

早期受冻混凝土及其防冻技术研究进展

吴泽媚^{1,2}, 崔鑫激^{1,2}, 郑新颜^{1,2}, 张艳聪³(1. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学, 桥梁工程安全与韧性全国重点实验室, 长沙 410082;
3. 山西省交通科技研发有限公司, 太原 030032)

摘 要: 我国东北、西北高原等寒冷地区冬季混凝土施工导致的早期受冻影响水泥的水化进程, 使得混凝土孔结构疏松, 内部可结冰水多, 不利于混凝土力学性能及耐久性的发展。首先简要介绍了早期受冻混凝土冻融损伤机理及损伤评价方法, 然后综述了不同影响因素, 包括起冻时间、受冻温度、受冻时长、预养护制度、水胶比、辅助性胶凝材料、防冻剂品种和掺量等, 对早期受冻混凝土力学性能、耐久性和微观结构的影响规律。基于关键影响因素对早期受冻混凝土的作用机理提出了基于延缓早期受冻时间、提高混凝土早期强度、降低可结冰水含量和抑制内部水分冻结的早期受冻混凝土防护措施, 并对每种技术措施的优缺点进行对比分析。可为寒冷地区混凝土基础设施的早期受冻研究和防护提供理论基础和技术指导, 以提升其耐久性及服役寿命。

关键词: 早期受冻混凝土; 损伤评价; 微观结构; 防冻技术

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0471-24

网络出版时间: 2024-11-21



当日平均气温连续 5 日低于 5 °C, 混凝土工程进入冬期施工, 此时混凝土从配合比设计至浇筑、成型、养护、拆模、使用等各个阶段, 低温将对其微结构形成及性能发展产生较大影响^[1]。中国寒冷地区, 尤其是东北、西北等地区冬季时长达 3~6 个月, 使得混凝土在施工及服役阶段皆面临严峻挑战。在施工阶段, 低温将延缓水泥的水化, 阻碍混凝土微观结构和强度的发展, 使得混凝土早期性能劣化。据报道, 当混凝土温度为 5 °C 时, 水泥的水化反应速率明显下降; 当温度达到 -2.8 °C 时, 水泥水化反应基本停止, 且 95% 的拌合水结成冰^[2-3]。在服役阶段, 反复的冻融循环易使得混凝土开裂, 降低力学性能, 加剧外界侵蚀物, 如 Cl⁻、CO₂ 等对混凝土的侵蚀, 引发钢筋锈蚀、承载力下降等问题, 降低混凝土结构的安全性和使用寿命。因此, 寒冷地区的混凝土必须具有良好的抗冻性。针对混凝土的抗冻性研究, 崔静忠^[4]根据混凝土受冻条件按照其硬化过程分成以下几种形式: 1) 混凝土在浇筑时期的受冻, 即混凝土硬化前的受冻, 被称

为立即受冻; 2) 混凝土在养护期间的受冻, 被称为早龄期受冻; 3) 混凝土硬化后达到设计强度之后的受冻, 被称为后期受冻。通常将前 2 种受冻统称为早期受冻, 早期受冻损伤通常是不可逆的。第 3 种混凝土受冻属于混凝土在反复冻融作用下的抗冻耐久性问题, 目前从混凝土材料到结构^[5-6]、试验研究到冻融损伤模型建立^[7]、不同类型混凝土抗冻性研究^[8-9]已十分广泛。

混凝土冬季低温施工一方面会延缓水泥的水化阻碍强度的发展。另一方面, 新拌混凝土中存在大量未水化的自由水, 这些水一旦受冻便转变成冰, 此过程产生 9% 的体积膨胀, 形成较大的膨胀压力^[10]。由于早期水泥水化程度低、强度小, 抵抗冻胀能力差, 一旦膨胀压力超过材料的抗拉强度, 便产生裂缝, 加速混凝土的劣化^[11]。另外, 当温度上升至溶液冰点以上时, 冰化成水并在混凝土中留下孔洞等。研究表明, 当新拌混凝土受冻时, 其抗压强度会减小 20%~40%, 抗冻性会降低 40%~60%, 钢筋-混凝土粘结力会下降 70%, 这对混凝土构筑物产生巨大的

收稿日期: 2024-08-26。 修订日期: 2024-09-18。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3708700); 国家自然科学基金青年基金项目(52008164); 黄土地区公路建设与养护技术交通行业重点实验室开放课题(KLTR-Y23-6)。

第一作者: 吴泽媚(1987—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-08-26. Revised date: 2024-09-18.

First author: WU Zemei (1987—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wuzemei@hnu.edu.cn

安全隐患^[2, 12]。混凝土早期受冻是一个复杂的物理化学过程^[13], 会造成不可恢复的强度、耐久性损失, 必须采取有效的技术措施避免。为了防止早期冻害, 混凝土应在冻结前获得足够的强度, 即抗冻临界强度值。在许多国家的冬季施工规范及技术标准中, 一般都规定了该值的大小。中国《建筑工程冬期施工规程》规定该临界强度值为 5 MPa^[14]; 芬兰、挪威等国家规定的临界强度值为 4~8 MPa^[15], 日本和瑞士规定的相应值为 3.5~5.0 MPa^[16–17]。美国大部分冬季混凝土施工遵循美国混凝土学会 ACI 306R-10 中的相关规定^[18], 该标准建议新拌水泥基材料的临界强度值为 3.5 MPa, 并规定新拌混凝土必须浇筑在温暖且融化的表面, 浇筑后的混凝土必须采用保温加热方式储存其初始和内部热量, 直到获得临界强度值以保证工程的安全性。在俄罗斯、中国东北及西北等严寒地区, 由于连续几个月的持续负温天气, 混凝土的施工条件更加恶劣, 混凝土结构不可避免的暴露在负温下脱模和养护^[19]。此地区的混凝土施工通常采用另一种方式进行, 即在混凝土中加防冻剂通过降低混凝土中孔溶液的冰点, 保证负温下的正常施工, 使得混凝土在负温下正常凝结硬化, 保证其在规定龄期内达到要求的设计强度。此种混凝土也被称为负温混凝土^[20]。负温混凝土中加入的典型防冻剂包括 CaCl_2 、 NaCl 、硝酸钙、尿素等。此外, 文献中提升混凝土早期抗冻性的措施包括掺入纳米材料^[21]、早强组分^[22]、碱激发剂^[23]等。另外, 还可通过降低水胶比、调控孔结构等^[20], 抑制混凝土的早期冻胀损伤。

本文首先简要介绍了早期受冻混凝土冻融损伤机理、损伤评价方法, 然后综述了不同因素对早期受冻混凝土力学性能、耐久性、微观结构的变化规律; 最后基于关键影响因素对早期受冻混凝土性能的作用机制提出了基于延缓早期受冻时间、提高混凝土早期强度、降低可结冰水含量和抑制内部水分冻结的防护措施, 并对每种技术措施的优缺点进行了对比分析。可为中国西北、东北等寒冷地区负温混凝土的设计及制备、施工冻害防护及耐久性提升等提供理论基础和技术指导。

1 早期受冻混凝土冻融损伤机理及损伤评价方法

1.1 冻融损伤机理

自 20 世纪 30 年代起, 很多学者对混凝土冻融损伤进行了大量研究, 依次提出了不同的损伤机理, 见表 1。Powers 等^[24]的静水压理论认为, 冻结先在

混凝土表面形成并导致混凝土内部孔结构封闭; 随着温度不断下降, 更多的水结成冰使得内部体积不断膨胀。此时, 未冻水通过毛细孔被压入混凝土内部, 从而形成静水压力。由于静水压无法解释一些冻融过程中体积不膨胀的现象, Powers 等^[25]提出了渗透压理论, 认为混凝土大孔隙中部分溶液冻结后, 溶液中的盐浓度增加, 与周围小孔内部溶液产生盐浓度差; 此外, 与冰相比, 由于相同温度下水的饱和蒸气压较高, 因此小孔中的溶液会往大孔迁移, 在冰水饱和蒸气压差和孔隙溶液浓度差的共同作用下形成了混凝土内部的渗透压。Litvan^[26]提出的微孔冰晶理论认为, 孔隙水冻结过程产生的冰晶体会在升温融解时阻碍水分向未饱和孔隙迁移, 使得随之而来的冻融循环下孔隙饱水度增加, 加剧冻融损伤。此外, 基于盐冻环境下的混凝土破坏问题, 有学者提出了低温吸附理论^[27]、饱水度-结冰压理论^[28]、粘结剥落理论^[29–30]等。

以上的冻融破坏理论主要基于硬化混凝土抗冻性研究发展而来。负温下混凝土施工通常需掺防冻剂以抑制低温下水分冻结, 保证混凝土在负温下不冻结。因此, 基于前期已有的冻融损伤理论, 中国一部分学者进一步完善了负温混凝土的相关理论研究。在负温混凝土的早期研究中, 大部分学者一直将“冰点理论”作为防冻剂品种、掺量等问题研究的基础。由于混凝土是一种多相复合材料, 水泥的水化是一个动态过程, 会导致混凝土的孔径、孔溶液、溶液冰点等不断变化, 因此冰点理论在混凝土中的应用存在较大的误差。基于冰点理论^[31], 有学者先后提出了液灰比说、早期结构形成说、广义抗冻临界强度理论等。卢璋等^[32]认为掺入防冻剂后混凝土冰点的降低与水灰比中的水溶解防冻剂后的总液相量有关, 即液灰比说。巴恒静等^[33]认为负温混凝土的冻害与水泥混凝土的早期结构密切相关, 早期结构的形成一方面可抵抗混凝土的早期冻害, 同时可为水泥的水化反应提供反应场所, 促进微结构的形成, 降低冰点。金昌成^[34]提出的广义抗冻临界强度理论认为, 混凝土抗冻临界强度的本质不是抵抗冻结损伤的强度, 而是混凝土中水泥在水化过程中形成的一种临界状态, 达到此状态的混凝土内部总的平均体积膨胀率小于零。钮长仁等^[35]提出了负温混凝土蓄热冷却计算理论, 以计算负温混凝土浇筑后冷却过程中的冷却时间与冷却期间的平均温度。

表 1 混凝土冻融破坏理论及相关原理

Table 1 Theories and related principles of freeze-thaw damage of concrete

Refs.	Object	Theory	Principle
Powers ^[24]	Hardened concrete	Hydraulic pressure hypothesis	The water in the pores of concrete freezes and leads to 9% volumetric expansion and a flux away from the zone of freezing. The hydraulic pressure that drives this flux is the cause of damage from internal frost action
Powers ^[25]	Hardened concrete	Osmotic pressure theory	Due to the difference between the energy level of frozen water and unfrozen water in the pores, the unfrozen water migrates into the frozen zone and then freezes. The salt concentration of the nearby solution then increases, resulting in osmotic pressure with the surrounding liquid phase
Litvan ^[26]	Hardened concrete	Theory of microporous ice crystals	The ice crystals formed from the capillary water in the freezing process will hinder the migration of water to the unsaturated pores when thawed at elevated temperature. This results in the increase of water saturation of pores in the following freeze-thaw cycle, and eventually aggravates the frost damage
Raoult ^[31]	Negative temperature concrete	Freezing point theory	Adding antifreeze can reduce the freezing point of pore solution of concrete. However, the structure constantly evolves due to the continuous hydration of cement, resulting in large errors of the results
Lu ^[32]	Negative temperature concrete	Liquid-cement ratio	The decrease of freezing point of concrete after adding antifreeze is closely related to the liquid-to-cement ratio; the antifreeze can be reduced by 20%~30% by using the liquid phase quantity for the calculation
Ba ^[33]	Negative temperature concrete	Theory of early structure formation	Antifreeze is the driving force to promote cement hydration under negative temperature. The frost damage of concrete at early age is closely related to its microstructure. The formation of the early microstructure can provide sites for cement hydration, and can increase the activation energy of water and reduce the freezing point, so as to resist the early-age freezing damage
Jin ^[34]	Negative temperature concrete	Critical strength theory of frost resistance	The critical strength of concrete is a state formed during the hydration process, in which the total average volume expansion rate of concrete is less than zero
Niu ^[35]	Negative temperature concrete	Theory of calculation of regenerative and cooling	The antifreeze amount is uncertain and controllable, and control measures can be taken according to the antifreeze amount. The cooling time and the average temperature during the cooling process after the pouring of negative temperature concrete during the hardening period can be calculated

1.2 损伤评价方法

混凝土受冻后,某些物理和化学性质会随之改变。负温混凝土冻融损伤可以采用有损及无损检测方法检测其性能及微观结构变化。试验室中通常采用强度测试(如抗压强度、抗拉强度、钢筋-混凝土粘结性等)、无损检测技术(如低场核磁共振、电阻率、超声波等)、耐久性测试(水渗透性、Cl⁻渗透性、抗冻性等)对其宏观性能进行表征,然后采用微观结构表征技术对其孔隙结构、微观力学性能、产物类型及形貌等进行分析,并解释其宏观性能的变化以揭示其损伤机理。工程上主要通过钻芯取样对已破坏的混凝土结构的强度进行判定,但钻芯取样具有局部性且会对实际强度造成一定影响。电阻率法是基于混凝土的多孔材料的半导体性质,其孔溶液的化学组成和孔结构直接影响总电阻率,通过利用混凝土孔隙液中导电粒子及液体在内部的流动形成通路后的导电性质以反映其宏观性能的发展^[36]。电阻率法具有操作简便、成本较低、测量精度高等优点,但电阻率值对胶凝材料组成非常敏感,难以进行

不同实验结果的量化对比。此外,还有超声波法、冲击弹性波法^[37]、交流阻抗法^[38]等。这些无损表征技术具有检测速度快、便捷等优点,但其检测结果受材料、环境影响较大^[39]。表 2 总结了文献中早期受冻混凝土损伤评价方法特点、表征参数及结果等。

电阻率和抗压强度之间存在良好的对数关系,可用于预测早期受冻后混凝土的损伤程度。Sang 等^[40]采用电阻率法评估不同负温下早期混凝土的冻结过程。结果表明,冻结温度越大,混凝土的电阻率上升越快。根据混凝土早期受冻后电阻率的变化,其冻胀损伤过程可归纳为 3 个阶段:冷却成核阶段($0 < t < t_1$)、快速结晶阶段($t_1 < t < t_2$)和结晶结束阶段($t > t_2$),见图 1。在冷却成核阶段,当混凝土从室温转移到负温下时,温度下降使得离子迁移速率降低,导致电阻率增加;当温度降至冰点时,混凝土开始冻结,此刻被定义为冻结开始时间。随着温度的进一步降低,电阻率迅速增大,随后达到快速结晶阶段。该阶段电阻率的增加幅度远大于第 1 阶段,在较短的时间内,电

阻率会上升几个数量级, 甚至达到 $10\sim 1000\ \Omega\cdot\text{m}$, 这主要是由大量冰晶的快速增长引起。接着进入结晶结束阶段, 在此阶段电阻率变化极小, 说明 t_2 后混凝土的冻结过程相当缓慢, 冻结试样的温度与 t_2 时刻的环境温度一致。因此, t_2 可视为达

到最大含冰量的时间。Zhang 等^[13]采用高精度非接触试验装置测量早期受冻后混凝土的膨胀变形, 将其分为负温收缩($0\sim t_1$)、冻胀变形($t_1\sim t_2$)、变形稳定($t_2\sim t_3$)、正温收缩($t_3\sim t_4$)、正温膨胀($t_4\sim t_5$)和变形稳定($t_5\sim t_6$)6 个阶段(见图 2)。

