constr Build Mater, 2020, 251: 118866.
- [78] NAS M, KURBETCI S. Durability properties of concrete containing metakaolin[J]. Adv Concr Constr, 2018, 6(2): 159–175.
- [79] QIN Z H, MA C, ZHENG Z Q, et al. Effects of metakaolin on properties and microstructure of magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2020, 234: 117353.
- [80] MIKHAILENKO P, CASSAGNABÈRE F, EMAM A, et al. Influence of physico-chemical characteristics on the carbonation of cement paste at high replacement rates of metakaolin[J]. Constr Build Mater, 2018, 158: 164–172.
- [81] MARDANI-AGHABAGLOU A, İNAN SEZER G, RAMYAR K. Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point[J]. Constr Build Mater, 2014, 70: 17–25.
- [82] SABIR B B, WILD S, BAI J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review[J]. Cem Concr Compos, 2001, 23(6): 441–454.
- [83] DUAN P, SHUI Z H, CHEN W, et al. Enhancing microstructure and durability of concrete from ground granulated blast furnace slag and metakaolin as cement replacement materials[J]. J Mater Res Technol, 2013, 2(1): 52–59.
- [84] GULER S, AKBULUT Z F. Workability, physical & mechanical

- properties of the cement mortars strengthened with metakaolin and steel/basalt fibers exposed to freezing-thawing periods[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 394: 132100.
- [85] VEJMELEKOVÁ E, KEPPERT M, GRZESZCZYK S, et al. Properties of self-compacting concrete mixtures containing metakaolin and blast furnace slag[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(3): 1325–1331.
- [86] JOSHAGHANI A, MOEINI M A, BALAPOUR M. Evaluation of incorporating metakaolin to evaluate durability and mechanical properties of concrete[J]. *Adv Concr Constr*, 2017, 5(3): 241–255.
- [87] EL MIR A, NEHME S G, ASSAAD J J. Durability of self-consolidating concrete containing natural waste perlite powders[J]. *Heliyon*, 2020, 6(1): e03165.
- [88] SAHIN F, UYSAL M, CANPOLAT O, et al. The effect of polyvinyl fibers on metakaolin-based geopolymer mortars with different aggregate filling[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 300: 124257.
- [89] HASSAN A A A, LACHEMI M, HOSSAIN K M A. Effect of metakaolin and silica fume on the durability of self-consolidating concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(6): 801–807.
- [90] BOROSNYÓI A. Long term durability performance and mechanical properties of high performance concretes with combined use of supplementary cementing materials[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 112: 307–324.
- [91] NICULA L M, CORBU O, ILIESCU M. Influence of blast furnace slag on the durability characteristic of road concrete such as freeze-thaw resistance[J]. *Procedia Manuf*, 2020, 46: 194–201.
- [92] ÖZBAY E, ERDEMİR M, DURMUŞ H İ. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties—A review[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 105: 423–434.
- [93] LIU Q, SHI D S, DING X Y. Study on the freeze-thaw performance of concrete using granulated blast-furnace slag as fine aggregate[J]. *MATEC Web Conf*, 2016, 67: 07022.
- [94] WAWRZEŃCZYK J, MOLENDOWSKA A, KŁAK A. Effect of ground granulated blast furnace slag and polymer microspheres on impermeability and freeze-thaw resistance of concrete[J]. *Procedia Eng*, 2016, 161: 79–84.
- [95] LIU Y Y, ZHAO C L, ZHANG X, et al. Core structure: The coupling failure procedure in multiplex networks[J]. *Phys A Stat Mech Appl*, 2018, 507: 1–11.
- [96] TIAN J, WANG W W, DU Y F. Damage behaviors of self-compacting concrete and prediction model under coupling effect of salt freeze-thaw and flexural load[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 119: 241–250.
- [97] LAND G, STEPHAN D. Controlling cement hydration with nanoparticles[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 57: 64–67.
- [98] WANG B M, WANG L J, LAI F C. Freezing resistance of HPC with nano-SiO₂[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2008, 23(1): 85–88.
