

纳米C-S-H-PCE对免蒸养高强混凝土性能的影响

付华 王鹏刚 田砾 唐兴滨 赵铁军

Effect of nano C-S-H-PCE on the properties of high-strength non-steam-cured concrete

FU Hua, WANG Penggang, TIAN Li, TANG Xingbin, ZHAO Tiejun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230612.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳纳米管增强水泥基复合材料的自收缩及抗裂性能碳纳米管增强水泥基复合材料的自收缩及抗裂性能

Autogenous shrinkage and crack resistance of carbon nanotubes reinforced cement based composites

复合材料学报. 2019, 36(6): 1528–1535 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181210.002>

纳米SiO₂改性轻骨料混凝土性能

Properties of nano-SiO₂ modified lightweight aggregate concrete

复合材料学报. 2019, 36(2): 498–505 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180330.001>

基于深度信念网络的玄武岩纤维增强树脂复合材料耐久性预测

Durability prediction of basalt fiber reinforced polymer composite based on deep belief network

复合材料学报. 2020, 37(2): 390–399 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190506.002>

消泡剂和增稠剂复掺对模袋混凝土抗冻性的影响

Effect of compounding of antifoaming agent and viscosity enhancing agent on frost resistance of mold bag concrete

复合材料学报. 2021, 38(3): 879–890 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200713.001>

海水浸泡对FRP筋-珊瑚混凝土粘结性能的影响

Effects of sea water soaking on the bonding properties of FRP bars-coral concrete

复合材料学报. 2018, 35(12): 3458–3465 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180211.001>

耦合离子与水化产物间相互作用的水泥基材料氯离子传输模型

Chloride transport model for cement-based materials considering ion-cement hydrate interactions

复合材料学报. 2018, 35(12): 3526–3533 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180402.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

纳米 C-S-H-PCE 对免蒸养高强混凝土性能的影响



分享本文

付华¹, 王鹏刚^{*1}, 田砾¹, 唐兴滨², 赵铁军¹

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266520; 2. 青岛市政集团砼业工程有限公司, 青岛 266231)

摘要: 针对蒸汽养护易引起混凝土初始损伤及耐久性差等问题。本文采用纳米水化硅酸钙-聚羧酸醚复合材料 (n-C-S-H-PCE) 制备免蒸养高强混凝土。通过水化热、低场核磁等试验研究了 n-C-S-H-PCE 对混凝土抗压强度、水化速率、孔径分布、自收缩及耐久性的影响。结果表明: 纳米水化硅酸钙 (C-S-H) 晶核为水化产物提供了成核位点, 降低了成核的临界离子浓度 K_{sp} , 诱导期和加速期显著提前, 显著提高了混凝土早期抗压强度, 1 天混凝土抗压强度提高 64%, 且 28 天以后混凝土没有发生强度倒缩。掺入 n-C-S-H-PCE 后, 混凝土基体孔径细化, 凝胶孔和毛细孔比例均增加, 导致混凝土自干燥过程中毛细孔负压增大, 增大混凝土自收缩; 然而, 混凝土基体的最可几孔径和 50-100 nm 孔隙累计体积降低, 提高了混凝土的抗氯离子侵蚀性能; 孔径大于 14 nm (临界孔径) 的孔隙含量降低 (由 0.0287 mL/g 降低到 0.0156 mL/g), 从而提高了混凝土的抗冻性能; 此外, 掺入 n-C-S-H-PCE 后, 混凝土孔隙率降低, 且随着矿粉掺量的增加, 铝酸钙相和 Ca^{2+} 的浓度降低, 混凝土抗硫酸盐侵蚀能力提高。该研究为免蒸养、低收缩、高耐久、高强混凝土制备与应用提供了理论依据。

关键词: 纳米早强剂; 免蒸养混凝土; 孔结构; 自收缩; 耐久性; C-S-H-PCE

中图分类号: TU377.2; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)01-0333-15

Effect of nano C-S-H-PCE on the properties of high-strength non-steam-cured concrete

FU Hua¹, WANG Penggang^{*1}, TIAN Li¹, TANG Xingbin², ZHAO Tiejun¹

(1. Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China;

2. Qingdao Municipal Group Concrete Engineering Co., LTD., Qingdao 266231, China)

Abstract: To solve the initial damage, poor durability, and other problems of concrete caused by steam curing, the nano-hydrated calcium silicate polycarboxylate ether composite (n-C-S-H-PCE) was used to prepare high-strength non-steam-cured concrete. The effects of n-C-S-H-PCE on the compressive strength, hydration rate, pore size distribution, autogenous shrinkage and durability of concrete were studied using hydration heat, low-field nuclear magnetic resonance and other methods. Results show that the crystal nucleus of nano-C-S-H provides nucleation sites for the hydration products of cement, reducing the critical ion concentration K_{sp} of nucleation. And the induction and acceleration periods are advanced significantly. Also, the early compressive strength of concrete is improved considerably. The compressive strength of concrete increases by 64% after 1 day of curing, and the strength of concrete has no regression after 28 days of curing. The addition of the n-C-S-H-PCE refines the pore size of concrete matrix and increases the proportion of gel pores and capillary pores. As a result, the negative capillary pressure increases during the auto-drying process of concrete. Thus, the autogenous shrinkage of concrete increases. However, the most probable pore size of the concrete matrix and the cumulative volume of pores with a diameter of 50-100 nm decrease. This improves the resistance to chloride migration into concrete. The content of pores with a pore

收稿日期: 2023-03-08; 修回日期: 2023-05-15; 录用日期: 2023-05-27; 网络首发时间: 2023-06-13 13:48:48

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230612.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (52278263)

National Natural Science Foundation of China (52278263)

通信作者: 王鹏刚, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为混凝土结构耐久性、性能评估与寿命预测 E-mail: wangpenggang007@163.com

引用格式: 付华, 王鹏刚, 田砾, 等. 纳米 C-S-H-PCE 对免蒸养高强混凝土性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 333-347.

FU Hua, WANG Penggang, TIAN Li, et al. Effect of nano C-S-H-PCE on the properties of high-strength non-steam-cured concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 333-347(in Chinese).

diameter larger than 14 nm (the critical pore diameter) decreases (from 0.0287 mL/g to 0.0156 mL/g). As a result, the freeze-thaw resistance of concrete is improved. The addition of n-C-S-H-PCE can reduce the porosity of concrete. In addition, with the increase of slag content, the concentration of calcium aluminate phase and Ca^{2+} decreases. In this way, the resistance to sulfate attack of concrete increases. The results provide a theoretical basis for the preparation of non-steam-cured, low shrinkage, high durability and high-strength concrete.

Keywords: nano early strength agent; non-steam-cured concrete; pore structure; autogenous shrinkage; durability; C-S-H-PCE

预应力高强混凝土 (PHC) 管桩通常采用蒸汽、蒸压二次养护工艺制备而成, 广泛应用于大型建筑物、构筑物、设备、市政工程的基础或基坑支护工程中。目前, 我国 PHC 管桩年均生产量超过了 2 亿米, 市场需求巨大。然而, 蒸压工艺消耗大量燃料, 严重污染环境^[1], 蒸压釜事故也时有报道。此外, 混凝土经过蒸汽养护后, 会出现热损伤、膨胀变形和延迟钙矾石等现象, 影响结构长期耐久性^[2-3]。因此, 国内外学者聚焦免蒸(压)养混凝土制备与应用技术, 通过掺入早强剂等措施实现混凝土的免蒸养^[4-5]。然而, 传统早强剂会引入有害离子, 引起混凝土开裂, 且对混凝土早期强度提升程度有限^[6-7]。例如, 盐类早强剂中的氯离子会增大混凝土中钢筋锈蚀的风险。而纳米水化硅酸钙-聚羧酸醚 (n-C-S-H-PCE) 早强剂可有效避免上述问题, 具有良好的应用前景^[8-9]。研究表明, n-C-S-H-PCE 显著细化水泥基材料的孔隙结构^[10-11], 提高混凝土的早期强度, 但是其对混凝土抗氯离子侵蚀性能、抗冻性能、抗硫酸盐侵蚀性能的影响机制尚不明确, 而这些性能是 PHC 管桩应用于滨海环境、寒冷地区的关键。

针对上述问题, 本文系统研究了 n-C-S-H-PCE 对混凝土力学性能、水化、孔结构、自收缩、抗氯离子侵蚀性能、抗冻性能和抗硫酸盐侵蚀性能的影响规律, 分析了免蒸养高强混凝土微观结构和宏观性能之间的关系, 为 n-C-S-H-PCE 在免蒸养高强混凝土制备与应用提供理论依据。

1 试验方案

根据《预应力高强混凝土管桩免压蒸生产技术要求》(T/CBMF 64—2019)^[12], PHC 管桩混凝土 1 天拆模强度 ≥ 45 MPa, 7 天出厂强度 ≥ 80 MPa, 且 28 天后强度保持在 80 MPa 以上; 根据《混凝土结构耐久性设计规范》(GB/T 50476—2019)^[13] 的相关规定, 对于氯盐环境作用等级为 III-D、服役寿命为 100 年的结构物, 28 天氯离子扩散系数 $D_t \leq 7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, t 为养护龄期; 对于冻融环境作用等级为 II-C、服役寿命为 100 年的结构物, 混凝土的抗冻等级应满足 F300 (相对动弹性模量 $\geq 60\%$ 、质量损失 $< 5\%$); 对于硫酸盐环境作用等级为 V-D 的结构物, 抗硫酸盐等级应满足 KS120 (相对动弹性模量 $\geq 80\%$ 、相对抗压强度 $\geq 75\%$ 、质量损失 $< 5\%$)。

1.1 原材料及配合比

根据 T/CBMF 64—2019^[12] 的规定, 采用青岛市政砼业公司生产的 P-II 52.5 硅酸盐水泥和 S95 矿粉, 其化学成分见表 1。采用青岛市政砼业公司生产的细度模数为 2.6 的天然河砂, 5~25 mm 连续级配的玄武岩石子。采用江苏博特新材料有限公司生产的固含量 10%、减水率 28% 的聚羧酸减水剂。采用江苏博特新材料有限公司生产的固含量为 12%、减水率为 6% 的 n-C-S-H-PCE 早强剂。n-C-S-H-PCE 是将人工合成的水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶分散到减水剂聚羧酸醚 (PCE) 中制备而成^[14]。其中, C-S-H 凝胶的钙硅比为 1.2, 粒径为 50~100 nm, PCE 的酸醚比为 1.2~2.0。

