第 54 卷第 2 期
2026 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 2
February，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250467

盐结晶侵蚀下水泥基材料孔隙结构与传输性能演变规律

熊青香[1,2]，刘清风[1,2]

(1. 上海交通大学海洋工程全国重点实验室，上海 200240；2. 上海市公共建筑和基础设施数字化运维重点实验室，上海 200240)

摘 要：水泥基材料的孔隙结构是决定其耐久性能的关键因素。盐结晶作为典型的耐久性劣化诱因，通过物理与化学反应改变孔隙结构并影响传输性能。为解析这一复杂过程，本工作首先构建了盐结晶作用下孔隙填充路径及孔隙结构演变数学模型；在此基础上提出了固有渗透性能预测方法，并考虑水饱和度和与气体分子滑移效应的影响，构建了非饱和状态下的气体渗透修正模型；最终，通过耦合孔隙结构特征参数和渗透系数的关系，建立了吸水率及毛细吸水高度预测模型，并采用第三方试验数据验证模型的可靠性。研究结果表明：盐结晶空间分布与外部环境相对湿度及内部干湿界面位置密切相关，非线性填充路径模型可反映局部孔径分布演变规律。其次，采用渗透模型成功预测了 6 组砂浆的固有渗透系数和 3 组砂浆的非饱和气体渗透系数，证实了水饱和临界阈值的存在，当超过该阈值时气体传输性能显著衰减。最后，发现吸水性能与孔隙结构呈正相关，与相对湿度呈负相关，且在盐结晶过程中孔隙率的增大会强化吸水性能，这一趋势在高湿度环境(RH>80%)下尤为突出。

关键词：孔隙结构；盐结晶；非饱和状态；渗透系数；吸水率
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0470–14
网络出版时间：2026–01–13

水泥基材料的耐久性能与其孔隙结构密切相关，尤其是连通度较高的孔隙，为水分和有害物质的输运提供便利[1, 2]。盐结晶是影响滨海地区混凝土耐久性最普遍、最重要的病害之一[3]，普林斯顿大学 Scherer[4]指出几乎不可能阻止盐溶液渗透及盐结晶侵蚀。定量评估盐结晶对孔隙结构的影响是明确盐结晶侵蚀机理、评价水泥基材料耐久性能的关键。

孔隙特征是影响多孔材料毛细吸水和盐结晶过程的重要参数[5]。日本埼玉大学的 Yu 等[6]研究发现，不同孔径族群对盐结晶破坏过程影响显著：大孔(孔径范围为 0.1~5.0 μm)主导毛细吸水过程，而小孔(孔径<0.1 μm)中更容易产生高结晶压力。其背后的原因是：首先，盐溶液更易侵入大孔含量较高的多孔材料，且在干燥阶段因蒸发效应加剧，导致局部孔隙率先达到过饱和状态；其次，尽管干燥过程中大孔与小孔均会出现孔隙溶液过饱和现象，但大孔隙的盐饱和度会在盐结晶压力充分积累前即发生衰减。相较之下，盐结晶优先在小孔隙中形成，且在非平衡状态下小孔隙中的瞬时应力集中效应更为显著，从而更易诱发孔隙结构破坏。类似地，比利时学者 Cardell 等[7]研究发现，总孔隙率可决定多孔材料的盐敏感度和盐侵蚀破坏程度，基于此，他们建立了盐敏感度指数与不同孔径区段孔隙率之间的定量关系，发现具有高比例 Pm5(孔径<5 μm 的孔隙率)和 Pm0.1(孔径<0.1 μm 的孔隙率)的多孔材料，更容易因结晶压力引发盐侵蚀破坏。盐结晶过程中小孔和大孔协同作用，共同促进盐溶液传输及结晶应力的产生。但值得注意的是，以上研究均针对多孔石材展开，关于水泥基材料盐结晶与孔隙结构内在联系的研究尚需深入探索。

孔隙率是一个宏观孔隙结构参数，无法反映水泥基材料的孔隙尺寸分布、几何形态等微观细节[8–9]。即使孔隙率相同的试样，其微观孔隙结构特征也可能存在显著差异；而且即便强度、渗透率等宏观性能相近的材料，其抗盐结晶侵蚀性能也会因孔隙结构

收稿日期：2025–06–13。　修订日期：2025–07–18。
基金项目：国家重点研发计划项目(2024YFB3715100)；国家自然科学基金青年项目(52208268)。
第一作者：熊青香(1992—)，女，博士，助理研究员。
通信作者：刘清风(1986—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–06–13.　**Revised date:** 2025–07–18.
First author: XIONG Qingxiang (1992–), female, Ph.D., Assistant Researcher.
E-mail: qingxiangxiong@sjtu.edu.cn
Correspondent author: LIU Qingfeng (1986–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: liuqf@sjtu.edu.cn

特征的差异而不同[6, 10]。因此，研究盐结晶对孔隙结构的劣化机制时，必须将孔径分布作为重要影响因素。

根据多孔盐结晶经典理论及过饱和结晶压力假说，在温湿度变化的环境下，毛细吸水作用会将环境中的盐溶液输送至水泥基材料内部，伴随着水分蒸发，在孔隙中形成明显的毛细界面(即干湿过渡区)，导致附近盐溶液浓度上升。当浓度达到过饱和状态时，盐溶液开始结晶；反之，若浓度下降则发生溶解。Zhang 等[11]试验证明，干湿循环作用下盐结晶一般出现在干湿界面附近。基于上述机理，盐结晶主要影响与毛细管弯月面半径相近的孔隙族群。因此，单一的总孔隙率已无法描述这种局部孔隙结构的动态变化，亟需建立能够同时表征总孔隙率和孔径分布的分析方法。

早在 20 世纪 30 年代，哈佛大学 Hatch 等[12]发现孔径分布遵循特定统计规律，即孔隙尺寸分布曲线可由概率密度函数描述，典型模型包括 R–R 分布、Weibull 分布、正态分布及对数正态分布等。宾夕法尼亚州立大学 Diamond 团队[13]进一步指出，水泥基材料水化过程本质是水化产物颗粒间隙的细分演化，随着水化反应进行，水化产物持续将大孔隙分割成小孔隙，使孔隙数量呈对数正态分布。近年来，河海大学 Chen 等[14]、上海交通大学 Hou 等[15]对比了多种概率密度函数对孔径分布拟合效果，并分析了孔隙结构与强度、水灰比及养护时间的关联性，进一步验证了对数正态分布对水泥基材料实际孔径分布的适配性。基于此，本工作采用对数正态分布函数描述水泥基材料的初始孔径，并在此基础上分析盐结晶对孔隙结构的影响规律。

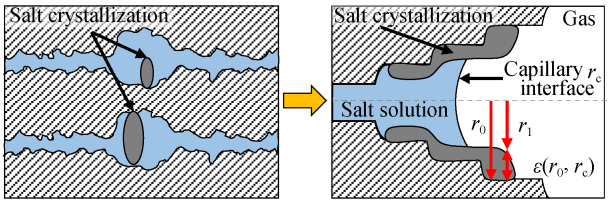
为深入研究盐结晶侵蚀下水泥基材料的孔隙结构与传输性能演变规律，本工作基于以上研究空缺，创新性地提出孔径分布数学表征模型，并据此开发了渗透性能预测方法。通过第三方试验验证模型的可靠性后，进一步分析不同测试方法导致的渗透性能差异现象及其内在机理。最后，研究不同湿度条件下吸水率和吸水高度变化规律，并探究盐结晶侵蚀作用对吸水性能的影响。研究结果将为沿海及除冰盐地区水泥基混凝土结构的微结构表征和耐久性评估提供理论支撑。

1　盐结晶侵蚀下孔隙结构演变模型建立

水泥基材料的孔隙可按半径大小粗略划分为层间孔、凝胶孔、毛细孔和气孔[16]。对于大部分水泥基材料，层间孔和凝胶孔仅占较小比例，且其中的水分易与水化产物结合形成结晶水[17]，对材料传输性能影响有限；Mehta 等[18]研究证实，孔径小于 132 nm 的孔隙比例增加不会降低混凝土的抗渗性能。干燥的大孔仅占总孔隙体积的小部分，且多以孤立空腔形式存在，对物质传输无实质贡献[19]；绝大部分孔隙为相互连通的非饱和毛细孔，该类孔隙在总孔隙中占比最大，是主导水泥基材料传输及耐久性能的孔径族群[20]。因此，本研究聚焦对离子、水分传输具有实际贡献的有效孔隙。此外，基于过饱和盐结晶理论，盐结晶主要发生在干湿界面临近的孔隙区域。鉴于此，本节将建立包含干湿界面与孔径分布特征的孔隙结构演变模型。

1.1　孔隙结构填充路径模型

在自然环境条件下，受降雨或冷凝作用引发的干湿循环效应影响，水泥基材料内部常发生周期性的盐沉积–盐溶解现象。在干燥阶段，孔隙失水，干湿界面区域发生固相盐沉淀，造成孔隙空间被填充；而在湿润阶段，孔隙吸收水分，固相盐溶解，导致孔隙空间增加。干湿界面是盐结晶反应的关键区域，通常位于毛细孔隙内部且将孔隙中的液、气相介质分隔开。若将水泥基材料的有效孔隙看作圆柱状且相互连通的，可构建如图 1 所示的孔隙结构模型。需要注意的是，根据 Flatt 等技术报告[21]中所强调的，盐结晶过程可分为盐结晶累积阶段与盐结晶破坏阶段。本工作将聚焦第 1 阶段，重点研究盐结晶对孔隙结构演变及传输性能的影响机制，暂不涉及结构破坏阶段的失效行为分析。此外，盐结晶模式可分为表面盐结晶和内部盐结晶 2 种类型[22]。鉴于内部结晶通常具有更大的危害性，本研究将聚焦于该过程。



r_0 is the initial pore radius; r_1 is the current pore radius; r_c is the capillary interface and $\varepsilon(r_0, r_c)$ is the erosion quantity induced by salt crystallization.