表 2 早期受冻混凝土损伤评价方法

Table 2 Evaluation methods of deterioration of early-age frozen concrete

Category	Technique	Parameters and/or possibilities	Featured sample	Characteristics	Results
Microstructure characterization	X-ray computer tomography ^[41]	3D tomography	Small sample	Microstructure damaged from freeze-thaw action can be well preserved and revealed, failed to capture the nanoscale-size	The lower limit of the detectable pore size is $3\ \mu\text{m}$; the pore size of high w/c = 0.5 pastes ranges up to $200\ \mu\text{m}$
	Scanning electron microscopy(SEM) ^[42]	Morphology of hydration products and crack visualization	Small sample	Quantitatively or qualitatively analyze the pore structure and micro-morphology of samples before and after freeze-thaw damage	Samples without pre-curing showed loose morphology, while that with 5 h pre-curing was relatively dense and compact
	Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) ^[20]	Liquide water content, ice content	Small cylinders	Can monitor the formation and transformation of original micro structures during the icing and melting process directly and dynamically	LF-NMR can determine the optimal antifreeze dosage and pre-curing time
	²⁹ Si NMR ^[43]	Mean chain length, Al/Si ratio	Grinded powder sample	Quantitatively reveal the hydration process	The mean chain length of alkali-activated binders decreased with the reduction in temperature
	X-ray diffraction (XRD) ^[39]	Structural and phase composition	Grinded powder sample	Quantify the change in content of hydration products with hydration process	With the increased CSA content, the early-formed contents of ettringite and aluminum hydroxide increased
	Thermal gravimetric analysis (TGA) ^[44]	Calcium hydroxide content, chemically bond water content	Grinded powder sample	Reflect the hydration degree of paste	The early-age frost reduced the hydration degree of pure cement paste and weakened the pozzolanic activity of nano-SiO ₂
	Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) ^[44]	Band location and intensity	Grinded powder sample	Structure of C-S-H gel	Early-age frost reduced the polymerization silicate chains of C-S-H gel
	Mercury intrusion porosimetry (MIP) ^[41]	Porosity and pore structure	Small sample	Can detect pore size greater than $3\ \text{nm}$ and less than $1\ \mu\text{m}$	The porosity of frozen sample with 0.3 water-to-cement ratio at 1 d was 22%, which is greater than that of the control sample
Mechanical properties evaluation	Compression test ^[45]	Strength loss of specimens after certain freezing duration	Cubes and cylinders	Destructive test, time consuming, a high amount of laboratory work	With the prolonged frost duration and decreasing frost temperature, the cubic compressive and splitting strengths gradually decreased.
	Tensile test ^[45]		Dog-bone shaped specimens or prisms		
	Shear stress test ^[46]		Layer prisms		
	Steel-concrete bond test ^[47]		Prisms		The peak shear strength of the early-age frost roller compacted concrete interfaces was considerably lower than that of the unfrozen interfaces at the same interval time With the decreasing frost temperature or increasing frost duration, the bond properties of deformed steel bars were reduced

(to be continued)

(Continued)

Category	Technique	Parameters and/or possibilities	Featured sample	Characteristics	Results
Mechanical properties evaluation	Resistivity test ^[36, 40]	Frost damage could generate irreversible increase in resistivity	Cubes	1) Can monitor concrete real-timely and uninterruptedly 2) Low cost and easy to operate 3) A lot of laboratory work needed on establishing the relationship between resistivity and the frost damage	1) The freezing temperature led to a sharp rise in the resistivity of concrete 2) The freezing process of early age concrete was divided into three stages according to the resistivity evolution 3) There was a good log-linear relationship between resistivity and compressive strength
	Ultrasonics ^[23]	Ultrasonic pulse velocity	Prisms or cylinders	1) Nondestructive method for evaluating the quality of a cement-based structure 2) Can reflect the quantity of internal cracks, cavities, and defects	The re-cured calcium sulfoaluminate mixture achieved 117% of the unconfined compressive strength of its reference, showing high resistance to early-age frost damage
	Deformation ^[13]	Deformation-time curve	Prisms	1) Another good physical parameter for the change of internal structure damage of concrete 2) Provide guidance for the choice of antifreeze agent and the design of pre-curing regime	1) The characteristic values of the deformation were significantly affected by sub-zero temperature, type of antifreeze agent, and pre-curing time 2) The deformation of early age concrete suffered from frost damage was divided into six stages
Durability evaluation	Water absorption ^[45]	Absorption after immersion, Volume of permeable pore space	Prisms	Reflect the density and microcracks of the damaged concrete indirectly	Early-age frozen concrete exhibited greater absorption after immersion and the volume of permeable pore space, compared to that without freezing
	Chloride permeability ^[46]	Passing electric charge, chloride ion diffusion coefficient	Cylinders	Rating of the chloride permeability	The chloride ion diffusion coefficient of concrete experienced early-age frost was $15.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, which is approximately 2.27 times greater than that without frost damage
	Air permeability ^[48]	Air flow capability	Cylinders	Nondestructively evaluate structures in their original location;	A criteria was proposed to determine the early-age frost damage by measuring the Torrent air permeability at 3 d
	Frost damage ^[49]	Dynamic modulus of elasticity, mass loss, durability factor	Prisms	Destructive test and a high amount of specimens	The earlier the early-age freeze-thaw cycles was, the poorer the later-age performance would be

此外，也有学者采用其他性能检测方法来评估混凝土早期受冻后的冻害程度。譬如，Choi 等^[48]采用 Torrent 气体渗透性方法测试 3 d 气体渗透性指数来确定早期受冻后混凝土的损伤程度。当混凝土试件 3 d 气体渗透性值小于 $10 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ 时，认定其没有遭受冻害损伤，当渗透性值介于 $(10 \sim 1000) \times 10^{-16} \text{ m}^2$ 时，认为混凝土遭受了冻害损伤，且当值大于 $1000 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ 时，由冰冻导致的冻害损伤已非常严重。李远^[38]采用交流阻抗谱方法提取出浆

体-孔溶液电阻、电容、常相位角元件的弥散指数 3 个主要电参数，并根据这 3 个参数随温度的变化，将混凝土早期受冻过程分为 4 个阶段：降温及冰晶生成阶段、冰晶形成及毛细孔结冰阶段、毛细孔结冰向凝胶孔结冰转换阶段、凝胶孔结冰阶段。Yi 等^[50]提出了一种通过测试混凝土毛细孔饱和度的方法来评价早期受冻后混凝土的损伤程度，并提出了预测最短预养护时间的方法。Li 等^[20]采用低场核磁共振技术(LF-NMR)测试浆体试件在融化(20 ℃)和冻胀

($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下水泥浆体液态水含量原位及动态分布,发现 LF-NMR 可以确定负温混凝土中最佳的防冻剂掺量及预养护时间。

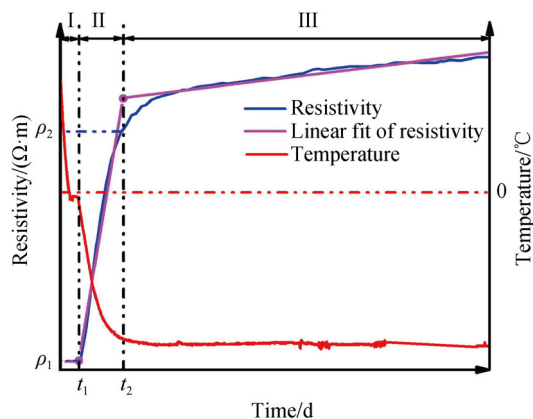


图1 负温下早期受冻混凝土电阻率曲线^[40]

Fig. 1 Characteristic resistivity curves of early-age frost concrete exposed to negative temperature^[40]

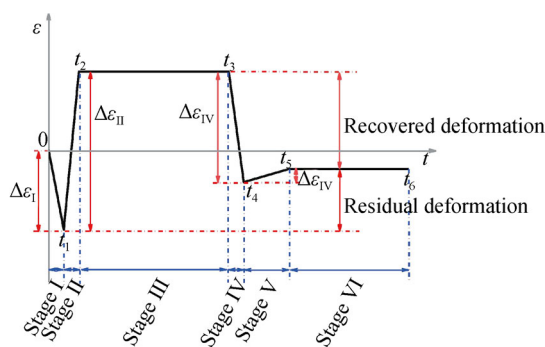


图2 负温下早期混凝土变形曲线^[13]

Fig. 2 Deformation curves of early-age concrete in sub-zero temperature^[13]

2 早期受冻混凝土性能和微观结构

2.1 力学性能

由于在水化早期,内部可结冰水多,水泥颗粒并未充分水化,孔结构疏松,混凝土的抗压强度和抗拉强度无法抵抗冻胀应力,其力学强度和耐久性下降,因此其劣化程度比混凝土硬化后的受冻更严重^[51]。目前,大多数学者主要通过抗压性能、拉伸性能、钢筋-混凝土粘结性等测试来评估早期受冻后混凝土力学性能的变化。表3总结了文献中早期受冻混凝土力学性能相关研究进展。可以看出,影响早期受冻混凝土力学性能的因素主要包括起冻时间、受冻温度、受冻时长、预养护制度、水胶比、辅助性胶凝材料品种和掺量等。Bernhardt^[52]通过研究起冻时间、受冻时长、受冻温度、含气量等因素

对混凝土性能的影响,发现起冻时间是影响早期受冻混凝土性能的主要因素,而非受冻时长。掺入引气剂能显著改善硬化后混凝土的抗冻性,但是对早龄期受冻混凝土的损伤抑制效果并不明显^[52-53]。这主要是因为硬化前遭受冻融损伤的混凝土内部气壳膜强度很低,气壳膜周围的自由水形成冰晶,被推到一边。另外,此时的气壳膜还没有获得足够的强度来防止冰晶在过渡区的生长^[53]。

2.1.1 弹性模量和抗压强度 Nassif等^[49]研究了寒区不同温度浇筑和养护条件对混凝土刚度和强度的影响,发现接近冰点的养护使得混凝土28 d的刚度和强度分别下降20%和25%。Brodnan等^[54]发现在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护条件下,混凝土的弹性模量和抗压强度降低20%以上。Hu等^[45, 55]研究了起冻时间(0.5、2.0、8.0 h)、受冻温度(-1 、 -5 、 $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$)、受冻时长(2、4、8 h)对混凝土抗压强度的影响,发现与早期未受冻混凝土比,随着受冻温度的降低和受冻时间的延长,混凝土抗压强度不断下降(见图3)。一般来说,起冻时间对抗压强度的影响最显著,因为它直接决定了混凝土内部含冰量和受冻强度的大小,其次是受冻时长和受冻温度^[45]。Hu等^[45]发现在混凝土初凝与终凝之间发生冻结时(2 h起冻),混凝土后期抗压强度最低,与未受冻试件比,受冻2、4、8 h后的抗压强度分别降低10.5%、39.1%和46.7%。这主要是因为初凝和终凝之间的混凝土强度还不足以抵抗冻融破坏力,但此时混凝土已经失去了部分塑性,导致后期养护无法恢复大部分损伤^[45]。Choi等^[48]通过对比初凝(6 h)前和终凝(7.5 h)后冻结的混凝土试件的受冻性,发现试件在初凝前发生冻融时性能下降最明显,与未受冻的试件比,抗压强度下降25%~40%,其Torrent气体渗透值等于或大于 $1\times 10^{-13}\text{ m}^2$ 。

预养护制度、水胶比、辅助性胶凝材料品种和掺量也会对混凝土早期抗冻性产生一定的影响。Yi等^[50]表明预养护6 h后受冻混凝土后期抗压强度破坏程度明显降低;冻融后对试件进行后续水养护,发现后期抗压强度恢复率提高到60%以上。Zhang等^[13]发现预养护是降低早期受冻混凝土受冻变形的重要因素之一,预养护时间越长,预养护效果越好,混凝土变形越小。Liu等^[56]将水胶比为0.4的试件分别在24 h和72 h进行短期受冻,随后在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的温度水中浸泡至28 d,通过研究不同预养护龄期和矿物掺合料(30%粉煤灰、5%硅灰)对早期受冻混凝土力学性能的影响,发现预养护的时间越短,

混凝土早期冻融损伤越严重; 掺入 30% 的粉煤灰可以显著降低混凝土的早期和后期抗冻性, 但是掺 5% 硅灰的影响很小。Wu 等^[57]研究了不同温度下(-15、-10、20 °C)养护不同龄期(3、7、28 d)后混凝土的力学性能, 发现随着温度的降低, 混凝土质量损失增加, 抗压强度下降。Kotwa^[58]表明混凝土的抗压强度损失随着负温的下降而增大, 预养护 2、5 h 和 8 h 混凝土试件的抗压强度比未处理的试件大。早期负

温养护(-10 °C)后恢复标准养护的混凝土的抗压强度降低约 10%~15%^[59]。受冻温度和水胶比主要通过影响内部可结冰水的用量影响混凝土内部冰晶数量的生成, 因此对早期受冻混凝土性能产生较大的影响。Gao^[60]发现, 随着水灰比和水泥掺量的降低, 早期受冻混凝土的力学性能相对较好。水胶比越低, 强度下降率越小^[50]。Koh 等^[46]发现 5 °C 养护下的混凝土强度仅为 20 °C 养护的 30%。

表 3 早期受冻混凝土力学性能变化
Table 3 Changes of mechanical properties of early-age frozen concrete

Ref.	w/b ratio or strength grade	On-set time	Freezing temperature	Frozen duration	Curing after frost	Specimen size	Mechanical properties
Yi <i>et al.</i> ^[50]	0.3, 0.5, 0.55, 0.6	0, 6, 12 h, 1, 3 d	-10 °C	6, 10 h		∅100 mm×200 mm	The decrease of compressive strength increased with the extension of freezing duration. The lower the w/b ratio was, the smaller the decline rate of strength would be
Choi <i>et al.</i> ^[48]	0.5	12 h 24 h 48 h	-20 °C	24 h	28 d air-curing	∅100 mm×200 mm	Compressive strength: 2.3 MPa Compressive strength: 6.2 MPa Compressive strength: 14.3 MPa
Hu <i>et al.</i> ^[45]	C35	0.5, 2, 8, 24, 72 h	-1, -5, -9 °C	2, 4, 8 h		100 mm cubes	The lower the freezing temperature and the longer the freezing duration were, the more obvious the deterioration would be; The deterioration degree of performance of frozen concrete: after initial setting and before final setting > before initial setting > before final setting
Wu <i>et al.</i> ^[57]	C40	3, 7, 28 d	-15, -10, 20 °C	72 h		100 mm cubes	With the decrease of temperature, the mass loss of concrete increased, and the compressive and splitting tensile strengths decreased
Koh <i>et al.</i> ^[46]	0.5	Scaled curing under 5 °C until achieving compressive strength of 5 MPa	-18 °C to 4 °C	30 F/T cycles	20 °C water curing	∅100 mm×200 mm	The 3d strength of concrete cured at 5 °C was only 30% of that cured at 20 °C
Liu <i>et al.</i> ^[56]	0.4	24, 72 h	-17 °C to 5 °C, 4 h a cycle	10 F/T cycles	28 d water curing under 30~35 °C and 100% relative humidity	100 mm cubes	Compared to the specimens without any F/T cycle, the compressive strength of specimens subjected to 10 F/T cycles after 24 h of pre-curing increased to a certain extent

Note: w/b denotes water-to-binder ratio; F/T cycles means freeze-thaw cycles.