表 1 水泥和矿粉的化学组成

Table 1 Chemical composition of cement and slag

Material	SiO ₂ /wt%	Al ₂ O ₃ /wt%	Fe ₂ O ₃ /wt%	CaO/wt%	TiO ₂ /wt%	K ₂ O/wt%	MgO/wt%	SO ₃ /wt%	Na ₂ O/wt%
Cement	19.94	4.84	2.93	65.71	0.36	0.81	2.93	2.28	0.23
Slag	30.14	15.53	0.43	41.92	0.84	0.46	7.85	2.26	0.56

根据 T/CBMF 64—2019^[12] 的规定, PHC 管桩混凝土的水胶比为 0.24~0.28, 胶凝材料总量 $\geq 480 \text{ kg/m}^3$, 矿物掺合料质量分数 $\leq 30\text{wt}\%$, 砂率为 36%~38%。因此, 采用 450、500、550、600 kg/m³

这 4 种胶凝材料总量、单掺质量分数为 20wt%、30wt% 的矿粉, 并掺入质量分数为 4wt% 的 n-C-S-H-PCE (该掺量是由本课题组适配的最佳掺量), 制备免蒸养高强混凝土。根据实地调研, 砂率确

定为 36%，聚羧酸系高效减水剂和水的用量根据混凝土坍落度 30~50 mm 进行调整。加入 n-C-S-H-PCE 后，应减去其内部的用水量。适配完成后，混凝土配合比见表 2。

1.2 微观试验

1.2.1 水化热

采用 TA Instruments 生产的 TAM Air 08 型微量热仪测量净浆的水化规律。试样采用表 2 中去除砂石后的配合比。试验在温度为 20℃ 的环境下进行。用滴管将具有流动性的样品滴入安倍瓶中，称取一定质量，随后将样品放入仪器中开始试验。测量周期为 7 天，数据采集间隔为 30 s/次。

1.2.2 低场核磁

采用苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的低场核磁共振技术 (LF-NMR) 测试混凝土的孔径分布，测试试样龄期为 1 天和 28 天。当达到养护龄期时，将样品敲碎，取 1~2 cm 的碎片储存在充满乙醇的塑料瓶终止水化。试验开始前首先将样品置于 (50±2)℃ 的真空干燥箱中烘干。由于回波时间较短，因此扩散弛豫效应忽略^[15-16]。孔径 d 通过下式计算：

$$d = 4\rho_2T_2$$

(1)

式中： ρ_2 为表面松弛度，取 12 nm/ms^[17]； T_2 为弛豫时间 (ms)。

1.2.3 毛细孔负压

采用江苏苏博特有限公司生产的 SBT-CPIII 毛细管负压系统测定混凝土的毛细孔负压变化，见图 1。试验步骤主要包括：试验用水煮沸，水势探头排气 (气压 70~90 kPa)，传感器装置排水 (气压 20~30 kPa)，探头埋设 (初始值 (0±0.5) kPa)。采用尺寸为 100 mm×100 mm×400 mm 的试验模具，新拌混凝土装模后移入标准养护室。分析仪将自动记录整个过程中的毛细管负压变化，采集频率为 2 min/次。

1.3 宏观试验

1.3.1 抗压强度

根据 GB/T 50081—2002^[18] 测试混凝土的抗压强度。试件成型后，在标准养护室内养护至 24 h 拆模，之后改为水养，水温维持在 20℃。养护至 1 天、7 天、14 天、28 天、56 天时取出，测试其抗压强度。

1.3.2 自收缩

采用长沙三智生产的收缩-湿度一体化系统 (SZWT) 测试混凝土的自收缩和湿度。传感器的相对湿度 (R_H) 量程为 0%~100%、应变量程为 ±1.500×10⁻³，精度为 ±2% R_H 、1×10⁻⁶。采用尺寸为 100 mm×100 mm×400 mm 的试验模具，为了减少模具对混凝土的摩擦，在侧面和底部放置聚四氟乙烯板，

表 2 混凝土配合比
Table 2 Mix proportion of concrete

Content of slag	Specimen ID	Binder/ (kg·m ⁻³)	Cement/ (kg·m ⁻³)	Slag/ (kg·m ⁻³)	n-C-S-H-PCE/ (kg·m ⁻³)	Sand/ (kg·m ⁻³)	Aggregate/ (kg·m ⁻³)	Water-reducing agent/(kg·m ⁻³)	Water-to binder ratio
20%	R-450-20%	450	360	90	0	657	1 169	6.75	0.275
	R-500-20%	500	400	100	0	637	1 133	7.50	0.260
	R-550-20%	550	440	110	0	616	1 095	8.25	0.252
	R-600-20%	600	480	120	0	595	1 058	9.00	0.245
30%	R-450-30%	450	315	135	0	657	1 169	6.75	0.275
	R-500-30%	500	350	150	0	637	1 133	7.50	0.260
	R-550-30%	550	385	165	0	616	1 095	8.25	0.252
	R-600-30%	600	420	180	0	595	1 058	9.00	0.245
20%	N-450-20%	450	360	90	18	657	1 169	5.40	0.275
	N-500-20%	500	400	100	20	637	1 133	6.00	0.260
	N-550-20%	550	440	110	22	616	1 095	6.60	0.252
	N-600-20%	600	480	120	24	595	1 058	7.20	0.245
30%	N-450-30%	450	315	135	18	657	1 169	5.40	0.275
	N-500-30%	500	350	150	20	637	1 133	6.00	0.260
	N-550-30%	550	385	165	22	616	1 095	6.60	0.252
	N-600-30%	600	420	180	24	595	1 058	7.20	0.245

Notes: n-C-S-H-PCE—Nano-hydrated calcium silicate polycarboxylate ether; R-450-20% refers to the mix proportion where the amount of cementitious material is 450 kg/m³, the content of slag is 20%, and n-C-S-H-PCE is not added; N-450-30% refers to the mix proportion where the amount of cementitious material is 450 kg/m³, the content of slag is 30%, and 4% n-C-S-H-PCE is added; The representation method of other mix proportion with different the amount of cementitious material is similar to the above.

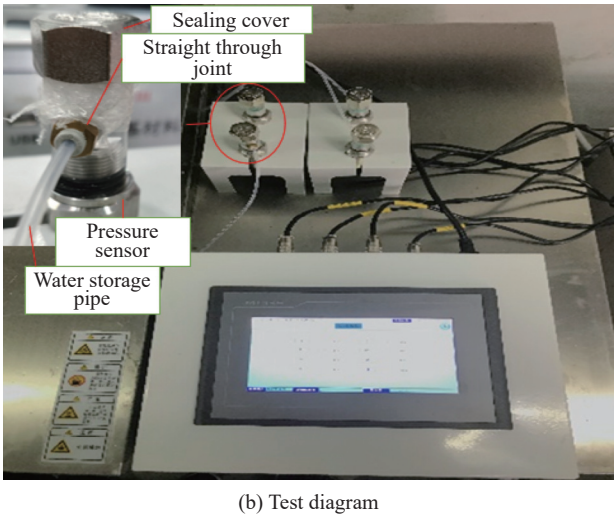
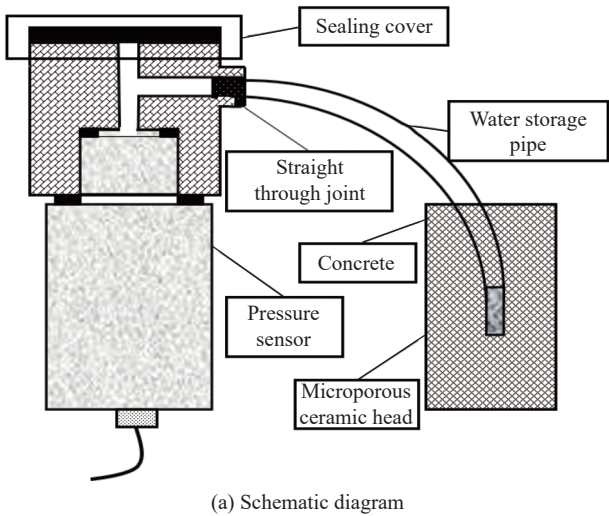


图 1 混凝土毛细管负压试验

Fig. 1 Test of negative capillary pressure of concrete

其厚度为 2 mm，见图 2。试件成型后，将其放入恒温恒湿室进行养护 (温度 $T=(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ ， $R_{\text{H}}\geq 90\%$)，

期间采集仪每 30 min 采集一次数据。养护至 24 h 拆模，并用厚铝箔纸将其四周密封，继续采集数据。

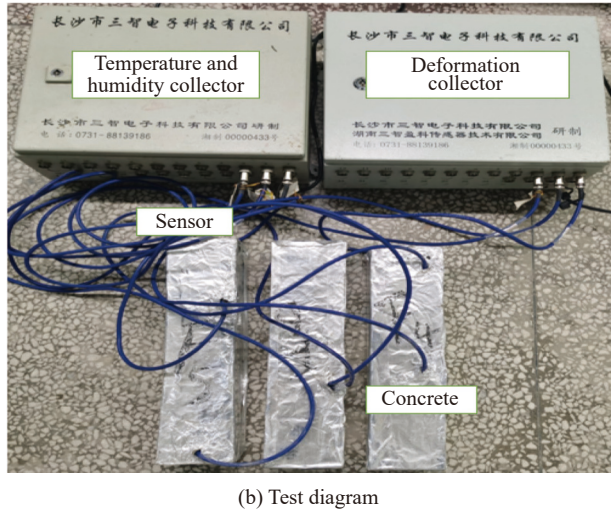
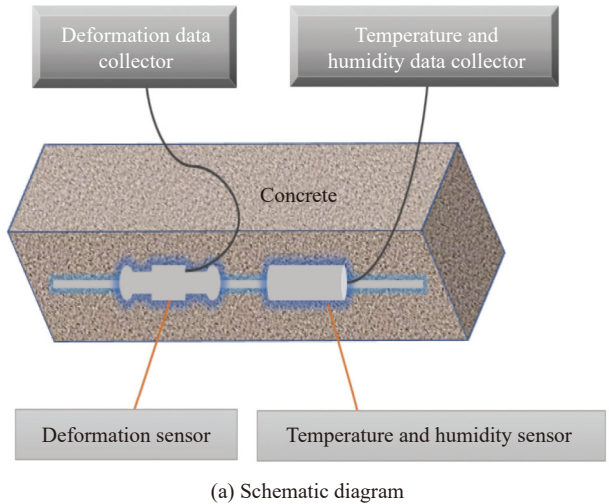