图 1　水泥基材料孔隙结构模型

Fig. 1　Schematic of the pore structure model of cement-based materials

如图 1 所示，盐结晶侵蚀后的孔隙半径 r_1 可看作初始孔径 r_0 与孔径腐蚀量$\varepsilon(r_0, r_c)$的叠加。

$$r_1 = r_0 + \varepsilon(r_0, r_c) \tag{1}$$

式中：r_c是干湿界面临界孔隙半径，可结合 Kelvin 方程和 Young–Laplace 公式根据相对湿度(RH)推算[23]。

孔隙填充路径是描述盐结晶过程的关键因素，但难以通过试验直接表征。为此，本研究设定了线性均匀与非线性 2 种填充路径，以通过理论解析方法模拟该过程。

均匀填充路径：盐结晶均匀地发生在全部孔隙内，且腐蚀量保持为常数。

$$\varepsilon(r_0,r_c)=\bar{\varepsilon}_U \tag{2}$$

式中：$\bar{\varepsilon}_U$为均匀填充路径下的孔径腐蚀系数，干燥过程发生盐沉积，腐蚀系数大于 0，湿润过程发生盐溶解，腐蚀系数小于 0。

非线性填充路径：盐结晶主要发生在干湿界面附近的孔隙内，且腐蚀量随孔隙半径呈非线性增长；而远离干湿界面的大孔内仅有少量盐结晶，其腐蚀量保持为常数。

$$\varepsilon(r_0,r_c)=r_0\times\bar{\varepsilon}_{NL}\times S(r_0,r_c) \tag{3}$$

式中：$\bar{\varepsilon}_{NL}$为非线性填充路径下的孔径腐蚀系数干燥过程发生盐沉积，腐蚀系数大于 0，湿润过程发生盐溶解，腐蚀系数小于 0，腐蚀系数由孔隙率和孔径分布方程共同决定；$S(r_0,r_c)$是非线性填充方程，具体表达式见文献[24]。

1.2 孔径分布演变模型

水泥基材料水化过程中孔隙数量符合对数正态分布规律；同时，其孔隙尺寸跨越纳米至微米多个尺度，总体孔径分布曲线呈多峰特征，因此，可采用复合对数正态分布描述盐结晶前的初始孔径分布(P_0)。

$$P_0(r_0)=\sum_{k=1}^{n}\alpha_k\times P_{0,k}(r_0,\mu_k,\sigma_k) \tag{4}$$

$$P_{0,k}=\frac{1}{\sigma_k\times\sqrt{2\pi}\times r_0}\times\exp\left\{-\frac{[\ln(r_0)-\mu_k]^2}{2\sigma_k^{\,2}}\right\} \tag{5}$$

式中：α_k是第 k 个孔隙族群的体积分数且$\sum\alpha_k=1$；$P_{0,k}$表示第 k 个子对数正态分布；μ_k和σ_k分别为该子分布的位置参数与形状参数。整体拟合效果可用复合分布的中值(M)进行量化评估，即$M=\sum\alpha_k\cdot\exp(\mu_k)$。本研究将影响传输过程的有效孔隙按照孔径大小划分为大层间孔(0.5~2.5 nm)、凝胶孔(2.5~10.0 nm)、小毛细孔(10~50 nm)和大毛细孔(50~10μm)[25]；并采用 4 个子对数正态分布函数描述各类孔隙的分布特征，因此，式(4)中 k 取值为 4。

进一步地，盐结晶前的初始孔隙率[$\varphi_0(r_0)$]分布可表示为：

$$\varphi_0(r_0)=\varphi_0\int_0^{r_0}\sum_{k=1}^{n}\alpha_k\times P_{0,k}(r_0,\mu_k,\sigma_k)\mathrm{d}r_0 \tag{6}$$

盐结晶后，总孔隙率从初值φ_0演变为φ_1。根据盐结晶前后孔隙率与孔隙体积的定量关系[24]，盐结晶后的孔径分布 P_1可表示为：

$$P_1(r_1)=\frac{\varphi_0}{\varphi_1}\times\frac{r_0+\varepsilon(r_0,r_c)}{r_0}\times\sum_{k=1}^{n}\alpha_k\times P_{0,k}(r_0,\mu_k,\sigma_k) \tag{7}$$

式(7)即盐结晶侵蚀过程中水泥基材料的孔径分布(PSD)演变模型。

在非饱和状态下，水泥基材料的水分含量曲线由对应 RH 条件下的含水孔隙体积所决定。如图 1 所示，干湿界面临界孔隙半径为 r_c，β为该界面过渡区的宽度，则水饱和度可表示为式(8)。

$$S_i=\int_{r_c-\beta}^{r_c+\beta}P_i(r_i)\mathrm{d}r_i \tag{8}$$

式中：i=0 对应盐结晶侵蚀前的状态，i=1 对应盐结晶侵蚀后的状态。

2 传输性能演变模型建立

水泥基材料的渗透系数是评价其耐久性的重要指标。研究表明，混凝土表面渗透性直接决定侵蚀介质(液体、气体)向基体内部的迁移速率，并深刻影响混凝土的碳化、盐侵蚀、钢筋锈蚀、冻融破坏等劣化过程[26, 27]。Lafhaj 等[28]通过试验手段分别测量孔隙率和渗透系数，并基于二者关系曲线拟合获得定量关系，发现当孔隙率从 0.080 增至 0.135 时，气体渗透系数由 7×10^{-18} m^2 逐渐提升至 16×10^{-18} m^2，从宏观尺度验证了孔隙率与渗透性能的正相关性。但需要特别指出的是：二者并非简单的线性关系，孔隙率高的混凝土其渗透性能未必强；本团队前期研究已证明[29]，相同孔隙率的混凝土，其渗透性能可因孔径分布、孔隙迂曲度等结构差异而迥异；更为重要的是，在非饱和状态下，渗透系数还受饱和度及含水孔隙连通度等因素控制[30]。现有研究多依赖渗透性能与孔隙率的经验关系式，难以考虑以上多种因素的耦合作用，更鲜见盐结晶侵蚀对渗透性能的影响机制研究。因此，本节将探究孔隙微结构与渗透性的内在联系并建立渗透系数预测模型，以期实现水泥基材料渗透性能演变规律的定量分析。

2.1 渗透系数表征模型

渗透系数作为材料的固有属性，与侵入液体或

气体的种类无关，因此也被称为固有渗透系数[31]。目前也存在多种渗透系数预测模型，其中应用最为广泛的是 Katz–Thompson (K–T)模型[23]。

$$K_0 = \frac{\varphi_c}{\tau} \times d_a^2 \tag{9}$$

式中：K_0 是固有渗透系数；d_a 是平均孔隙直径；τ 是表示孔隙复杂程度的迂曲度；φ_c 是毛细孔隙率。

K–T 模型最早被开发应用于岩石的抗渗性能评估。EL-Dieb 等[32]通过试验验证发现，K–T 模型并不适用于水胶比小于 0.4 的水泥基胶凝材料。

接下来，将开发出适用于水泥基材料的渗透系数表征模型。基于第 1 节中建立的孔隙结构模型，水泥基材料的有效孔隙可看作相互连通的圆柱体。假设介质流过孔隙时未与孔隙壁发生相互作用，则可采用 Hagen–Poiseuille 方程表述其渗透性能。

$$K_0 = \frac{\rho}{\eta} \times \left(\frac{r}{8}\right)^2 \tag{10}$$

式中：η 是介质黏度；ρ 是介质密度；r 是孔隙半径。

进一步地，当介质从 A 孔流向 B 孔时，渗透系数可表述为式(11)[31]。

$$K_0 = \frac{1}{8\tau^2}\int_0^{A_c}\int_0^{A_c} r_{eq}{}^2 \times S_A \times S_B \tag{11}$$

式中：A_c 是临界孔隙率下孔隙空间的归一化参数；r_{eq} 是等效孔隙半径；S_A 和 S_B 分别为 A 孔和 B 孔的横截面积。

若将 A_c 看作与孔隙率相关的参数，基于式(6)，可以将式(11)进一步简化为式(12)[33]。

$$K_0 = \frac{\varphi_0^2}{8\tau^2} \times \left(\int_0^{\infty} r_0 \times P_0(r_0)\,\mathrm{d}r_0\right)^2 \tag{12}$$

式(12)为水泥基材料固有渗透系数的表达式。可以看到，与 K–T 模型相比，式(12)中还包含了总孔隙率、孔喉尺寸、孔径分布等关键参数，因此可将该模型命名为 Pore size distribution–Permeability (PSD-K)模型。理论上，固有渗透系数可通过饱和状态下液体或气体渗透系数进行等效表征。然而，大量试验表明[34, 35]，同一材料体系的气体渗透系数通常较液体渗透系数高 1~3 个数量级。

在自然环境条件下，水泥基材料多处于非饱和状态，因此，可在式(12)中引入干湿界面参数 r_c，形成气体渗透系数[式(13)]。

$$K_g = \frac{\varphi^2}{8\tau^2} \times \left(\int_{r_c}^{\infty} r_0 \times P_0(r_0)\,\mathrm{d}r_0\right)^2 \tag{13}$$

式中：K_g 是气体渗透系数。

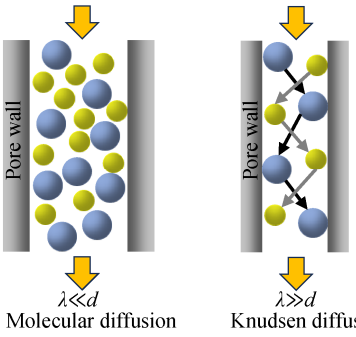


图 2　水泥基材料孔隙结构内的气体分子传输机理

Fig. 2　Transport mechanism of gas molecules in the pore structure of cement-based materials