2.1.2 拉伸强度与剪切强度 早期受冻也会对混凝土拉伸性能、剪切强度产生一定的影响。Yuan 等^[61]发现负温对混凝土抗拉、抗折性能的影响比对抗压强度和弹性模量影响程度更小, 这可能是负温下混凝土内部水冻结后的冰可以有效填充由弯曲和拉伸应力引起的内部微裂纹和界面缺陷。Li 等^[62]

研究了层间浇筑间隔时间(0、4、12、24 h)、预养护时间(0、12、24、48、72 h、7d)对早期受冻碾压混凝土(RCC)层间性能的影响, 发现 RCC 不同层间浇筑间隔时间越长, 预养护时间越短, 峰值抗剪强度损失越大。当层间浇筑时间为零, 预养护 12 h、24 h、48 h、72 h、7 d 试件冻融 200 次后的剪切强度比未

受冻的试件分别下降 26.8%、20.3%、14.7%、10.3%、5.8%。这主要是因为 RCC 层间的粘结主要包括胶凝材料的化学胶结作用和上层与下层中骨料之间的机械封堵作用。如果层间浇筑间隔时间越长, RCC 下层中水泥浆体水化程度将增大, 同时自由水结冰导致下层刚度增大, 上层浇筑混凝土中的骨料越难被嵌入下层混凝土中, 使得上层骨料之间变得空心导致层间粘结不良, 如图 4a 所示。另外, 早期受冻

RCC, 由于早期浇筑时土层软弱, 内部自由水丰富, 早期冻结对水化反应产生不利影响。当外界温度降至冰点及以下时, 混凝土内部水冻结, 并在上层和下层界面产生霜冻变形。当混凝土不能抵抗结冰膨胀应力时, 在冻水附近产生大量的孔隙和微裂缝, 导致新的孔隙和微裂纹, 如图 4b 所示。因此, 早期冻结会破坏材料的密实度和完整性, 即使在后期进行标准养护, 此损伤也无法完全恢复。

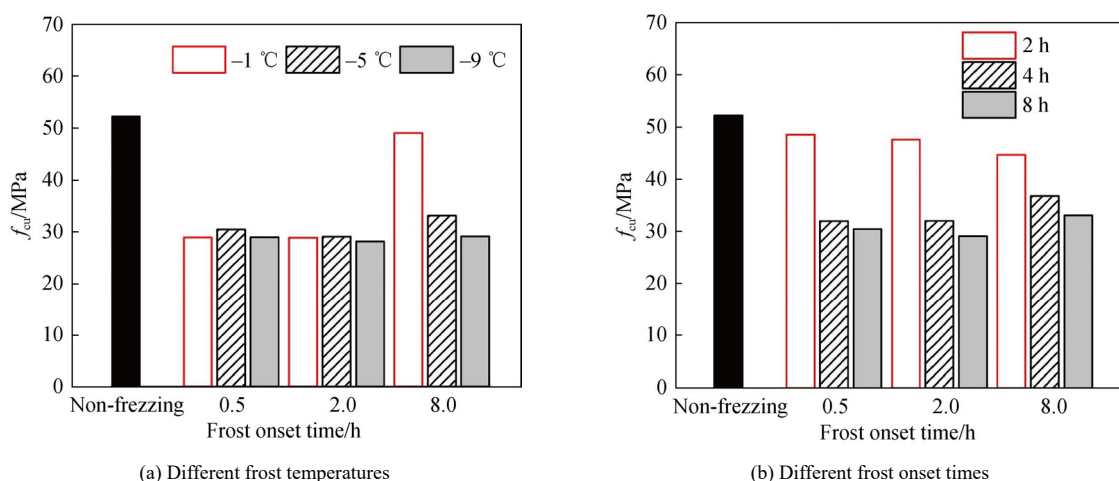


图 3 不同起冻时间下受冻温度和受冻时长对早期受冻混凝土抗压强度影响^[45]

Fig. 3 Influences of frost temperature and frost duration on compressive strengths of early-age frozen concrete under various on-set times^[45]

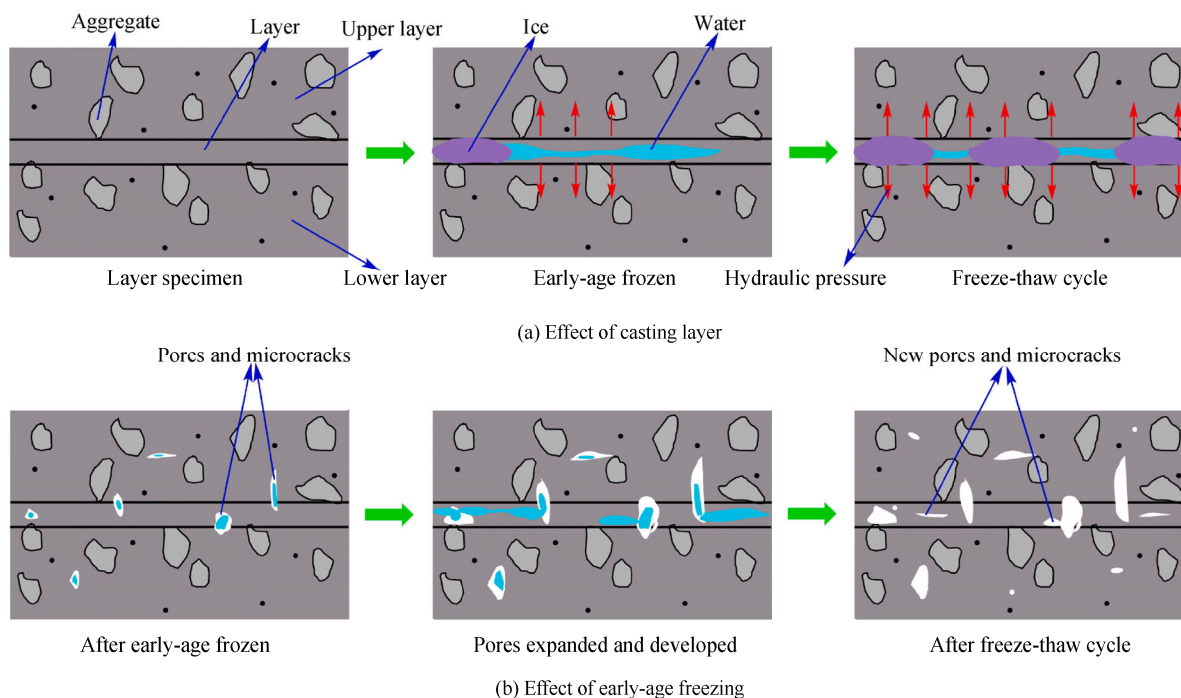


图 4 早期受冻 RCC 冻融破坏机理^[62]

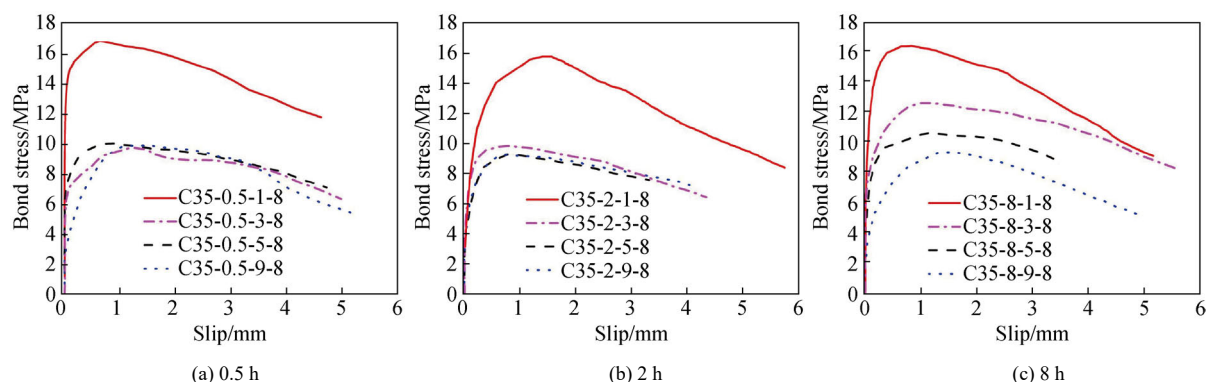
Fig. 4 Freeze-thaw mechanism of early-age frozen RCC^[62]

2.1.3 钢筋-混凝土粘结性 早期受冻也会对钢筋-混凝土粘结性产生较大的影响。Hu 等^[47]研

究了起冻时间(0.5、2.0、8.0 h)、受冻温度(-1 、 -3 、 -5 、 $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$)、受冻时长(2、4、6、8 h)对早期受冻

混凝土(强度等级为 C35、C45、C55)与钢筋粘结性的影响。结果发现,随着混凝土强度等级的增加,早期受冻混凝土和钢筋的粘结性下降程度不断减小。当受冻温度从 -1°C 降低到 -9°C 时,粘结峰值荷载逐渐降低,且粘结应力-滑移曲线段的上升段逐渐变缓(见图 5);同时,自由端出现的粘结应力随着受冻温度的下降而降低,当受冻温度为 -1 、 -3 、 -5 、 -9°C 时,0.5 h 起冻下混凝土的自由

端出现的粘结应力分别为 15.0、10.8、8.0 MPa 和 4.4 MPa。此变化规律与任慧韬等^[63]的研究结果基本相似。这主要是因为随着温度的下降,早期受冻混凝土内部的可冻水含量增加,使得水冻结成冰的过程中产生的冰晶的数量和膨胀压力不同。在 -1°C ,混凝土中的自由水会冻结,但是含有离子的盐溶液并不会冻结。但当温度降低到 -3°C 甚至以下,盐溶液冻结的量将不断增大^[47]。



Note: C35-0.5-1-8 means C35 specimens subjected to early-age frost with onset time of 0.5 h under -1°C for 8 h.

图 5 不同受冻温度和起冻时间下混凝土试件的粘结应力-滑移曲线^[47]

Fig. 5 Bond stress-slip curves of concrete specimens under different frost temperatures and frost onset times^[47]

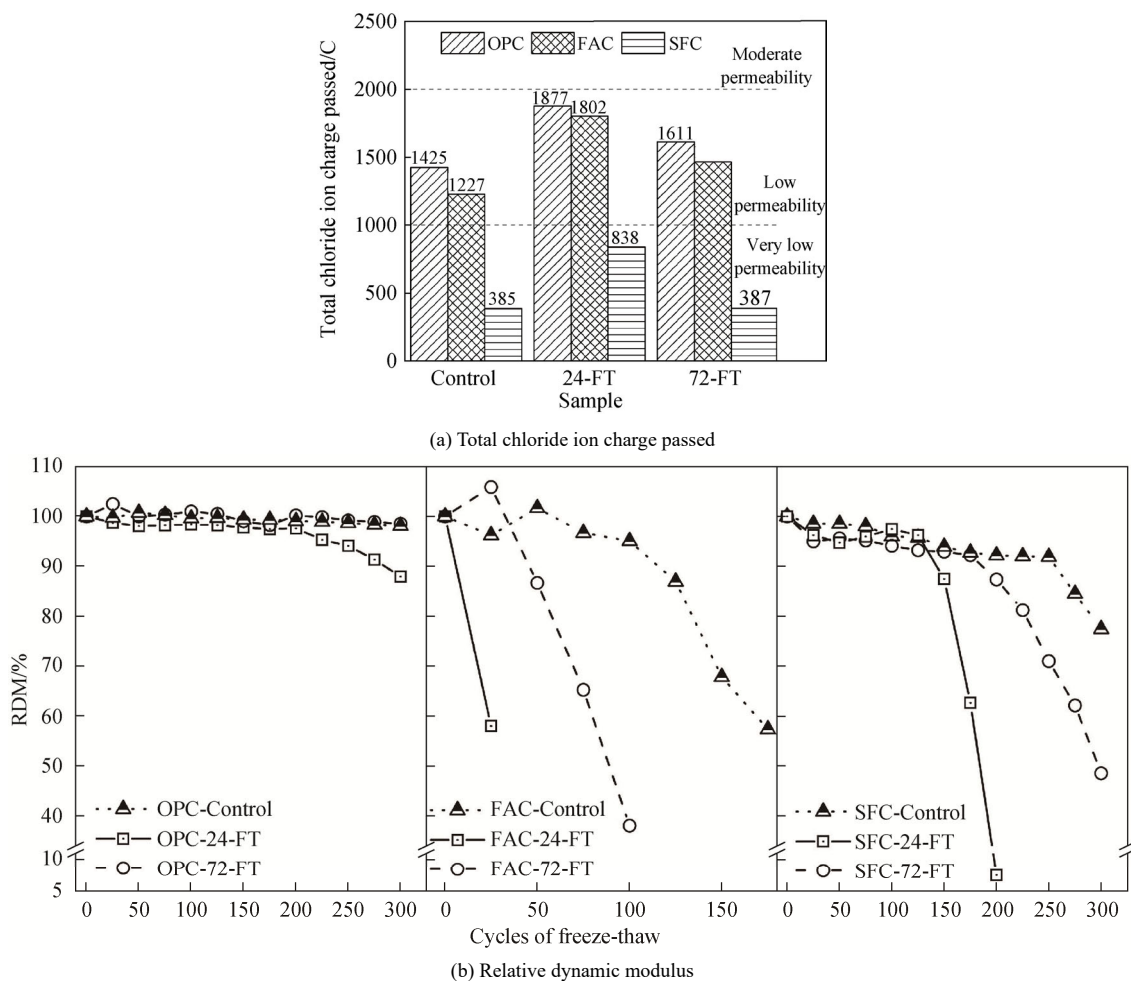
Ni^[64]研究了变形钢筋与不同起冻时间下混凝土的粘结性能,发现随着起冻时间的增加,钢筋的粘结强度显著下降,尤其是在初凝之前受冻的混凝土,下降强度非常明显。Ren 等^[65]发现跟未受冻的混凝土相比,早期受冻混凝土与钢筋粘结强度下降 50%。早期受冻对混凝土-钢筋粘结性能的影响主要表现在 2 个方面^[66]: 1) 早期受冻改变了钢筋和混凝土之间的线膨胀系数,导致粘结强度降低; 2) 负温使得混凝土中骨料与水泥浆体界面开裂,从而降低了界面粘结强度。

2.2 耐久性

混凝土的耐久性是混凝土抵抗外界环境、荷载等因素作用的能力。在经过早期受冻后,混凝土的耐久性也会发生不同程度的下降。杨英姿等^[67]研究了 2 种坍落度、掺与未掺防冻剂混凝土在不同预养时间下经受 50 次冻融循环后的强度损失率及渗透系数的变化。结果发现,随着负温混凝土坍落度的降低、预养护时间的延长,其耐久性指标得到改善。考虑到冬季或寒冷地区养护所采取的保护措施, Koh 等^[46]对水胶比为 0.5 的混凝土试件在 5°C 进行密封养护至抗压强度达到 5 MPa,然后在 $4\sim 18^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下对其进行 30 次冻融循环,之后在 20°C 进行水养护。根据 ASTM C 1202^[68]对混凝土氯离子

渗透性进行评估发现,遭受早期冻害的混凝土表现出高渗透性(5991 C),而没有经历过早期冻害的混凝土表现出中等渗透性(2262 C)。此外,早期受冻混凝土的氯离子扩散系数为 $15.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$,是未发生早期冻损混凝土的 2.27 倍,为 $6.77 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。抗冻性结果表明,冻融循环 30 次后,早期受冻混凝土的相对动弹性模量低于 80%,冻融循环 300 次之后低于 45%,而不经受早期冻融损伤试件冻融 300 次之后的相对动弹性模量在 80%以上^[46]。这主要是因为早期受冻混凝土强度未充分形成,内部存在大量微裂纹。

掺加矿粉、粉煤灰、硅灰等可以有效提高早期受冻后混凝土的耐久性。Liu 等^[56]研究了预养护时间和矿物掺合料对 3 种早期受冻混凝土(OPC、FAC: OPC+30%FA、SFC: OPC+5%SF)的抗氯离子渗透性和抗冻性的影响,见图 6。跟对比样比,掺 30%的粉煤灰或 5%硅灰混凝土抗氯离子渗透性得到明显改善,这主要是因为这 2 种矿物掺合料的物理填充效果使得基体更加密实,延缓了 Cl^- 的渗透。值得注意的是,粉煤灰显著降低混凝土后期的抗压强度和抗冻性。因此,掺低火山灰活性的粉煤灰混凝土试件需适当延长养护时间,并不适合用于制备早期受冻混凝土。

图6 预养护时间和矿物掺合料对早期受冻混凝土耐久性的影响^[56]Fig. 6 Influence of pre-curing time and mineral admixtures on durability of early-age frozen concrete^[56]

2.3 微观结构

混凝土的微观结构主要由骨料、基体、骨料-基体界面过渡区等组成,其微观结构决定了混凝土力学性能和耐久性的发展。在负温下,早期受冻后的混凝土中内部可结冰水多,可冻水结冰后导致体积膨胀,使得混凝土微观结构劣化。另一方面,低温会抑制水泥颗粒的水化,延缓微结构形成。