图 2 试验设备

Fig. 2 Test equipment

1.3.3 耐久性

根据 GB/T 50082—2009^[19] 测试混凝土的耐久性。试件成型后养护 24 h 拆模。水养至 7 天、28 天、56 天，测试混凝土氯离子扩散系数；水养至 28 天，测试其抗冻性，每循环 50 次测试其动弹性模量和质量，共循环 300 次，冻融温度范围为 $-18\sim 5^{\circ}\text{C}$ ；水养至 26 天，将其放至 $(80\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内烘干，测试其初始质量、动弹性模量和抗压强度，在 Na_2SO_4 浓度为 5% 的溶液中进行硫酸盐侵蚀试验，每一天为一个干湿循环，每循环 30 天测试其动弹性模量、质量和抗压强度，共循环

120 次。

2 结果分析与讨论

2.1 n-C-S-H-PCE 对混凝土抗压强度的影响

图 3 为混凝土的抗压强度。可知，养护 1 天和 7 天后，掺入 n-C-S-H-PCE 后，混凝土的抗压强度绝大多数满足拆模强度 45 MPa 和出厂强度 80 MPa，而未掺入 n-C-S-H-PCE 的混凝土均不能满足该强度要求。且掺入 n-C-S-H-PCE 后，混凝土的 28 天抗压强度呈现稳定增长的趋势，无倒缩现象。在 0~7 天，n-C-S-H-PCE 显著提高了混凝土抗压强度，且在 1 天时，提升程度可达 64%。

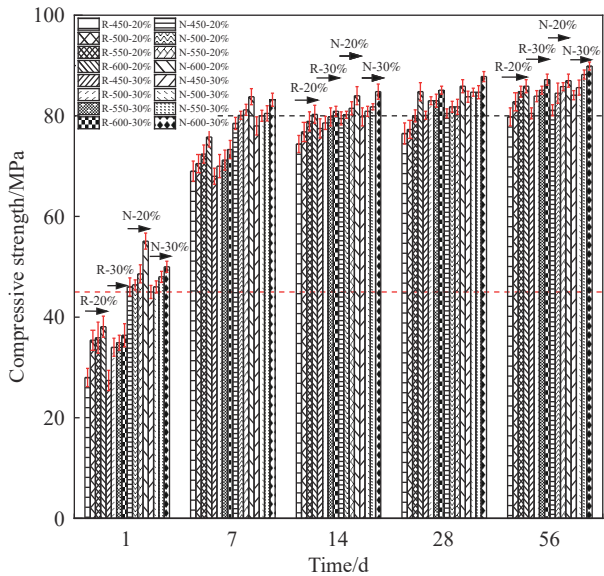


图3 不同纳米水化硅酸钙-聚羧酸醚 (n-C-S-H-PCE) 掺量的混凝土抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of concrete with different nano-hydrated calcium silicate polycarboxylate ether (n-C-S-H-PCE) contents

而 7 天后, n-C-S-H-PCE 的增强效果并不明显。

图 4 为混凝土 28 天抗压强度与胶凝材料总量和水胶比的关系。显然, 混凝土抗压强度随着胶凝材料总量和水胶比 (B/W) 的增加而线性增加, 符合 Bolomi 理论^[20]。因此, 可根据拟合关系式重新计算具有目标抗压强度的混凝土胶凝材料总量和 B/W 。

2.2 n-C-S-H-PCE 对净浆水化规律的影响

水泥净浆的化学反应一般分 4 个阶段: 诱导期、加速期、减速期及稳定期^[21]。图 5 为水泥-矿粉净浆的水化规律。由图 5(a) 可知, 当其他条件

一致时, 掺入 n-C-S-H-PCE 后, 诱导期和加速期明显提前, 且热流峰值增大。这主要是由于纳米 C-S-H 晶核为水化产物的成核提供了生长点, 降低了成核的临界离子浓度^[9]。同时, PCE 还减少了 C-S-H 晶核的聚集, 促进了 C-S-H 中 $H_2SiO_4^{2-}$ 和 Ca^{2+} 的积累, 从而提高了溶液中各离子的碰撞率, 因此净浆中的硅酸三钙 (C_3S) 和铝酸三钙 (C_3A) 反应速率迅速增大^[22]。这也是在 0~7 天内, n-C-S-H-PCE 显著增强抗压强度的原因。此外, 随着矿粉掺量增加, 诱导期变化不大且加速期轻微延迟。由图 5(b) 可知, 3 天之前, n-C-S-H-PCE 促进了净浆的累积放热量, 而在 3 天之后, 促进效果降低。

2.3 n-C-S-H-PCE 对混凝土孔径分布的影响

图 6 为不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土孔径分布。混凝土孔隙按孔径大小分为凝胶孔 ($<10\text{ nm}$)、毛细孔 ($10\sim1\,000\text{ nm}$) 和大孔 ($>1\,000\text{ nm}$)^[23-24]。由图 6(a) 可知, 曲线最高峰位于由 C-S-H 凝胶形成的凝胶孔范围内, 而较低峰位于毛细孔范围内。且在 28 天时, R-600-20%、N-600-20% 的最高峰值 (最可几孔径) 分别为 5.3 nm 、 4.2 nm 。此外, 在 1 天和 28 天时, 掺入 n-C-S-H-PCE 后, 孔隙率降低。由此可知, n-C-S-H-PCE 可细化混凝土孔径, 减少了氯离子、硫酸根离子等有害离子的传输通道。由图 6(b) 可知, n-C-S-H-PCE 的掺入增大了混凝土毛细孔的比例, 减小了毛细孔半径, 根据 Laplace 方程^[25-26], 毛细孔比例的增大、毛细孔半径的减小均会增大混凝土的收缩驱动力, 增大混凝土的开裂风险, 与 2.4.2 节中混凝土自收缩

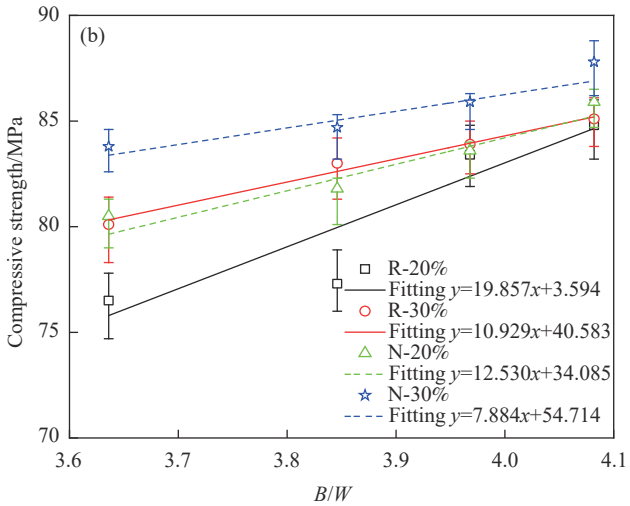
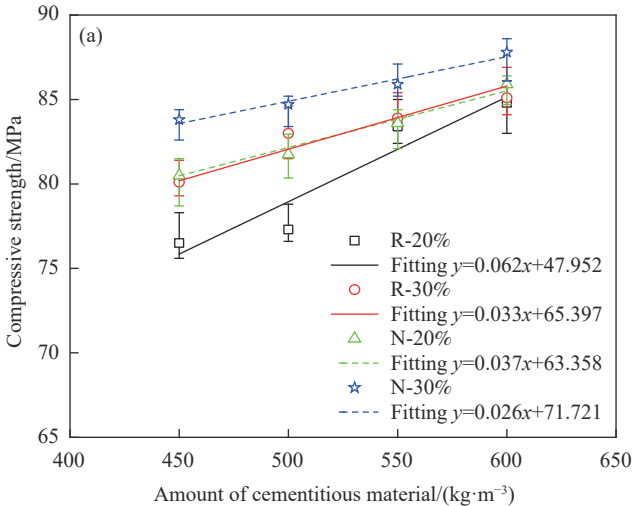


图 4 混凝土 28 天抗压强度与胶凝材料总量 (a) 和水胶比 B/W (b) 的关系

Fig. 4 Compressive strength of concrete in 28 days as functions of amount of cementitious material (a) and water-to binder ratio B/W (b)

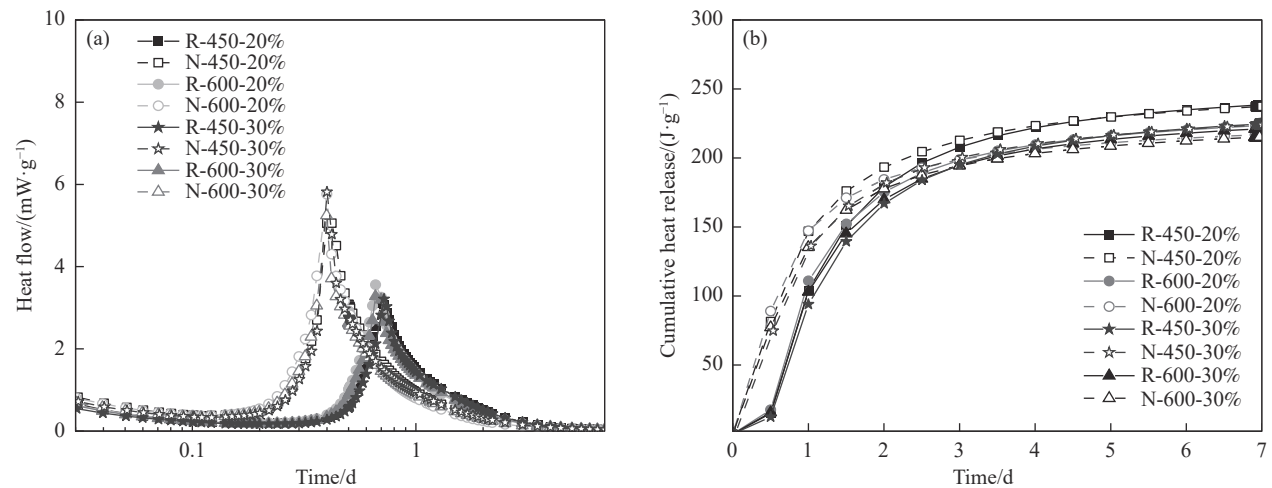


图5 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的水泥-矿粉净浆的水化速率 (a) 和累积放热量 (b)
Fig. 5 Hydration rate (a) and cumulative heat release (b) of cement-slag with different n-C-S-H-PCE contents