气体分子渗透性能与传输机制密切相关，可通过努森数(气体分子平均自由程 λ 与孔隙尺寸 d 之比)判定[36]。如图 2 所示，当气体分子平均自由程远小于孔隙尺寸时，干燥孔隙中气体分子输运以浓度差驱动的分子扩散为主，渗透系数可由式(13)确定。当气体分子平均自由程远大于孔隙尺寸时，气体分子与孔隙壁的碰撞效应不可忽略，气体分子输运以努森扩散为主，此时由于气体分子与孔隙壁间的碰撞滑移运动显著降低了流动阻力，导致渗透性能增强。因此，为提升模型预测精度，必须考虑气体分子滑移效应[37]。

$$K_a = K_g \times \left(1 + \frac{b}{\overline{P}}\right) \tag{14}$$

式中：K_a 是考虑气体分子滑移效应的修正渗透系数；$\overline{P}$ 是平均气压；b 是滑移常数。

$$b = \alpha \times \left(K_g \times 10^{17}\right)^{-\beta} \tag{15}$$

式中：α 和 β 为根据气体侵入试验拟合的参数。

此外，考虑到水饱和度对渗透性能的影响，基于 Van Genuchten Mualem (VGM)模型[38]，表观气体渗透系数可修正为式(16)。

$$K_g(S_l) = K_g \times \left(1 + \frac{b}{\overline{P}}\right) \times (1 - S_0)^n \times (1 - S_0^{1/m})^{2m} \tag{16}$$

式中：S_0 可由式(8)计算，m 和 n 均可通过试验拟合确定。至此，完成了非饱和状态下渗透系理论模型构建工作。

2.2　盐结晶侵蚀下渗透系数演变模型

盐结晶对水泥基材料最直接的作用即改变孔隙率，进而影响其渗透性能。该变化规律可用 Van Genuchten (VG)模型[39]表征：

$$K_l(\varphi_0, \varphi_l) = K_0 \times \left(\frac{\varphi_l}{\varphi_0}\right)^2 \times \left(\frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi_l}\right)^2 \tag{17}$$

式中：K_0 和 K_l 分别表示孔隙率由 φ_0 发展至 φ_l 状态

时对应的渗透系数。

上述 VG 模型仅以全局孔隙率作为单一输入参数，未能全面考虑盐结晶过程中迂曲度、孔喉尺寸等孔隙结构特征的协同影响。然而，实际上混凝土宏观性能的劣化过程受多尺度孔隙结构的综合调控[2]，不同孔径分布族群对离子传输和侵蚀产物沉积具有差异化影响作用。因此，必须建立孔隙结构参数与宏观性能衰减规律之间的理论模型。

首先，类比式(12)中盐结晶前的固有渗透系数 K_0，可初步建立盐结晶后的固有渗透系数表达式：

$$K_1=\frac{\varphi_1^2}{8{\tau_1}^2}\times\left[\int_0^{\infty} r_1\times P_1(r_1)\mathrm{d}r_1\right]^2 \tag{18}$$

其次，将式(7)代入式(18),可得耦合盐结晶侵蚀下水泥基材料固有渗透系数动态预测模型为式(19)。

$$K_1=\frac{\varphi_1^2}{8{\tau_1}^2}\times \left\{\int_0^{\infty}\frac{\varphi_0}{\varphi_1}\times\frac{\left[r_0+\varepsilon(r_0,r_c)\right]^2}{r_0}\times\sum_{k=1}^{n}\alpha_k\times P_{0,k}(r_0,\mu_k,\sigma_k)\mathrm{d}r\right\}^2 \tag{19}$$

$$\tau_1=-1.5\tanh\left[8.0(\varphi_1-0.25)\right]+2.5 \tag{20}$$

式中：τ_1 表示盐结晶后孔隙结构的迂曲度。

2.3 毛细吸水高度预测

图 3 展示的是混凝土中的盐结晶过程：一定温湿度环境条件下，盐溶液通过毛细吸水和蒸发作用向混凝土内部迁移，当吸水速率与蒸发速率达成动态平衡时，在混凝土表面或者内部形成干湿界面平衡位置(即吸水高度 h)。根据多孔介质盐结晶理论，当 h 附近区域的盐溶液浓度未达到超饱和状态时，盐溶液会在浓度梯度差驱动下回流至混凝土底部；

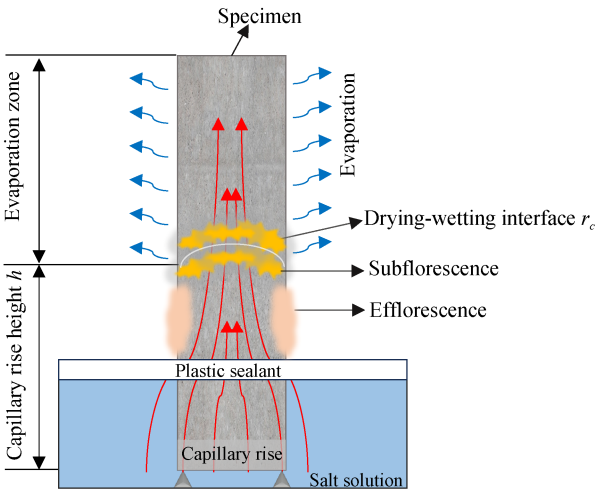


图 3 盐结晶侵蚀过程中的毛细吸水作用

Fig. 3 Mechanisms of capillary-action during salt crystallization

而当局部浓度突破超饱和度时，则发生盐结晶。研究表明，吸水高度是控制盐结晶过程的关键参数：h 值越大，混凝土吸收的盐溶液愈多，局部盐浓度越高，盐结晶侵蚀破坏风险越大[40]。此外，吸水率对盐结晶模式具有调控作用：对于相同孔隙率的多孔介质，高吸水率材料因毛细传输占优，盐结晶更易出现在表面；而低吸水率材料因蒸发作用占主导，结晶更倾向于发生在内部。这种结晶模式的差异性本质上是毛细吸水与蒸发作用竞争机制的外在表现。鉴于吸水高度的现场实测存在诸多困难，建立考虑多种因素耦合作用的理论预测模型并实现对毛细吸水特性精准量化表征，对于评估盐结晶过程非常重要。

通常情况下，吸水高度可用式(21)计算。

$$h=\eta_{\mathrm{A}}\times\sqrt{t} \tag{21}$$

$$\eta_{\mathrm{A}}=\sqrt{\frac{2K_0\times P_{\mathrm{c}}}{\mu}} \tag{22}$$

式中：η_{A} 为吸水率[41]；K_0 为固有渗透系数，由式(12)给定；μ 是溶液的黏滞系数，取值为 0.001 Pa·s；P_{c} 为毛细压力，P_{c} 可由 Young–Laplace 方程表征。

$$P_{\mathrm{c}}=\frac{4C\times\gamma\times\cos\theta}{d_{\mathrm{a}}} \tag{23}$$

式中：C 是与孔隙壁吸附层特性相关的无量纲参数，取值为 2.15；γ 是表面张力，取值为 0.072 75 N/m；θ 为固液接触角，取值为 0°；d_{a} 是平均孔隙直径。

在盐结晶过程中，吸水率会随孔隙结构特征、含水饱和度等因素的变化而改变。基于 PSD-K 模型，将式(23)代入式(22)，可获得吸水率表达式[式(19)]。

$$\eta_{\mathrm{A},1}=\sqrt{\frac{8C\times\gamma\times\cos\theta}{\mu}}\times\sqrt{\frac{K_1}{d_{\mathrm{a}}}} \tag{24}$$

式中：K_1 为盐结晶侵蚀后的为固有渗透系数，其值由式(19)计算。

采用 PSD-K 模型可实现量化分析盐结晶侵蚀作用下吸水率和吸水高度的变化规律。

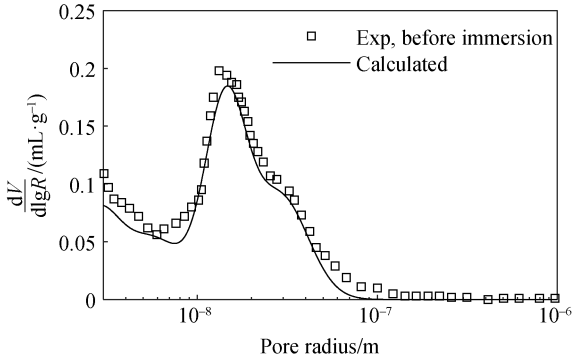
3 结果与讨论

本节将从多个角度验证所建立模型的可靠性，并根据模型计算结果分析渗透性能变化规律。首先，采用复合对数正态分布函数描述水泥基材料的初始孔径分布，并验证盐结晶作用下 2 种填充路径的合理性；其次，利用本工作所提的渗透模型计算不同砂浆材料的本征渗透系数与非饱和气体渗透系数，并揭示盐结晶作用下渗透性能演变规律；最后，通

过第三方试验数据预测 3 种砂浆试件的吸水性能，对比验证吸水模型的可靠性，同时分析孔隙率与相对湿度对吸水性能的影响。

3.1　孔隙结构的演变

本节将验证所建立孔隙结构演变模型的可靠性。以 Zhang 等[11]的试验结果为基准，选取未掺加任何矿物掺合料的标准砂浆(PC 试样，水胶比为 0.5)测试数据作为第三方验证依据。PC 试样在完成 28 d 养护与水化后，被半浸没于 10%(质量分数)的 Na_2SO_4 溶液中 1 个月，采用压汞法(MIP)分别测得盐侵蚀前后的孔隙率和孔径分布情况。图 4 所示的是通过 MIP 试验与式(4)计算得到的 Na_2SO_4 溶液浸泡前 PC 试样的孔径分布曲线，表 1 列出了式(4)所需的参数取值，4 个分区代表的是 4 种孔径范围的孔隙族群子对数正态分布参数取值。通过对比发现：根据 MIP 实测结果得出的孔径中值为 0.200 nm，而根据式(4)模型计算中值为 0.146 nm，两者相对偏差率为 27%，表明该模型能够覆盖纳米级至微米级范围内大部分孔径，可初步表征对传输过程有重要贡献的孔隙结构。



dV represents the differential of pore volume; dlg$R$ represents the differential of the logarithmic aperture.