朱勇等^[69]和 Hu 等^[45]研究了养护一定龄期后(0.5、2.0、8.0、24.0、72.0 h),起冻时间(0.5、2.0、8.0 h)、受冻温度(-1、-5、-9 °C)和受冻时长(2、4、8 h)对 C35 混凝土早期受冻后微观结构的影响。结果发现,随受冻温度的下降、受冻时间的延长以及起冻时刻的提前,浆体总孔隙量、大孔体积增加,凝胶孔体积下降(见图 7)。Dong 等^[70]通过研究不同温度下负温混凝土的孔结构分布,发现混凝土养护温度越低,水泥浆体微观结构越疏松,小于 20 nm 的凝胶孔体积明显下降;在-10 °C 和-15 °C 养护的混

凝土内部的大孔体积明显大于标准养护条件下的混凝土。谢超等^[71]研究并对比了标准养护及-3 °C 养护条件下不同水灰比混凝土(0.24、0.31、0.39)的孔隙结构变化。结果表明,随着水灰比的增加,标准养护条件下混凝土的孔结构不断劣化,但-3 °C 养护的混凝土的孔结构呈现出先优化后劣化的变化趋势。负温养护 28 d 后的混凝土的平均孔径和临界孔径分别为标养条件下的 1.06~1.22 倍、1.05~1.53 倍。这主要是因为养护温度降低时,水分子运动能力减弱,同水泥颗粒碰撞的频率下降,水化反应速率减缓;此外,负温养护时,部分水结成冰,而水化过程中液相水的含量是影响其水化及孔结构发展的重要因素。Bai 等^[44]研究发现早期受冻(预养护 1~7 d,在-15 °C 受冻 7 d)可能导致一部分小孔(20~100 nm)变成较大的孔(100~300 nm)。此外,早期受冻损害了 C-S-H 凝胶的结构,导致其聚合度和 C-S-H 凝胶量减少。值得注意的是,在早期受冻期间,水泥的水化反应不会立即停止,而是会缓慢进行到完全消

耗掉不可冻结的水为止。

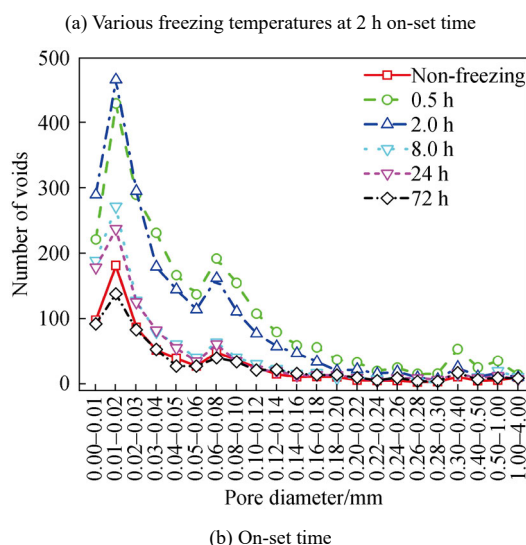
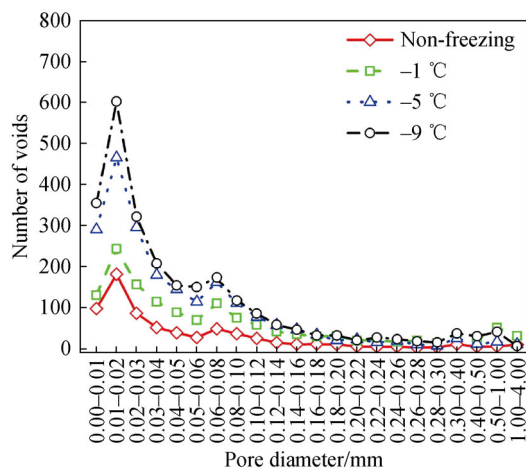


图 7 不同受冻温度和起冻时间下早期受冻混凝土孔隙分布^[45]
Fig. 7 Pore size distribution of early-age frozen concrete with different freezing temperatures and on-set times^[45]

为了了解早期受冻对混凝土试件孔隙大小的影响范围, 及后期养护能否恢复孔隙损伤, Wei 等^[41]采用压汞分析(MIP)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线计算机断层扫描(X-CT)研究了在 1 d 和 7 d 早期受冻, 然后密封养护至 40 d 的低水灰比(0.3)和高水灰比(0.5)浆体试件的孔结构特征。结果表明, 0.5 水灰比的浆体试件的孔结构受早期受冻影响显著, 受冻龄期越早, 试件的孔隙率和孔径越大; 但是对于 0.3 水灰比的试件, 早期受冻的影响程度明显降低, 其孔径在 60 μm 以下(见图 8)。Tu 等^[72]也发现水灰比越大, 混凝土在经过早期冻融循环后孔隙劣化明显劣化, 孔隙率增大; 此外, 盐冻环境比纯水冻融环境对早龄期混凝土的破坏更为严重。因此, 对于遭受早期冻融循环作用的地区的混凝土工程, 宜采用低水胶比混凝土配合比, 以提高其耐久性。

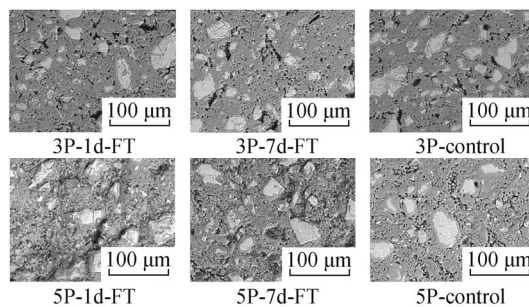


图 8 1 d 和 7 d 早期受冻并密封养护 40 d 后的 0.3 水灰比(3P)和 0.5 水灰比(5P)浆体试件的背散射图^[41]

Fig. 8 BSEM images of 0.3 and 0.5 water-to-cement ratio pastes subject to frost damage at 1 d and 7 d and then under sealed curing for 40 d^[41]

混凝土作为一种典型的多相多尺度材料, 内部界面过渡区通常是混凝土的薄弱环节, 决定了其力学性能和耐久性的发展。Li 等^[73]发现 RCC 试件层间浇筑时间越长、预养护时间越短, 内部的孔隙率越大, 层间的界面过渡区厚度裂缝更多更宽。间隔 24 h 浇筑、预养护 12 h 后的 RCC 层间界面过渡区厚度为 5.6 μm , 而整体浇筑的不受冻的 RCC 试件内部裂缝宽度仅为 1.2 μm 。杨英姿等^[1]发现防冻剂能改善负温下混凝土的骨料-浆体界面过渡区结构, 尤其是含高效减水剂的防冻剂对界面区的改善效果最明显。此外, 当防冻剂和矿物掺合料复合使用时, 混凝土具有良好的界面过渡区, 且试件的力学性能和耐久性较好。

3 早期受冻混凝土防冻技术

为了预防早期受冻混凝土的冻融损伤, 可以使用保温隔热材料、炉子及红外加热器等提高混凝土的浇筑及养护温度, 以延缓冻结发生的时间。也可以在混凝土配合比里掺入纳米材料、早强组分、碱激发剂、防冻剂等进行防冻; 掺入纳米材料、早强组分、碱激发剂等主要是提高早期强度发展, 通过尽早获得抗冻临界强度值来抵抗冻结前的早期冻害损伤; 而掺入防冻剂主要通过降低孔溶液的冰点, 抑制内部水分冻结, 从而降低负温对混凝土的损伤。基于关键因素对混凝土性能的影响及作用机理, 可将早期受冻混凝土防冻技术分为: 延缓早期受冻时间、提高混凝土早期强度、降低可结冰水用量、抑制内部水分冻结等。

3.1 延缓早期受冻时间

当环境温度长时间低于 5 $^{\circ}\text{C}$ 时, 水泥水化速率急剧降低, 从而影响混凝土强度增长; 且当自由水

由液态相变成固态的冰时, 体积的增加将导致较大的冻胀应力。为了防止混凝土的冻融损伤, 当外界气温并不是很低, 且混凝土结构较厚大时, 可提高混凝土初期浇筑温度; 同时可加强对混凝土的保温, 譬如采用绝缘材料覆盖混凝土^[74], 在减少混凝土本身热量散失的同时, 使新浇筑混凝土保持一定的养护温度, 以便在降到零度以前具备足够的抗冻能力, 达到可拆模的强度。此外, 也可以使用炉子、蒸汽、红外加热器等加热装置进行保温防护^[75–77]。以上防冻措施的本质是通过保温加热等措施延缓冻结时间, 保证水泥基材料在温度下降到零度以前获得足够的强度来抵抗冻融损伤。

ACI306 规定^[18], 对于冬季施工混凝土, 水和骨料在混合和浇筑前应加热, 并通过建造暖棚和铺设电热毯, 通过加热保持适当的环境温度, 直到混凝土获得抗冻融损伤的最佳能力。Choi 等^[75]将普通混凝土砂浆浇筑温度提高到 10 °C, 并用保温材料覆盖。然而, 该砂浆在 24 h 内冻结, 在 3 d 内仅获得 1.5 MPa 的抗压强度, 未能达到防止早期冻害的最低抗压强度(3.5 MPa)。使用外部热源可以控制硬化水泥基材料的温度, 直到获得足够的强度, 但这些方法存在燃料或电力消耗高、火灾或触电风险大、空气污染和施工效率低、繁琐的设备、精细的人工操作等问题^[76, 78]。研究表明, 对于暖棚法, 当采用标准煤作为加热燃料将温度从 5 °C 加热到 20 °C 时, 每 1 m³ 的面积将每天释放出 0.5 kg CO₂^[79]。另外, 1 kW·h 电能消耗将排放 0.81~1.1 kg CO₂^[79]。

3.2 提高混凝土早期强度

研究表明^[80], 混凝土早龄期受冻后其抗压强度会损失 20%~40%, 抗冻性会降低 40%~60%, 钢筋-混凝土粘结力会下降 70%, 这对混凝土构筑物产生巨大的安全隐患。负温环境下, 混凝土致密的内部结构有利于抵御冻害。因此, 在早龄期加速水泥水化是提高混凝土早期强度, 抑制混凝土冻害的有效手段, 可以通过掺入纳米材料、早强组分、碱激发剂等实现。

3.2.1 掺入纳米材料 从 20 世纪 90 年代起, 就有学者将纳米材料应用到水泥基材料中。目前, 在水泥基材料中掺入的纳米材料主要有纳米 SiO₂、纳米 TiO₂、纳米 CaCO₃、纳米黏土、碳纳米管等。纳米材料可以为早期水化产物生长提供额外成核位点, 从而促进水泥的早期水化^[81]。另一方面, 某些纳米材料如纳米 SiO₂ 具有较高的火山灰活性, 可以更快的与 Ca(OH)₂ 发生火山灰反应, 生成 C-S-H 凝

胶^[82–83]。并且, 由于其颗粒尺寸较小, 可以填充混凝土内部的孔隙, 从而优化混凝土微观结构^[84], 提高其早期强度^[85]。

研究发现添加纳米改性材料可以促进水泥在负温环境下的水化, 并有效防止混凝土拌合物在冬季施工过程中离析的风险^[44]。由于纳米 SiO₂ 在低温下的火山灰反应程度受到限制, 它对早期受冻混凝土的抗压强度和水化程度的改善程度较小, 但是生成的 C-S-H 仍然可以弥补一部分早期受冻导致的性能损失^[44]。Xia 等^[21]研究了纳米 SiO₂ 含量(1%、2%、3%和 6%, 质量分数)对 5 °C 低温下养护混凝土的力学性能的影响。结果发现, 当纳米 SiO₂ 含量为 2% 时, 混凝土试件的力学性能最好, 7 d 后的抗压强度和劈裂拉伸强度分别可以达到 24 MPa 和 2 MPa, 而对比样的值分别为 21.0 MPa 和 1.6 MPa 左右, 但过高的纳米 SiO₂ 掺量反而不利于强度的发展。Zhang 等^[86]通过使用无氯化物和绿色的 C-S-H 来改善混凝土在负温下的性能, 结果表明, 添加 C-S-H 和预养护可显著降低水泥浆的冰点, 有效防止水泥基体在 -5 °C 时受到冻害。水泥与水的反应是一个溶解-沉淀过程, 当水和水泥一接触, 易溶解性的组分, 如碱、C₃S 和游离石膏等立即被周围的水溶解, 并形成饱和或过饱和的含 Ca²⁺、SiO₄⁴⁻、SO₄²⁻ 的离子溶液。一旦溶液达到饱和点, Ca(OH)₂、C-S-H 等水化产物便会在溶解的水泥颗粒上沉淀, 如图 9a 所示。由于在水化早期, 水化产物数量很少, 水泥基材料的微观结构是非常疏松的。加入纳米材料或 C-S-H 颗粒之后, 它们作为成核位点不断生成更多的 C-S-H, 见图 9b 和 9c。因此水泥基材料的水化速率加快, 加速微观结构的形成及强度的发展, 从而提高混凝土的早期抗冻性^[87]。此外, Zhang 等^[86]发现 C-S-H 晶种的掺入促进了硅酸盐水泥的溶解, 由于孔溶液中离子浓度的增加, 降低了孔溶液的冰点。在含有 5% C-S-H 晶种(质量分数)的试件中, 测得的冰点最低, 为 -6 °C。然而, 在寒冷地区, 实际温度通常低于 -6 °C, 采用 C-S-H 降低冰点并不可行。因此, Alzaza 等^[88]研究了复掺 C-S-H 晶种和防冻剂(尿素和硝酸钙)对 -10 °C 硅酸盐水泥浆体试样冰点、可冻水、水化进程、强度发展等的影响, 结果发现, 防冻剂可以将冰点降至 -10 °C 以下, 而同时掺 C-S-H 晶种、防冻剂的试样预养护 6 h 后可以将冰点降至 -15.1 °C。此外, 由于水化速率的加快、自由水的消耗, 可结冰水的用量下降, 试件 28 d 抗压强度可达 75.1 MPa, 为标准养护试件的 96%。

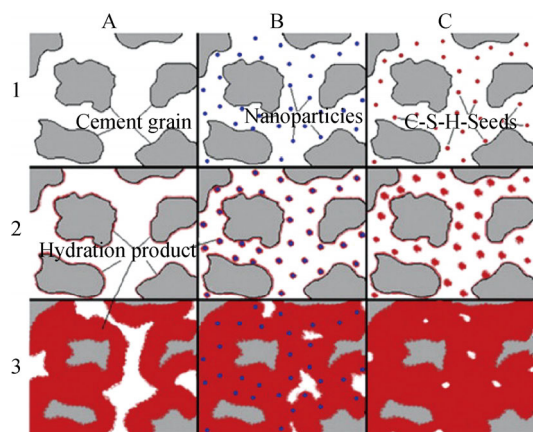


图 9 搅拌不同时间后纯水泥(A)、掺纳米材料(B)、C-S-H(C)的水泥浆体水化过程示意图^[89]

Fig. 9 Illustration of hydration process of paste samples with pure cement (A), with 0-d nanoparticles (B), and with C-S-H seeds (C) at different times (1-3) after mixing^[89]

Guan 等^[90]研究了掺 0、0.05 %、0.10%、0.20% (质量分数)多壁碳纳米管(MWCNT)水泥基复合材料在早期冻融条件下的力学性能和微观结构。本研究中试件 24 h 拆模后迅速在 -15°C 冰箱中放置 7 d, 然后在标准养护室养护至规定的龄期。结果表明, 与未掺 MWCNT 且在 20°C 养护 14 d 的对比样比(抗

压强度 48.2 MPa), 未掺任何 MWCNT 试件冻融 7 d 并后续养护 7 d 后的抗压强度增长 8.3%, 掺 0.05%、0.10%、0.20%(质量分数)的 MWCNT 的抗压强度分别下降 15.1%、11.2%和 5.8%。因此, MWCNT 可以有效提高水泥基材料的抗压强度和抗折强度。MWCNT 对早期受冻水泥浆体的影响机理见图 10。在冻结条件下, 水泥基材料内部的水结成冰产生 9% 的体积膨胀, 内部的冰晶生长受到孔壁的限制作用并对水泥浆体产生应力, 冰晶的不断生成将导致水泥浆体出现裂缝和缺陷等(见图 10b)。尽管受冻后的水泥浆体在标准条件下养护了一段时间, 但是这些孔洞等缺陷结构无法再恢复, 从而降低力学性能和耐久性(见图 10d)。对于掺 MWCNT 的水泥浆体, MWCNT 一方面可以起到填充作用, 填补内部的孔洞结构, 另一方面可以通过成核作用加速水泥水化过程, 并在水泥基材料内部的裂缝处形成桥接作用, 降低总孔隙率并改善孔径分布, 有效地提高早期受冻期间水泥基复合材料的抗压强度和抗折强度(见图 10e)。但是, 早期受冻导致的混凝土损伤不可逆, 受冻后即使采取有效的后续养护措施, 其损伤也不可能完全修复。