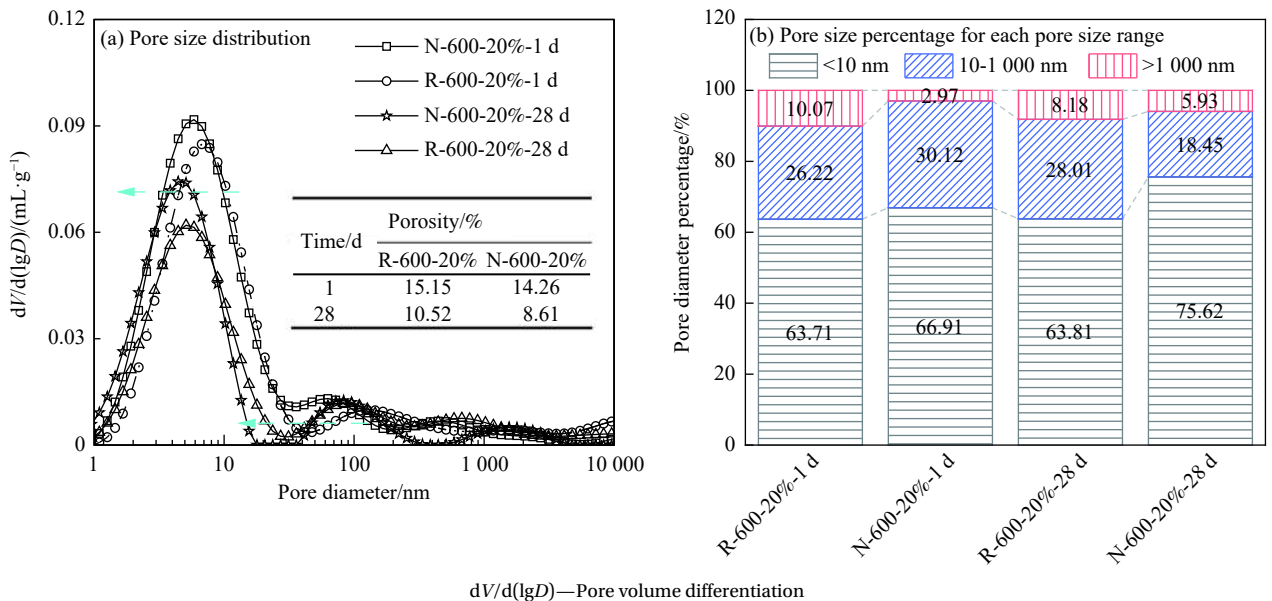


图6 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土孔径分布
Fig. 6 Pore size distribution of concrete with different n-C-S-H-PCE contents

试验结果一致。另外，在 28 天时，n-C-S-H-PCE 提高凝胶孔比例的程度更高。这主要是由于后期水化过程生成的大量 C-S-H 凝胶相互交错，导致更多的 C-S-H 相界面形成，这也是 n-C-S-H-PCE 对混凝土后期抗压强度提升效果变低的原因。

图 7 为不同矿粉掺量的混凝土孔径分布。由图 7(a) 可知，N-450-20% 及 N-450-30% 的最可几孔径分别为 4.4 nm 及 3.9 nm，且随着矿粉掺量的增加，孔隙率降低。由此可知，矿粉同样可细化混凝土孔径。由图 7(b) 可知，随着矿粉掺量的增加，毛细孔比例提高，凝胶孔比例降低，且毛细孔半径减小，同样增大了混凝土收缩开裂风险，

与 2.4.2 节中混凝土自收缩试验结果一致。

2.4 n-C-S-H-PCE 对混凝土自收缩的影响

2.4.1 对毛细孔负压的影响

自收缩零点的确定对于准确评估混凝土早期收缩开裂风险至关重要。目前，普遍采用初凝法及峰值法来确定自收缩零点^[27-28]。然而，Miao 等^[29]研究发现，采用初凝时间确定收缩零点的方法相对武断，与收缩并无直接联系。此外，峰值包括膨胀峰和收缩峰，并未统一采用哪个峰值作为收缩零点^[27]。毛细负压系统克服了上述问题^[30]。因此，本文采用毛细负压系统确定自收缩零点。图 8 为混凝土毛细孔负压变化曲线。可知，对于

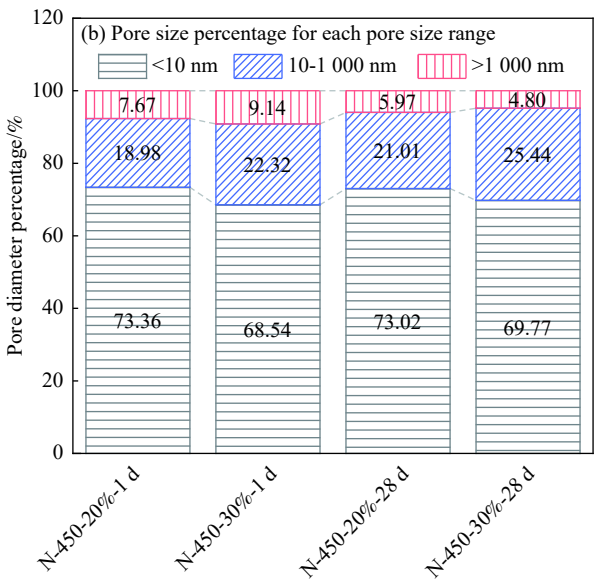
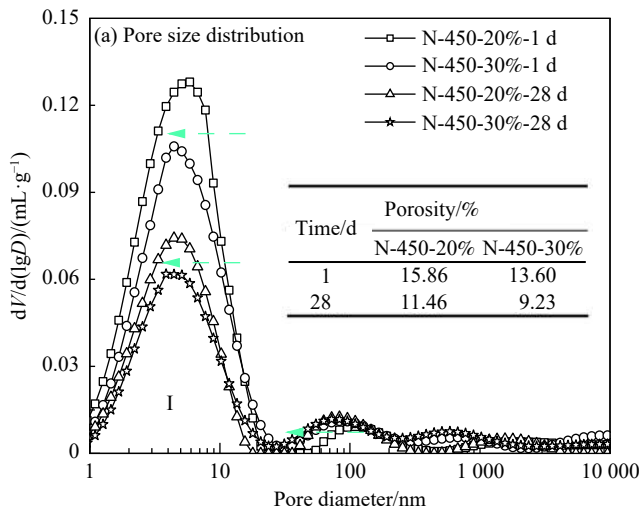


图 7 不同矿粉掺量的混凝土孔径分布
Fig. 7 Pore size distribution of concrete with different slag contents

不同的混凝土，毛细孔负压随时间的变化规律基本相同。即：在 0~3 h 范围内，毛细孔负压变化很小，且增长速率较慢，在此之后毛细孔负压增长速率加快，很快出现明显转折区。85 kPa 为该系统的测量限值范围，达到该范围附近时，毛细孔负压开始降低。

由图 5(a) 可知，毛细孔负压变化的前 3 h 试件处于诱导期阶段，大部分游离水未被消耗，仅发生化学收缩，未形成毛细孔隙，此阶段毛细孔负压为零。此后，随着水化速率的不断增加，不断生成 C-S-H 凝胶，随着反应的进行，C-S-H 彼此连接，生成以固相结构为主的网络构架，导致

形成带有弯月液面的毛细孔隙。此时，体系内部的游离水开始由大孔流向小孔，导致孔径减小。根据 Laplace 方程^[25-26]，毛细管压力随着弯月面半径的减小而增大，如下式所示：

$$\sigma_{\text{cap}} = \frac{-2\gamma\cos\theta}{r} \tag{2}$$

式中： σ_{cap} 为毛细孔负压力 (kPa)； γ 为表面张力； r 为半径； θ 为角度。

考虑到仪器测量的不稳定性，并结合相关文献^[31-32]，确定与毛细孔负压力 5 kPa 相对应的时间为自收缩零点。从表 3 可以看出，n-C-S-H-PCE 提前了自收缩零点约 40%。此外，随着矿粉掺量增加，自收缩零点延迟，上述分析与 2.2 节的水化规律的一致。

2.4.2 对自收缩的影响

图 9 为混凝土 0~30 天的自收缩/湿度-时间曲线。由图可知，混凝土 30 天自收缩小于 300×10^{-6} ，且混凝土的自收缩在 24 h 内呈直线上升趋势，收缩速率较大，此后逐渐减缓，30 天后达到稳定状态。相对湿度出现相似的规律。7 天时，掺加 n-C-S-H-PCE 混凝土的自收缩分别增大了 43%、74%、34% 和 70% (N-450-20%、N-600-20%、N-450-30% 和 N-600-30%)。这是由于 n-C-S-H-PCE 显著促进了水化过程 (图 5)，增大了内部游离水的消耗速度，导致试块内部相对湿度更低 (图 9)，从而降低了毛细孔半径 (图 7)，增大了毛细孔负压力 (图 8)，最终增大混凝土自收缩。随着矿粉掺量的增加也

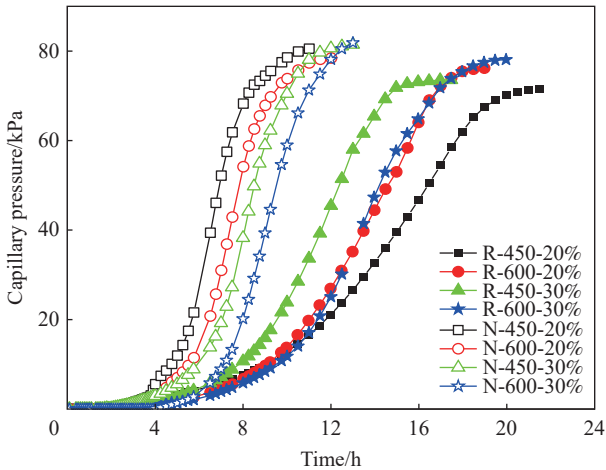


图 8 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土毛细孔负压
Fig. 8 Negative capillary pressure of concrete with different n-C-S-H-PCE content

表 3 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土自收缩零点
Table 3 Time zero of autogenous shrinkage of concrete with different n-C-S-H-PCE contents

Specimen ID	Time zero
R-450-20%	6.4
R-600-20%	7.2
R-450-30%	6.2
R-600-30%	7.6
N-450-20%	4.0
N-600-20%	4.6
N-450-30%	4.8
N-600-30%	6.1

有类似规律。一方面是由于毛细孔负压力的增加导致的；另一方面由表 1 可知，随着矿粉掺量增加，SiO₂ 及 Al₂O₃ 含量增多，生成更多的 C-S-H、硅铝酸钙 (C-A-S-H)、钙矾石 (CACH)、铝酸钙