- [99] GU C P. E effect of nano-tio₂ on the durability of ultra-high performance concrete with and without a flexural load[J]. *Ceram Silikaty*, 2018: 374–381.
- [100] BEHFARNIA K, SALEMI N. The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 48: 580–584.
- [101] GONZALEZ M, TIGHE S L, HUI K, et al. Evaluation of freeze/thaw and scaling response of nanoconcrete for Portland Cement Concrete (PCC) pavements[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 120: 465–472.
- [102] SALEMI N, BEHFARNIA K. Effect of nano-particles on durability of fiber-reinforced concrete pavement[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 48: 934–941.
- [103] LI W W, JI W M, WANG Y C, et al. Investigation on the mechanical properties of a cement-based material containing carbon nanotube under drying and freeze-thaw conditions[J]. *Materials*, 2015, 8(12): 8780–8792.
- [104] CWIRZEN A, HABERMEHL-CWIRZEN K. The effect of carbon nano- and microfibers on strength and residual cumulative strain of mortars subjected to freeze-thaw cycles[J]. *J Adv Concr Technol*, 2013, 11(3): 80–88.
- [105] KUMAR S, KOLAY P, MALLA S, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes on mechanical strength of cement paste[J]. *J Mater Civ Eng*, 2012, 24(1): 84–91.
- [106] WANG X G, RHEE I, WANG Y, et al. Compressive strength, chloride permeability, and freeze-thaw resistance of MWNT concretes under different chemical treatments[J]. *Sci World J*, 2014, 2014: 572102.
- [107] ZHANG S, FAN Y, LI N. Pore structure and freezing resistance of nanoclay modified cement based materials[J]. *Mater Res Innov*, 2014, 18(sup2): S2–358–S2–362.
- [108] TONG T, FAN Z, LIU Q, et al. Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro- and macro-properties of cementitious materials[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 106: 102–114.
- [109] MOHAMMED A, SANJAYAN J G, DUAN W H, et al. Graphene oxide impact on hardened cement expressed in enhanced freeze-thaw resistance[J]. *J Mater Civ Eng*, 2016, 28(9): 04016072.
- [110] PARVEEN S, RANA S, FANGUEIRO R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites[J]. *J Nanomater*, 2013, 2013(1): 10175.
- [111] PAN Z, HE L, QIU L, et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 58: 140–147.
- [112] TAVASOLI S, NILI M, SERPOUSH B. Effect of GGBS on the frost resistance of self-consolidating concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 165: 717–722.
- [113] KIM D, KIM C Y, URGESSA G, et al. Durability and rheological characteristics of high-volume ground-granulated blast-furnace slag concrete containing CaCO₃/anhydrite-based alkali activator[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 204: 10–19.
- [114] SHIN H O, YANG J M, YOON Y S, et al. Mix design of concrete for prestressed concrete sleepers using blast furnace slag and steel fibers[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 74: 39–53.
- [115] MIRGOZAR LANGAROU DI M A, MOHAMMADI Y. Engineering, effect of nano-clay on the freeze–thaw resistance of self-compacting concrete containing mineral admixtures[J]. *Eur J Environment Civil Eng*, 2022, 26(2): 481–500.
- [116] KUBISSA W, JASKULSKI R, GRZELAK M. Torrent air permeability and sorptivity of concrete made with the use of air entraining agent and citric acid as setting retardant[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 268: 121703.
- [117] CONGDON T, NOTMAN R, GIBSON M I. Antifreeze (glyco)protein mimetic behavior of poly(vinyl alcohol): Detailed structure ice recrystallization inhibition activity study[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(5): 1578–1586.
- [118] MITCHELL D E, CAMERON N R, GIBSON M I. Rational, yet simple, design and synthesis of an antifreeze-protein inspired polymer for cellular cryopreservation[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(65): 12977–12980.