图 4　Na_2SO_4 侵蚀前 PC 试样的初始 PSD 测试与计算结果

Fig. 4　Experimental and calculated results for initial PSD of PC specimen before Na_2SO_4 immersion

当 PC 试样浸泡 1 个月后，实测总体孔隙率由 25.9%下降至 16.9%，表明盐结晶确实对孔隙起到了填充作用。为了定量描述盐结晶对孔隙结构影响作用，采用 1.1 节提出的均匀填充(U)与非线性填充(NL) 2 种模型，分别模拟孔隙结构演变过程，并将模拟结果与实测数据进行对比分析。均匀填充路径下孔径腐蚀系数计算结果为 $\bar{\varepsilon}_U = -4.846$ nm，非线性填充路径下孔径腐蚀系数计算值为 $\bar{\varepsilon}_{NL} = -61.6$ nm。试验数据显示，PC 试样经过 1 个月盐侵蚀后，其孔径分布曲线整体明显向左偏移。这表明除了盐结晶填充作用，持续的水化反应也对孔隙结构有显著影响。水化反应产生的 C-S-H 凝胶也会导致孔隙壁增厚，孔隙半径减小。因此，初步假设水化产物在全部孔径范围内均匀沉积，且水化作用引起的孔径缩减量 Δ_{hyd} 为定值，取为盐结晶腐蚀系数的 1/10[42]。

表 1　硫酸盐侵蚀前 PC 试样的孔径分布参数

Table 1　Morphological parameters for initial PSD of PC specimen before Na_2SO_4 immersion

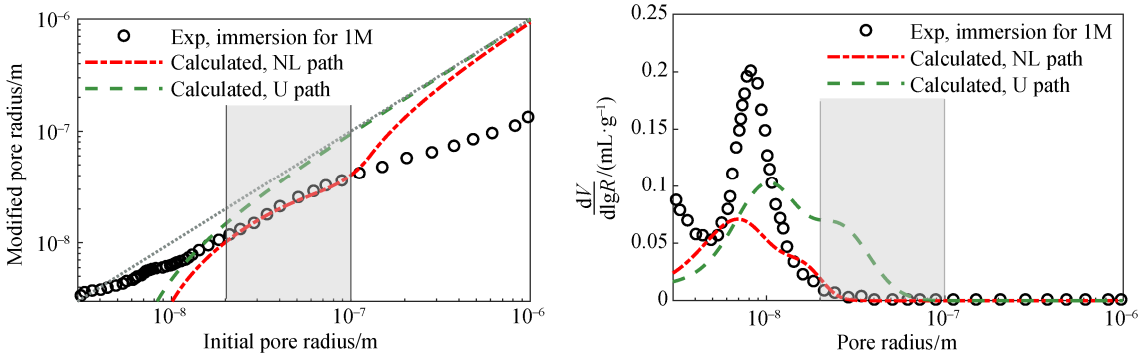
Sub-distribution	α_k	μ_k /m	σ_k
1	0.077	–16.799	0.314
2	0.163	–15.643	0.220
3	0.255	–15.036	0.282
4	0.505	–14.897	0.201

Note: Cumulative pore volume intruded by MIP: 0.128 mL/g; experimental median value: 2.00×10^{-8}m; calculated median value by PSD model: 1.46×10^{-8}m; α_k, μ_k and σ_k are the volume fraction, location parameter and shape parameter of the kth sub-distribution, respectively.

图 5a 和图 5b 所示的是分别采用 U 模型和 NL 模型计算的 PC 试样在 Na_2SO_4 溶液中半浸泡 1 个月后孔隙结构变化状况。在盐结晶与水化作用下，U 模型预测的 PC 试样在各孔径范围内的孔隙呈均匀减小趋势；相应地，盐侵蚀后孔径分布曲线整体向小孔隙方向偏移，表明盐结晶均匀填充所有孔隙。相比之下，NL 模型则表征了盐侵蚀作用下局部孔隙的演化特征。在 RH=96.5%的试验条件下，计算得到干湿界面临界孔隙半径 r_c=64.9nm。若假设干湿界面开口宽度 β 与 r_c 相等，则盐结晶有效作用范围可估算为 0~129.8 nm。由图 5a 和图 5b 可见，NL 模型在 20~100 nm 区段的预测孔径分布与实测结果较为接近，但低估了<20 nm 区段的孔径分布概率，同时高估了>100 nm 区段的孔径分布。造成这一偏差的主要原因是均匀水化产物沉积的假设。进一步而言，在 NL 填充模式下，盐结晶集中于干湿界面附近，再加上水化产物对所有范围孔隙均匀减小的简化处理，导致小孔隙(<20nm)填充作用被放大，而大孔径(>100nm)的填充作用被显著低估。文献[5]中的对比试验为此提供了直接证实：应用 NL 模型预测天然石灰岩(仅发生盐结晶，无水化反应)的孔隙结构演变时，在 RH=35%与 RH=60%的条件下，该模型能初步预测盐结晶对孔径分布的影响。水泥基材料的盐结晶过程伴随着水化反应。均匀水化产物沉积的假设虽能简化计算，但与实际情况存在较大差异。后续研究需考虑非均匀水化效应，以提升盐结晶侵蚀作用下水泥基材料孔隙模型预测精度。

另外，还需要特别说明的是，本案例中试验观

测表明盐结晶不仅发生在孔隙内部，亦出现在试样表面。但表面结晶未对孔隙率测量结果产生影响，因此，模型仍关注内部盐结晶过程中孔隙结构演变预测。



(a) Pore radius modification under different pore filling paths　(b) PSD modification under different pore filling paths

图 5　Na_2SO_4 侵蚀后 PC 试样的孔隙结构演化

Fig. 5　Evolution for pore structure of PC specimen after Na_2SO_4 immersion

3.2　渗透性能的演变

本节围绕多种砂浆材料的渗透性能展开调研。表 2 列出了用于验证本工作所提渗透模型的水泥基材料配比，M1~M3、M40~M60 均为普通砂浆试样。表 3 所示的是这 6 组砂浆试样的孔隙特征参数。

首先，分别采用 K–T 模型[式(9)]与 PSD-K 模型[式(12)]计算上述 6 组砂浆的固有渗透系数并与实测结果作对比。如图 6 所示，M1~M3 的渗透系数是采用水侵入法测定，而 M40~M60 的渗透系数则通过气体侵入法获得。结果表明：对于 M40~M60 试样，2 种模型预测值与实测值比较吻合；而对于 M1~M3 试样，2 种模型均显著高估了渗透性能。进一步对比发现：水测渗透系数较气测结果低 1~3 个数量级。接下来将结合水泥基材料的微结构及物性特征，深入分析该异常现象的成因，并解释为什么 K–T 模型与 PSD-K 模型能较为客观地评估气体渗透系数的原因。

表 2　M1~M3 和 M40~M60 试样的组成

Table 2　Compositions for M1–M3, M40–M60 specimens

Mix	W/B ratio	Cement	Sand/Binder	Ref.
M1	0.5	CEM I 32.5	3.00	[43]
M2	0.5	CEM I 32.5R	3.00	
M3	0.5	CEM II 52.5	3.00	
M40	0.4	CEM II 52.5	1.51	[34]
M50	0.5	CEM II 52.5	1.51	
M60	0.6	CEM II 52.5	1.51	

W/B is water to binder ratio.

表 3　M1~M3 和 M40~M60 试样的初始孔隙结构特征参数

Table 3　Morphological parameters for initial PSD of M1–M3, M40–M60 specimens

Mix	φ	φ_c	d_a /nm	τ	Sub-distribution	α_k	μ_k /m	σ_k	Methods	Measured $K_0\times10^{-17}$/m^2
M1	0.163	0.092	20.000	2.020	1	0.115	–18.010	1.010	Water intrusion[43]	0.140
					2	0.504	–17.310	0.300		
					3	0.058	–16.600	0.100		
					4	0.323	–16.010	2.150		
M2	0.147	0.090	14.700	2.060	1	0.286	–17.980	1.200		0.089
					2	0.552	–17.390	0.300		
					3	0.059	–16.600	0.160		
					4	0.103	–15.010	2.330		
M3	0.124	0.057	17.100	2.090	1	0.336	–17.520	1.400		0.004
					2	0.302	–17.370	0.280		
					3	0.159	–16.560	0.210		
					4	0.203	–15.200	1.000		

(to be Continued)

(Continued Table 3)

Mix	φ	φ_c	d_a /nm	τ	Sub-distribution	α_k	μ_k /m	σ_k	Methods	Measured $K_0\times10^{-17}$/m^2
M40	0.171	0.031	16.000	1.530	1	0.156	–19.610	2.800	Gas intrusion[34]	0.660
					2	0.301	–18.910	0.610		
					3	0.431	–17.700	0.340		
					4	0.112	–15.480	1.700		
M50	0.186	0.077	19.600	1.520	1	0.206	–18.620	0.500		1.960
					2	0.281	–18.330	1.100		
					3	0.411	–17.300	0.400		
					4	0.102	–15.590	2.200		
M60	0.312	0.125	26.600	1.440	1	0.340	–18.910	0.890		7.510
					2	0.300	–17.620	0.420		
					3	0.202	–16.010	0.700		
					4	0.158	–15.010	1.090		