(C₄AH₁₃) 等水化产物，导致消耗过多的游离水，从而增大了混凝土的自收缩^[33]。

图 10 为混凝土自收缩与 lnR_H 的关系。可知，随着 lnR_H 的增加，自收缩呈非线性增加。可由下式 Biot-Bishop 模型^[34] 解释该现象。在收缩零点后，已形成的部分固相结构将孔隙水隔断，导致相对湿度不断降低。根据最小能量原理，在毛细孔负压力的作用下，自收缩逐渐增大。然而，由于混凝土的体积模量不断增加，导致自收缩呈非线性增加趋势。

$$\varepsilon_a = \ln R_H \frac{RT(1/K_T - 1/K_S)}{3V_m}$$

(3)

式中： ε_a 为自收缩； R 、 T 、 V_m 为常数； K_T 为弹性模量的体积模量 (GPa)； K_S 为不含孔隙的体弹性模量 (GPa)。

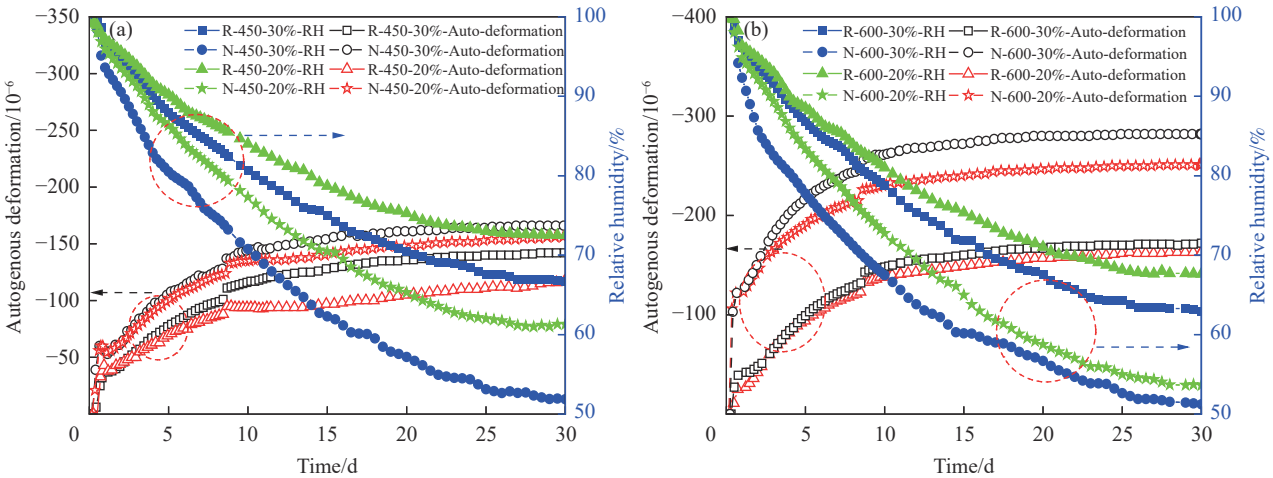


图 9 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土 0~30 天的自收缩-湿度曲线

Fig. 9 Autogenous shrinkage and relative humidity of concrete with different n-C-S-H-PCE content during 0-30 days

2.5 n-C-S-H-PCE 对混凝土耐久性的影响

2.5.1 抗氯离子侵蚀性能

图 11 为混凝土的氯离子扩散系数 (D_t)。可知， $D_{56} < 7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ，所制备混凝土的抗氯离子侵蚀能力较好。 D_t 随着龄期的增加，系数减小，拟合参数见表 4， $R^2 > 0.980$ 。因此，30 年之内的 D_t 可通过表 4 的公式计算 (通常 30 年后 D_t 为恒值，不再减小)。掺入 n-C-S-H-PCE 后， D_t 降低。例如，28 天时，相比于 R-450-20% 和 R-600-30%，N-450-20% 和 N-600-30% 的 D_t 分别降低了 20.0%、26.3%。随着矿粉掺量的增加，也有类似的趋势。Choi 等^[35] 研究发现，最可几孔径和 50~100 nm 的孔都会显著影响 D_t 。由 2.3 节和图 12 可知，28 天时，随着 n-C-S-H-PCE 和矿粉掺量的增加，最可几孔

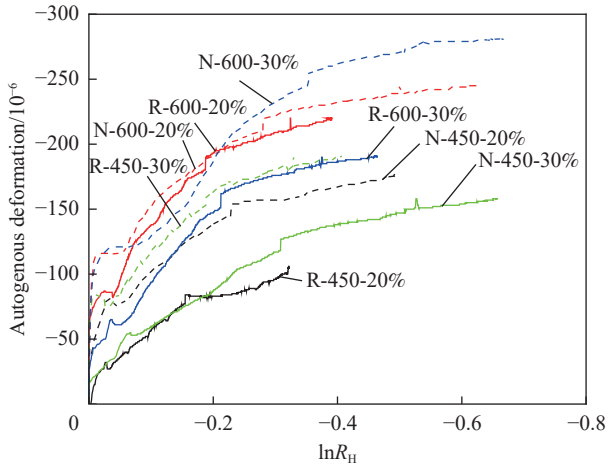


图 10 混凝土自收缩与相对湿度 (lnR_H) 的关系

Fig. 10 Relationship between of autogenous shrinkage of concrete and relative humidity (lnR_H)

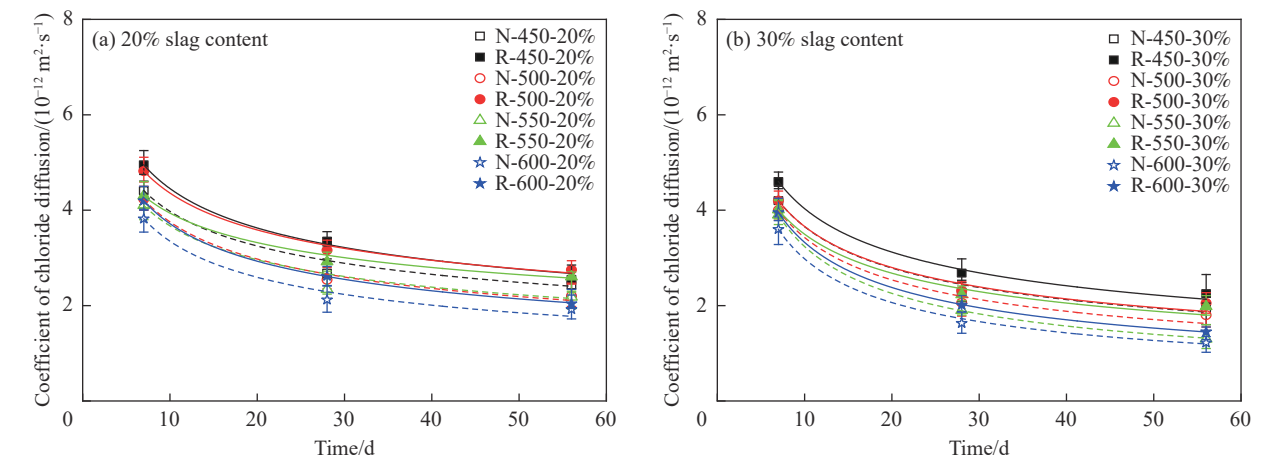


图 11 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土氯离子扩散系数

Fig. 11 Coefficient of chloride diffusion of concrete with different n-C-S-H-PCE contents

表 4 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土氯离子扩散系数的拟合参数 h 和相关性参数 R^2

Table 4 Fitting parameter h and relevance parameter R^2 of coefficient of chloride diffusion of concrete with different n-C-S-H-PCE contents

Sample ID	h	R^2	Sample ID	h	R^2
N-450-20%	0.293	0.989	R-450-20%	0.296	0.992
N-500-20%	0.296	0.992	R-500-20%	0.282	0.991
N-550-20%	0.310	0.983	R-550-20%	0.246	0.982
N-600-20%	0.369	0.985	R-600-20%	0.343	0.999
N-450-30%	0.391	0.985	R-450-30%	0.369	0.997
N-500-30%	0.433	0.986	R-500-30%	0.387	0.982
N-550-30%	0.521	0.999	R-550-30%	0.384	0.981
N-600-30%	0.534	0.997	R-600-30%	0.483	0.999

径和 50~100 nm 孔的孔隙累计体积均降低，从而降低了孔的连通性。

另外，各组混凝土的 D_{28} 与胶凝材料总量、 W/B 具有明显的相关性。由于各混凝土的水化程度不同，导致 D_t 发生变化。因此，根据各组 D_{28} 初始值对其归一化，见图 13。可知， D_{28} 随着胶凝材料总量的增加和 W/B 的降低而降低。图 14 为胶凝材料总量、 W/B 与 D_{28} 之间的关系图， $R^2=0.968$ ，该经验公式与数据吻合度较高。 a 、 b 、 c 分别为-0.002、-3.962 和 3.162。因此，若已知混凝土的 W/B 或胶凝材料总量，可根据下列公式计算出任意龄期的 D_t ：

$$D_t = D_0 \left(\frac{t_0}{t} \right)^h \tag{4}$$

$$D_{28} = c + aB + \frac{bW}{B} \tag{5}$$

式中： t_0 为首次测试时间； D_0 为 t_0 相对应的氯离子扩散系数 ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)； t 为养护龄期； h 为衰减系数； a 、 b 、 c 为经验参数； B 为胶凝材料总量 (kg/m^3)。

