

水泥砂浆的孔结构与抗渗性

61-66

张 驰 赵镇浩
(重庆建筑大学材料科学与工程系 630045)

TU528.45

摘 要 本文根据表面物理化学中的长程作用力原理,建立了水在砂浆中的渗透高度、外加压力及砂浆临界连通孔径三者间的关系。用压汞实验给出的砂浆孔结构数据,实际计算了临界孔径 r_c 及与之相对应的临界渗透压力 P_c 和渗透高度的比值。

关键词 抗渗性, 临界孔径, 孔结构 水泥混凝土, 砂浆, 水泥砂浆。
中图法分类号 TQ172.13

1 抗渗性研究的意义

对于承受较高水压的水泥混凝土工程,例如大坝、水塔、压力水管及地下结构物等,都必须提出抗渗性的要求。在水泥混凝土的耐久性研究中,有一大类耐久性问题涉及到流体在多孔介质中的输运行为或者是受输运行为控制的物理化学过程,即流体在材料中的可达性,影响或控制着耐久性。由于绝大多数对水泥混凝土有害的流动水、溶液和气体等介质均是从水泥混凝土的孔缝进入其内部而造成破坏的,抗渗性就是抵抗各种有害介质进入水泥混凝土内部的能力,故水泥混凝土抗渗性能的好坏,直接影响耐久性。提高抗渗性是提高水泥混凝土耐久性的有效途径。强度和耐久性历来被视为水混凝土的两大基本性能。由于抗渗性对水工建筑的重要性及与耐久性的密切关系,抗渗性的研究也越来越引起人们的重视。

水泥混凝土是一种多孔材料。其内部分布着大小、形状均千变万化的孔,这些孔在三锥空间任意排列组合形成十分复杂的网络体系。水泥混凝土的抗渗性主要取决于这一孔网络体系。

流体在多孔介质中的输运行为可用两个定律来描述:达西定律描述了流体在压力梯度作用下在多孔介质中的渗透;虎克定律描述了在浓度梯度作用下物质在多孔介质中的扩散。在水泥混凝土的抗渗性研究中多数是以达西定律为依据的。

达西定律是地下流体力学及多孔介质流体力学中一个基本的定律。达西定律可表述为:渗流流量 Q 与水力梯度 $\frac{dH}{dx}$ 成正比,与渗透截面积 F 成正比,其表达式为:

$$Q = -KF \frac{dH}{dX} \quad \text{或} \quad V = \frac{Q}{F} = -K \frac{dH}{dX} \quad (1)$$

式中 V 是渗流速度 (m/s), K 叫渗透系数,其值取决于流体及多孔介质的性质。 K 可以

收稿日期:1996-04-15

张 驰,男,1956年生,讲师

进一步表示为:

$$K = \frac{k}{\mu} \quad (2)$$

其中 μ 为流体的动力粘度系数 $k(\text{m}^2)$ 叫渗透率, 是仅取决于多孔介质的性质——即孔结构的参数。其物理意义是介质的渗透率相当于横截面为 k 根管子的渗透性能。

关于孔结构与渗透性的研究有实验与理论两个方面。实验研究是利用达西定律实际测定不同孔结构材料的渗透率; 理论研究则侧重于从理想化的多孔体的孔结构模型直接求解渗透率。

目前通用的抗渗实验, 要满足达西定律稳定渗流的条件所需的时间相当长^[1]。有的试件抗渗性好, 在较高的压力下仍不渗流, 为此有人提出用劈裂法来确定渗透性^[2]。但这一方法根本达不到达西定律所要求的稳定渗流这一基本条件。有的学者用压汞法所测得的孔结构数据来建立渗透率 k 的经验公式^{[3][4]}。渗透率与孔结构的理论关系是建立在假想的孔网络模型和流体在多孔介质中流动的流体力学方程的解的基础上的。

多数的抗渗性研究是以达西定律为依据, 借鉴了地下流体力学的研究方法。但是研究水泥混凝土的抗渗性和地下流体力学中研究岩石和粘土的渗透性有着本质上的不同。前者不允许渗透现象发生, 而后者希望渗透现象发生, 以便于地下水、油、气的开采。因此用稳定渗流为基本前提的达西定律来研究水泥混凝土的抗渗性是值得商讨的。

研究水泥混凝土的孔结构和在一定孔结构下压力差与产生渗透时的孔径的关系, 或是压力差与渗透深度的关系, 对水工及挡水建筑无疑更具有实际意义。按抗渗性是抵抗有害介质侵入的能力这一观点, 研究孔结构、压力差及渗透深度三者的关系, 对提高水泥混凝土抵抗有害介质侵入的能力, 提高耐久性同样是有积极意义的。

