

文章编号: 1000-582X(2012)11-053-09

# 水泥基复合材料氯离子扩散系数与孔隙率之间的关系

高礼雄<sup>1</sup>, 孙国文<sup>1,2</sup>, 张云升<sup>2</sup>, 孙 伟<sup>2</sup>

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043;

2. 东南大学 江苏省土木工程重点实验室, 南京 211189)

**摘 要:** 为了研究水泥基复合材料中孔隙率对氯离子扩散系数的影响, 成型了不同水灰比, 含骨料体积分数、粒径与级配不同的砂浆试样; 采用稳态电加速法测试氯离子扩散系数、压汞技术测试孔结构参数、微焦点计算机断层扫描技术(X-CT)可视化孔结构分布, 系统地研究了水泥基复合材料氯离子扩散系数与其骨料体积分数、总孔隙率、毛细孔隙率、连通孔径之间的关系。结果表明: 骨料与基体之间的界面过渡区(界面区)显著地改变了水泥石中孔结构分布, 水灰比越小, 多孔的界面对材料孔隙率的影响越显著; 水泥基复合材料的氯离子扩散系数与其总孔隙、毛细孔隙率之间有很好的相关性, 与其连通孔径几乎成线性关系, 连通孔径越大, 氯离子的扩散系数越大。

**关键词:** 水泥基复合材料; 氯离子; 扩散系数; 毛细孔隙率; 连通孔径; 微焦点计算机断层扫描

**中图分类号:** TU528

**文献标志码:** A

## Relationship between porosity and chloride diffusivity in cement-based composite materials

GAO Lixiong<sup>1</sup>, SUN Guowen<sup>1,2</sup>, ZHANG Yunsheng<sup>2</sup>, SUN Wei<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang, Hebei 050043, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Nanjing 211189, China)

**Abstract:** For investigating the effect of porosity in cement-based composite materials on diffusion coefficient of chloride ion, a series of mortar specimens with different water-cement ratios, different volume fractions and different diameters and graduation of aggregates are cast, and then chloride diffusivity of mortar specimens are measured by steady-state electric acceleration method and pore structure parameters of corresponding samples are obtained by mercury intrusion porosimetry. At the same time, the pore size distributions are visualized by X-ray micro-focus computer tomography. The results show that porous interfacial transition zones between aggregate and bulk cement paste significantly change the distribution of pore structure in hardened cement paste, and the smaller water-cement ratio is, the more significant the effect of interfacial transition zones on pore structures of hardened cement paste is. A good correlation between the total porosity, capillary porosity and the diffusion coefficient of chloride ion in cement-based composite materials has been determined and the continuous pore diameter is linearly related to the diffusion coefficient of those. Furthermore, the larger the continuous pore diameter is, the larger the value of chloride diffusivity is.

**Key words:** cement-based composite materials; chloride; diffusion coefficient; capillary porosity; continuous pore diameter; X-ray micro-focus computer tomography

收稿日期: 2012-07-05

基金项目: 国家重点基础研究计划资助项目(2009CB623200); 国家高技术研究计划资助项目(2008AA030794)

作者简介: 高礼雄(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水泥基材料体积稳定性研究; (E-mail)lixiongao@163.com。

混凝土是典型的多孔复合材料,在细观尺度上可看做由骨料、基体以及界面过渡区(简称界面区)组成。在服役环境中因氯离子侵蚀,使其内部的钢筋锈蚀膨胀而导致混凝土结构过早劣化。钢筋锈蚀的程度主要取决于氯离子在混凝土的扩散系数<sup>[1]</sup>,其大小主要由水泥石基体、骨料的体积分数以及多孔界面区中孔的大小、数量以及孔的连通性决定。因此,要提高混凝土的服役寿命,必须科学认识混凝土孔结构与传输性能之间的关系。混凝土中的孔从几埃、几十埃到几微米甚至几十微米大小不等,显著影响传输行为的是毛细孔。表征孔结构参数常用的方法有氮气吸附法、扫描电镜(SEM)、压汞法(MIP),以及X射线层析摄像(照相)等方法<sup>[2-3]</sup>,其中应用最广泛的是压汞法。

目前,国内外学者主要考虑了水泥石的氯离子扩散系数与孔隙率之间关系。如 Pivonka 等人<sup>[4]</sup>通过试验测得了不同孔隙率和孔溶液下的水泥石氯离子扩散系数,并给出了水泥石氯离子扩散系数与孔隙率和孔溶液中氯离子扩散系数之间的关系; Halamickova 等人<sup>[5]</sup>将氯离子的扩散系数与水泥石中毛细孔的临界孔径建立定量关系; Huang 等人<sup>[6]</sup>基于广义有效介质理论建立了氯离子的扩散与孔溶液离子的传输行为建立定量关系, Li 等<sup>[7]</sup>研究了电加速法测定的氯离子扩散系数与普通波特兰水泥以及掺加矿物料后水泥的平均半径之间的关系,表明氯离子传输率与平均孔半径成线性增加,其中平均孔径定义为 50% 的进汞体积对应的孔径; Sun 等人<sup>[8]</sup>较系统地建立了氯离子扩散系数与硬化水泥浆体中总孔隙率,孔的曲折度因子以及收缩性因子之间定量关系。而混凝土中骨料的存在改变了孔结构,氯离子扩散系数与混凝土中孔隙分布之间的关系如何,目前国内外研究甚少。