2.5.2 抗冻性能

采用相对动弹性模量 (E_{rd}) 和质量损失 (W_L) 评价混凝土冻融循环 300 次后的抗冻能力，见图 15

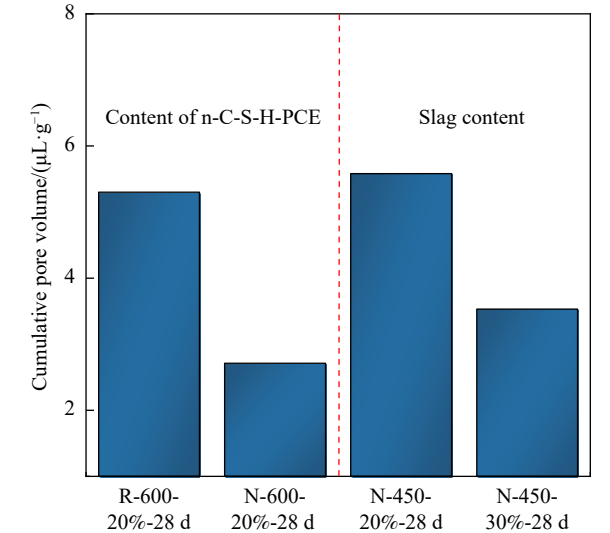


图 12 混凝土 50~100 nm 孔径的孔累计体积

Fig. 12 Cumulative volume of pores with diameter of 50-100 nm of concrete

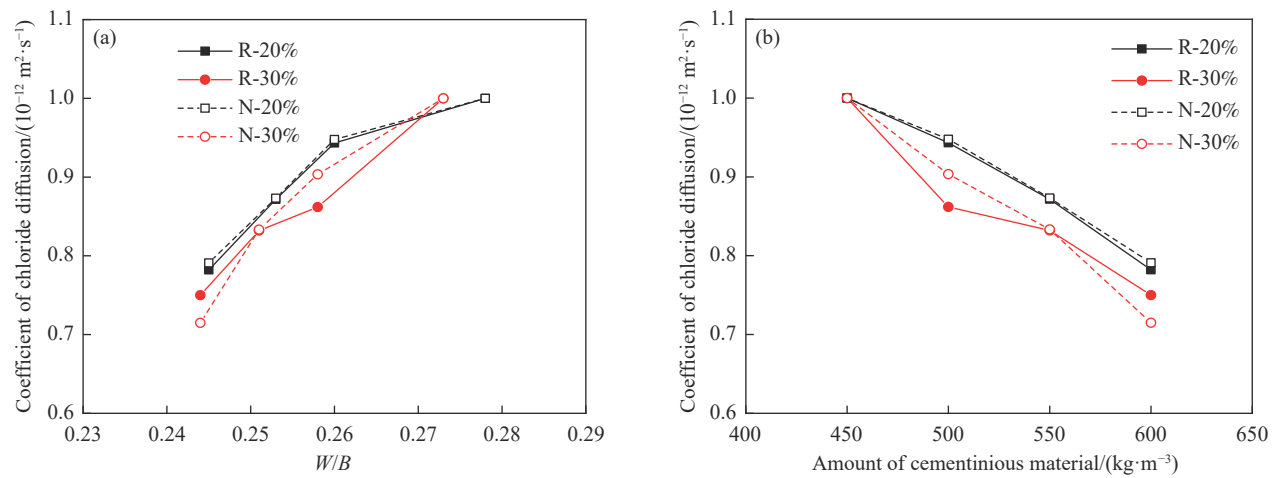


图 13 混凝土 28 天氯离子扩散系数 D_{28} 归一化

Fig. 13 Normalized 28 days coefficient of chloride diffusion D_{28} of concrete

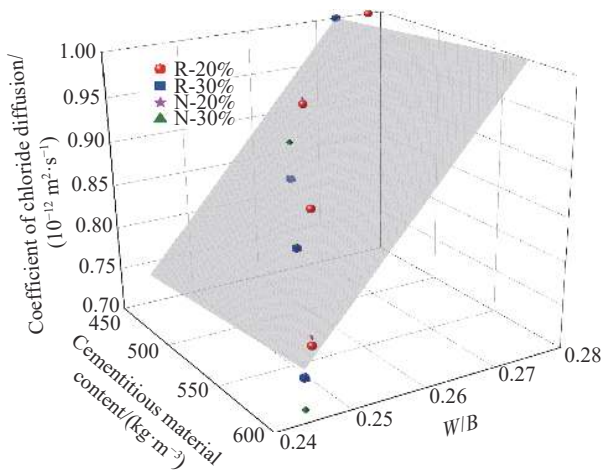


图 14 胶凝材料总量、 W/B 与混凝土 D_{28} 之间的关系

Fig. 14 Relationship among D_{28} of concrete, the quantity of cementitious material and W/B

和图 16。可知，冻融循环 50 次时， E_{rd} 未发生变化，混凝土内部未产生明显的破坏。此后， E_{rd} 不断降低，且经过冻融循环 300 次后，混凝土的 E_{rd} 降至约 95%，质量损失为 0.2%~0.35%，远低于标准 GB/T 50476—2019^[13] 规定的极限值。由此可知，其抗冻等级达到了 F300。此外，随着矿粉、n-C-S-H-PCE 掺量的增加， E_{rd} 不断增大，质量损失不断降低，提高了混凝土的抗冻能力。

当大气压为 101.325 kPa，温度为 0℃ 时，水会发生冻结，且体积膨胀率为 9%^[36]。然而，当水在多孔介质中发生冻结时，冰点会发生变化。例如，硬化混凝土中的孔隙溶液。Powers 等^[37-38] 研究发现，混凝土中大孔中的水比小孔中的水更容易发生相变。由此可知，混凝土冻融过程中，并非所有孔隙均被冻结。因此，在一定冻融温度下，

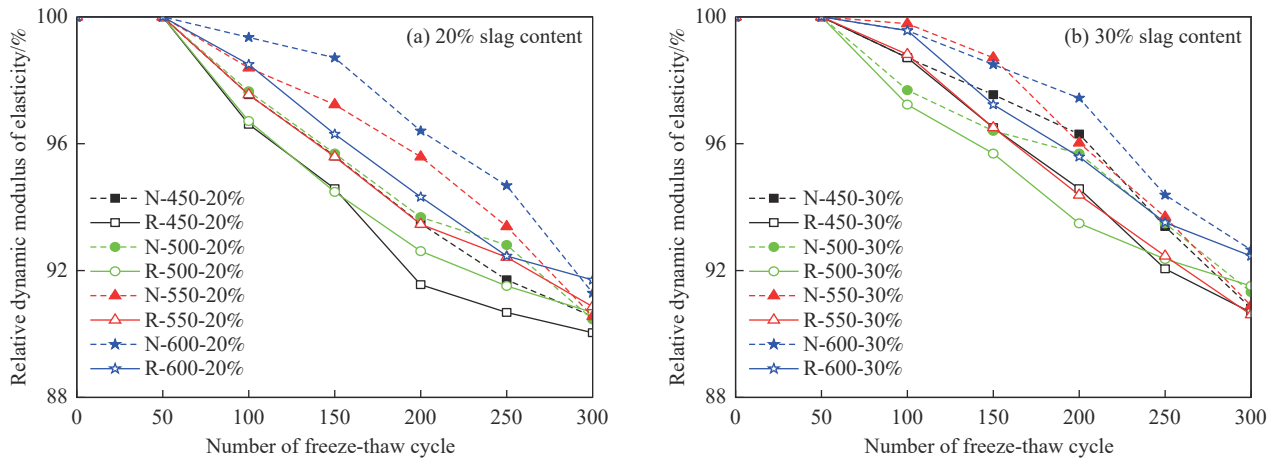


图 15 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土的相对动弹性模量

Fig. 15 Relative dynamic modulus of elasticity of concrete with different n-C-S-H-PCE contents

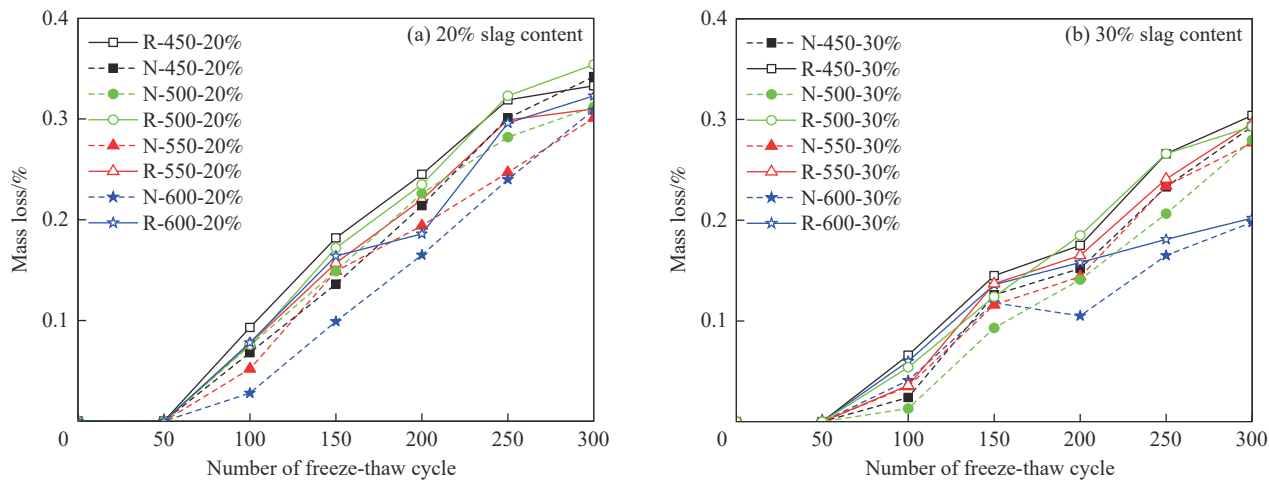


图 16 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土的质量损失

Fig. 16 Mass loss of concrete with different n-C-S-H-PCE content

孔隙水冻结的临界孔径对于评估抗冻融能力至关重要。Scherer^[39] 研究发现 Gibbs-Thomson 方程可用于计算某一冻结温度 T 下的孔隙水冻结直径 r_d ，如下式所示：

$$r_d = -\frac{2\gamma_{CL}\cos\theta}{(T-T_0)\Delta S_m}, \gamma_{CL} = 0.0409 + 3.9 \times 10^{-4}T \quad (6)$$

式中： γ_{CL} 为晶相和液相之间的表面能 (J/m^2)； θ 为接触角； T_0 为纯水的冻结温度 (273.15 K)； ΔS_m 为每单位体积晶体的熔化熵 (Pa/K)。冻融过程中， $\cos\theta < 0$ ，且最大冻结温度发生在 $\theta=180^\circ$ ，取 $\theta=180^\circ$ 和 $\Delta S_m=1.2 MPa/K$ ^[40]。

图 17 为冻融过程中冻结温度与孔径的关系。可知，当 $r_d < 10 nm$ 时，表面能 γ_{CL} 显著影响孔径大小。此外，由于冻融试验过程中的最低温度为 $-18^\circ C$ ，计算得到孔隙水冻结的临界孔直径为 14 nm。因此， $r_d > 14 nm$ 孔隙中的水将被冻结，而 $r_d < 14 nm$ 孔隙中的水仍保持液体状态。图 18 为孔径 $> 14 nm$ 的孔累计体积。随着矿粉、n-C-S-H-PCE 掺量的增加，孔径 $> 14 nm$ 的孔累计体积降低，由 0.0287 mL/g 降低到 0.0156 mL/g。这是 n-C-S-H-PCE 和矿粉掺入提高混凝土抗冻性的根本原因。

2.5.3 抗硫酸盐侵蚀性能

采用 E_{rd} 、 W_L 和相对抗压强度 (C_{rd}) 评价混凝土硫酸盐干湿循环 120 次后的抗硫酸盐侵蚀能力，见图 19、图 20 及图 21。可知，干湿循环 30 次后， E_{rd} 和 C_{rd} 略有增大。这主要是由于在硫酸盐侵蚀早期，混凝土内部生成的膨胀性产物钙矾石/石膏