2 渗透阻力与临界孔径

水对硬化水泥砂浆显然是湿润的。由于毛细作用, 水在表面张力的作用下将沿着孔缝上升一定的高度。假定孔是圆柱形的, 接触角为零, 取水的密度为 1 g/cm^3 , 表面张力为 74.5 dyn/cm , 则当孔半径为 $1 \mu\text{m}$ 时, 水在砂浆内的渗透高度可达 15 m , 这是个惊人的数据。由于硬化砂浆内的孔是连通的, 则水很容易地便渗透到试件的表面。而事实上, 不施加外力水是不会自动产生渗透的。可见砂浆内部存在着阻止水产生毛细作用的力。如果不考虑化学作用力, 这一阻力便是由硬化砂浆固体力场产生的长程分子间作用力。

先考虑水和硬化砂浆间的色散作用力, 分子间的色散作用位能力:

$$\epsilon(x) = -\frac{c}{x^6} \quad (3)$$

式中 x 为两分子间的距离, c 为常数。设砂浆内部的孔为圆柱形。则位于圆柱形孔中心的水分子和孔壁间的色散作用位能如图 1 所示:

$$\epsilon(r) = - \int_0^\infty \int_0^\infty 2 \pi (r + \delta) d \delta d L \frac{cn}{[(r + \delta)^2 + L^2]^3} \quad (4)$$

式中 n 为单位体积的分子数, 对于确定的材料, 其值为常数。积分上式有:

$$\epsilon(r) = -\frac{\pi^2 cn}{64 r^3} \quad (5)$$

每个水分子受到孔壁的引力为上式的微分：

$$f(r) = -\frac{3\pi^2 cn}{64r^4} = \frac{k}{r^4} \quad (6)$$

上式是孔中心的分子受到的引力。下面考虑孔内任一位置的水分子受到的引力。为此先考虑圆内任一点 x_0 ，向圆周引射线，其射线长的平均值问题。如图 2 所示：，圆内任一点 x_0 到圆周上一点 A 的距离为：

$$d = \sqrt{(X - X_0)^2 + y^2}$$

随着 A 点绕圆周运动， θ 角从 0 变到 2π ，则射线的平均长度为：

$$\overline{AB} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sqrt{(r \cos\theta - x_0)^2 + r^2 \sin^2\theta} d\theta \quad (7)$$

对上式考虑两种极端情况：

当 $x_0 = 0$ 即位于圆心时 $\overline{AB} = r$

当 $x_0 = r$ 即位于圆周时 $\overline{AB} = 4r/\pi$ 。

可见圆内任一点到圆周的平均距离和该点在圆内的位置有关，但其值的变化范围不大。为便于计算将孔内的水分子均考虑位于孔中心。这样孔内的水分子受到的引力都用(6)式来表示，只是 k 值略有变化，可将 k 值作为一经验常数加以考虑。式(6)即为砂浆孔内的水分子受到的孔壁的引力，其大小与孔径的四次方成反比，当孔径很小时其值足以阻止水在表面张力作用下产生的毛细作用。由于此引力随距离的增加衰减很快，因而当毛细孔径足够大时，表面张力的作用就占了主导地位。

接着考虑长为 L 的一段圆柱孔内的水，设其中含有 N 个水分子，水柱体积为 $\pi r^2 L$ ，水的密度为 ρ ，分子量为 M ，所受到的引力为：

$$F = \frac{Nk}{r^4} = \frac{\pi r^2 \rho L k}{Mr^4} \quad (8)$$

水同时受到外加压力的推动，其大小为：

$$F' = \pi r^2 P + \pi r^2 \frac{2\gamma}{r} \quad (9)$$

上式第一项为外加压力，后一项为水的表面张力 γ 引起的上升力。当两力平衡时有：

$$\frac{P}{L} = \frac{\rho k}{Mr^4} - \frac{2\gamma}{rL} \quad (10)$$

上式即为外加压力 P ，渗透高度 L 和孔径 r 间的基本关系。如果考虑到水与孔壁间还有静电力及诱导力的作用以及孔内的水分子串与单一水分子的行为也有所不同，可将上式修正为：