由于压汞测孔技术表征凝土孔结构参数时,需

要将试样中的石子去掉,给试验带来很大误差。为便于研究,笔者直接采用不同水灰比,含骨料体积分数、粒径与级配不同的砂浆试样,通过压汞测试的结果,并采用 X-CT 技术加以可视化孔结构分布,系统地研究了砂浆的氯离子扩散系数与其骨料体积分数、毛细孔隙率以及毛细孔的连通性关系,为多尺度模拟现代混凝土的传输与孔隙分布之间的关系奠定基础。

## 1 水泥基复合材料有效扩散系数测试

为了研究水泥基材料的氯离子扩散系数与孔结构之间的关系,各种配合比砂浆试样进行氯离子扩散系数和孔结构的测试。

### 1.1 试验原材料

所有成型的试样采用 I 型硅酸盐水泥,为纯水泥熟料掺加 5% 的石膏;粗、中和细 3 种类型砂子,其细度模数分别为 3.53、2.61 和 1.80,粒径分布如图 1 所示,水泥、水、砂子的密度为 3 150, 1 000, 2 620  $\text{m}^3/\text{kg}$ ;外加剂为江苏博特新材料有限公司生产的聚羧酸减水剂,固含量为 30%,为降低外加剂对孔结构的影响,其掺量满足试样成型条件即可。净浆、砂浆的配合比如表 1 所示。

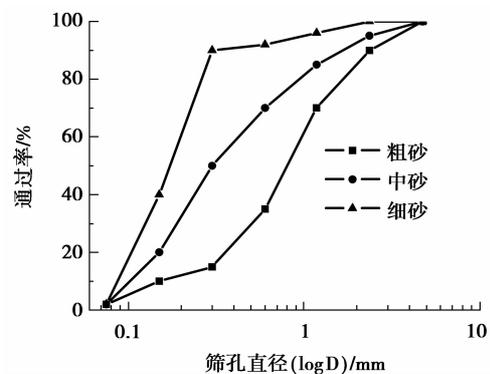


图 1 砂子粒径分布曲线

表 1 试样配合比

编号	水灰比	砂种类	水质量 /( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	水泥质量 /( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	砂质量 /( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	浆体体积 分数/%	砂体积 分数/%
P-23	0.23		420	1 826		100	
P-35	0.35		524	1 498		100	
P-53	0.53		626	1 180		100	
M30S	0.35	中砂	367	1 048	786	70	30
M40S	0.35	中砂	315	898	1 048	60	40
M50S	0.35	中砂	262	749	1 310	50	50
M65S	0.35	中砂	183	524	1 703	35	65

续表

编号	水灰比	砂种类	水质量 /(kg·m <sup>-3</sup> )	水泥质量 /(kg·m <sup>-3</sup> )	砂质量 /(kg·m <sup>-3</sup> )	浆体体积 分数/%	砂体积 分数/%
M50C	0.35	粗砂	262	749	1 310	50	50
M50F	0.35	细砂	262	749	1 310	50	50
M23-50	0.35	中砂	210	913	1 310	50	50
M53-50	0.35	中砂	313	590	1 310	50	50

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 试样的制备

所有试样均是在搅拌机中低速干拌 1 min 后再高速拌合 2 min。扩散系数测试样的成型采用直径 100 mm,高 200 mm 的 PVC 管,在实验室静置 24 h 后,移入标准养护室,为防止浆体泌水与分层,在初凝前每隔 15 min 将 PVC 管震动 30 s,在标养室养护 3 天后,切割成 30 mm 厚的试样,同时除去管皮取中间部分(PVC 管两端的试样都去掉),然后继续养护在规定龄期。

同时平行地成型了对应配合比的微观结构试样,考虑到微观结构试样 PVC 管直径的尺寸问题,搅拌好的浆体首先倒入 500 mL 的塑料烧杯中,震动 3 min,再注入直径为 16 mm 的 PVC 管中,再震动 2 min。震动的目的是排除拌合时产生的气泡,以降低试验误差。同样在标养室养护 3 天后将试样从 PVC 管取出除去两端,取中间样品高约为 15 mm,再标养至规定龄期,用于孔隙率的测试。试验前将样品浸泡无水乙醇中,阻止水化。

### 1.2.2 孔结构参数的测试

压汞仪采用 Micrometrics 生产的 AutoPore IV 9500,最高压力可达到 415 MPa,孔径测量范围为 0.003~360 μm。测试分两个阶段,手动低压从 0.003 MPa 到 0.21 MPa 和全自动高压从 0.21 MPa 到 242 MPa。在完成低压测试后,从低压仓取出膨胀剂并称重,进行高压,试验中设定接触角为 130°,平衡时间为 30 s。

### 1.2.3 氯离子扩散系数的检测

采用养护 60 天直径 100 mm,厚度 30 mm 的圆柱体试件用于氯离子扩散系数的测试。先对试件进行真空饱水,放置在稳态电迁移试验装置中。试验槽中阴极加 3.0% NaCl 溶液,阳极 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液;然后为试件加稳定的直流电压(24 V),观测下游槽(阳极槽)溶液中氯离子浓度的变化,当氯离子浓度与测试的时间成线性关系时,可得到单位时间内通过单位截面的氯离子流量为

$$J_{Cl} = \frac{\Delta C_{Cl} V_{comp}}{A_s \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