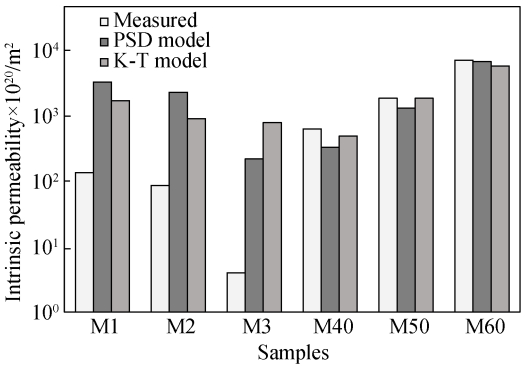


图 6　砂浆试样的固有渗透系数实测值与模型计算结果

Fig. 6　Measured and calculated intrinsic permeability of different mortar specimens

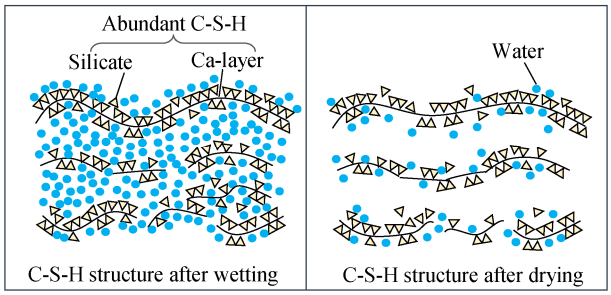


图 7　湿润/干燥过程中 C-S-H 结构的干缩湿胀

Fig. 7　Shrinkage and expansion of C-S-H structure of cement-based materials during wetting/drying conditions

图 7 所示的是 C-S-H 凝胶的层状结构。水侵入法实质上是材料饱水过程，期间 C-S-H 凝胶层间孔被水分填充，导致有效渗流通道减少；同时，饱水环境促进二次水化反应，使得孔隙结构更加致密。相较之下，气体侵入法需对材料做干燥预处理，层间水的脱除引发 C-S-H 凝胶层间距收缩，并伴随着毛细孔隙干燥收缩及微裂缝扩展[44]。此外，气体滑移效应也会影响气体渗透系数实测值。基于以上原因，气体侵入法实测渗透系数较水介质条件高 1~3 个数量级。上述差异性表明，与岩石材料不同，水泥基材料由于 C-S-H 凝胶的层状结构及干缩湿胀特性，其渗透性能呈现显著的测试方法依赖性。由于 K-T 模型和本工作所提的 PSD-K 均未考虑水侵入或湿润状态下 C-S-H 凝胶结构的湿胀效应对孔隙空间压缩及有效传输通道的阻塞，故无法准确预测水渗透系数。在实际工程应用中，需根据材料自身特性及服役环境选择合适的测试方法与预测模型，以客观评估多孔材料的渗透性能。

非饱和状态下，水泥基材料的渗透性能与孔隙结构、水饱和度及侵入介质与孔隙结构间的微观作用密切相关。图 8 展示了 M40~M60 试样的气体渗透系数预测结果。根据气体侵入试验[43]，式(14)中平均气压 $\bar{P}$ 为 0.8 MPa；式(15)中α和β取值分别为 0.3727 和 0.1754，式(16)中 M40~M60 对应的 m 和 n 取值分别为 1.41、1.60、1.37 和 0.64、0.67、0.66。对于 M60 试样，修正模型的预测值与实测值较为吻合；而对于 M40 与 M50 试样，当水饱和度较低时，预测值明显低于实测值，且该偏差随着砂浆水胶比的降低而加剧。初步推测该偏差现象与水泥基材料的孔隙结构特征密切相关。具体而言，水胶比低的砂浆试样(如 M40)孔隙结构更为致密，纳米级孔隙比例高，致使气体分子滑移效应显著增强(图 2)。3 种材料的滑移效应强度由强到弱应为 M40、M50、M60，而采用均质化假设会引发模型计算误差。结合式(16)可知，孔隙结构越细化，气体侵入所需压力值越大，此时若仍采用平均气压计算，将导致气体渗透系数被低估。此外，水饱和度也会影响气体侵入压力的大小。综上，在孔隙结构、测试气压、

水饱和度等多因素耦合作用下，M40 与 M50 的预测结果存在较大偏差。需强调的是，上述影响机制的普适性仍需通过更多试验进行验证。

此外，图 8 显示随着水饱和度的增加，气体渗透系数逐渐减小；同时，发现 M40~M60 试样的饱和度阈值(S_r)为 0.8，对应砂浆内气体渗流通量的转折点。当水饱和度超过 0.8 时，气体渗透系数趋近于 0，这是由于高饱和度下，液相占据小孔隙，气相则聚集在大孔隙[45]，导致水泥基材料中无法形成有效的气体传输通道。S_r 会随着材料状态的不同而变化。Xiong 等[33]指出，即使同种材料，其饱和度阈值也会因孔隙结构和相对湿度的动态耦合作用而发生改变。需要强调的是，在实际工程应用中，S_r 是研究水泥基材料耐久性能的关键参数，与吸水性、抗冻性、耐腐蚀性及强度密切相关，亟需后续研究深入探索其作用机制。

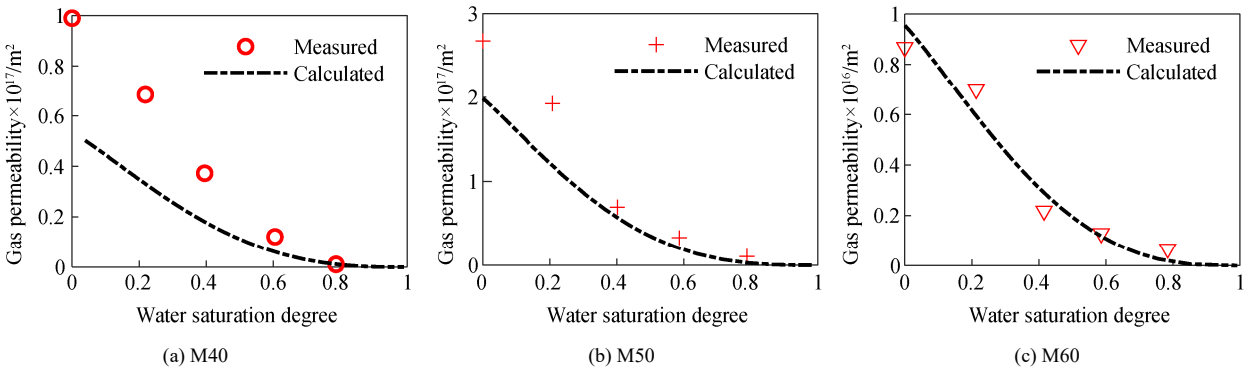


图 8　M40~M60 试样在非饱和状态下的气体渗透系数

Fig. 8　Gas permeability of M40–M60 specimens under unsaturated states

盐侵蚀作用下，水泥基材料中会发生化学腐蚀与物理结晶，2 种作用均会导致固相物质产生，从而影响孔隙结构与渗透性能。如图 9 所示为 Hamami 等[46]的实测结果及式(17)与式(19)定量表征 M40 砂浆的孔隙率和固有渗透系数演变规律，发现随着孔隙率的增加，材料的固有渗透性能逐渐增强；PSD-K 模型与 VG 模型计算结果非常相近，且与同类砂浆(相同水泥原材料与水灰比)实测值变化趋势较为一致。相较于 VG 模型，PSD-K 模型通过引入干湿界面，量化了局部孔径范围内盐结晶引起的孔隙结构演变，从而突出了孔径分布特征对抗渗性能的影响作用。此外，渗透性能还受临界孔隙率、孔隙连通度、骨料–砂浆界面过渡区[47]等因素的影响。未来研究需进一步优化 PSD-K 模型，以实现多因素耦合作用下的抗渗性能的预测。

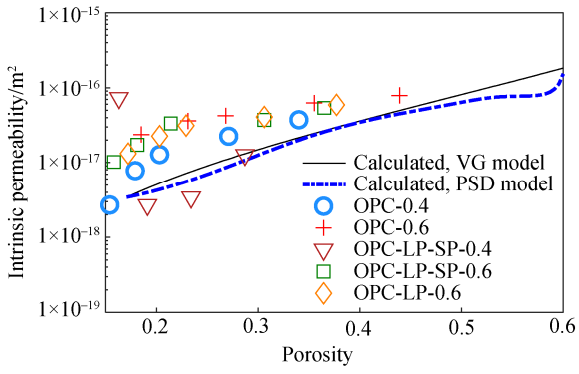


图 9　M40 试样的孔隙率和固有渗透系数变化规律[46]

Fig. 9　Relationship of porosity and intrinsic permeability of M40[46]

3.3　吸水性能的演变

盐结晶过程及结晶模式与吸水率、吸水高度密切相关，而吸水率则取决于外界环境条件及材料的孔隙结构特征。通常采用毛细吸水试验测定材料吸水率，但试验过程耗时较长(数小时到数十天不等)。因此，吸水率预测模型成为合理的表征方法。本节将基于吸水率模型预测多种材料的吸水性能，进一步分析多种因素影响下吸水高度变化规律。为此，以 Zhu 等[48]基于 MIP 测得 GBFS0、GBFS20 和 GBFS50 3 组砂浆试样初始孔径分布为吸水率模型的输入，相应的 PSD 试验结果和模型参数取值分别如图 10 和表 4 所示。GBFS0、GBFS20 和 GBFS503 组砂浆试样的固液比均为 0.4，矿渣掺量(质量分数，下同)依次为 0、20%、50%，对应再生混凝土细粉掺量分别为 100%、80%、50%。随着矿渣掺量增加，3 组试样的孔隙率φ及平均孔隙直径d_a呈递减趋势，φ分别为 0.394、0.237、0.084，d_a 分别为 23 495.560、28 184.380、30 260.920 nm。