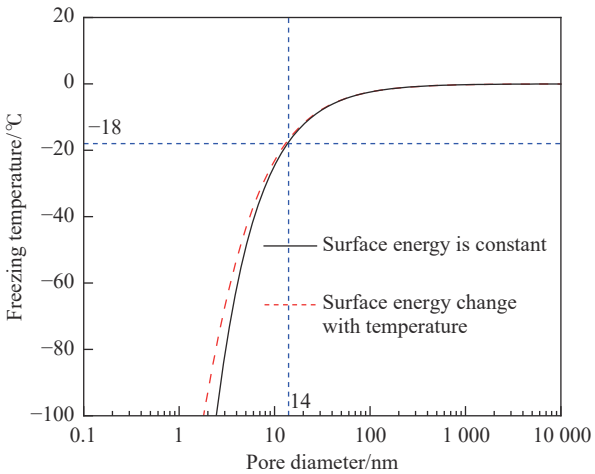


图 17 混凝土孔径与冻融温度的关系

Fig. 17 Relationship between pore diameter of concrete and freezing temperature

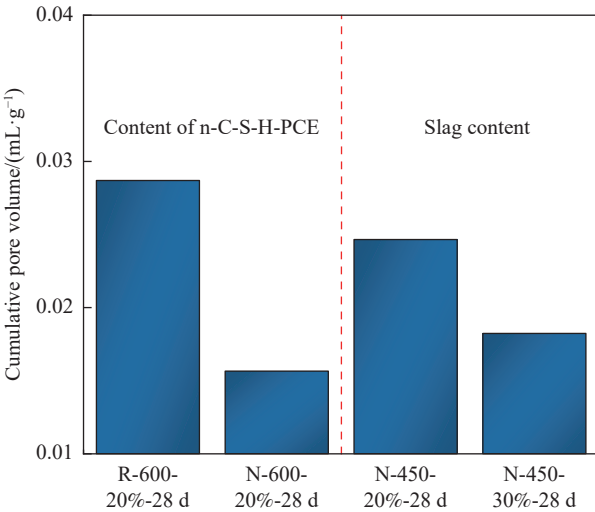


图 18 孔径 $> 14 nm$ 的孔累计体积

Fig. 18 Cumulative volume of pores with diameter large than 14 nm

填充了混凝土的微裂缝和孔隙。此后， E_{rd} 和 C_{rd} 不断降低。一方面是由于 SO_4^{2-} 侵蚀造成氢氧化钙 (CH) 含量减少，孔隙溶液 pH 值降低，为维持平衡，C-S-H 凝胶出现脱钙现象。另一方面是由于钙矾石/石膏的膨胀应力和硫酸钠盐的结晶应力造成混凝土内部微裂纹增多且连通。干湿循环 120

次后， E_{rd} 高于 80%， C_{rd} 高于 75%，均满足标准 GB/T 50476—2019^[13] 规定的极限值。且质量损失远远低于 5%，这表明所制备的混凝土未出现明显的表皮剥落等现象。另外，随着 n-C-S-H-PCE、矿粉掺量的增加， E_{rd} 和 C_{rd} 增大，质量损失降低，提高了混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力。

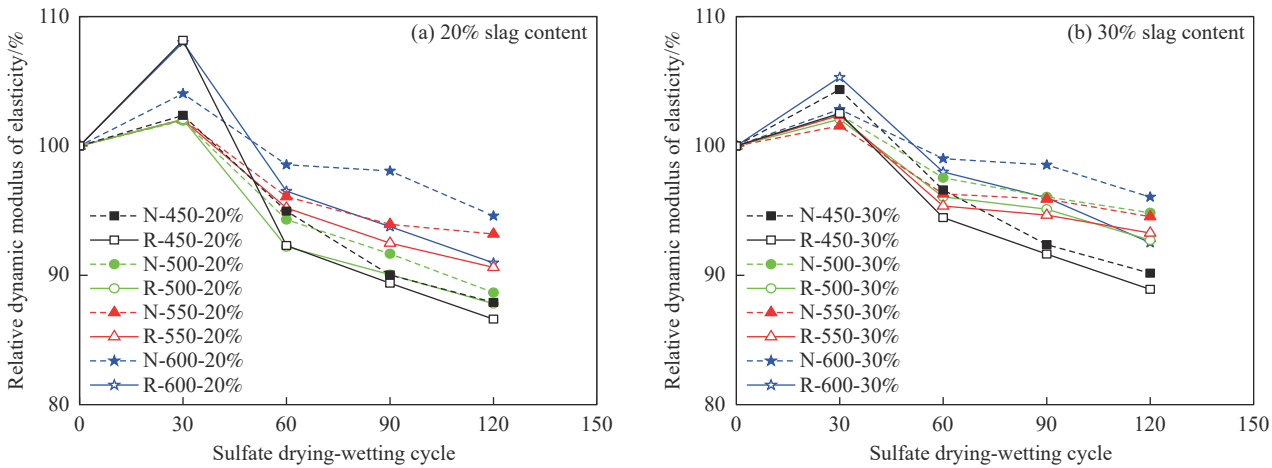


图 19 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土的相对动弹性模量

Fig. 19 Relative dynamic modulus of elasticity of concrete with different n-C-S-H-PCE contents

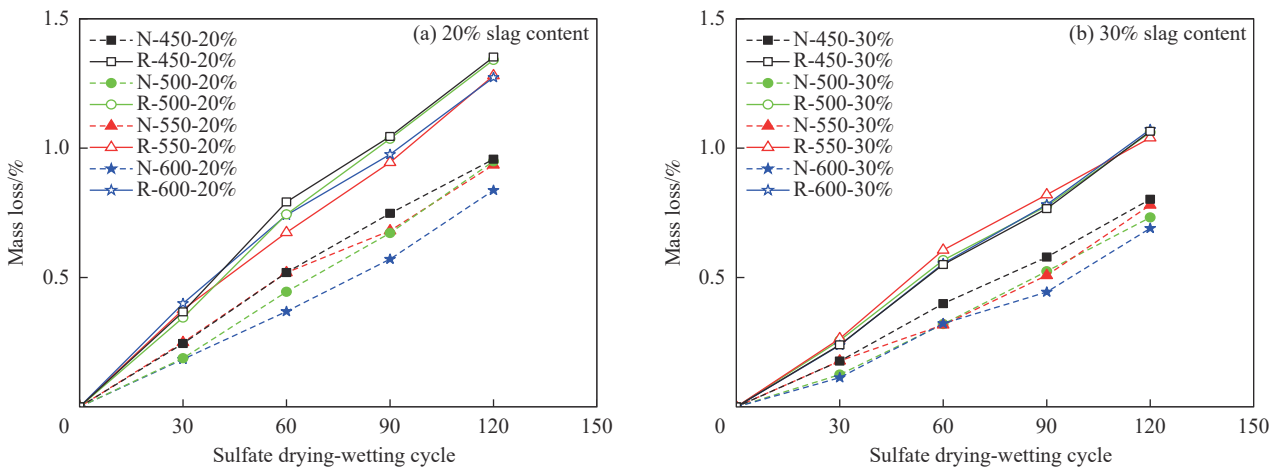


图 20 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土的质量损失

Fig. 20 Mass loss of concrete with different n-C-S-H-PCE contents

当硫酸盐溶液渗入到混凝土中时， SO_4^{2-} 首先与 CH 反应形成二次石膏，然后与铝酸钙相 (AP) 反应形成钙矾石。钙矾石的生成量取决于 SO_4^{2-} 的扩散速率及其与水泥基材料的化学反应速率。Idiart 等^[41] 提出了一种可以准确计算混凝土硫酸根离子有效扩散系数的函数模型，如下式所示：

$$D_i = D_{\min} + (D_0 - D_{\min}) \frac{\exp(-\beta_D) \varphi / \varphi_0}{1 + (\exp(-\beta_D) - 1) \varphi / \varphi_0} \quad (7)$$

式中： D_i 为有效扩散系数 (m^2/s)； $D_{\min}$ 为所有孔

隙的最小扩散率 (m^2/s)； D_0 为初始离子扩散系数 (m^2/s)； φ 为孔隙率； φ_0 为经验常数； β_D 为塑性因子，取 0.1。显然，孔隙率是决定有效离子扩散系数的关键参数。由图 6 和图 7 可知，随着 n-C-S-H-PCE、矿粉掺量的增加，孔隙率降低，导致有效离子扩散系数降低，从而提高了混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力。

另外，钙矾石的生成速率等价于 AP 和 SO_4^{2-} 的反应速率。基于化学反应动力学，AP 和 SO_4^{2-}

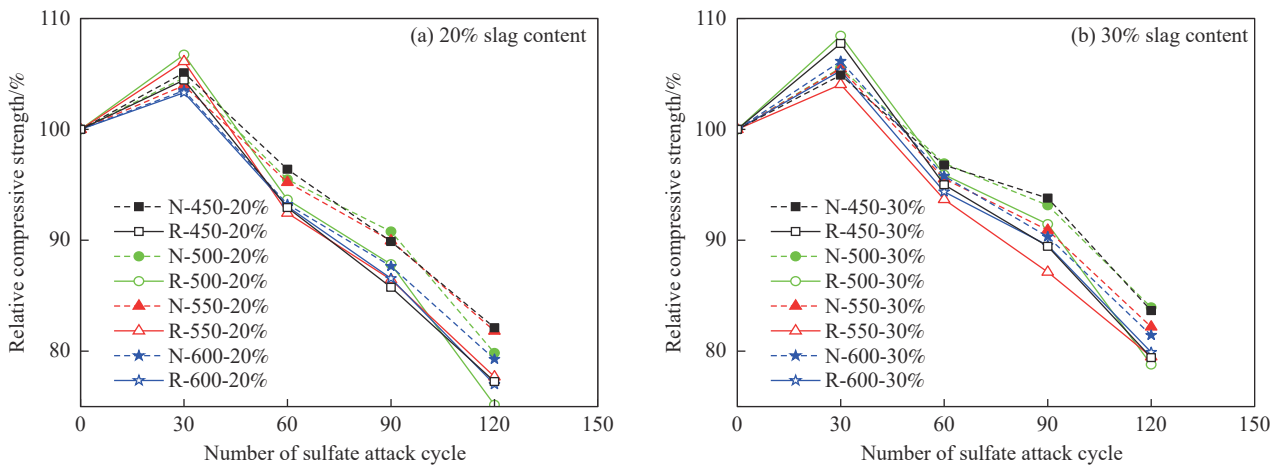


图 21 不同 n-C-S-H-PCE 掺量的混凝土的相对抗压强度

Fig. 21 Relative compressive strength of concrete with different n-C-S-H-PCE contents