式中: $V_{comp}$  为下游槽的溶液体积, m<sup>3</sup>;  $\Delta t$  为观测时间间隔, s;  $\Delta C_{Cl}$  为下游槽中观测到的氯离子浓度变化, mol/L;  $A_s$  为迁移面积, m<sup>2</sup>;  $\Delta t$  是测试的时间间隔, s。每组试样做 3 次平行试验,取其平均值。氯离子扩散系数计算如下:

$$D_{Cl} = \frac{RT}{CF \left( \frac{V}{l} \right)} J_{Cl}, \quad (2)$$

式中: $R$  为气体常数, 8.3 J/(mol·K<sup>-1</sup>);  $F$  为 Faraday 常数,取 96 485.338 3 C/mol;  $T$  为绝对温度, K;  $C$  为上游槽中氯离子浓度, L/mol;  $V/l$  是施加的电场强度, V/m。

### 1.2.4 X-CT 试验

YXLON 微焦点计算机(德国)断层扫描(X-CT)试验在江苏省土木工程重点实验室完成,其工作原理如图 2 所示,该机采用平板探测器具有较高的动态监测范围,较好地接受 X-射线信号源。试验中采用直径 100 mm、高约为 50 mm 的圆柱体试件进行扫描,相应的最小分辨率为 0.01 mm×0.01 mm×0.01 mm,试件尺寸越小分辨率越高。

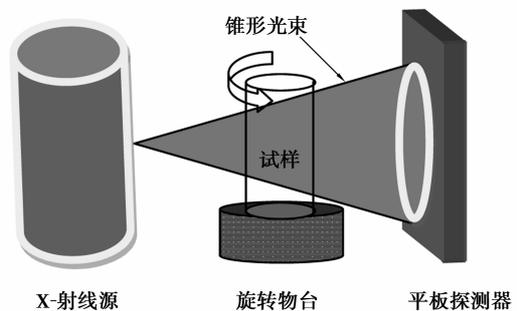


图 2 计算机断层扫描示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯离子扩散系数测试结果分析

养护 60 天的净浆与砂浆试样,在饱和状态下测

试的氯离子扩散系数( $D_E$ )见表 2。对比水灰比相同的 P-35、M30S、M40S、M50S 和 M65S 试样,氯离子扩散系数随骨料体积分数( $V_a$ )的增加而增加,这一点与 Caré<sup>[9]</sup>以及 Halamickova 等人<sup>[5]</sup>的研究结果一致。从理论上讲,骨料与纯水泥浆体相比,是一种非渗透性相,单位体积砂浆中骨料的掺入相当于取代水泥体积,砂浆的宏观扩散系数应该降低,但单位体积中浆体的扩散系数是显著增加的,这里单位体积浆体的扩散系数( $\bar{D}$ )定义为水泥基复合材料测试的扩散系数( $D_E$ )与水泥浆体体积分数的比值,即  $\bar{D} = D_E / (1 - V_a)$ ,表征水泥基材料中浆体扩散系数的变化。说明骨料与基体之间多孔的界面区<sup>[10-12]</sup>对氯离子的扩散起主导作用。对比 M23-50、M50S 和 M53-50 3 种试样,所含骨料粒径、级配和体积分数相同,但水灰比不同,氯离子扩散系数随水灰比的增大而增大,从砂浆试样的氯离子扩散系数( $D_E$ )与相应的纯水泥浆体的扩散系数( $D_P$ )比值来看,水灰比越大,两者的比值越小,如 M23-50 几乎是 M53-50 的 2.2 倍,说明骨料与基体之间的多孔界面区<sup>[10-12]</sup>受水灰比控制,水灰比增大时,界面区对基体扩散系数的影响降低。M50S、M50C 和 M50F 试样,水灰比和骨料体积分数相同,但骨料的粒径和级配发生显著变化,导致氯离子扩散系数也发生变化,骨料越细,扩散系数越大。其主要原因可能与多孔的界面区有关,当骨料的级配、体积分数以及界面区厚度确定时,界面区的体积分数可近似地看作与骨料的比表面积成正比,故骨料越细,表面积越大,界面区体积分数也越大。

表 2 水泥基复合材料氯离子扩散系数测试结果

编号	$D_E / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\bar{D} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_E / D_P$
P-23	1.03	1.03	1.00
P-35	4.12	4.12	1.00
P-53	10.60	10.60	1.00
M30S	5.12	7.31	1.24
M40S	7.23	12.05	1.75
M50S	8.46	16.92	2.05
M65S	11.36	32.46	2.76
M50C	4.28	8.56	1.04
M50F	10.91	21.82	2.65
M23-50	3.26	6.52	3.17
M53-50	15.26	30.52	1.44