$$\frac{P}{L} = \frac{k}{r^\mu} - \frac{2\gamma}{rL} \quad (11)$$

μ 的值应介于 3 到 4 之间。

抗渗实验中，水在压力作用下在砂浆孔缝中的行为与压汞法中汞进入孔内的行为有某种

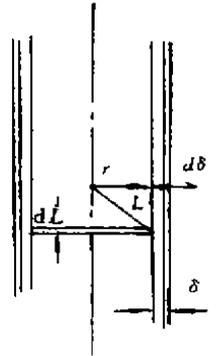


图 1

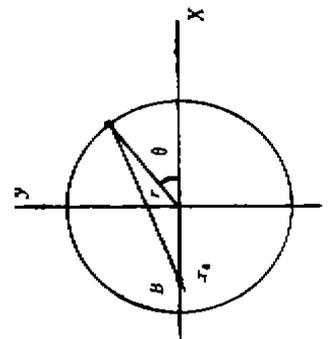


图 2

相似性,也是从大孔到小孔逐级进入孔内的。在一定的压力下只能进入到一定的孔径的孔内。由于砂浆内部的孔是连通网络,若某一孔径的孔将大于它的孔全部连通,则在对应于该孔径的压力作用下,水不必再进入更小的孔就可以通过大于该孔径的孔而发生渗流。这种在某一压力下,水由静止到渗流的现象是一种临界现象或叫突变现象。研究突变现象产生时的临界孔径和临界压力比单纯求取渗透率对水工建筑及混凝土的耐久性更具实际意义。

要应用(11)式,必须先解决最大连通孔径即临界孔径 r_c 。在临界孔径 r_c 下,比 r_c 大的孔全部连通。和 r_c 对应的压力值 P_c 就是渗流开始的压力。

某一孔径范围内的孔,对整个孔网络的贯通性可以简单地表示为:

$$l_i(r_{i-1} \leq r \leq r_i) = \frac{V_{p_i} - V_{p_{i-1}}}{\sum \Delta V_{p_i}} = \frac{\Delta V_{p_i}}{V_p} \quad (12)$$

式中 V_p 为总孔体积,全部孔贯通时应有:

$$\sum l_i(r) = 1 \quad (13)$$

按上式求得的结果为最小连通孔径,即表示要达到压汞法所测出的最小一级孔时,整个孔网络才全部贯通。这是将各级孔看成相互独立的结果。实际上,各级孔并不相互独立。如果孔径较大的一级孔不能贯通孔网络,则比它小一级的孔对孔网络的贯通性应按下式计算:

$$l_i(r_i) = \frac{\Delta V_{p_i}}{V_p - \sum_{j=1}^{i-1} \Delta V_{p_j}} \quad (14)$$

上式为缩减了样本空间下的条件概率。考虑到孔隙率越大孔越易贯通,其孔径的孔越多越易被该孔径的孔贯通。某级孔径的孔,只有在前一级径的孔充满液体后,才能被液体充满,故将式(14)修正为:

$$l_i(r_i) = \frac{A \epsilon \Delta V_{p_i}}{V_p - \sum_{j=1}^{i-1} \Delta V_{p_j}} \quad (15)$$

式中 A 为孔的总表面积, ϵ 为孔隙率, ΔV_{p_i} 为分孔体积, V_p 为总孔体积。孔隙率 ϵ 可用下式计算:

$$\epsilon = \frac{V_p}{(1/d) V_p} \quad (16)$$

式中 d 为材料密度,可用氮气排代法测定。

当 $\sum l_i(r_i) = 1$ 时的孔径 r_i 即为使孔网络贯通的最大临界孔径 r_c 。由式(11)可求得 P_c ,

当外加压力大于 P_c 时,水就由静止开始渗流。实际计算时,先按式(15)和式(13)粗略地定出临界孔径,再细算定出临界孔径,其依据是 $\sum l_i(r_i) \rightarrow 1$ 。然后按式(11)求出 P_c , 式中的 K 是用抗渗实验的数据求出的。

表 1 临界孔径 $r_c \times 10^7$ m

龄 期	W/C				
	0.35	0.38	0.42	0.46	0.50
3 d	5.342	5.554	5.565	5.912	6.030
7 d	4.182	5.542	5.457	5.734	5.847
14 d	2.230	3.812	3.891	4.862	5.160
28 d	1.187	1.812	1.499	1.537	2.813

3 计算结果

表1列出了临界孔径的计算结果。砂浆试样的孔结构原始数据由成都有机所的自动压汞测孔仪测定。实验采用的灰砂比为 $C:S=1:2$ 。临界孔径随龄期的增加而下降,随水灰比的增加而增加。