表 4　3 组砂浆试样的初始孔隙结构特征参数

Table 4　Morphological parameters for initial PSD of mortar specimens

Mix	Sub-distrbution	α_k	α_k /m	σ_k
GBFS0	1	0.250	–19.710	3.502
	2	0.150	–13.563	0.361
	3	0.342	–12.172	0.382
	4	0.258	–11.393	0.374
GBFS20	1	0.250	–19.814	2.801
	2	0.358	–13.765	0.611
	3	0.232	–12.471	0.550
	4	0.160	–12.050	0.850
GBFS50	1	0.251	–19.711	0.550
	2	0.356	–14.360	0.761
	3	0.234	–12.070	0.800
	4	0.159	–9.552	0.353

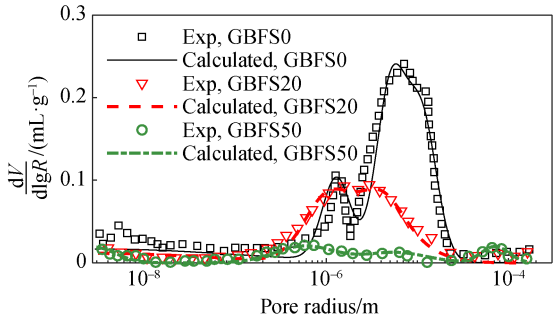


图 10　3 组砂浆试样的初始孔径分布试验与计算结果

Fig. 10　Experimental and calculated results for initial PSDs of mortar specimens

图 11 是基于式(24)预测的 3 组砂浆试样吸水率，模型预测值与实测值较为接近。此外，孔隙率越高，吸水率越大，这也表明孔隙结构直接主导材料的毛细吸水特性。由图 11 可见，矿物掺合料种类与掺量通过改变孔隙结构间接影响吸水率，当再生混凝土细粉掺量为 100%，GBFS0 的吸水率为 GBFS50 的 4 倍，其机理在于：再生混凝土细粉颗粒表面粗糙多孔且内部结构松散，比表面积大，吸水率本身就比普通水泥颗粒要高；且再生骨料细粉中含有旧水泥石和未水化颗粒，导致 GBFS0 的水化程度低于 GBFS50，相应的孔隙结构比较粗糙。如图 10 所示，GBFS0 试样中 0.5~30.0 μm 的大孔含量显著高于 GBFS50。Scherer 等[49]研究证实，孔径小于 10 nm 的凝胶孔对吸水贡献有限，毛细孔(>100 nm)才是决定吸水特性的关键。此类毛细孔容易导致高吸水率，进而降低材料的力学性能和耐久性能。

图 11b 展示了 3 组砂浆试样吸水高度随时间的变化规律：吸水率越大，相同时间内吸水高度越高。在盐结晶过程中，吸水高度对应干湿界面位置，该区域也是水饱和度、盐溶液浓度突变的区域，是盐结晶现象最为严重的部位，需要重点关注。

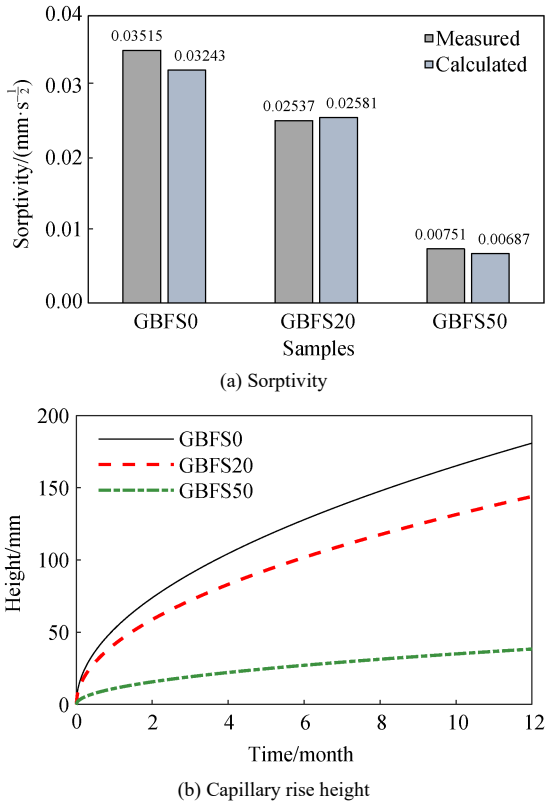
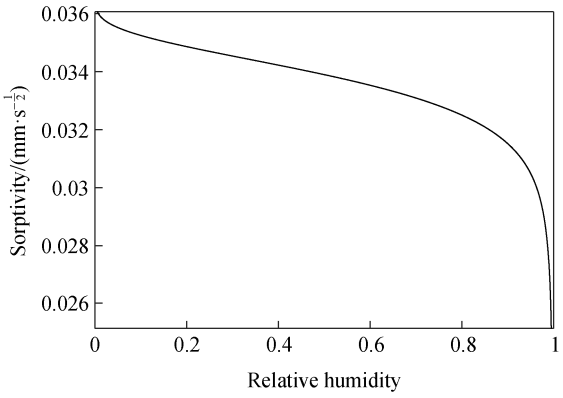


图 11　3 组砂浆试样的吸水率与吸水高度预测结果

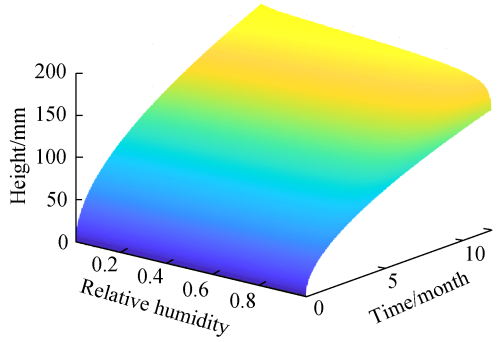
Fig. 11　Calculated results for sorptivity and capillary rise height of mortar specimens

图 12 进一步展示了不同 RH 条件下 GBFS0 试样的吸水率和吸水高度变化规律。研究结果表明，当 RH 从 0 逐渐升高至 100%时，材料吸水率反而降低，对应的毛细吸水高度也减小，这与 Ren 等[50]报道的现象一致，其作用机制可通过孔隙结构、水分分布和毛细作用三者的动态平衡关系来解释：基于式(8)描述的水饱和度计算模型，在低 RH 条件(<80%)下，材料内部存在大量干燥的连通孔隙，此时水分通过毛细作用快速进入孔隙内部，表现为高吸水性能；而在高 RH 条件(>80%)下，孔隙水饱和度持续升高，根据 Young–Laplace 方程，毛细压力与孔隙半径呈反比，水分先填充大孔再填充小孔。随着饱和度增加，水分进入小孔隙需克服更大的毛细阻力，最终表现为吸水率降低与毛细上升高度受限。需要特别说明的是，本案例中假设模型输入参

数孔隙率保持恒定，仅通过改变 RH 条件调控孔隙水饱和度变化，以研究湿度对毛细传输行为的影响作用。



(a) Water sorptivity

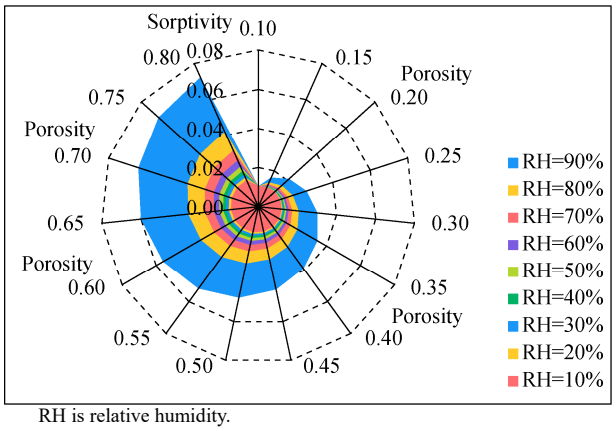


(b) Water absorption height

图 12 不同 RH 条件下 GBFS0 的吸水率与吸水高度变化规律

Fig. 12 Variation of water sorptivity and absorption height of GBFS0 under different RH conditions

图 13 展示的是盐结晶过程中 GBFS0 试样在孔隙率和相对湿度耦合作用下的吸水率变化规律。已知 GBFS0 试样的初始孔隙率为 39.4%，当孔隙率低于该值，表示发生盐结晶，此时孔隙结构被填充，吸水性能逐渐降低；反之，当孔隙率高于初始值，则表示发生盐溶解，此时孔隙率和孔隙空间增加，吸水能力增强，且该现象在高 RH 环境(≥80%)中表现更为显著。其背后的原因为：高 RH 环境下干湿界面位于大孔内部，盐结晶/盐溶解引起的孔隙腐蚀量增大，从而显著影响材料的吸水率。Zhuang 等[51]研究发现，不同 RH 条件下水泥基材料的吸水机理存在差别：低 RH 条件下，吸水过程由蒸发作用主导，而高 RH 条件下，吸水过程则转为毛细吸水主导。需要说明的是，干燥–湿润循环过程中水泥基材料的吸水曲线存在明显滞回效应，但本模型暂未考虑这一影响因素。未来研究需针对不同干湿循环工况，对模型进行拓展与完善。



RH is relative humidity.