## 2.2 孔隙测试结果

所有样品压汞测试的总孔隙率( $\phi_T$ ),毛细孔隙

率( $\phi_{\text{cap}}$ )以及重新计算得到的单位浆体的总孔隙率( $\phi_{\text{por}}$ )见表 3,这里将 10 nm 以上的孔均看作毛细孔。从表 3 可以看出,若假定所有试样中水泥浆体仅仅是多孔的,对比 M30S、M40S、M50S 和 M65S,表明砂浆试样的总孔隙率随砂子体积分数的增加而增加。如上所述,从理论上讲,砂子可视为一种不渗透的介质,砂子的掺入总孔隙率应该降低,事实恰好相反,说明骨料与基体之间多孔的界面区<sup>[10-12]</sup>对整个砂浆孔隙率的影响起显著作用,并随界面区体积分数的增加而增加,这一点可以从理论计算加以说明。根据图 1、表 1 和组成材料的密度,并假定界面区的厚度为 30  $\mu\text{m}$ ,充分考虑了界面区之间的重叠程度,计算得到界面区和骨料的体积分数,列于表 1 和表 4,具体的计算过程见文献[13]。从表 4 中可以直观地看出,对于含相同类型砂的 M30S、M40S、M50S 和 M65S 而言,界面区的体积随骨料体积分数的增加而增加。当然对于给定界面区的厚度以及骨料的级配时,界面区体积分数主要由骨料之间的间距决定,骨料体积分数越大,骨料之间的平均间距越小,界面区的体积分数也越小,因此当骨料体积分数超过一定限度时,界面区体积分数反而降低。另一方面,砂子的掺入,浆体中孔结构也发生了变化,按照 Mindess 等人<sup>[14]</sup>对混凝土中孔的传统分类,笔者将孔结构分为 3 个范围: $>200 \text{ nm}$ ,  $10 \sim 200 \text{ nm}$  和  $<10 \text{ nm}$ ,根据进汞曲线可得,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,试样 M30S、M40S、M50S 随骨料体积分数的增加  $>200 \text{ nm}$  的孔隙显著增加,  $10 \sim 200 \text{ nm}$  之间的孔分布变化微小,而当骨料的体积分数超过 50% 时,  $10 \sim 200 \text{ nm}$  的孔隙显著增加,说明当骨料的体积分数超过一定限度时,对传输性能的影响也发生显著变化。

表 3 水泥基复合材料孔隙率测试结果 %

编号	$\phi_T$	$\phi_{\text{por}}$	$\phi_{\text{cap}}$
P-23	14.34	14.34	12.16
P-35	19.29	19.29	17.45
P-53	26.45	26.45	23.23
M30S	12.78	18.26	11.79
M40S	13.25	22.08	12.17
M50S	14.22	28.44	13.64
M65S	15.42	44.06	14.61
M50C	13.05	26.10	12.12
M50F	15.18	30.36	14.16
M23-50	11.27	22.54	8.49
M53-50	18.45	36.90	17.58

表 4 界面区体积分数 %

编号	P-23	P-35	P-53	M30S	M40S	M50S
$V_i$				11.54	14.71	17.27

编号	M65S	M50C	M50F	M23-50	M53-50
$V_i$	19.2	10.6	24.61	17.27	17.27

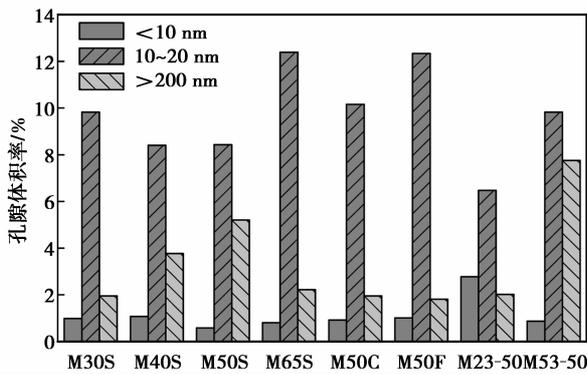
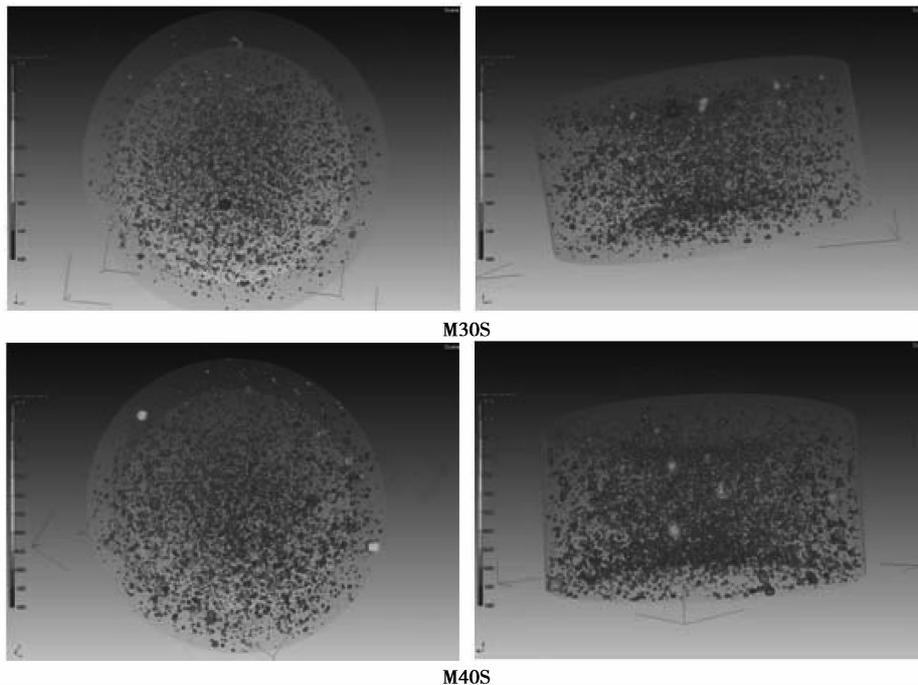