- [119] FRAZIER S D, MATAR M G, OSIO-NORGAARD J, et al. Inhibiting freeze-thaw damage in cement paste and concrete by mimicking nature's antifreeze[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2020, 1(6): 100060.
- [120] SCHRÖFL C, ERK K A, SIRIWATWECHAKUL W, et al. Recent progress in superabsorbent polymers for concrete[J]. *Cement Concrete Res*, 2022, 151: 106648.
- [121] 田园. 内养护高强混凝土抗冻融和抗盐冻性能研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2019.
- TIAN Yuan. Study on frost-thaw and salt-freeze resistance of internal cured high-strength concrete[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2019.
- [122] 吴文选. 内养护混凝土的微观结构及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- WU Wenxuan. Research on microstructure and properties of internal curing concrete[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [123] 秦鸿根, 高美蓉, 庞超明, 等. SAP 内养护剂改善膨胀混凝土性能及其机理研究[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(3): 394–399.
- QIN Honggen, GAO Meirong, PANG Chaoming, et al. *J Build Mater*, 2011, 14(3): 394–399.
- [124] 董敏, 高玉福, 张辉, 等. 不同减水剂对混凝土抗冻性的应用研究[J]. *建筑施工*, 2022, 44: 3018–3021.
- DONG Min, GAO Yufu, ZHANG Hui, et al. *Build Construct*, 2022, 44: 3018–3021.
- [125] 尚荣朝. 轻烧 MgO 膨胀剂对寒冻地区水工混凝土耐久性影响的试验[J]. *混凝土*, 2017(4): 91–94.
- SHANG Rongchao. *Concrete*, 2017(4): 91–94.
- [126] 王瑞阳, 余剑英, 韩晓斌, 等. 络合型功能外加剂对混凝土抗冻性能影响研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2020, 42: 1–6.
- WANG Ruiyang, YU Jianying, HAN Xiaobin, et al. *J Wuhan Univ Technol*, 2020, 42: 1–6.
- [127] 仲小亮, 杨霞, 张鑫, 等. 清水混凝土保护剂对混凝土性能的影响[J]. *涂料工业*, 2014, 44(8): 50–53.
- ZHONG Xiaoliang, YANG Xia, ZHANG Xin, et al. *Paint Coat Ind*, 2014, 44(8): 50–53.
- [128] 张冠华, 郭金波, 于传君, 等. 复合防水剂对混凝土抗盐冻性能影响[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(7): 2358–2363.
- ZHANG Guanhua, GUO Jinbo, YU Chuanjun, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2017, 36(7): 2358–2363.
- [129] TIAN Y P, BAO J W, XIE D Q, et al. The effects of organic corrosion inhibitor on concrete properties and frost resistance[J]. *J Build Eng*, 2023, 65: 105762.
- [130] 宋贺月, 丁一宁. 碳纤维在混凝土基体中空间分布的研究方法评述[J]. *材料科学与工程学报*, 2015, 33(5): 768–775.
- SONG Heyue, DING Yining. *J Mater Sci Eng*, 2015, 33(5): 768–775.
- [131] FAN Y F, ZHANG S Y, WANG Q, et al. Effects of nano-kaolinite clay on the freeze-thaw resistance of concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 62: 1–12.
- [132] RICHARDSON A E, COVENTRY K A, WILKINSON S. Freeze/thaw durability of concrete with synthetic fibre additions[J]. *Cold Reg Sci Technol*, 2012, 83–84: 49–56.
- [133] ZHANG P, LI Q F. Freezing-thawing durability of fly ash concrete composites containing silica fume and polypropylene fiber[J]. *Proc Inst Mech Eng Part L J Mater Des Appl*, 2014, 228(3): 241–246.
- [134] NILI M, AZARIOON A, DANESH A, et al. Experimental study and modeling of fiber volume effects on frost resistance of fiber reinforced concrete[J]. *Int J Civ Eng*, 2018, 16(3): 263–272.
- [135] MENG B, XU J, PENG G. Anti-freeze performance test of nano carbon fiber reinforced concrete[J]. *Acta Materialae Compositae Sinica*, 2019, 36(10): 2458–68.