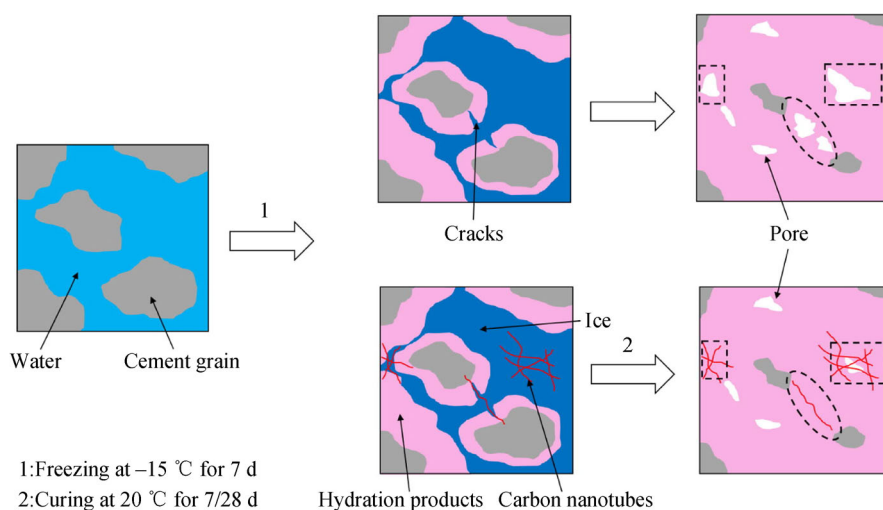


图 10 MWCNT 对早期受冻水泥浆体的影响示意图^[90]

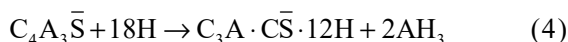
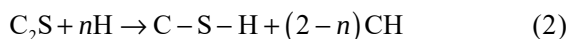
Fig. 10 Illustration of effect of MWCNT on cement pastes subjected to early-age freezing^[90]

3.2.2 掺入早强组分 掺入早强组分能够加速水泥的早期水化, 促使混凝土在更短的时间内形成抗冻的早期微结构, 并为水泥在负温下持续水化提供必要的条件。低温早强剂的引入对加快混凝土冬季施工进度、保证混凝土质量、节约工程成本等方面都具有很好的应用价值, 它的加入能促进整个体系的快速水化。譬如, 当外界气温在冰点左右时, 可掺高含量的硅酸三钙(C_3A)、磨得较细的高活性水泥

加速水泥的水化反应, 加快早期强度发展, 使得混凝土在受冻前达到抗冻临界强度。与普通硅酸盐水泥(OPC)相比, 高早强水泥可以更快获得临界强度值来抵抗混凝土早期冻融损伤^[23]。Yi 等^[50]发现与 OPC 混凝土相比, ASTM III 型水泥混凝土更不容易受到早期冻融损伤。

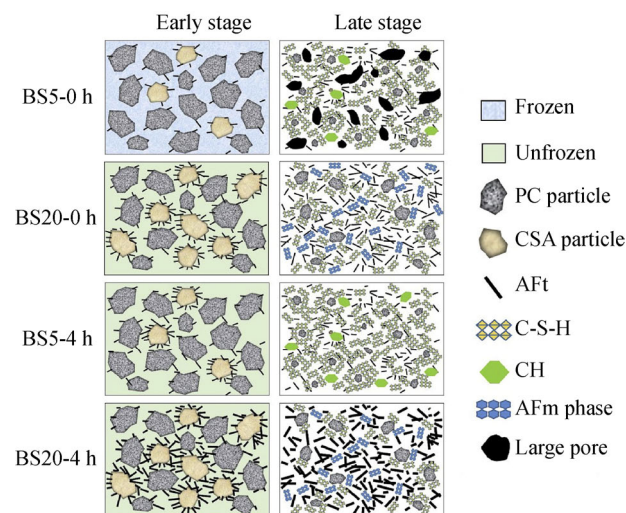
与 ASTM III 型水泥相似, 硫铝酸钙水泥(CSA)具有较高的早期强度^[22]。硫铝酸钙水泥主要由

Ye'elimite(C_4A_3S)、贝利特(C_2S)、铝酸钙(CA)和硫酸钙组成, Ye'elimite 可以迅速与水反应生成钙矾石(AFt)、铝胶(AH_3)和单硫型水化硫铝酸钙(AFm), 加速强度发展^[91]。其中, AFt 是早期强度的主要来源, 而 AH_3 是后期强度的主要来源。在水化过程中, C_4A_3S 主要与石膏迅速反应生成 AFt 和结晶较差的 AH_3 (式 1)。一般来说, C_2S 水化反应很慢, 主要生成 C-S-H 和氢氧化钙(CH)(式 2)。由于 CSA 中铝含量高, C-S-H 和 CH 生成量不断变化。当石膏完全反应后, C_2S 和 AH_3 会优先反应生成 C_2ASH_8 (式 3), 而非 C-S-H 和 CH。此外, 也会生成 AFm(式 4)。当硅酸盐水泥和 CSA 水泥混掺时, 它们相互反应, 同时多了会增加另一个化学反应(式 5)。由于硅酸盐水泥中额外的钙相存在, AFt 的生成量增加。因此, CSA 的掺入极大的影响硅酸盐水泥的水化过程, 通过改变 CSA 和硅酸盐水泥的掺量, 混合体系的凝结时间、强度、水化热、渗透性也会明显不同^[92–93]。



Zhang 等^[42]研究了 CSA 掺量(5%、10%、15%、20%, 质量分数)和预养护时间(0、2、4 h)对 -5°C 作用下的硅酸盐-硫铝酸钙(PC-CSA)复合水泥浆体抗压强度、冰点、可冻水、微观结构等的影响, 发现 CSA 的掺入和预养护降低了浆体的冰点和可冻水含量; 大掺量 CSA 极大地促进了水泥的水化, 这主要是因为在水化早期, 在初始的几分钟内, 由于 C_4A_3S 的快速水化作用, 内部离子迅速增加, 促使早期强度发展。在水化后期, C_3S 的水化使得内部形成致密的微观结构, 尽管此时有一部分 AFm 是由于 C_4A_3S 水化及 AFt 分解导致。此外, 作者发现掺 5%CSA 未预养护后的 BS5 试件和掺 20%CSA 且预养护 4 h 的试件具有多孔结构, 前者主要是由于冻害作用, 而后者主要是由于预养护后使得生成大量的 AFm, 导致有害孔的增加, 不利于强度增长(图 11)。Huang 等^[94]研究了 CSA 砂浆在低温(-10°C 、 -5°C 、 0°C)的水化反应和强度发展规律。结果表明, 由于水化反应快, CSA 砂浆在低温下无需热养护即可实现快速强度发展, 因此具有防止早期冻害的潜力。Qin 等^[95]发现掺 20%CSA 水泥的试样标准养护 6 h 后的强度达到 3.5 MPa, 之后 -5°C 早期暴露对其性能影响很小。Li 等^[39]发现如果混凝土在浇筑后直

接遭受早期霜冻, 掺入 20%CSA 可以在 -5°C 和 -15°C 降低 100%和 80%的强度损失。此外, 作者发现在此种配合比下掺入亚硝酸钙作为防冻剂可以显著改善其早期抗冻性。由于 CSA 水泥可以避免水泥基材料在冻结温度下的劣化并保证混凝土结构的质量, 且在低温下其强度快速发展, 可以提高施工效率。因此, CSA 在寒冷地区的混凝土工程的使用具有重要意义^[23]。



Note: BS5-4h represents specimen with 5%CSA under 4 h of pre-curing.

图 11 PC-CSA 浆体在负温下的水化机理^[42]

Fig. 11 Hydration mechanism of PC-CSA pastes at sub-zero temperature^[42]

3.2.3 掺碱激发剂 碱激发胶凝材料是以矿渣、粉煤灰、偏高岭土等具有潜在活性的工业废渣为主要胶凝组分, 以 Na_2SiO_3 、 $NaOH$ 等碱化合物为激发剂, 经混合制备而成的具有早强、耐久性好的低碳胶凝材料。碱激发矿渣等胶凝材料体系的引入对加快混凝土冬季施工进度、保证混凝土质量、节约工程成本等方面都具有很好的应用价值。研究表明, 在碱激发条件下, GGBS/PC 胶凝材料的早期强度提高 50%^[96]。Malviya 等^[97]采用 $NaOH$ 和 Na_2SiO_3 激发粉煤灰, 并对比了碱激发粉煤灰基和 OPC 混凝土试件在 5% Na_2SO_4 溶液中浸泡 30 d 和 60 d 后的性能, 发现 OPC 试件的质量损伤和抗压强度损失比碱激发粉煤灰混凝土试件的值分别大 0.23%和 0.26%。Cyr 等^[98]发现与传统硅酸盐混凝土相比, 碱激发胶凝材料混凝土抗冻性更好, 展现出较小的内部损伤、外部剥落和质量损失。

基于碱激发胶凝材料早期强度高、耐久性好等优点, Zhang 等^[43]研究了碱激发矿渣-硅酸盐水泥材料(GGBS/PC)在不同温度下(-20°C 、 -5°C 、 20°C)的性能,

矿渣掺量为 70%、80%、90%，并以碱激发矿渣 (GGBS100) 及硅酸盐水泥 (PC) 作为参照对比样。结果表明，在负温下，碱激发 GGBS/PC 试件具有更好的抗压强度；当 GGBS 含量为 80% 时， -5°C 试件 28 d 的抗压强度最大，为 62.7 MPa。纯 PC 浆体试件的冰点为 -4.8°C ，而碱激发胶凝材料中的碱激发剂可以降低孔溶液的冰点，如 12 mol/L 的 NaOH 可以将孔溶液的冰点降低至 -26.3°C 。另外，碱激发 GGBS/PC 材料因生成高交联 C-A-S-H 凝胶，其聚合度更高，内部微观结构更加密实。Alzaza 等^[99]研究了 -5 、 -10 、 -20°C 养护温度对碱激发矿渣基材料性能的影响，发现 -5°C 养护下的碱激发矿渣基材料抗压强度大于 -10°C 养护的试件，并大于 -20°C 养护

试件。同时，亚微米颗粒的掺入能提高 -5°C 和 -10°C 养护的碱激发矿渣基材料的抗压强度和耐久性^[100]。在负温下，碱激发剂的碱溶液会降低孔溶液的冰点，使得内部离子溶解生成 C-(N)-A-S-H 等凝胶，获得一定的微观结构 (见图 12a)。同时，随着碱激发剂摩尔浓度的增加，矿渣玻璃相的溶解速度加快，可以进一步提高水化程度，促进混凝土材料的微结构及早期强度的发展^[101]。值得注意的是，跟常温下的养护试件比 (见图 12b)，负温将不可避免地对内部微结构产生一定的影响，导致其结构更疏松、裂纹更多。由于碱激发胶凝材料制备复杂、成本相对较高等，其在寒冷地区的混凝土工程的实际推广应用受到限制。

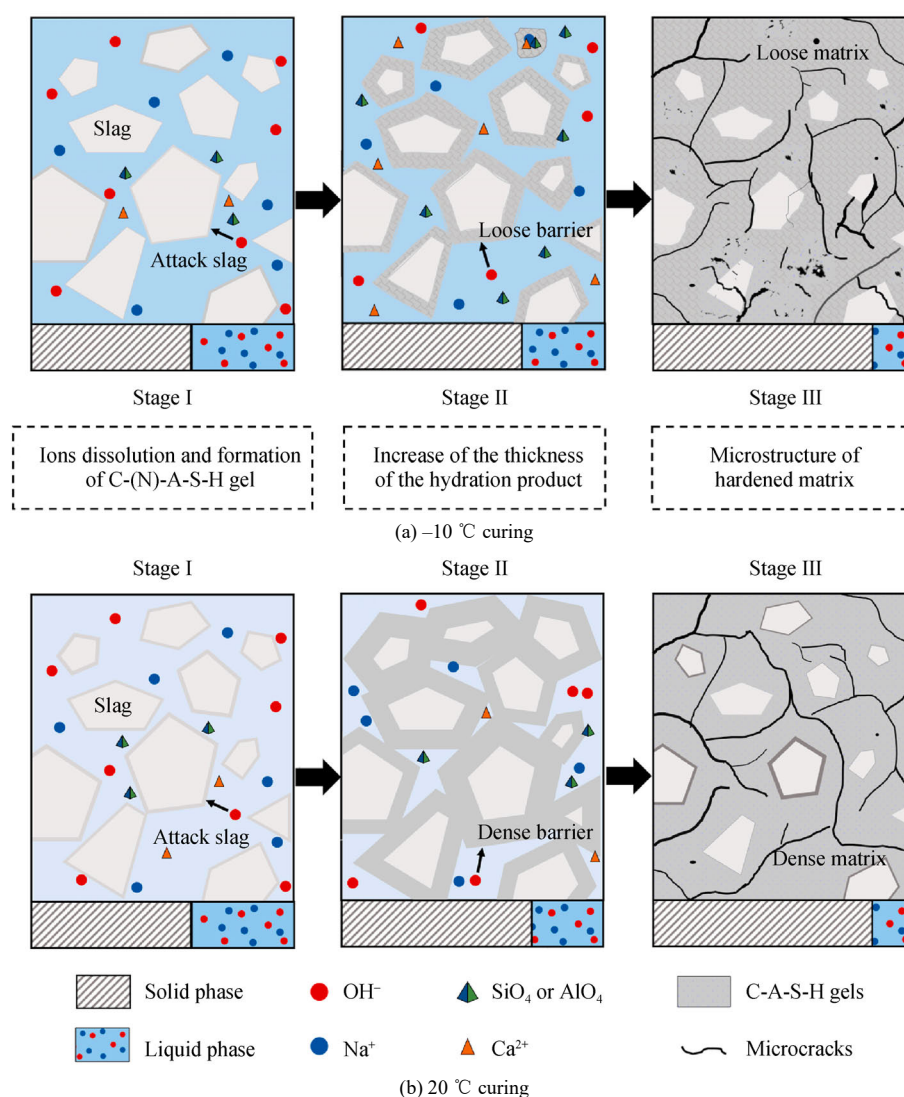


图 12 碱激发矿渣水化反应示意图^[101]

Fig. 12 Illustration of hydration reaction of alkali-activated slag^[101]

3.3 降低可结冰水用量

水泥石中的水包括毛细孔水、吸附水、凝胶水

和化学结合水等^[102]。随着水泥水化不断进行，一部分水与水泥反应转化为水化产物中的化学结合水，

一部分水吸附在水化产物固体表面,而一部分水则存在毛细孔中,成为可冻水。可冻水的冻结温度或冰点与溶液离子浓度、孔径大小等密切相关^[103–104]。由于硬化水泥石是一种典型的非均质多孔材料,内部孔溶液存在各类离子,因此其冰点通常低于 0 °C。常见阴离子和阳离子对冰点的影响由大到小分别为 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} ^[105]。此外,由于表面张力和表面弯液面的影响,水在毛细孔中的性质会发生改变,导致其冰点降低。