图 3 试样孔结构分布

采用 X-CT 对 M30S、M40S、M50S 和 M65S 试样进行扫描,结果如图 4 所示,为便于比较,笔者假定通过 X-CT 测试的试样缺陷都视作孔隙,从图中可以直观地看出,随着骨料体积分数的增加,砂浆中孔隙也增加,当骨料的体积分数达到 65%,试样中充

满了大量小孔隙,这个结果与压汞测试完全一致, M30S、M40S、M50S 和 M65S 试样的总孔隙率依次为 0.89%、1.24%、1.56% 和 5.45%,若将 X-CT 测试的孔隙结构分为 3 类,即  $\leq 1 \text{ mm}^3$ 、 $1 \sim 10 \text{ mm}^3$  和  $> 10 \text{ mm}^3$ ,计算结果见表 5。从表 5 可以直观地看出,当骨料的体积分数超过 50%, $\leq 1 \text{ mm}^3$  的孔隙显著增加,尤其在 M65S 试样中,该孔隙率是总孔隙的 54%。

对于含骨料类型和体积分数相同,但水灰比不同的 M23-50、M50S 和 M53-50 试样而言,正如所预期的,总孔隙率随水灰比的增加而增加,单位浆体中孔隙率的变化显著,水灰比越低,多孔的界面区对孔结构的影响越显著。由表 3 知:在水灰比为 0.23 时,净浆中总孔体积(进汞体积)相对较低,而在砂浆中单位体积浆体的孔隙相对较高(与纯水泥浆体相比),因为在砂浆中多孔的界面区改变了孔结构,相比较而言,水灰比为 0.53 时,由于净浆自身含有更多的孔能使汞进入,因此界面效应影响较小。从表 4 可以看出,由于骨料的粒径和级配,以及假定界面区的厚度相同,理论计算的界面区体积分数也是相同的。而从图 3 中 M23-50、M50S 和 M53-50 试样的孔结构分布来看,水灰比越低,<10 nm 的凝胶孔显著增加,大孔也相应减少。



M30S

M40S

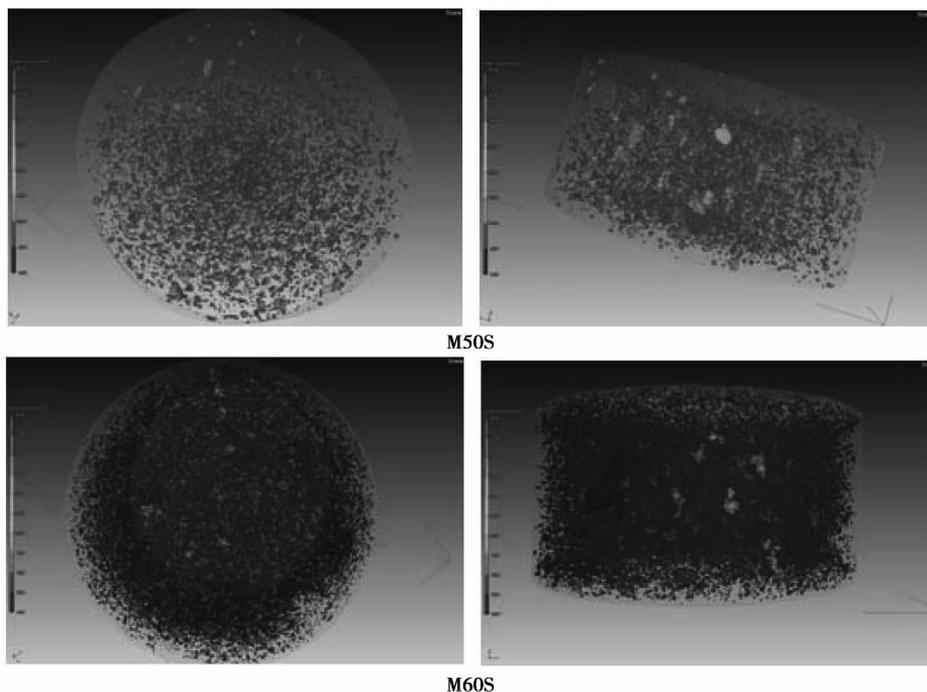


图 4 X-CT 试验扫描结果

表 5 X-CT 试验结果

编号	M30S	M40S	M50S	M65S	M50C	M50F
总孔隙率	0.89	1.24	1.56	5.45	1.87	4.16
$\leq 1 \text{ mm}^3$ 孔隙率	0.42	0.51	0.61	2.95	0.76	2.78
$1 \sim 10 \text{ mm}^3$ 孔隙率	0.36	0.47	0.58	1.76	0.95	1.23
$> 10 \text{ mm}^3$ 孔隙率	0.11	0.26	0.37	0.73	0.17	0.15