由临界孔径按式(11)计算的 P_c/L 值与实验测出的 P_c/L 值列于表2中。28天的实测值用下法确定,抗渗试件在 3.5 MPa 压力下恒压一夜,试件仍不渗水时,劈开试件测其渗水高

表2 P_c/L 实验结果与计算结果的比较 MPa/cm

$\frac{W}{C}$	龄 期											
	3 d			7 d			14 d			28 d		
	实验	$\mu=3.5$	$\mu=3$	实验	$\mu=3.5$	$\mu=3$	实验	$\mu=3.5$	$\mu=3$	实验	$\mu=3.5$	$\mu=3$
0.35	0.196	0.114	0.114	0.259	0.353	0.30	0.924	0.391	2.46	4.29	35.7	16.0
0.38	0.098	0.092	0.095	0.119	0.102	0.104	0.420	0.517	0.419	3.12	7.74	4.19
0.42	0.084	0.091	0.094	0.105	0.101	0.103	0.276	0.476	0.39	2.14	15.8	8.10
0.46	0.056	0.064	0.071	0.093	0.078	0.082	0.110	0.181	0.169	1.56	14.6	7.65
0.50	0.042	0.057	0.064	0.065	0.068	0.075	0.087	0.136	0.132	1.11	1.65	1.15

度,则 P_c/L 为恒压压力与渗水高度的比值。其余的 P_c/L 值是用渗水时的压力除以试件厚度。 K 值是用几个实验数据确定的。

$$\mu = 3 \text{ 时} \quad K = 2.938 \times 10^{-20} \text{ MPa} \cdot \text{m}^3/\text{cm}$$

$$\mu = 3.5 \text{ 时} \quad K = 2.148 \times 10^{-23} \text{ MPa} \cdot \text{m}^3/\text{cm}$$

从表2中可以自到,除28天龄期的结果差别较大外,总的来说实验结果与计算结果还是比较接近的。并且28天的计算,随指数 μ 增加差别也增加。28天龄期的抗渗实验,压力加到 3.5 MPa 时,仍未出现渗水,故在 3.5 MPa 压力下恒力一夜后将试件劈开测其渗水高度。试件刚劈开时有很清楚的渗水面,但很快就发生弥散,使量测高度难于准确。另外试件未发生渗水,即还未达到产生突变现象的临界点,故按临界现象处理与实际情况差别较大。最后是试件厚度的影响,抗渗试件厚 35 mm,水灰比为 0.35 的试件,渗水高度仅 8mm,距离试件渗水还早,故其结果的比较差别最大;而水灰比为 0.50 的试件,其渗水高度为 33mm,很快就要产生渗水,因而实验结果与计算结果比较接近。从计算结果可知,临界孔径与抗渗性能确有相关性,临界孔径越小,抗渗性能越好。

4 小 结

本文认为抗渗性研究应作为一种临界现象来研究更具实际意义。多孔材料的固体力场是湿润液体产生毛细作用的阻力。并推出了只有分子间作用力时的渗透阻力。提出了最大贯通

孔径即临界孔径的概念,并实际计算了临界孔径。建立了临界孔径与抗渗性的关系式。理论计算与实验数据的对比表明,在临界点时,二者还是比较接近的。

参 考 文 献

- 1 U.S Bureau of Reclamation, Mass Concrete Investigation, 1949
- 2 毕鸣, 加气混凝土抗渗性试验的新方法, 水力发电, 1958, 11
- 3 B. K. Nyame 等, Capillary of Pore structure and Permeability of HCP, 11th. Symp on Chemistry of Cement, Paris Vol IV pp. 181 - 186
- 4 P. K. Mehta 等, Pore Distribution and Permeability of HCP, (同上) pp. V -
- 5 - - V - 7, 1980
- 5 唐路平, 多孔材料强度与孔径分布的定量关系, 重庆建筑工程学院建材系, 1986, 3
- 6 A. W. 亚当森著, 傅人译, 表面的物理化学, 北京: 科学出版社, 1986

(编辑: 王秀玲)

The Pore Structure And Permeability of Cement Mortar

Zhang Ci Zhao Zhenhao

(Dept. of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University)

Abstract This paper is mainly aimed at building a correlation of the critical communicating pore diameter with the penetrating height of water in the mortar and the external pressure based on the long - range force principle of the surface physical chemistry. The pore structure data for the mortar samples have been obtained by Mercury Porosimetry. With it the critical pore diameter r and the ratio of the critical osmotic pressure p and the penetrating height corresponding to the critical pore diameter have been calculated.

Key Words permeability, critical pore diameter, pore structure