图 13 盐结晶侵蚀过程中 GBFS0 吸水率变化规律

Fig. 13 Variation of water sorptivity for GBFS0 during salt crystallization

4 结论与展望

本研究针对水泥基材料中的盐结晶侵蚀对孔隙结构的影响，构建了孔隙结构数学表征模型及相应的渗透性能和吸水性能预测模型，结合第三方试验验证了模型的可靠性，主要结论如下：

1) 盐结晶的位置与环境相对湿度及干湿界面的位置密切相关。本工作采用均匀和非线性孔隙填充模型表征盐结晶后孔径分布，并与实测结果进行对比，发现非线性模型考虑了干湿界面位置，可反映局部孔隙结构演变特征。以试样 PC 为例，该模型能预测 20~100 nm 范围的孔径演变规律。

2) 本工作所提渗透系数预测模型可初步表征水泥基材料的渗透性能，其预测结果与气体侵入法实测数据具有较好的一致性；非饱和状态下，除了孔隙结构，水饱和度与侵入介质特性均会影响渗透过程。通过对渗透模型加以修正，可提高预测精度。此外，研究结果表明，水泥基材料存在水饱和度阈值，超过该阈值后，气体渗透性能显著降低。

3) 吸水率与孔隙率呈正相关，通过引入孔隙结构模型可预测吸水率并表征吸水高度随时间变化规律。进一步分析表明，随着相对湿度升高，吸水率与毛细吸水高度同步降低。在盐结晶侵蚀过程中，随着孔隙率增加，水泥基材料吸水性能逐渐增加；这一趋势在高湿度环境(>80%)下尤为明显。

参考文献:

[1] 陈伟康, 刘清风. 干湿交替下混凝土中水分和多离子耦合传输的数值研究[J]. 水利学报, 2021, 52(5): 622–632.
CHEN Weikang, LIU Qingfeng. J Hydraul Eng, 2021, 52(5): 622–632.

[2] 计洌, 刘清风. 硫–氯耦合侵蚀和钙溶蚀作用下混凝土中物质传输与反应机理的数值研究[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1486–1498.
JI Lie, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1486–1498.

[3] COUSSY O. Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt[J]. J Mech Phys Solids, 2006, 54(8): 1517–1547.
[4] SCHERER G W. Crystallization in pores[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(8): 1347–1358.
[5] XIONG Q X, TONG L Y, HUANG J K, et al. Salt crystallization in porous materials: A quasi-local transport model for evaluating pore filling process[J]. Constr Build Mater, 2025, 462: 139904.
[6] YU S, OGUCHI C T. Role of pore size distribution in salt uptake, damage, and predicting salt susceptibility of eight types of Japanese building stones[J]. Eng Geol, 2010, 115(3–4): 226–236.
[7] CARDELL C, DELALIEUX F, ROUMPOPOULOS K, et al. Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France[J]. Constr Build Mater, 2003, 17(3): 165–179.
[8] TONG L Y, LIU Q F, XIONG Q X, et al. Modeling the chloride transport in concrete from microstructure generation to chloride diffusivity prediction[J]. Comput Aided Civ Infrastruct Eng, 2025, 40(9): 1129–1149.
[9] TONG L Y, XIONG Q X, KE X Y, et al. Advanced modelling of moisture transport process in unsaturated cementitious materials considering multi-modal pore size distributions[J]. Cem Concr Res, 2025, 198: 107973.
[10] MAO L X, LI L Y, WANG Y, et al. Physicochemical modelling in chlorides migration in concrete with account of multi-species coupling, reaction kinetic and pore evolution[J]. Constr Build Mater, 2025, 460: 139707.
[11] ZHANG A, GE Y, DU S, et al. Durability effect of nano-SiO_2/Al_2O_3 on cement mortar subjected to sulfate attack under different environments[J]. J Build Eng, 2023, 64: 105642.
[12] HATCH T, CHOATE S P. Statistical description of the size properties of non uniform particulate substances[J]. J Frankl Inst, 1929, 207(3): 369–387.
[13] DIAMOND S, DOLCH W L. Generalized log-normal distribution of pore sizes in hydrated cement paste[J]. J Colloid Interface Sci, 1972, 38(1): 234–244.
[14] CHEN X D, WU S X. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar[J]. Constr Build Mater, 2013, 38: 804–812.
[15] HOU D W, LI D Y, HUA P C, et al. Statistical modelling of compressive strength controlled by porosity and pore size distribution for cementitious materials[J]. Cem Concr Compos, 2019, 96: 11–20.
[16] SHI D X, BROWN P W, MA W P. Lognormal simulation of pore size distributions in cementitious materials[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(8): 1861–1867.
[17] ZHANG Z D, THIERY M, BAROGHEL-BOUNY V. Numerical modelling of moisture transfers with hysteresis within cementitious materials: Verification and investigation of the effects of repeated wetting–drying boundary conditions[J]. Cem Concr Res, 2015, 68: 10–23.
[18] MEHTA P K, MONTEIRO J M. Concrete Microstructure Properties and Materials[M]. New York: McGraw-Hill Professional, 2013.
[19] 王祉琦, 童良玉, 熊青香, 等. 基于孔隙网络的非饱和水泥基材料氯离子扩散数值研究[J/OL]. 建筑材料学报, 2025: 1–17. [2025–06–10]. https://link.cnki.net/urlid/31.1764.tu.20250610.1335.017.
WANG Zhiqi, TONG Liangyu, XIONG Qingxiang, et al. J Build Mater, 2025: 1–17. [2025–06–10]. https://link.cnki.net/urlid/31.1764.tu.20250610.1335.017.
[20] HUANG Q H, JIANG Z L, GU X L, et al. Numerical simulation of moisture transport in concrete based on a pore size distribution model[J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 31–43.
[21] FLATT R, ALY MOHAMED N, CARUSO F, et al. Predicting salt damage in practice: A theoretical insight into laboratory tests[J]. RILEM Tech Lett, 2017, 2: 108–118.
[22] RODRIGUEZ-NAVARRO C, DOEHNE E. Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern[J]. Earth Surf Process Landf, 1999, 24(3): 191–209.
[23] XIONG Q X, TONG L Y, MEFTAH F, et al. Improved predictions of permeability properties in cement-based materials: A comparative study of pore size distribution-based models[J]. Constr Build Mater, 2024, 411: 133927.
[24] XIONG Q X, MEFTAH F. Determination on pore size distribution by a probabilistic porous network subjected to salt precipitation and dissolution[J]. Comput Mater Sci, 2021, 195: 110491.
[25] MINDESS S, YOUNG J F. Concrete[M]. New Jersey: Prentice-Hall, 1981.
[26] 陈立军, 王永平, 尹新生, 等. 混凝土孔径尺寸对其抗渗性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 500–505.
CHEN Lijun, WANG Yongping, YIN Xinsheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(4): 500–505.
[27] TONG L Y, LIU Q F, XU X, et al. Effect of carbonation on transport properties of cementitious materials under different environmental conditions: A pore-scale modelling[J]. J Clean Prod, 2025, 490: 144669.
[28] LAFHAJ Z, GOUEYGOU M, DJERBI A, et al. Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(4): 625–633.
[29] 高轩, 刘清风. 水泥浆-骨料界面过渡区微观特征的数值研究[J]. 建筑材料学报, 2025, 28(12): 1180–1189.
GAO Xuan, LIU Qingfeng. J Build Mater, 2025, 28(12): 1180–1189.
[30] 童良玉, 刘清风. 考虑多尺度非均质性的混凝土传输性能预测模型[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(10): 1062–1071.
TONG Liangyu, LIU Qingfeng. J Build Mater, 2023, 26(10): 1062–1071.
[31] MAEKAWA K. Multi-Scale Modeling of Structural Concrete[M]. London: CRC Press, 2008: 147–158.
[32] EL-DIEB A S, HOOTON R D. Evaluation of the Katz-Thompson model for estimating the water permeability of cement-based materials from mercury intrusion porosimetry data[J]. Cem Concr Res, 1994, 24(3): 443–455.
[33] XIONG Q X, TONG L Y, ZHANG Z D, et al. A new analytical method to predict permeability properties of cementitious mortars: The impacts of pore structure evolutions and relative humidity variations[J]. Cem Concr Compos, 2023, 137: 104912.
[34] SHI J S, QIAN R S, WANG D F, et al. Experimental study on gas permeability of cement-based materials[J]. Cem Concr Compos, 2022, 129: 104491.
[35] ZHOU C S, CHEN W, WANG W, et al. Indirect assessment of hydraulic diffusivity and permeability for unsaturated cement-based material from sorptivity[J]. Cem Concr Res, 2016, 82: 117–129.
[36] LIU C, LIU Z Y, ZHANG Y S. A multi-scale framework for modelling effective gas diffusivity in dry cement paste: Combined effects of surface, Knudsen and molecular diffusion[J]. Cem Concr Res, 2020, 131: 106035.
[37] NIU Y F, MOSTAGHIMI P, SHIKHOV I, et al. Coal permeability: Gas slippage linked to permeability rebound[J]. Fuel, 2018, 215: 844–852.
[38] VAN GENUCHTEN M T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils[J]. Soil Sci Soc Am J, 1980, 44(5): 892–898.
[39] NGUYEN M D. Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Étude de la dégradation des propriétés de transfert[D]. Paris: Ecole nationale des ponts et chaussées, 2009.