的消耗速率，可由下式^[42]计算，它们分别由 AP 和 Ca^{2+} 的浓度决定：

$$\left(\frac{\partial c_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial t}\right)_b = -k_{1,T} c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{Ca}^{2+}} \frac{\partial c_{\text{AP}}}{\partial t} = -k_{2,T} \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{AP}}}{q} \quad (8)$$

式中： q 、 $k_{1,T}$ 和 $k_{2,T}$ 为常数； $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为硫酸根离子浓度，取 5%； c_{AP} 为铝酸钙相的浓度。

根据 Bogue 模型^[43]，纯水泥的 AP 和 Ca^{2+} 的浓度分别为 7.06% 和 21.18%。因此，矿粉掺量为 20% 和 30% 混凝土的 CA 和 Ca^{2+} 浓度分别为 5.65% 和 16.94%。由此可知，硫酸盐的化学反应速率随着矿粉掺量的增加而降低，导致钙矾石的生成量降低，从而降低了硫酸盐侵蚀程度。

3 结论

(1) 纳米水化硅酸钙 (C-S-H) 晶核为水化产物提供了成核位点，降低了成核的临界离子浓度 K_{sp} ，诱导期和加速期显著提前，使 1 天混凝土抗压强度提高 64%，且 28 天后混凝土没有发生强度倒缩。

(2) 掺入纳米硅酸钙水合物聚羧酸醚复合材料 (n-C-S-H-PCE) 后，混凝土基体孔径细化，凝胶孔和毛细孔比例均增加，导致混凝土自干燥过程中，毛细孔负压增大，混凝土自收缩增大。

(3) 随着 n-C-S-H-PCE 和矿粉掺量的增加，混凝土最可几孔径和 50~100 nm 孔的比例降低，大于 14 nm 孔 (临界孔径) 的含量降低，由 0.0287 mL/g 降低到 0.0156 mL/g，提高了混凝土抗氯离子侵蚀能力和抗冻性能。

(4) 随着 n-C-S-H-PCE 和矿粉掺量的增加，混

凝土孔隙率降低，且矿粉含量增加后，铝酸钙相和 Ca^{2+} 的浓度降低，从而提高了混凝土抗硫酸盐侵蚀能力。

参考文献：

[1] 王鹏刚, 付华, 郭腾飞, 等. 蒸汽养护混凝土变形行为及开裂风险评估[J]. 材料导报, 2022, 36(24): 86-93.
WANG Penggang, FU Hua, GUO Tengfei, et al. Deformation behavior and cracking risk assessment of steam-cured concrete[J]. Materials Reports, 2022, 36(24): 86-93(in Chinese).

[2] LIU J P, TIAN Q, WANG Y, et al. Evaluation method and mitigation strategies for shrinkage cracking of modern concrete[J]. Engineering, 2021, 7(3): 348-357.

[3] SUN D, WANG Z, MA R, et al. Autoclave-free ultra-early strength concrete preparation using an early strength agent and microstructure properties[J]. RSC Advances, 2021, 11(28): 17369-17376.

[4] TAN H B, LI M G, HE X Y, et al. Preparation for micro-lithium slag via wet grinding and its application as accelerator in portland cement[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250: 119528.

[5] 余鑫, 于诚, 姜骞, 等. 采用原位XRD研究早强剂对水泥早期水化的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(2): 2058-2062.
YU Xin, YU Cheng, JIANG Sai, et al. Study on the effect of early strength agent on early hydration of cement by in-situ XRD[J]. Materials Reports, 2020, 34(2): 2058-2062(in Chinese).

[6] NGUYEN H A, CHANG T P, THY MOTIE A. Enhancement of early engineering characteristics of modified slag cement paste with alkali silicate and sulfate[J]. Construction and Building Materials, 2020, 230: 117013.

[7] HOU P K, KAWASHIMA S H, KONG D Y, et al. Modification

- effects of colloidal nano SiO_2 on cement hydration and its gel property[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45(1): 440-448.
- [8] ZOU F B, HU C L, WANG F Z. Enhancement of early-age strength of the high content fly ash blended cement paste by sodium sulfate and C-S-H seeds towards a greener binder[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118566.
- [9] KANCHANASON V, PLANK J. Effect of calcium silicate hydrate-polycarboxylate ether (C-S-H-PCE) nanocomposite as accelerating admixture on early strength enhancement of slag and calcined clay blended cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 119: 44-50.
- [10] WYRZYKOWSKI M, ASSMANN A, HESSE C, et al. Micro-structure development and autogenous shrinkage of mortars with C-S-H seeding and internal curing[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 129: 105967.
- [11] LI X, BIZZOZERO J, HESSE C. Impact of C-S-H seeding on hydration and strength of slag blended cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 161: 106935.
- [12] 中国建筑材料联合会. 预应力高强混凝土管桩免压蒸生产技术要求: T/CBMF 64—2019[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- China Building Materials Federation. Technical requirements for the no-autoclave curing production process of prestressed high-strength concrete pipe pile: T/CBMF 64—2019[S]. Beijing: China Construction Industry Press, 2019(in Chinese).
- [13] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土结构耐久性设计标准: GB/T 50476—2019[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for durability design of concrete structures: GB/T 50476—2019[S]. Beijing: China Construction Industry Press, 2019(in Chinese).
- [14] 严涵, 杨斌, 杨勇, 等. 一种水化硅酸钙早强剂及其制备方法: 中国专利, ZL 201911281804.2[P]. 2022-09-20.
- YAN Han, YANG Bin, YANG Yong, et al. A hydrated calcium silicate early strength agent and its preparation method: Chinese patent, ZL 201911281804.2[P]. 2022-09-20(in Chinese).
- [15] ZHAO H T, JIANG K D, YANG R, et al. Experimental and theoretical analysis on coupled effect of hydration, temperature and humidity in early-age cement-based materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 146: 118748.
- [16] ZHAO H T, WU X, HUANG Y Y, et al. Investigation of moisture transport in cement-based materials using low-field nuclear magnetic resonance imaging[J]. *Magazine of Concrete Research*, 2021, 73(5): 252-270.
- [17] SHE A M, YAO W, YUAN W C. Evolution of distribution and content of water in cement paste by low field nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of Central South University*, 2013, 20(4): 1109-1114.
- [18] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土力学性能试验方法标准: GB/T 50081—2002[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test methods of mechanical properties of ordinary concrete: GB/T 50081—2002[S]. Beijing: China Construction Industry Press, 2002(in Chinese).
- [19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for long-term performance and durability test method of ordinary concrete: GB/T 50082—2009[S]. Beijing: China Construction Industry Press, 2009(in Chinese).
- [20] 王晓飞, 李秋义, 罗健林, 等. 不同品质再生粗骨料混凝土的力学性能及鲍罗米公式拟合[J]. *混凝土*, 2016(3): 60-64.
- WANG Xiaofei, LI Qiuyi, LUO Jianlin, et al. Mechanical properties and Bowromi formula regression for recycled coarse aggregate concrete with different quality[J]. *Concrete*, 2016(3): 60-64(in Chinese).
- [21] QIN L, GAO X J, SU A S, et al. Effect of carbonation curing on sulfate resistance of cement-coal gangue paste[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123897.
- [22] KANCHANASON V, PLANK J. Effectiveness of a calcium silicate hydrate-polycarboxylate ether (CSH-PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 169: 20-27.
- [23] 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]. *Construction and Building Materials*, 2018, 186: 1105-1113.
- [24] LI J, KAUNDA R B, ZHOU K. Experimental investigations on the effects of ambient freeze-thaw cycling on dynamic properties and rock pore structure deterioration of sandstone[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2018, 154: 133-141.
- [25] JENSEN O M. Thermodynamic limitation of self-desiccation[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(1): 157-164.
- [26] JENSEN O M, HANSEN P F. Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste[J]. *Cement and Concrete Re-*

- search, 1999, 29(4): 567-575.
- [27] WANG P, FU H, GUO T, et al. Volume deformation of steam-cured concrete with fly ash during and after steam curing[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 306: 124854.
- [28] ZUO W, FENG P, ZHONG P, et al. Effects of a novel polymer-type shrinkage-reducing admixture on early age micro-structure evolution and transport properties of cement pastes[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 95: 33-41.
- [29] 缪昌文, 田倩, 刘加平, 等. 基于毛细管负压技术测试混凝土最早期的自干燥效应[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(4): 509-516.
- MIAO Changwen, TIAN Qian, LIU Jiaping, et al. Very early age self-desiccation effect measurement based on meniscus depression technology for concrete[J]. *Journal of Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(4): 509-516(in Chinese).
- [30] DANISH A, MOSABERPANAH M A, SALIM M U. Robust evaluation of superabsorbent polymers as an internal curing agent in cementitious composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(1): 136-172.
- [31] WITTMANN F. On the action of capillary pressure in fresh concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 1976, 6(1): 49-56.
- [32] SLOWIK V, SCHMIDT M, FRITZSCH R. Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30(7): 557-565.
- [33] YE H L, RADLINSKA A. Shrinkage mitigation strategies in alkali-activated slag[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 101: 131-143.
- [34] VLAHINIC I, JENNINGS H M, THOMAS J J. A constitutive model for drying of a partially saturated porous material[J]. *Mechanics of Materials*, 2009, 41(3): 319-328.
- [35] CHOI S W, JANG B S, KIM J H, et al. Durability characteristics of fly ash concrete containing lightly-burnt MgO[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 58: 77-84.
- [36] ZHAO L, CHENG G D, DING Y J. Studies on frozen ground of China[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2004, 14(4): 411-416.
- [37] POWERS T C. Freezing effects in concrete[J]. *Special Publication*, 1975, 47: 1-12.
- [38] POWERS T C, HELMUTH R A. A tribute to "Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing"[J]. *Special Publication*, 2008, 249: 141-160.
- [39] SCHERER G W. Crystallization in pores[J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(8): 1347-1358.
- [40] XIAO Z, LAI Y, ZHANG M. Study on the freezing temperature of saline soil[J]. *Acta Geotechnica*, 2018, 13(1): 195-205.
- [41] IDIART A E, LOPEZ C M, CAROL I. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: A meso-scale model[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(3): 411-423.
- [42] SUN D, WU K, SHI H, et al. Effect of interfacial transition zone on the transport of sulfate ions in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 192: 28-37.
- [43] TAYLOR H F. *Cement chemistry*[M]. New York: Thomas Telford London, 1997: 235-297.