Skapski 等^[106]将假设接近真实孔隙半径(γ_p)的冰晶半径(γ)与水结冰温度(T)联系起来,如式(6)所示,而真实孔隙半径(γ_p)可根据 Helmuth^[107]建立(见式 7),如图 13 所示。根据此方程预测,在不考虑盐浓度的情况下,直径为 50 nm 的大毛细孔中的水被冻结的温度为 -2 °C,直径为 10 nm 的中等毛细孔中水分冻结的温度为 -7 °C^[105]。

$$T = \frac{-2T_m\gamma_{iw}}{H_f\gamma_p} \quad (6)$$

式中: T 为水结成冰的温度(°C); T_m 为 273K (0 °C); γ_{iw} 为水和冰之间的表面张力(0.031 N/m); H_f 为熔化潜热(333 kJ/kg); γ 为冰晶半径(m); ρ_i 为冰密度(917 kg/m³)。

$$\gamma_p = \gamma + 12.4 \times 10^{-10} \quad (7)$$

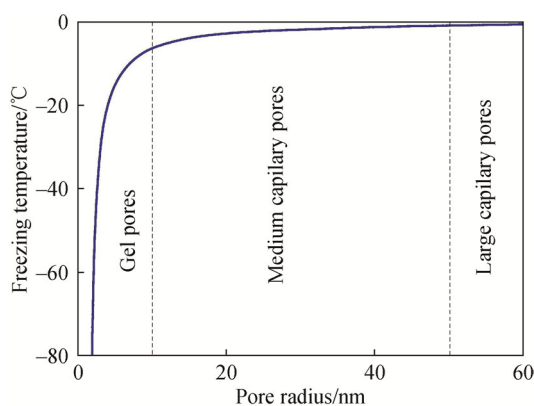
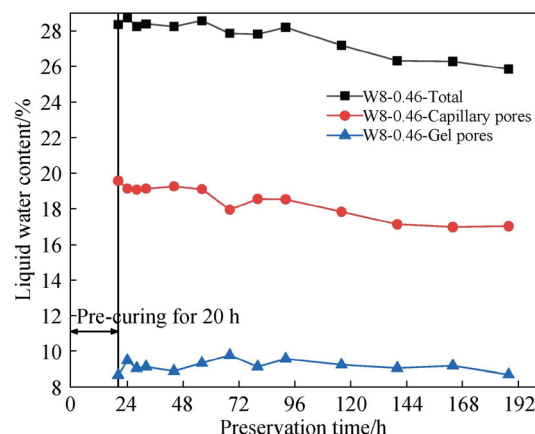


图 13 混凝土孔径对冰点的影响^[105]

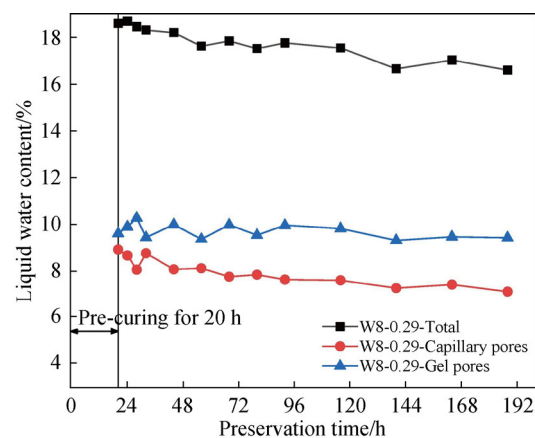
Fig. 13 Influence of pore radius of concrete on freezing temperature^[105]

水泥浆体中可冻水含量是影响混凝土早期龄期负温性能及水化的关键因素,这主要是因为可冻水含量决定了产生的冰晶的数量和膨胀压力的大小。可冻水含量主要与水灰比、混凝土内部孔隙结构、养护龄期等密切相关。一般来说,随着龄期的延长,由于水泥的水化反应内部水分不断被消耗,水泥石中的可冻水含量不断降低。Li 等^[20]采用 LF-NMR 测试了不同水胶比(0.29、0.46)浆体内部总孔隙、0~

10 nm 凝胶孔、10~200 nm 毛细孔中的液态含水量随 -15 °C 负温保持时间的变化。可以看出,0.46 水胶比试件的总孔隙和毛细孔中的液态水分别为 25%~28%、17%~20%,0.29 水胶比试件的总孔隙和毛细孔中的液态水分别为 16%~19%和 7%~9%,但是凝胶孔中液态水含量基本相当;此外,随着负温保持时间的延长,两种水胶比试件中的总孔隙中的液态水含量、毛细孔中的液态水均不断下降,但是凝胶孔中的液态水的含量基本保持稳定,在 10%以内波动(见图 14)。



(a) Water/binder ratio = 0.46



(b) Water/binder ratio = 0.29

图 14 不同水胶比试样中液态水含量随负温保持时间变化^[20]

Fig. 14 Changes of liquid water contents with negative temperature preservation time of specimens with different w/b ratios^[20]

Liu 等^[108]研究了水灰比(0.40、0.45、0.50)对硫铝酸盐水泥混凝土(SAC)在 -20 °C 的性能影响,发现水灰比对 SAC 试件早期受冻性的影响主要与内部可冻水有关,水灰比越低,可冻水含量越少(见图 15)。试件内部自由水含量随时间的变化规律与温度和试件变化的规律具有良好的对应性,在 0 °C 左右,不同水灰比的试件的温度变化并不明显,表明水灰比并不影

响水泥浆体的冰点;但是水灰比越大,冻胀温度越长,结冰量越多。此外,游离水在冻胀过程中不断减小,在融化的过程中不断增加。因此,降低水灰比可以减

少内部孔隙率,降低混凝土内部液相总量,从而降低可冻水含量^[41],降低早期受冻过程中的结冰量及其膨胀应力对混凝土的损伤程度^[60]。

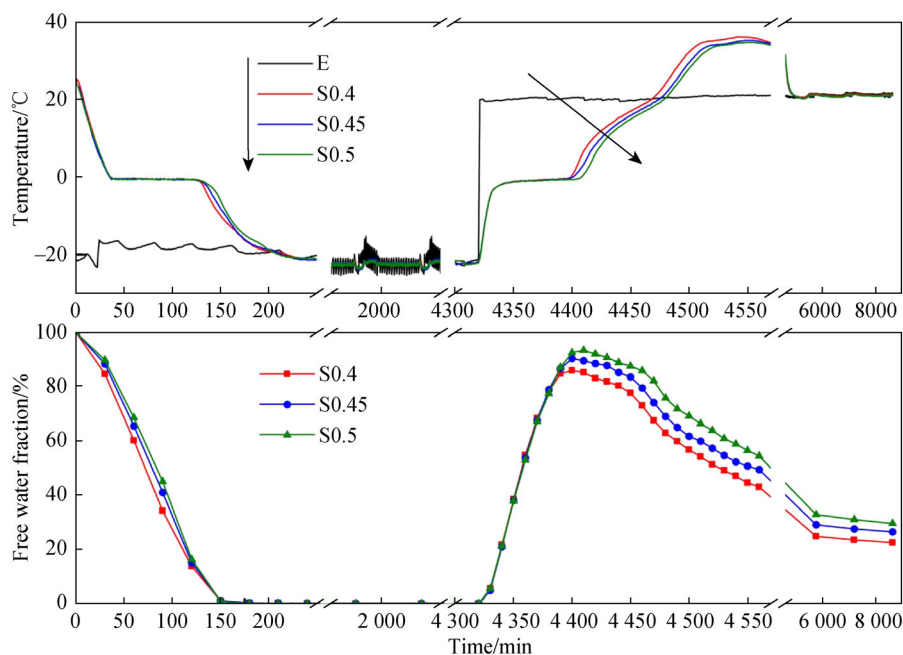


图 15 不同 w/c 比 SAC 浆体在 -20°C 暴露 3 d 之后在 20°C 养护 3 d 自由含水量-时间和温度-时间变化图^[108]

Fig. 15 Free water content-time and temperature-time diagrams of SAC paste with different w/c ratios subjected to -20°C for 3 d and then cured for 20°C for 3 d^[108]

3.4 抑制内部水分冻结

相比保温防护措施,混凝土中掺防冻剂是一种操作简单、成本低廉、节能环保的方法。混凝土冬期施工中常用的防冻剂按照成分可分为无机盐类与有机类^[109]。无机盐类防冻剂是冬期施工中最典型、最传统的化学外加剂,主要有氯盐类(CaCl_2 、 NaCl 、 AlCl_3 等)、硫酸盐类(Na_2SO_4 、 Ca_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、硝酸盐、亚硝酸盐类、锂盐类等。无机盐具有很强的降低冰点的能力,其冰点取决于盐品种和盐浓度,一般可介于 $-8.2\sim-54^{\circ}\text{C}$ ^[110](见图 16)。由于随无机盐防冻剂掺量(氯化钠和亚硝酸钠盐)的增加,溶液冰点不断下降,混凝土内部液态水含量不断增加,结冰量不断下降;一般存在一个最佳的防冻剂掺量,当超过这个值时继续增加其掺量对降低冰含量基本无影响(见图 17)^[20]。此外,盐类外加剂对水分子间的氢键具有干扰作用,使水冻结后产生的冰晶变得细小且呈絮状,大大降低冻结时的冻胀应力,降低冻害的风险。有研究表明,掺防冻剂的溶液冰晶形态多为针状、羽状、絮状等,而纯水结冰时多为坚硬块状晶体。

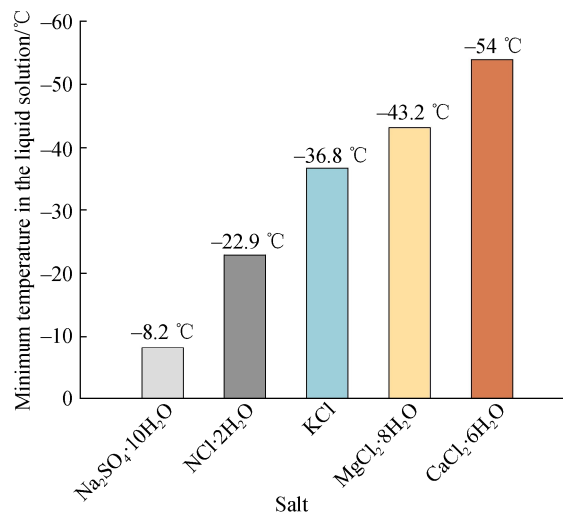
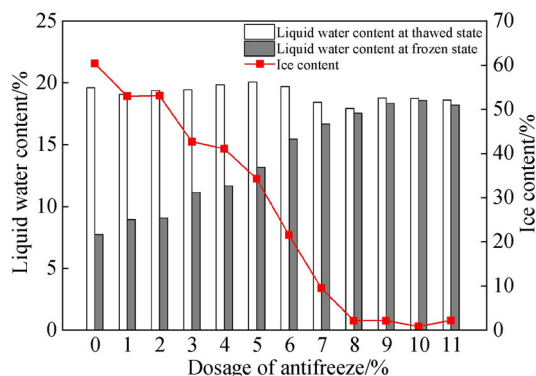


图 16 盐品种对溶液冰点的影响^[110]

Fig. 16 Effect of salt type on freezing point of solution^[110]

目前,已有一部分学者研究了无机盐类防冻剂对早期受冻混凝土性能的影响。Yasien 等^[111]发现掺有较高掺量硝酸钙和 2%~4% 纳米材料(质量分数)的低水胶比试件(w/b 比=0.32)在 -5°C 搅拌、浇筑和养护后表现出良好的性能,不需要额外的保温及加热措施。Liu 等^[108]发现硝酸钙的引入可以显著降低 SAC

砂浆的初始毛细管吸水率和 SAC 混凝土早期体积变形。然而,尿素的加入延缓了 SAC 的早期水化作用,增加了可冻水含量并加剧了 SAC 混凝土的冻融损伤。



Note: Ice content is the ratio of ice to liquid water under the -15°C of freezing state. While liquid water content indicates the volume ratio of liquid water to the volume of cement paste specimen.

图 17 0.46 水胶比中混凝土中液态水含量和冰含量随防冻剂掺量变化^[20]

Fig. 17 Change in liquid water ice content in 0.46 w/b ratio concrete with antifreeze dosage^[20]

Huang 等^[23]对比了掺和不掺硝酸钙的 CSA 水泥砂浆与 OPC 水泥砂浆在 -10°C 养护 3 d 后的微观结构。结果表明, -10°C 养护明显增加了 OPC 水泥砂浆的孔隙率和裂纹数量, 但是对没掺任何硝酸钙的 CSA 砂浆几乎没有负面影响。如果对 CSA 砂浆继续在标准条件下进行养护一段时间后, 内部孔隙结构变得更加致密。值得注意的是, 无机盐防冻剂的掺入会对混凝土性能带来一些负面影响, 譬如 CaCl_2 会引起水泥的速凝, 并导致严重的耐久性问题, 如降低混凝土的抗硫酸盐侵蚀性, 导致混凝土中的钢筋锈蚀^[112], 加速钢筋混凝土结构劣化等。此种情况下, 通常需复掺其它品种防冻剂。研究表明, 当复掺一定比例亚硝酸盐, 硝酸钙不仅可以加速阿利特(C_3S)和贝利特(C_2S)的水化, 而且能降低新拌混合料的冰点^[113]。此外, 一些无机盐对水泥水化有加速作用, 可明显促进混凝土在低温下的强度发展, 促使在更短的时间内形成抗冻的早期微观结构, 并为水泥在负温下持续水化提供必要的条件。例如, 掺适量的 CaCl_2 (0.5%~2.0%) 可将 24 h 内的水泥水化热提高 30%、水泥浆体 3 d 强度提高 30%~50%, 7 d 强度提高 15%~25%, 28 d 强度提高约 10%^[114]。值得注意的是, 在防冻剂的使用过程中, 通过对混

凝土预养以形成早期结构和强度, 保证混凝土后期的水化及强度发展^[115]。在 -10°C 受冻条件下, 张思佳等^[115]通过复掺防冻剂可制备能经受 300 次冻融循环的无需预养的 C30 混凝土。值得注意的是, 预养条件在实验室可以很好达到, 但是在实际工程中, 较难保证。

另一类防冻剂为有机类, 包括尿素、乙二醇等。乙二醇能够与水以任意比例互溶, 显著降低水的冰点, 当乙二醇含量达到 70% 时, 溶液的冰点可以降低至 -64°C 以下。尿素作为表面活性物质, 对混凝土拌合物起塑化作用, 可与钙盐生成可溶性复盐以调节难溶物的结晶速度, 从而加速水泥水化; 同时少量的有机防冻剂可以改善界面、提高混凝土的强度, 但过高的掺量对水泥水化有着较大的影响, 因此需严格控制。Demirboğa 等^[116]研究了掺 6% 尿素对暴露于 -5°C 、 -10°C 、 -15°C 、 -20°C 的混凝土抗压强度的变化, 与对比样比, 在 -5°C 和 -10°C 掺尿素的积极作用较明显, 但在 -15°C 和 -20°C 时效果不明显。这主要是因为, 在 -10°C 以下时, 防冻剂加速水泥的水化反应, 使得混凝土微观结构致密化。Karagöl 等^[117]研究了不掺抗冻剂、掺 9% 硝酸钙、9% 尿素、复掺 4.5% 尿素和 4.5% 硝酸钙的混凝土试件在负温下 (-5°C 、 -10°C 、 -15°C 和 -20°C) 养护不同龄期后的性能变化。结果表明, 对比样和掺 9% 尿素的试件在 -15°C 和 -20°C 养护 7 d 和 28 d 后的抗压强度非常低; 对于复掺 4.5% 尿素和 4.5% 硝酸钙的混凝土抗压强度随养护时间的延长而增加, 与对比试样比, 其 90 d 和 365 d 强度分别提高约 108% 和 82%。Khan 等^[118]发现复掺 8% 硝酸钙和 1.5% 硫氰酸钠对暴露于 -5°C 和 -10°C 的混凝土的抗压强度具有正面作用。尽管掺入防冻剂后混凝土的冰点降低, 但由于在负温下水泥溶解、反应和水化产物沉淀率降低^[119], 将导致强度发展速度明显慢于标准养护, 将延长工程施工进度, 增加建筑成本。

3.5 不同防冻技术对比

表 4 对比了 4 种混凝土防冻技术的具体操作方法、作用机理及优缺点。延缓早期受冻时间是工程上应用较多的一种技术措施, 具有可行性高、效果好等优点。但是此种方法会导致能源消耗高、 CO_2 排放量大, 且其操作过程需要繁琐的设备和精确的人工操作等。通过调控混凝土组成、内部孔结构等以提高混凝土早期强度并降低可结冰水用量具有操作简单、节能环保等优点, 但这些技术措施防冻效果有限, 通常需与保温加热措施同时使用。掺防