[40] HALL C. Capillary imbibition in cement-based materials with time-dependent permeability[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105835.
[41] ZHANG Z Y, ZOU Y, YANG J, et al. Capillary rise height of sulfate in Portland-limestone cement concrete under physical attack: Experimental and modelling investigation[J]. Cem Concr Compos, 2022, 125: 104299.
[42] FERAILLE-FRESNET A, TAMAGNY P, EHRLACHER A, et al. Thermo-hydro-chemical modelling of a porous medium submitted to high temperature: An application to an axisymmetrical structure[J]. Math Comput Model, 2003, 37(5–6): 641–650.
[43] AMIRI O, AIT-MOKHTAR A, SARHANI M. Tri-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry tests[J]. Adv Cem Res, 2005, 17(1): 39–45.
[44] PENG Z S, LIU Q F, GAO X, et al. Effects of aggregate distribution on the cracking behavior of concrete: A discrete element method study[J]. Cem Concr Compos, 2025, 162: 106119.
[45] ZHANG M Z. Pore-scale modelling of relative permeability of cementitious materials using X-ray computed microtomography images[J]. Cem Concr Res, 2017, 95: 18–29.
[46] HAMAMI A A, TURCRY P, AÏT-MOKHTAR A. Influence of mix proportions on microstructure and gas permeability of cement pastes and mortars[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(2): 490–498.
[47] GAO X, LIU Q F, CAI Y X, et al. A new model for investigating the formation of interfacial transition zone in cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 2025, 187: 107675.
[48] ZHU Z D, HUO W W, SUN H, et al. Correlations between unconfined compressive strength, sorptivity and pore structures for geopolymer based on SEM and MIP measurements[J]. J Build Eng, 2023, 67: 106011.
[49] SCHERER G W. Stress from crystallization of salt[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1613–1624.
[50] REN F Z, ZHOU C S, ZENG Q, et al. The dependence of capillary sorptivity and gas permeability on initial water content for unsaturated cement mortars[J]. Cem Concr Compos, 2019, 104: 103356.
[51] ZHUANG S Y, WANG Q, ZHANG M Z. Water absorption behaviour of concrete: Novel experimental findings and model characterization[J]. J Build Eng, 2022, 53: 104602.

Salt Crystallization-Induced Pore Structure Evolution and Transport Properties Degradation in Cementitious Materials

XIONG Qingxiang[1,2], *LIU Qingfeng*[1,2]
(1. State Key Laboratory of Ocean Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
2. Shanghai Key Laboratory for Digital Maintenance of Buildings and Infrastructure, Shanghai 200240, China)

Extended Abstract

Introduction The durability of cementitious materials in coastal environments is fundamentally challenged *via* salt crystallization, and a prevalent deterioration mechanism alters pore structure and degrades transport properties. While total porosity is commonly considered, pore size distribution (PSD) proves more critical. It is indicated that large pores (*i.e.*, 0.1–5.0 μm) facilitate salt solution ingress, while small pores (*i.e.*, <0.1 μm) generate high crystallization pressures. However, the existing models often fail to capture the complex crystallization at wet-dry interfaces in cement-based materials. This study was to develop a comprehensive mathematical framework using log-normal distributions to characterize the initial PSD and model its evolution under salt attack. We established predictive methods for permeability and sorptivity that could account for pore structure evolution, with validation through independent experiments. In addition, this study also analyzed the performance variations under different testing conditions and investigated water absorption behavior during salt crystallization.

Methods The research methodology was founded on theoretical modeling and third-party experimental validation. First, a mathematical model for pore structure evolution was proposed. The initial pore size distribution (PSD) of cementitious materials was described by a composite log-normal distribution function, dividing pores into four families, *i.e.*, large interlayer pores, gel pores, small capillary pores, and large capillary pores. Two distinct pore-filling paths during salt crystallization were hypothesized, *i.e.*, A uniform (U) filling model, where salt deposits uniformly across all pores with a constant corrosion amount, and a non-linear (NL) filling model, where crystallization is concentrated near the wet-dry interface, with a corrosion amount proportional to the initial pore radius. The position of this critical interface was determined based on ambient relative humidity (RH) using the Kelvin-Laplace equation.

Subsequently, a novel intrinsic permeability prediction model (*i.e.*, the Pore Size Distribution-Permeability (PSD-K) model) was derived from the Hagen-Poiseuille equation, explicitly incorporating total porosity, pore tortuosity, and the full PSD. For unsaturated conditions, this model was extended to predict gas permeability *via* integrating the wet-dry interface parameter r_c. Further refinements accounted for gas slippage effects and the influence of water saturation based on the Van Genuchten-Mualem model, yielding an apparent gas permeability. Finally, a sorptivity and capillary rise height model was formulated *via* coupling the PSD-K model with capillary pressure described by the Young-Laplace equation. All models were rigorously validated with the published experimental data from various mortar specimens subjected to salt exposure and drying-wetting cycles.

Results and discussion The validation against MIP data from a PC specimen after Na_2SO_4 immersion reveals a porosity reduction from 25.9% to 16.9%. The nonlinear (NL) filling model demonstrates a superior capability in capturing localized pore structure evolution, compared to the uniform (U) model. For a calculated critical radius of 64.9 nm at RH of 96.5%, the NL model accurately predicts a pore modification in the size range of 20–100 nm, dominating transport processes. However, discrepancies occur in smaller (*i.e.*, <20 nm) and larger (*i.e.*, >100 nm) pore regions, primarily due to the oversimplified assumption of uniform hydration product deposition. This indicates a need for future models to incorporate non-uniform hydration effects for improved prediction accuracy.

After the establishment of a reliable pore structure evolution model, we further evaluate its impact on the key transport property indicator–permeability coefficient. The PSD-K model can predict an intrinsic permeability for six mortar groups, having reasonable agreement with gas intrusion data (*i.e.*, 0.66–7.51×$10^{-17}$$m^2$ for M40–M60). However, the PSD-K and the Katz–Thompson (K–T) models both overestimate water-based measurements by 1–3 orders of magnitude, revealing fundamental test-method dependencies. This discrepancy stems from C-S-H gel swelling during water intrusion, which compresses pore space versus enhanced flow due to gas slippage effects in dried specimens. For unsaturated conditions, the modified model confirms a critical water saturation threshold (*i.e.*, about 0.8), beyond which gas permeability decreases dramatically as a liquid phase blocks continuous pore networks. The PSD-K model effectively tracks the permeability-porosity relationship during salt crystallization, demonstrating the model capability in simulating the performance degradation under chemical attack.

Beyond permeability, capillary water absorption represents another crucial process driving salt solution ingress, whose evolution patterns are similarly investigated. The sorptivity model shows a correlation with the experimental data for mortar specimens with varying slag contents. The results indicate that the sorptivity of GBFS0 mortar (*i.e.*, 39.4% porosity) exhibits approximately four times higher than that of GBFS50 mortar (*i.e.*, 8.4% porosity) due to its greater volume of large capillary pores (*i.e.*, >100 nm) that dominate absorption processes. The results of environmental analysis reveal a negative correlation between RH and sorptivity as a higher initial water saturation reduces capillary driving forces, particularly in finer pores. Furthermore, salt-induced porosity increases significantly an enhanced sorptivity, with this effect being markedly pronounced under high-humidity conditions (RH > 80%) where the wet-dry front occupies larger pores, making absorption more sensitive to pore volume changes. These findings can provide crucial insights for predicting salt damage risks in various service environments.

Conclusions　This study established a theoretical framework for quantifying salt crystallization impacts on cementitious materials. The key findings demonstrated that the nonlinear pore-filling model could predict pore structure evolution, particularly in the critical size range of 20–100 nm, with the MIP data confirming a porosity reduction from 25.9% to 16.9% and crystallization localization at wet-dry interfaces. The PSD-K model could predict an intrinsic permeability, showing a reasonable agreement with the gas intrusion data (*i.e.*, ~7.51×10^{-17} m^2 for M60) and identifying a critical water saturation threshold (*i.e.*, ~0.8) for gas transport. The sorptivity model captured a fourfold difference between high-and low-porosity mortars, revealing that salt-induced porosity increase coupled with a high humidity (*i.e.*, RH>80%) drastically enhanced water absorption. This integrated framework could provide an effective tool for durability assessment of concrete in salt environments.

Keywords　pore structure; salt crystallization; unsaturated state; permeability; sorptivity

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



熊青香，上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院助理研究员，硕士生导师、上海市浦江学者。2021 年于法国国立应用科学院（INSA RENNES）取得博士学位，同年入职上海交通大学从事科研工作至今。担任国际 SCI 期刊 Case Studies in Construction Materials 和中文 EI 期刊材料导报的青年编委，兼任国际结构材料学会(RILEM)胶凝材料界面水分传输技术委员会（TC-MMS）专家委员、上海市土木工程学会工程材料专委会委员。主持国家自然科学基金、上海市浦江人才计划、中国博士后基金面上项目等国家/省部级纵向课题多项。近三年在 CCR、CCC、CBM、CMS、MTENG-ASCE 等建材领域国际权威期刊发表论文 20 余篇。主要研究方向为水泥基胶凝材料微结构建模与表征、多孔材料传质传输反应数值计算、混凝土结构材料耐久性、碱激发材料盐结晶理论研究。



刘清风，上海交通大学教授、博士生导师，上海市公共建筑和基础设施数字化运维重点实验室副主任，国家优秀青年科学基金获得者、“十四五”国家重点研发计划项目青年首席科学家。担任 Cement & Concrete Composites、Materials and Structures 等 7 家国际 SCI 期刊及硅酸盐学报、建筑材料学报等 6 家中文 EI 期刊编委，并兼任 RILEM、FIB、ACI、ICE、中国硅酸盐学会、中国土木工程学会、中国建筑学会、中国大坝工程学会等十余家学术组织的专家委员/理事。主要从事混凝土结构/材料耐久性研究，发表论文 160 余篇，SCI 他引 5000 余次，H-index 为 46，连续多年入选 Elsevier 中国高被引学者、斯坦福大学全球前 2%终身影响力科学家、中国知网 TOP1%高被引学者。主持 5 项国家自然科学基金等国家/省部级纵向课题 20 余项，研究成果被纳入国际结构混凝土学会标准 ModelCode 2020 等 5 本中外标准规范，以第一完成人获中国建筑材料科学技术奖、中国硅酸盐学会青年科技奖、国际结构材料学会古斯塔沃 • 科洛内蒂奖章等重要奖项。