- [136] WANG L, HE T S, ZHOU Y X, et al. The influence of fiber type and length on the cracking resistance, durability and pore structure of face slab concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 282: 122706.
- [137] JANG J G, KIM H K, KIM T S, et al. Improved flexural fatigue resistance of PVA fiber-reinforced concrete subjected to freezing and thawing cycles[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 59: 129–135.
- [138] WON J P, JANG C I, LEE S W, et al. Long-term performance of recycled PET fibre-reinforced cement composites[J]. *Constr Build Mater*, 2010, 24(5): 660–665.
- [139] WANG R J, HU Z Y, LI Y, et al. Review on the deterioration and approaches to enhance the durability of concrete in the freeze-thaw environment[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 321: 126371.
- [140] SONG L X, LI Z, DUAN P, et al. Novel low cost and durable rapid-repair material derived from industrial and agricultural by-products[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(16): 14511–14516.
- [141] LIU Z C, HANSEN W. Effect of hydrophobic surface treatment on freeze-thaw durability of concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 69: 49–60.
- [142] 王宗鹏. 超疏水涂层对混凝土抗冻性及防冰性影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- WANG Zongpeng. Effect of superhydrophobic coating on the frost resistance and anti-icing properties of concrete[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [143] 俞有湛. 不同保温措施对混凝土抗冻性影响[J]. *绿色建筑*, 2019, 11(4): 96–97.
- YU Youzhan. *Green Build*, 2019, 11(4): 96–97.
- [144] ŞAHİN Y, AKKAYA Y, ALI TAŞDEMİR M. Effects of freezing conditions on the frost resistance and microstructure of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 270: 121458.
- [145] 戈雪良, 苏文德, 陆采荣. 气候变化条件下水工混凝土的抗冻性能[J]. *水利水电科技进展*, 2015, 35(6): 37–40.
- GE Xueliang, SU Wende, LU Cairong. *Adv Sci Technol Water Resources*, 2015, 35(6): 37–40.
- [146] CHEN B, CHEN J L, CHEN X D, et al. Experimental study on compressive strength and frost resistance of steam cured concrete with mineral admixtures[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 325: 126725.
- [147] 田耀刚, 李炜光, 彭波, 等. 蒸养参数对高强混凝土抗冻性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(4): 515–519.
- TIAN Yaogang, LI Weiguang, PENG Bo, et al. *J Build Mater*, 2010, 13(4): 515–519.
- [148] DAI J P, WANG Q C, ZHANG B. Frost resistance and life prediction of equal strength concrete under negative temperature curing[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 396: 132278.
- [149] 杨全兵. 混凝土盐冻破坏机理(I): 毛细管饱水度和结冰压[J]. *建筑材料学报*, 2007, 10(5): 522–527.
- YANG Quanbing. *J Build Mater*, 2007, 10(5): 522–527.
- [150] SETZER J M. The micro ice lens model of frost attack -basics and consequences for testing and application[C]//Proceedings of the 5th International Symposium on Cement and Concrete (Volume 1). IBPM-Institute of Building Physics and Materials Science, University of Essen, 45117 Essen, Germany, 2002: 7.
- [151] 张士萍, 张厚先, 费正岳, 等. 碳化环境下混凝土的耐久性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(8): 1870–1873.
- ZHANG Shiping, ZHANG Houxian, FEI Zhengyue, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2014, 33(8): 1870–1873.