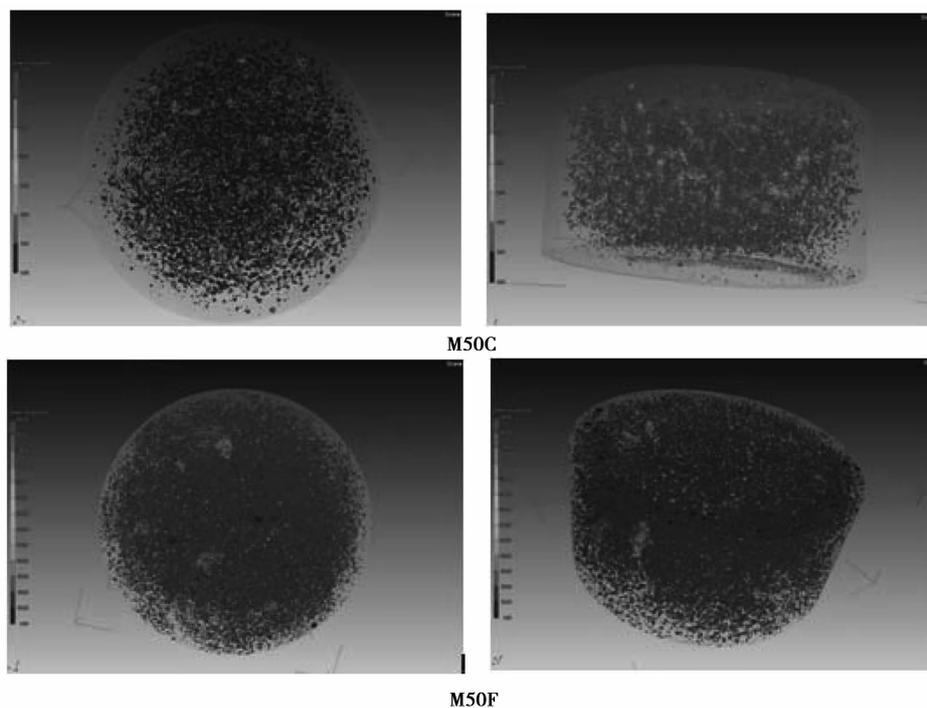


图 5 X-CT 试样扫描结果

对于水灰比和骨料体积分数相同,但骨料类型不同的 M50S、M50C 和 M50F 3 种砂浆试样而言,细度模数不同的 3 种砂,对孔结构以及孔隙率的变化也很显著,主要体现在多孔的界面区改变了砂浆孔隙率,这一点从表 4 中界面区的体积分数计算可以直观地看出。细度模数越大如 M50C 试样,界面区的体积分数越小,原因可以简单地解释为界面区的体积分数与骨料的比表面积成正比,当骨料的体积分数相同时,骨料越粗,比表面积就越小。而图 3 中骨料类型对孔结构的影响似乎不很显著。对比砂浆试样 M50S(图 4)及 M50C、M50F(图 5)的 X-CT 扫描结果,从图中可以直观地看出,骨料类型不同导致孔隙分布也不同,3 种试样的孔隙率依次为 1.56%、1.87% 和 4.16%。M50S 与 M50C 相比,似乎大孔隙略多,小孔隙较少,而 M50F 明显含有更多细小的相对均匀的孔隙,≤1 mm<sup>3</sup> 的孔隙是总孔隙的 67%。

### 2.3 总孔隙率、毛细孔隙率和扩散系数之间的关系

水泥基复合材料的传输性能与孔的数量和孔结构分布相关,特别是毛细孔隙率。Mindess 等人<sup>[14]</sup>将混凝土中孔分两类:凝胶孔≤10 nm,凝胶孔与水化产物的形成有关; >10 nm 的毛细孔(孔径在 10~100 000nm)列于表 3 中。根据表 2 和表 3 可知,总孔隙率与氯离子扩散系数几乎呈线性关系(图 6),总孔隙率增大,扩散系数也增大。根据 Mindess 等人<sup>[14]</sup>对孔的划分,水泥基材料中毛细孔占主体,正如吴中伟指出,水泥石中孔径<20 nm 为无害孔,对氯离子的传输影响很小,因此,笔者重点分析毛细孔。在水泥水化早期毛细孔是完全连通的,这些孔远大于凝胶孔,随着水化产物的增加,毛细孔数量不断减少,毛细孔径变的越来越小,而且部分连通。当水化到一定程度后这些毛细孔将终止连通,在不同阶段毛细孔的连通性可以作为水灰比和养护龄期的函数。在毛细孔连通与非连通之间存在一个临界值(也称为逾渗阈值),大于这个临界值,即使水泥完全水化,总存在开口的毛细孔洞。Song<sup>[15]</sup>根据 Bentz 结果指出水泥浆体的临界值,无论是否添加矿物掺合料,这个值均是 0.18。Bentz 等<sup>[16]</sup>提出水泥基复合材料的相对扩散系数作为毛细孔隙率的函数,其表达如下:

$$\frac{D}{D_0} = 0.001 + 0.07\varphi(x)^2 +$$

$$1.8H(\varphi(x) - \varphi_{\text{cri}}) \cdot (\varphi(x) - \varphi_{\text{cri}})^2, \quad (3)$$

式中: $D_0$  为离子在自由水中的扩散系数,25 °C 时取  $2.032 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $\varphi(x)$  为在距集料表面  $x$  处的毛

细孔隙率; $H$  为 Heaviside 函数, $\varphi(x) > \varphi_{\text{cri}}$  为 1,否则为 0; $\varphi_{\text{cri}}$  为逾渗阈值。