冻剂抑制内部水分冻结是一种简单易操作、节能环保且高效的防冻技术,但是目前市面上可用的防冻剂品种较多,且某些防冻剂易会对混凝土强度及耐久性产生负面影响。因此,有时需复掺不同品种和类型的防冻剂,但是复掺时需多次试配得到理想的

掺量。此外,仅掺防冻剂抑制内部水分冻结并不能百分百抑制混凝土在负温条件下的冻害作用。因此,目前混凝土掺防冻剂并采取保温措施是工程上制备负温混凝土、防止早期受冻混凝土损伤的常用手段。

表 4 早期受冻混凝土不同防护技术对比

Table 4 Comparison of various protection techniques for early-age frozen concrete

Antifreezing technique	Concrete measures	Action mechanism	Advantages	Disadvantages
Postponing the onset time of early freezing	Increasing the placing temperature of materials; cover with insulation materials; use heating devices, such as a stove, steam, and infrared heater	Keeping concrete at appropriate temperature to secure the critical strength before reaching sub-zero temperature	High feasibility, good effect	Limited effect through raising the pouring temperature of raw materials or covering with insulation material only, high energy consumption, high risk of fire or electric shock, high CO ₂ emission and low construction efficiency, high labor cost
Enhancing the early-age strength of concrete	Incorporating of nano-particles	Accelerating the hydration of cement to improve the early strength of concrete due to filling and nucleation effects	Simple operation, fast strength development, energy saving and environmental protection	A lot of trial tests to obtain the optimal content of the additions, combined use with external heating because of limited effect
	Using early-age agents	Reacting with C ₃ A, C ₂ S, etc., quickly to form a rigid system and accelerate the early strength		
	Adding alkali-activator	Reducing the freezing point of pore solution, and promote the formation of C-(N)-A-S-H, thus improving the early strength		
Reducing the amount of freezable water	Lowering w/b ratio, prolonging pre-curing time	Decreasing the liquid water content and enhancing the compactness of microstructure of concrete	Simple operation, energy saving and environmental protection	The freezing time is not controllable in engineering practice, and the antifreezing effect is limited
Inhibiting the freezing of internal water	Adding inorganic and organic antifreeze	Reducing the freezing point of solution to ensure that the water in the concrete does not freeze, so concrete can set and harden normally	Simple operation, low cost, energy saving and environmental protection, good effect	Negative impact on strength and durability of concrete, such as rapid setting of cement, corrosion of steel bars when using chlorine salts

4 结论与展望

4.1 结论

首先阐述了早期受冻混凝土冻融损伤机理及损伤评价方法,然后综述了关键影响因素对早期受冻混凝土力学性能、耐久性、微观结构的影响规律,总结分析了 4 种受冻防护技术的作用机理及优缺点。基于本文的分析与讨论,可以得出以下结论。

1) 硬化后混凝土的相关冻融破坏理论及负温混凝土相关理论可为早期受冻混凝土的冻融损伤机理提供理论指导。混凝土早期受冻损伤程度可以采用强度测试、无损检测技术、耐久性测试对其宏观性能进行表征,然后采用微观结构表征技术对其孔隙结构、微观力学性能、产物形貌等进行分析,并

解释其宏观性能的变化并揭示其损伤机理。

2) 由于负温下混凝土内部水泥的水化作用明显受到抑制,混凝土早期受冻会损害混凝土的力学性能和耐久性,劣化其微观结构。早期受冻混凝土性能和微结构受内在因素(混凝土材料组成、水胶比等)和外在因素(起冻时间、受冻温度、受冻时长等)影响。水胶比是决定早期受冻混凝土损伤程度的首要因素,因为它直接决定了内部可冻水含量和受冻强度的大小。当水胶比从 0.46 降至 0.29 时,试件总孔隙中的液态水和毛细孔中的液态水分别降低 34.0%和 56.8%。在给定的水胶比下,起冻时间对混凝土性能及微结构的影响最显著,其次是受冻时长和受冻温度。随受冻温度下降、受冻时间延长以及起冻时间的提前,混凝土力学性能不断下降,导致

浆体总孔隙量及大孔体积增加, 凝胶孔体积下降。此外, 早期受冻损害了 C-S-H 凝胶的结构, 导致聚合度和 C-S-H 凝胶量减少。

3) 防止混凝土早期受冻的措施包括采用保温加热措施使混凝土保持在适宜的温度下凝结硬化以延缓早期受冻时间; 掺入纳米材料、早强组分、碱激发剂等加速水泥的早期水化, 提高混凝土早期强度; 通过减小水胶比或延长养护时间等以密实混凝土内部结构以降低可结冰水用量; 此外, 可掺入防冻剂通过降低溶液的冰点抑制内部水分的冻结。目前, 混凝土掺防冻剂并采取保温措施是工程上制备负温混凝土、防止混凝土早期冻融损伤的常用手段。

4.2 展望

1) 负温条件下混凝土必须具备良好的早期防冻性能和长期抗冻性, 混凝土的内部孔结构和防冻剂品种和掺量对早期受冻后混凝土的性能及微观结构发展至关重要。目前缺乏早期受冻条件下混凝土配合比的精准设计。因此, 如何结合早期受冻条件, 提出基于孔结构及防冻剂优化的混凝土高耐久设计及调控理论和方法对促进其在严酷环境下的应用具有重要的意义。

2) 尽管目前对于早期受冻混凝土的研究相对较多, 由于试验模拟条件和实际工程所处环境有所出入, 如何将试验模拟环境与实际工程环境进行合理转化, 是防冻混凝土进行设计的前提条件, 也将为防冻混凝土在工程的应用提供指导。

3) 混凝土的早期受冻影响因素及损伤机理复杂, 目前文献中主要以试验研究为主, 破坏机理研究不够深入。因此, 采用试验及模拟相结合的手段, 将早期受冻混凝土的宏观性能及微观结构密切联系起来, 并建立多尺度冻融损伤模型, 探明混凝土早期受冻破坏机理对混凝土的耐久性提升及寿命预测具有重要意义。

参考文献:

- [1] 杨英姿, 巴恒静. 负温防冻剂混凝土的界面显微结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(8): 1125–1130.
YANG Yingzi, BA Hengjing. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(8): 1125–1130.
- [2] RIXOM M R, MAILVAGANAM N P. Chemical Admixture for Concrete[M]. 2nd ed., Spon Ltd, New York, 1986.
- [3] KORHONEN C, CORTEZ E, CHAREST B. Strength development of concrete cured at low temperature[J]. Concr Int, 1992, 14: 34–39.
- [4] 崔静忠. 混凝土的早期受冻[J]. 混凝土及加筋混凝土, 1983(2): 14–18.
CUI Jingzhong. Concr Reinfor Concr, 1983(2): 14–18.
- [5] HE R, LU N L. Air void system and freezing-thawing resistance of concrete composite with the incorporation of thermo-expansive polymeric microspheres[J]. Constr Build Mater, 2024, 419: 135535.
- [6] RONG X L, ZHANG Y X, ZHENG S S, et al. Seismic performance of reinforced concrete beams under freeze-thaw cycles[J]. J Build Eng, 2022, 60: 103979.
- [7] COUSSY O, MONTEIRO P J M. Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(1): 40–48.
- [8] WU Z M, LIBRE N A, KHAYAT K H. Factors affecting air-entrainment and performance of roller compacted concrete[J]. Constr Build Mater, 2020, 259: 120413.
- [9] WANG Y G, XIE M, ZHANG J. Mechanical properties and damage model of modified recycled concrete under freeze-thaw cycles[J]. J Build Eng, 2023, 78: 107680.
- [10] ORTIZ J, AGUADO A, AGULLÓ L, et al. Influence of environmental temperatures on the concrete compressive strength: Simulation of hot and cold weather conditions[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(10): 1970–1979.
- [11] QIN X C, MENG S P, CAO D F, et al. Evaluation of freeze-thaw damage on concrete material and prestressed concrete specimens[J]. Constr Build Mater, 2016, 125: 892–904.
- [12] CAI H, LIU X. Freeze-thaw durability of concrete: Ice formation process in pores[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(9): 1281–1287.
- [13] ZHANG G, YU H Y, LI H M, et al. Experimental study of deformation of early age concrete suffering from frost damage[J]. Constr Build Mater, 2019, 215: 410–421.
- [14] 黑龙江寒地建筑科学研究院、天元建设集团有限公司等. JGJ/T 104—2011 建筑工程冬期施工规程[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- [15] 崔静忠. 关于混凝土抵抗早期受冻的临界强度[J]. 建筑技术, 1982(10): 56–61.
CUI Jingzhong. Build Techno, 1982, (10): 56–61.
- [16] Practical Guideline for Investigation. Recommendation for practice of cold weather concreting[S]. Architectural Institute of Japan, 2010, Tokyo, Japan
- [17] Fib Model Code 2010. Model code for concrete structures 2010[S]. International Federation for Structural Concrete (fib), 2013, Lausanne, Switzerland.
- [18] ACI 306R-10. Guide to cold weather concreting, American Concrete Institute[S]. Farmington Hills, Michigan, USA, 2010, 2–22.
- [19] LIU Y S, SUN F Z, YU K Y, et al. Experimental and numerical research on development of synthetic heat storage form incorporating phase change materials to protect concrete in cold weather[J]. Renew Energy, 2020, 149: 1424–1433.
- [20] LI H B, JIANG S H, CHEN X, et al. Hydration investigation of negative temperature concrete at early age based on low-field nuclear magnetic resonance[J]. Cold Reg Sci Technol, 2022, 194: 103449.
- [21] XIA W, CUI S A, ZHU L X, et al. Effects of nano-silica modification on early age hydration process in winter construction of tunnel engineering[J]. Constr Build Mater, 2023, 408: 133804.
- [22] TELESICA A, MARROCCOLI M, PACE M L, et al. A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements[J]. Cem Concr Compos, 2014, 53: 224–232.
- [23] HUANG G P, PUDASAINEE D, GUPTA R, et al. The performance of calcium sulfoaluminate cement for preventing early-age frost damage[J]. Constr Build Mater, 2020, 254: 119322.
- [24] POWERS T C, WILLIS T F. The air requirement of frost resistant

- concrete[C]. Proceedings of the twenty-ninth annual meeting of the highway research board, Washington D C, 1950: 184–211.
- [25] POWERS T C, HELMUTH R A. Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing[J]. Highway Research Board Proceedings, 1953, 32: 285–297.
- [26] LITVAN G G. Phase transitions of adsorbates: IV, mechanism of frost action in hardened cement paste[J]. J Am Ceram Soc, 1972, 55(1): 38–42.
- [27] KANG Y. Surface scaling mechanism and prediction for concrete[D]. University of Michigan, 2010.
- [28] 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.
- [29] VALENZA J J II, SCHERER G W. A review of salt scaling: I. Phenomenology[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(7): 1007–1021.
- [30] VALENZA J J II, SCHERER G W. A review of salt scaling: II. Mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(7): 1022–1034.
- [31] Raoult F M. General law of the vapor pressure of solvents[J]. ComptesRendus, 1887, 104: 1430–1433.
- [32] 卢璋, 周胜军. 混凝土防冻剂理论的一个新概念-液灰比[J]. 建筑技术, 1990(10): 3–9.
- LU Zhang, ZHOU Shengjun. Build Techno, 1990(10): 3–9.
- [33] 巴恒静, 何忠茂. 负温混凝土早期结构的形成与水化[J]. 低温建筑技术, 1991(2): 44–46.
- BA Hengjing, HE Zhongmao. China Ind Econ, 1991(2): 44–46.
- [34] 金昌成. 关于负温混凝土技术研究中若干问题的思考[C]. 99 全国冬季施工交流会论文集, 1999: 22–31.
- JIN Changcheng. 99 National Winter Construction Exchange Conference Proceedings, 1999: 22–31.
- [35] 组长仁, 李长江. 砼中水的相变与迁移有关基础理论的研究[C]. 全国冬季施工会议论文集, 1999, 2–3.
- NIU Changren, LI Changjiang. National Winter Construction Conference Proceedings, 1999, 2–3.
- [36] SANG Y, YANG Y Z, ZHAO Q. Electrical resistivity of plain cement-based materials based on ionic conductivity: A review of applications and conductive models[J]. J Build Eng, 2022, 46: 103642.
- [37] 赵祺. 基于冲击弹性波法混凝土早期受冻损伤评价研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- ZHAO Qi. Study on early frost damage evaluation of concrete based on impact elastic wave method[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [38] 李远. 基于交流阻抗谱的混凝土早期受冻过程研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- LI Yuan. Study on freezing process of early age concrete by ac impedance spectroscopy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [39] LI P R, GAO X J, WANG K J, et al. Hydration mechanism and early frost resistance of calcium sulfoaluminate cement concrete[J]. Constr Build Mater, 2020, 239: 117862.
- [40] SANG Y, YANG Y Z. Assessing the freezing process of early age concrete by resistivity method[J]. Constr Build Mater, 2020, 238: 117689.
- [41] WEI Y, WU Z H, YAO X F, et al. Quantifying effect of later curing on pores of paste subject to early-age freeze-thaw cycles by different techniques[J]. J Mater Civ Eng, 2019, 31(8): 04019153.
- [42] ZHANG G, YANG Y Z, YANG H L, et al. Calcium sulphoaluminate cement used as mineral accelerator to improve the property of Portland cement at sub-zero temperature[J]. Cem Concr Compos, 2020, 106: 103452.
- [43] ZHANG G, YANG H L, JU C, et al. Novel selection of environment-friendly cementitious materials for winter construction: Alkali-activated slag/Portland cement[J]. J Clean Prod, 2020, 258: 120592.
- [44] BAI S, GUAN X C, LI G Y. Effect of the early-age frost damage and nano-SiO₂ modification on the properties of Portland cement paste[J]. Constr Build Mater, 2020, 262: 120098.
- [45] HU X, PENG G, NIU D, et al. Damage study on service performance of early-age frozen concrete[J]. Constr Build Mater, 2019, 210: 22–31.
- [46] KOH K T, PARK C J, RYU G S, et al. An experimental investigation on minimum compressive strength of early age concrete to prevent frost damage for nuclear power plant structures in cold climates[J]. Nucl Eng Technol, 2013, 45(3): 393–400.
- [47] HU X P, PENG G, NIU D T, et al. Bond characteristics of deformed steel bar in early-age frozen concrete during service period[J]. Eng Struct, 2019, 197: 109438.
- [48] CHOI H, ZHANG W Y, HAMA Y. Method for determining early-age frost damage of concrete by using air-permeability index and influence of early-age frost damage on concrete durability[J]. Constr Build Mater, 2017, 153: 630–639.
- [49] NASSIF A Y, PETROU M F. Influence of cold weather during casting and curing on the stiffness and strength of concrete[J]. Constr Build Mater, 2013, 44: 161–167.
- [50] YI S T, PAE S W, KIM J K. Minimum curing time prediction of early-age concrete to prevent frost damage[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(3): 1439–1449.
- [51] KOGBARA R B, IYENGAR S R, GRASLEY Z C, et al. A review of concrete properties at cryogenic temperatures: Towards direct LNG containment[J]. Constr Build Mater, 2013, 47: 760–770.
- [52] BERNHARDT C J. Damage due to freezing of fresh concrete[J]. ACI J Proc, 1956, 52(1): 573–580.
- [53] CORR D J, MONTEIRO P J M, BASTACKY J.. Microscopic characterization of ice morphology in entrained air voids[J]. ACI Mater J, 2002, 99(2): 190–195.
- [54] BRODNAN M, BAHLEDA F, KOTES P. Analysis of mechanical properties of concrete of frozen and unfrozen specimens[J]. Procedia Eng, 2014, 91: 435–440.
- [55] 胡晓鹏, 彭刚, 牛荻涛, 等. 早期受冻环境对混凝土服役期性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 1061–1070.
- HU Xiaopeng, PENG Gang, NIU Ditao, et al. J Build Mater, 2020, 23(5): 1061–1070.
- [56] LIU D Y, TU Y M, SHI P, et al. Mechanical and durability properties of concrete subjected to early-age freeze-thaw cycles[J]. Mater Struct, 2021, 54(6): 211.
- [57] WU Q Y, MA Q Y, ZHANG J S. Mechanical properties and damage constitutive model of concrete under low-temperature action[J]. Constr Build Mater, 2022, 348: 128668.
- [58] KOTWA A. Influence of sub-zero temperature and initial set time on the properties of hardened concrete[J]. Struct Environ, 2011, 3(2): 11–17.
- [59] 胡玉兵, 苗广营, 熊羽. 负温环境下混凝土力学性能及水化特征研究[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(6): 975–980.
- HU Yubing, MIAO Guangying, XIONG Yu. J Build Mater, 2017, 20(6):