- [152] 张金喜, 冉晋, 马宝成, 等. 碳化对混凝土抗冻性的影响及机理[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(1): 12–17.
ZHANG Jinxi, RAN Jin, MA Baocheng, et al. J Build Mater, 2017, 20(1): 12–17.
- [153] LIANG Y, SONG H F. Frost stochastic damage meso-equivalence method of concrete with freeze-thaw cycles[J]. Constr Build Mater, 2023, 400: 132359.
- [154] DING Z Z, QUY N X, NOGUCHI T, et al. A study on the change in frost resistance and pore structure of concrete containing blast furnace slag under the carbonation conditions[J]. Constr Build Mater, 2022, 331: 127295.
- [155] 余红发, 慕儒, 孙伟, 等. 弯曲荷载、化学腐蚀和碳化作用及其复合对混凝土抗冻性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 492–499.
YU Hongfa, MU Ru, SUN Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(4): 492–499.
- [156] COLOMBO I G, COLOMBO M, DI PRISCO M. Tensile behavior of textile reinforced concrete subjected to freezing–thawing cycles in un-cracked and cracked regimes[J]. Cem Concr Res, 2015, 73: 169–183.
- [157] YU H F, MA H X, YAN K. An equation for determining freeze-thaw fatigue damage in concrete and a model for predicting the service life[J]. Constr Build Mater, 2017, 137: 104–116.
- [158] WANG B X, PAN J J, FANG R C, et al. Damage model of concrete subjected to coupling chemical attacks and freeze-thaw cycles in saline soil area[J]. Constr Build Mater, 2020, 242: 118205.
- [159] HOSSEINZADEH N, SURANENI P. Synergistic effects of air content and supplementary cementitious materials in reducing damage caused by calcium oxychloride formation in concrete[J]. Cem Concr Compos, 2021, 122: 104170.
- [160] XIAO Q H, CAO Z Y, GUAN X, et al. Damage to recycled concrete with different aggregate substitution rates from the coupled action of freeze-thaw cycles and sulfate attack[J]. Constr Build Mater, 2019, 221: 74–83.
- [161] NILI M, AZARIOON A, HOSSEINIAN S M. Novel internal-deterioration model of concrete exposed to freeze-thaw cycles[J]. J Mater Civ Eng, 2017, 29(9): 04017132.
- [162] WANG Y Z, YANG W C, GE Y, et al. Analysis of freeze-thaw damage and pore structure deterioration of mortar by low-field NMR[J]. Constr Build Mater, 2022, 319: 126097.
- [163] JIN S S, ZHENG G P, YU J. A micro freeze-thaw damage model of concrete with fractal dimension[J]. Constr Build Mater, 2020, 257: 119434.
- [164] FAN J C, ZHANG B. Study on freeze-thaw deterioration model of new-to-old concrete based on pore surface fractal characteristics[J]. Constr Build Mater, 2024, 421: 135757.
- [165] XIAO Q H. Analysis of fatigue and cumulative damage characteristics for concrete in freezing-thawing environment[J]. Key Eng Mater, 2012, 525–526: 153–156.
- [166] QIAO P Z, CHEN F L. Cohesive fracture and probabilistic damage analysis of freezing–thawing degradation of concrete[J]. Constr Build Mater, 2013, 47: 879–887.
- [167] CHEN F L, QIAO P Z. Probabilistic damage modeling and service-life prediction of concrete under freeze–thaw action[J]. Mater Struct, 2015, 48(8): 2697–2711.
- [168] PENG R X, QIU W L, TENG F. Investigation on seawater freeze-thaw damage deterioration of marine concrete structures in cold regions from multi-scale[J]. Ocean Eng, 2022, 248: 110867.
- [169] RHARDANE A, AL HAJ SLEIMAN S, ALAM S Y, et al. A quantitative assessment of the parameters involved in the freeze–thaw damage of cement-based materials through numerical modelling[J]. Constr Build Mater, 2021, 272: 121838.
- [170] WANG Y Z, GE Y, MONTEIRO P J M. Trans-scale multi-physics coupling finite element model of concrete during freezing and thawing[J]. Finite Elem Anal Des, 2021, 188: 103535.
- [171] ZHOU W, ZHAO C, LIU X H, et al. Mesoscopic simulation of thermo-mechanical behaviors in concrete under frost action[J]. Constr Build Mater, 2017, 157: 117–131.
- [172] HAIN M, WRIGGERS P. Computational homogenization of micro-structural damage due to frost in hardened cement paste[J]. Finite Elem Anal Des, 2008, 44(5): 233–244.
- [173] YI C D, CAI P M, LIN J, et al. Life history and host preference of *Trichopria drosophilae* from Southern China, one of the effective pupal parasitoids on the *Drosophila* species[J]. Insects, 2020, 11(2): 103.
- [174] ZIAEI-NIA A, TADAYONFAR G R, ESKANDARI-NADDAF H. Effect of air entraining admixture on concrete under temperature changes in freeze and thaw cycles[J]. Mater Today Proc, 2018, 5(2): 6208–6216.
- [175] 王伟, 王中华, 罗云龙, 等. 超吸水聚合物对混凝土渗透性及耐久性的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2010, 38(10): 229–234.
WANG Wei, WANG Zhonghua, LUO Yunlong, et al. J Northwest A & F Univ Nat Sci Ed, 2010, 38(10): 229–234.
- [176] MILLER S A, CUNNINGHAM P R, HARVEY J T. Rice-based ash in concrete: A review of past work and potential environmental sustainability[J]. Resour Conserv Recycl, 2019, 146: 416–430.
- [177] KANDIRI A, MOHAMMADI GOLAFSHANI E, BEHNOOD A. Estimation of the compressive strength of concretes containing ground granulated blast furnace slag using hybridized multi-objective ANN and salp swarm algorithm[J]. Constr Build Mater, 2020, 248: 118676.