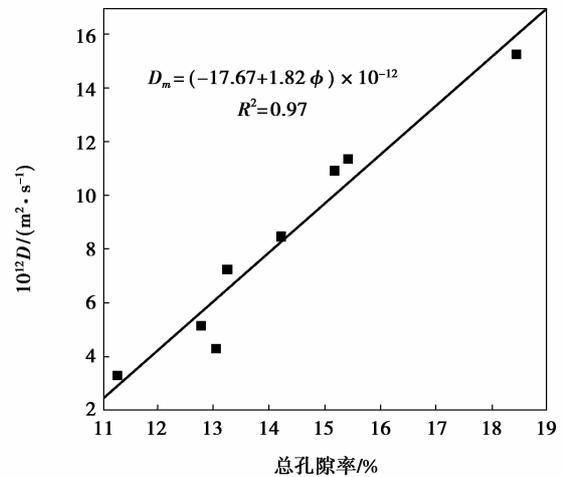


图 6 总孔隙率与扩散系数关系

由表 3 知:砂浆的毛细孔隙率小于或者等于 18%,因此,方程(3)中的第 3 项可以忽略,这样水泥基材料的相对扩散系数可以转为绝对扩散系数。因此方程(3)可转化为

$$D_m = a + b\varphi^2, \quad (4)$$

式中  $a$  和  $b$  为实验常数。测试的氯离子扩散系数和毛细孔隙的关系如图 7 所示。实验数据通过按照方程(4)回归分析得到:

$$D_m = (-1.376 + 0.054\varphi^2) \times 10^{-12}, \quad (5)$$

从图 7 中可以看出,氯离子扩散系数与毛细孔隙率之间有很好的相关性,其  $R^2 = 0.91$ ,因此根据式(5)可以合理预测砂浆试样的氯离子扩散系数。

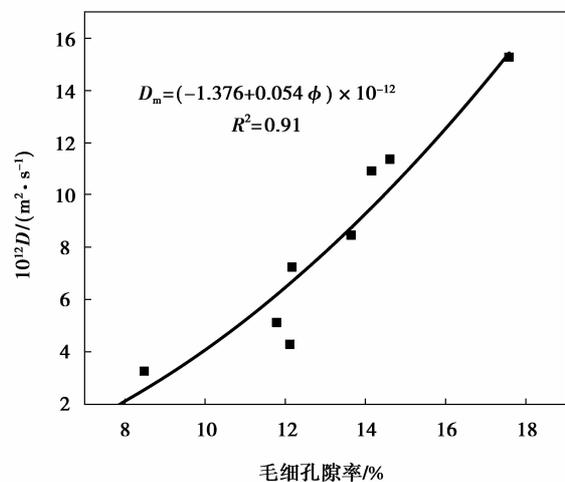


图 7 毛细孔隙率与扩散系数关系

## 2.4 孔的连通性和扩散系数之间的关系

在普通混凝土或砂浆中,骨料的存在对传输性能有正负效应。稀释和曲折效应降低了氯离子的扩散系数,而界面区和逾渗效应增加氯离子扩散系数。因此,氯离子在混凝土中的扩散主要取决于毛细孔隙率以及这些毛细孔形成的连通孔隙,只有这些连通孔隙对氯离子的扩散起作用。毛细孔的连通性一般用连通孔径表示,该参数可反映孔隙的连通性和渗透路径的曲折性,其定义为:进入的孔体积与孔径函数曲线的突变点(inflexion point),如图 9 所示,在进汞的  $dv/d(\log d)$  曲线上的最大值处对应的孔直径。连通孔径也称为临界孔径,其理论基础为,材料由不同尺寸的孔隙组成,较大的孔隙之间由较小的孔隙连通,临界孔是能将较大的孔隙连通起来的各孔的最大孔径。故连通孔径代表了一组相互连通孔隙的最大部分(影响传输性能),研究其对传输性能的影响有极其重要的意义。各试样的连通孔径与宏观试样的扩散系数之间的关系如图 9 所示,通过回归分析可得到如下关系:

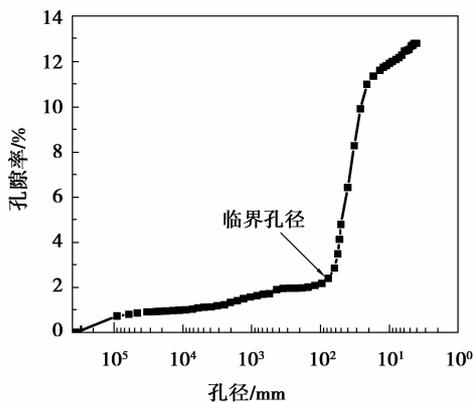


图 8 连通孔径定义

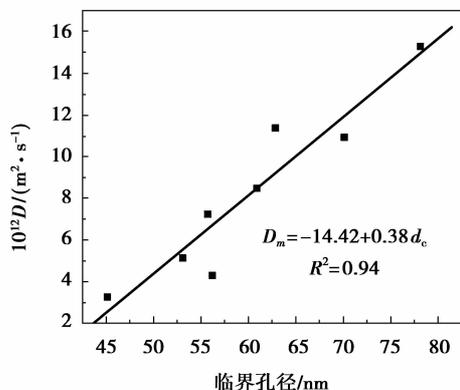


图 9 扩散系数与连通孔径的关系

$$D_m = (-14.42 + 0.38d_c) \times 10^{-12}. \quad (6)$$

式中:  $d_c$  为毛细孔的连通孔径, nm;  $D_m$  为砂浆的扩

散系数,  $m^2/s$ 。

从图中可以看出,连通孔径和砂浆的扩散系数之间有很好的线性关系,其  $R^2 = 0.94$ , 氯离子扩散系数随连通孔径的增加而增加。

## 3 结 论

1) 硬化水泥石中,骨料的存在改变了孔结构分布,对于 M30S、M40S、M50S 试样,孔隙率随骨料体积分数的增加而增加,其中  $>200$  nm 的孔隙增加显著,  $10 \sim 200$  nm 之间的孔分布变化微小,而当骨料的体积分数超过 50% 时,  $10 \sim 200$  nm 的孔隙显著增加,证实当骨料的体积分数超过一定限度时,对传输性能的影响也发生显著变化。