- 975–980.
- [60] GAO F D. Correlation study on the chloride ion permeability resistance and mechanical properties of the early frost concrete[J]. *Constr Technol*, 2017, 46 (12): 27–32.
- [61] YUAN J, CAI X P, XIA G H, GE Y, ZHANG B S. Mechanical properties of fiber concrete at low temperature[J]. *Ind. Constr.* 2016, 46: 674–677.
- [62] LI Y, CHAI J Q, WANG R J, et al. Experimental evaluation of the frost resistance durability of RCC layer subjected to early-age freezing[J]. *J Build Eng*, 2023, 76: 107153.
- [63] 任慧韬, 刘丽霞, 王珏. 早期受冻对钢筋与混凝土黏结性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(6): 796–801.
REN Huitao, LIU Lixia, Wangyu. *J Build Mater*, 2010, 13(6): 796–801.
- [64] NI X G. Effects of early frozen damage on the performance of concrete[J]. *China Civ Eng J*, 1959, 6(1): 50–62.
- [65] REN H T, LIU L X, WANG J. Effect of early-age frozen damage on bond behavior of steel and concrete[J]. *J Build Mater*, 2010, 13(6): 796–801.
- [66] HUANG D G, FENG Y, XIA Q, et al. Research on mechanical properties and durability of early frozen concrete: A review[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 425: 135988.
- [67] 杨英姿, 王政, 高小建, 等. 负温混凝土的受冻临界强度及其耐久性[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(2): 37–41.
YANG Yingzi, WANG Zheng, GAO Xiaojian, et al. *J Wuhan Univ Technol*, 2009, 31(2): 37–41.
- [68] ASTM C1202, Electrical indication of concrete's ability to resist chloride ionpenetration[S]. *Annual Book of American Society for Testing Materials Standards*, vol. C04.02, 2000.
- [69] 朱勇, 胡晓鹏. 早期受冻混凝土浆体孔隙结构试验研究[J]. *大连交通大学学报*, 2020, 41(3): 82–86.
ZHU Yong, HU Xiaopeng. *J Dalian Jiaotong Univ*, 2020, 41(3): 82–86.
- [70] DONG S H, FENG D C, JIANG S H, et al. Effect of freezing temperature on the microstructure of negative temperature concrete[J]. *Adv Mater Res*, 2013, 663: 343–348.
- [71] 谢超, 王起才, 于本田, 等. 负温下混凝土孔结构及抗氯离子渗透性发展规律[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2020, 41(11): 1703–1709.
XIE Chao, WANG Qicai, YU Bentian, et al. *J Harbin Eng Univ*, 2020, 41(11): 1703–1709.
- [72] TU Y M, LIU D Y, WANG T F, et al. Evaluation on later-age performance of concrete subjected to early-age freeze–thaw damage[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 270: 121491.
- [73] LI Y, ZHOU Y, WANG R J, et al. Experimental investigation on the properties of the interface between RCC layers subjected to early-age frost damage[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104745.
- [74] WON J Y, LEE S H, PARK T W, et al. Basic applicability of an insulated Gang form for concrete building construction in cold weather[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 125: 458–464.
- [75] CHOI S H, LEE H S, CHOI H K, et al. Experimental research on development of heated form incorporating exothermic reaction powder to protect concrete in cold weather[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 135: 30–36.
- [76] GUO J B, LIU L, WANG Q. Application self-regulating heating cable curing of concrete in winter[J]. *Appl Mech Mater*, 2014, 638–640: 1531–1535.
- [77] LEE G C, HAN M C, BAEK D H, et al. Effect of heat curing methods on the temperature history and strength development of slab concrete for nuclear power plant structures in cold climates[J]. *Nucl Eng Technol*, 2012, 44(5): 523–534.
- [78] LIU Y S, WANG M Z, WANG W. Ohmic heating curing of electrically conductive carbon nanofiber/cement-based composites to avoid frost damage under severely low temperature[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2018, 115: 236–246.
- [79] YU K Y, JIA M J, YANG Y Z, et al. A clean strategy of concrete curing in cold climate: Solar thermal energy storage based on phase change material[J]. *Appl Energy*, 2023, 331: 120375.
- [80] Rixom M, Mailvaganam N. *Chemical Admixtures for Concrete*[M]. London: 1999.
- [81] JI T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(10): 1943–1947.
- [82] WU Z M, SHI C J, KHAYAT K H, et al. Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC)[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 70: 24–34.
- [83] WU Z M, KHAYAT K H, SHI C J. Effect of nano-SiO₂ particles and curing time on development of fiber-matrix bond properties and microstructure of ultra-high strength concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 95: 247–256.
- [84] SAID A M, ZEIDAN M S, BASSUONI M T, et al. Properties of concrete incorporating nano-silica[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 36: 838–844.
- [85] JO B W, KIM C H, TAE G H, et al. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles[J]. *Constr Build Mater*, 2007, 21(6): 1351–1355.
- [86] ZHANG G, YANG Y Z, LI H M. Calcium-silicate-hydrate seeds as an accelerator for saving energy in cold weather concreting[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 264: 120191.
- [87] WU Z M, KHAYAT K H. Design, mechanism, and performance of cement-based materials with zero-dimensional nanomaterials[M]//*Nanotechnology for Civil Infrastructure*. Amsterdam: Elsevier, 2023: 69–92.
- [88] ALZAZA A, OHENOJA K, LANGÅS I, et al. Low-temperature (–10 °C) curing of Portland cement paste–Synergetic effects of chloride-free antifreeze admixture, C-S-H seeds, and room-temperature pre-curing[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 125: 104319.
- [89] LAND G, STEPHAN D. Controlling cement hydration with nanoparticles[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 57: 64–67.
- [90] GUAN X C, BAI S, LI H, et al. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cementitious composites under the early-age freezing conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 233: 117317.
- [91] GARCÍA-MATÉ M, DE LA TORRE A G, LEÓN-REINA L, et al. Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 55: 53–61.
- [92] JANOTKA I, KRAJČI L, RAY A, et al. The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(4): 489–497.
- [93] LE SAOÛT G, LOTHENBACH B, HORI A, et al. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 43: 81–94.
- [94] HUANG G P, PUDASAINEE D, GUPTA R, et al. Hydration reaction and strength development of calcium sulfoaluminate cement-based mortar cured at cold temperatures[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 224:

- 493–503.
- [95] QIN L, GAO X J, ZHANG A L. Potential application of Portland cement-calcium sulfoaluminate cement blends to avoid early age frost damage[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 190: 363–372.
- [96] PALOMO A, MALTSEVA O, GARCIA-LODEIRO I, et al. Cimenturihibridealcaline. Partea a II-a: Factorul clincher*/hybrid alkaline cements. Part II: The clinker factor[J]. *Revista Romana de Materiale*, 2013, 43(1): 74.
- [97] MALVIYA M, GOLIYA H S. Durability of fly ash based geopolymer concrete using alkaline solutions (NaOH and Na₂SiO₃)[J]. *Int J Emerg Tren Eng Dev* 2014, 4: 18–33.
- [98] CYR M, POUHET R. The frost resistance of alkali-activated cement-based binders[M]//*Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Amsterdam: Elsevier, 2015: 293–318.
- [99] ALZAZA A, OHENOJA K, ILLIKAINEN M. One-part alkali-activated blast furnace slag for sustainable construction at subzero temperatures[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 276: 122026.
- [100] ALZAZA A, OHENOJA K, ILLIKAINEN M. Enhancing the mechanical and durability properties of subzero-cured one-part alkali-activated blast furnace slag mortar by using submicron metallurgical residue as an additive[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 122: 104128.
- [101] ZHANG H E, AI J H, REN Q, et al. Understanding the strength evolution of alkali-activated slag pastes cured at subzero temperature[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 138: 104993.
- [102] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. *Concrete: microstructure, properties, and materials*[M]. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [103] NMAI C K. Cold weather concreting admixtures[J]. *Cem Concr Compos*, 1998, 20(2/3): 121–128.
- [104] WANG Q Z, QI J L, WANG S H, et al. Effect of freeze-thaw on freezing point of a saline loess[J]. *Cold Reg Sci Technol*, 2020, 170: 102922.
- [105] LIU X M, ZHANG M H, CHIA K S, et al. Mechanical properties of ultra-lightweight cement composite at low temperatures of 0 to –60 °C[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 73: 289–298.
- [106] SKAPSKI A, BILLUPS R, ROONEY A. Capillary cone method for determination of surface tension of solids[J]. *J Chem Phys*, 1957, 26(5): 1350–1351.
- [107] HELMUTH R A. Capillary size restrictions on ice formation in hardened Portland cement pastes[J]. *4th Int Congr Chem Cem Vol 2*, 1960: 855–869.
- [108] LIU Y P, YANG S, LI J H, et al. Effect of w/c ratio and antifreeze admixture on the frost damage of sulfoaluminate cement concrete at –20 °C[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 347: 128457.
- [109] ÇULLU M, ARSLAN M. The effects of antifreeze use on physical and mechanical properties of concrete produced in cold weather[J]. *Compos Part B Eng*, 2013, 50: 202–209.
- [110] ROSENQVIST M, FRIDH K, HASSANZADEH M. Macroscopic ice lens growth in hardened concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 88: 114–125.
- [111] YASIN A M, BASSUONI M T. Nano-modified concrete at sub-zero temperatures: Experimental and statistical modelling[J]. *Mag Concr Res*, 2022, 74(1): 2–21.
- [112] POURSAEE A, LAURENT A, HANSSON CM. Corrosion of steel bars in OPC mortar exposed to NaCl, MgCl₂ and CaCl₂: Macro-and micro-cell corrosion perspective[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(3): 426–30.
- [113] KARAGÖL F, DEMIRBOĞA R, KAYGUSUZ M A, et al. The influence of calcium nitrate as antifreeze admixture on the compressive strength of concrete exposed to low temperatures[J]. *Cold Reg Sci Technol*, 2013, 89: 30–35.
- [114] LAND G, STEPHAN D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement[J]. *J Mater Sci*, 2012, 47(2): 1011–1017.
- [115] 张思佳, 纪国晋, 陈建国, 等. –10 °C 即时受冻条件下外加剂和掺和料对负温混凝土性能影响[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(4): 649–655.
- ZHANG Sijia, JI Guojin, CHEN Jianguo, et al. *J Build Mater*, 2018, 21(4): 649–655.
- [116] DEMIRBOĞA R, KARAGÖL F, POLAT R, et al. The effects of urea on strength Gaining of fresh concrete under the cold weather conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 64: 114–120.
- [117] KARAGOL F, DEMIRBOGA R, KHUSHEFATI W H. Behavior of fresh and hardened concretes with antifreeze admixtures in deep-freeze low temperatures and exterior winter conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 76: 388–395.
- [118] KHAN J, SANTHA KUMAR G. Influence of binary antifreeze admixtures on strength performance of concrete under cold weather conditions[J]. *J Build Eng*, 2021, 34: 102055.
- [119] PETERSEN T, VALDENNAIRE P L, PELLENQ R, et al. A reaction model for cement solidification: Evolving the C-S-H packing density at the micrometer-scale[J]. *J Mech Phys Solids*, 2018, 118: 58–73.

Research Progress of Early-Age Frozen Concrete and Its Protection Techniques

WU Zemei^{1,2}, CUI Xinwei^{1,2}, ZHENG Xinyan^{1,2}, ZHANG Yancong³

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. State Key Laboratory of Bridge Safety and Resilience, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. Shanxi Transportation Research and Development, Co., Ltd, Taiyuan 030032, China)

Extended Abstract

Concrete industries in cold regions, such as Northeast and Northwestern China, are facing serious challenges in achieving targeted performance criteria of concrete during winter construction. The early freezing of concrete during winter construction affects the hydration process of cement, rendering porous structure and increased internal frozen water content, which is detrimental to the development of mechanical properties and durability of concrete. Thus, investigating the performance and microstructure of early-age

frozen concrete and proposing protection techniques are of great importance to the design, preparation, and durability improvement of concrete infrastructures in cold areas.

There is a large amount of unhydrated free water in the newly mixed concrete, which can be transformed into ice once frozen at low temperatures. This process generates 9% increase in volume, leading to expansion stress on concrete. Since the cement paste at an early age has a low hydration degree, its frost resistance is relatively weak due to its low tensile strength. Once the expansion stress exceeds the ultimate tensile strength of the material, cracks will occur and accelerate the deterioration of concrete. In addition, when the temperature rises above the freezing point of the pore solution, the ice melts and leaves cavities in concrete, resulting in irreversible losses of strength and durability.

The properties and microstructure of early-age frozen concrete are affected by factors, such as mixture proportion, water-to-binder ratio, antifreeze admixture type and dosage, freezing onset time, freezing temperature, freezing duration, and pre-curing regime, etc. The water-to-binder ratio is the primary factor influencing the damage degree of early-age frozen concrete because it directly determines the content of freezable water and concrete strength. When the water-to-binder ratio decreases from 0.46 to 0.29, the liquid water contents in the total and capillary pores decrease by 34.0% and 56.8%, respectively. Under a given water-to-binder ratio, freezing onset time is the most significant factor affecting the properties and microstructure of concrete, followed by freezing duration and temperature. With the decrease in freezing temperature, the extension of freezing duration, and the advance of onset freezing time, the mechanical properties of concrete gradually decline. This results in increased total and large pore volumes and decreased gel pore volume. In addition, early freezing lead to decreased polymerization degree and amount of C-S-H.

To prevent early-age frost damage, concrete should obtain sufficient strength before it freezes, that is, the critical strength. In the technical standards of concrete for winter construction in some countries, the critical strength value is specified, generally ranging from 3 MPa to 8 MPa. Several techniques have been employed to ensure sufficient strength to alleviate the early-age frost damage and guarantee the safety of concrete structures during cold weather concreting. These include postponing the onset time of freezing with the aid of heating devices, enhancing the early-age strength of concrete using rapid-setting cement, nano-materials, alkali activator, etc., reducing the freeable water content through densifying the microstructure of concrete, and inhibiting the freezing of internal water using antifreeze admixtures. The purpose of postponing the onset time of early freezing is to keep concrete at appropriate temperatures to reach the critical strength as soon as possible. The use of nano-materials, early-strength components, and alkali activators can accelerate the early hydration of cement and improve the early strength of concrete. By reducing the water-to-binder ratio or extending the curing time, the internal structure is densified to reduce the amount of freezable water. In addition, antifreeze admixtures can inhibit the freezing of internal water by reducing the freezing point of the solution of fresh concrete mixture. At present, concrete mixed with antifreeze admixtures combined with heating devices are common means to prevent the early-age frozen damage of concrete.

Summary and prospects Concrete should have good early-age and long-term frost resistance under negative temperature conditions. The pore structure of concrete and the variety and dosage of antifreeze admixtures are critical to the development of the performance and microstructure of early-age frozen concrete. So far, precise mixture design of concrete subjected to early freezing is lacking. Therefore, proposing design methods for durable concrete based on the pore structure and antifreeze optimization is of great significance in promoting its application in cold environments. Besides, current literature mainly focuses on experimental investigation of early-age frozen concrete, the early-age frost damage mechanism is not clear since there are many influencing factors. It is necessary to correlate the macro-performance to the microstructure of early-age frozen concrete utilizing experimental tests and simulations. Also, there is a need to establish multi-scale freeze-thaw damage models, which would help explore the damage mechanism and predict the service life of early-age frozen concrete.

Keywords early-age frozen concrete; damage evaluation; microstructure; anti-freezing techniques