Freeze–Thaw Durability of Concrete—A Short Review

LIU Jianhui¹, WANG Mengsheng¹, YANG Yuzhu¹, LIU Qi¹, CHEN Zheng¹, SHI Caijun²

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Extended Abstract

The freeze-thaw resistance of concrete is a crucial factor determining its service life in cold regions. This review represents recent research progress on concrete freeze-thaw resistance based on freeze-thaw damage mechanisms, influencing factors, damage

models and service life prediction, as well as measures to enhance freeze-thaw resistance.

The freeze-thaw damage mechanisms of concrete mainly are based on powers hydraulic pressure theory, osmotic pressure theory, the Setzer's micro-ice lens theory, Scherer and Bresme's crystallization pressure theory, and the salt frost theory. These theories provide insights into the damage mechanisms of concrete during freeze-thaw cycles from different perspectives. However, a unified theory is not yet established, and a further research is thus needed.

Some factors influencing the freeze-thaw resistance of concrete can be classified as direct and indirect factors. The direct factors primarily encompass pore structure characteristics (such as porosity, pore size distribution, air void spacing factor, *etc.*) and degree of saturation, with the air void spacing factor being the decisive element affecting concrete's performance in resisting freeze-thaw cycles. The indirect factors can be classified into two categories, *i.e.*, material composition and environmental conditions. In terms of material composition, the type of aggregates, water to cement ratio, mineral admixtures, and various chemical admixtures play important roles. Using lightweight aggregates or reducing the water to cement ratio can enhance the freeze-thaw resistance. The addition of mineral admixtures like silica fume and fly ash can optimize concrete pore structure and improve the freeze-thaw resistance. Chemical admixtures such as air-entraining agents and water reducers can enhance concrete freeze-thaw resistance from different aspects. The application of fiber materials and nanomaterials has a potential in improving concrete freeze-thaw performance, primarily *via* enhancing its mechanical properties and microstructure. The environmental conditions like freeze-thaw temperature, curing conditions, and freeze-thaw rate are key factors affecting concrete freeze-thaw resistance. Lower temperatures and rapid freeze-thaw cycles often exacerbate concrete damage, while appropriate curing conditions can significantly improve its freeze-thaw durability. These environmental factors interact with material composition factors to collectively determine concrete performance in cold environments.

Recent work propose various freeze-thaw damage models to describe the performance evolution of concrete under freeze-thaw cycles. These primarily include models based on cumulative damage, probability distribution models (such as the Weibull distribution), and multi-scale numerical simulation models. These models provide a theoretical basis for predicting the service life of concrete structures. However, some limitations remain in parameter determination and practical application.

To enhance concrete freeze-thaw resistance, some improved techniques are proposed. These mainly include: 1) adding chemical admixtures such as air-entraining agents, superabsorbent polymers, and antifreeze agents; 2) incorporating mineral admixtures like silica fume, fly ash, metakaolin, rice husk ash, and ground granulated blast furnace slag; 3) using fiber materials such as steel fibers and polypropylene fibers; 4) adding nanomaterials like nano-silica, nano-alumina, and carbon nanotubes; and 5) applying surface coating treatments, such as using hydrophobic materials like silane. These techniques primarily aim to improve concrete freeze-thaw resistance *via* enhancing its pore structure, reducing internal free water, and strengthening its internal structure.

Summary and Prospects This review represents recent research status on concrete freeze-thaw damage, encompassing key mechanisms, influential factors, damage models, and remedial measures, thereby establishing a basis for future investigations. However, the existing research still faces some challenges, from microscale freeze-thaw damage mechanisms to macroscale performance evaluation, with some aspects that need to be resolved. A future research needs to make breakthroughs in multiple directions, including an in-depth exploration of microscopic mechanisms, the development of new materials, the optimization of damage models, the study of composite environmental effects, and the improvement of evaluation standards and test methods. These efforts will drive concrete technology towards more sustainable and intelligent directions, enhancing the service life of concrete structures in cold regions, while meeting growing engineering demands and environmental requirement. The research can focus on the following directions, *i.e.*, in-depth investigation of freeze-thaw damage mechanisms and their interactions at the microscale; development of new frost-resistant materials, such as novel supplementary cementitious materials, chemical admixtures, and nanomaterials; optimization of multi-scale damage models to improve their prediction accuracy and applicability; study of concrete durability under coupled environments; improving evaluation standards, test methods, and design specifications for concrete frost resistance. These research directions will help to enhance the service life of concrete structures in cold regions, promote the development of concrete technology towards more sustainable and intelligent directions, thereby meeting the growing engineering demands and environmental requirements, while providing more reliable theoretical foundations and technical support for the frost-resistant design and service life prediction of concrete structures.

Keywords concrete; freeze-thaw damage; microstructure; freeze-thaw damage modeling; mineral admixtures; additives