2) X-CT 测试的孔隙结构分为 3 类,即  $\leq 1$  mm<sup>3</sup>、 $1 \sim 10$  mm<sup>3</sup> 和  $> 10$  mm<sup>3</sup>; M30S、M40S、M50S 和 M65S 试样的总孔隙率依次是 0.89%、1.24%、1.56% 和 5.45%,当骨料的体积分数超过 50%,  $\leq 1$  mm<sup>3</sup> 的孔隙显著增加,尤其在 M65S 试样中,该孔隙率是总孔隙的 54%。

3) 水灰比不同的 M23-50、M50S 和 M53-50 试样,总孔隙率随水灰比的增加而增加,单位浆体中孔隙率的变化显著,水灰比越低,多孔的界面区对孔结构的影响越显著,而水灰比较高时,水泥石基体自身的孔隙较大,界面区大孔的分布对整个材料的孔结构分布影响很小。

4) 骨料的粒径和级配对水泥基材料孔结构的影响也很显著。M50S、M50C 和 M50F 3 种砂浆试样而言,骨料的细度模数越小,界面区的体积分数越大,导致总孔隙率也增加。CT 测试的 M50S、M50C 和 M50F 的孔隙率依次是 1.56%、1.87% 和 4.16%,其中 M50S 与 M50C 相比,似乎大孔洞略多,小孔隙较少,而 M50F 明显含有更多细小的相对均匀的孔隙分布,  $\leq 1$  mm<sup>3</sup> 的孔隙是总孔隙的 67%。

5) 水泥基复合材料的毛细孔主要影响其扩散系数, MIP 测试的毛细孔隙率和氯离子扩散系数之间的经验方程证实毛细孔隙率和扩散系数之间有很好的相关性。

6) 连通孔径用来评价水泥基复合材料的连通性,氯离子扩散系数受到孔的连通性影响。扩散系数随连通孔径的增加而增加,且扩散系数和连通孔径之间有很好的线性关系。

## 参考文献:

[1] 孙国文, 孙伟, 张云升, 等. 预测氯离子在水泥基复合

- 材料中有效扩散系数[J]. 东南大学学报:自然科学版, 2011,41(2): 376-381.
- SUN Guowen, SUN Wei, ZHANG Yunsheng, et al. Predicting effective chloride ion diffusion coefficient in cement-based composite materials [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2011, 41 (2):376 -381.
- [ 2 ] 刘培生,马晓明. 多孔材料检测方法[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.
- [ 3 ] Ye G, Hu J, Breugel K V, et al. Characterization of the development of microstructure and porosity of cement-based material by numerical simulation and ESEM image analysis [J]. Materials and Structures, 2002, 35(10):603-613.
- [ 4 ] Pivonka P, Hellmich C, Smith D. Microscopic effects on chloride diffusivity of cement pastes: a scale-transition analysis[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(12):2251-2260.
- [ 5 ] Halamickova P, Detwiler R J, Bentz D P, et al. Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(4):790-802.
- [ 6 ] 黄晓峰,郑建军,周欣竹. 水泥石氯离子扩散系数的简单解析解[J]. 建材世界, 2010,31(2):4-6.
- HUANG Xiaofeng, ZHENG Jianjun, ZHOU Xinizhu. Simple analytical solution for the chloride diffusivity of cement paste[J]. The World of Building Materials, 2010, 31(2):4-6.
- [ 7 ] Li S Q, Roy D M. Investigation of relations between porosity, pore structure, and  $\text{Cl}^-$  diffusion of fly ash and blended cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 1986, 16 (5): 749-759.
- [ 8 ] Sun G W, Sun W, Zhang Y S, et al. Relationship between chloride diffusivity and pore structure of hardened cement paste [J]. Journal of Zhejiang University Science A: Applied Physics & Engineering, 2011, 12(5):. 360-367.
- [ 9 ] Caré S. Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(7):1021-1028.
- [10] Ke Y, Ortola S, Beaucour A L, et al. Identification of microstructural characteristics in lightweight aggregate concretes by micromechanical modelling including the interfacial transition zone (ITZ) [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(11): 1590-1600.
- [11] Liu Z Q, Schutter G D, Deng D H, et al. Micro-analysis of the role of interfacial transition zone in "salt weathering" on concrete[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(11): 2052-2059.
- [12] Ayhan M, Gönül H, Gönül I A, et al. Effect of basic pumice on morphologic properties of interfacial transition zone in load-bearing lightweight/semi-lightweight concretes [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(5):2507-2518.
- [13] Sun G W, Sun W, Zhang Y S, et al. Quantitative analysis and affecting factors of the overlapping degree of interfacial transition zone between neighboring aggregates in concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2011, 26(1):147-153.
- [14] Mindess S, Young J F, Darwin D. Concrete[M]. New Jersey: Prentice Hall, 2003.
- [15] Song H W, Jang J C, Saraswathy V, et al. An estimation of the diffusivity of silica fume concrete [J]. Building and Environment, 2007, 42(3):1358-1367.
- [16] Garboczi E J, Bentz D P. Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete [J]. Advanced Cement Based Materials, 1998, 8 (2): 77-88.

(编辑 王维朗)