

## 低气压环境下硬化水泥浆体的水分传输特性

左胜浩<sup>1,2</sup>, 元强<sup>1,2</sup>, 黄庭杰<sup>1,2</sup>, 张凯<sup>1,2</sup>, 陈若楠<sup>1,2</sup>, 谭盐宾<sup>3</sup>

(1. 中南大学土木工程学院, 长沙 410075; 2. 高速铁路建造技术国家工程研究中心, 长沙 410075;  
3. 中国铁道科学研究院集团有限公司铁道建筑研究所, 北京 100081)

**摘要:** 高原地区的低气压环境对水泥基材料的干燥收缩与抗冻融性能等均有不利影响, 该环境下水分传输特性的改变是重要的影响因素。对不同水灰比的硬化水泥浆体开展了不同气压(101、60 kPa 和 20 kPa)与相对湿度(43%、98%)环境中 270 d 的等温暴露试验, 研究了低气压环境对硬化浆体中含湿量及化学结合水含量的影响, 并建立数值模型分析了低气压环境对水分传输特性的影响。结果表明: 在等温干燥环境中, 低气压环境会促进硬化浆体中水分散失, 并导致化学结合水含量的轻微下降; 在等温润湿环境中, 水分逐渐扩散进入硬化水泥浆体中, 使试件质量随暴露龄期呈对数增长, 环境气压降低会明显提升早期的质量增长速率与最终质量增加值。水分传输的数值模拟结果说明了低气压环境中水蒸气扩散系数、对流传质系数与硬化浆体的本征渗透率的增大是导致等温干燥和润湿过程水分传输行为的主要原因。

**关键词:** 低气压; 水分传输; 等温干燥; 等温润湿; 化学结合水

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1104-11

网络出版时间: 2023-03-29



## Moisture Transfer Characteristics of Hardened Cement Pastes in Low Air Pressure

ZUO Shenghao<sup>1,2</sup>, YUAN Qiang<sup>1,2</sup>, HUANG Tingjie<sup>1,2</sup>, ZHANG Kai<sup>1,2</sup>, CHEN Ruonan<sup>1,2</sup>, TAN Yanbin<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China;

2. National Engineering Research Center of High-speed Railway Construction Technology, Changsha 410075, China;

3. Railway Engineering Research Institute, China Academy of Railway Sciences Corporation Limited, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The isothermal exposure tests for 270 d at different air pressure (i.e., 101 kPa, 60 kPa, and 20 kPa) and relative humidities (i.e., 43%, and 98%) were carried out for hardened cement pastes. Effect of air pressure on the moisture content and the chemically bound water content in hardened cement pastes was investigated. The moisture transfer characteristics at different low air pressures were analyzed by a proposed numerical model. The results show that a low air pressure promotes the water loss within the hardened cement pastes during the isothermal drying process, resulting in a slight decrease in the chemically bound water content. Under the isothermal wetting condition, the mass of hardened cement paste grows at a logarithmic rule due to the moisture diffusion into the pore network, the decrease of air pressure significantly improve the early-stage mass growth rate and the final mass gain. The numerical approach on the moisture transfer indicates that the increases of water vapor diffusion coefficient, mass transfer coefficient, and intrinsic permeability of hardened cement paste are the main causes of moisture transfer behavior during the isothermal drying and wetting processes.

**Keywords:** low air pressure; moisture transfer; isothermal drying; isothermal wetting; chemically bound water

混凝土的水分传输特性是影响其耐久性的重要参数, 水分向混凝土内部的侵入为氯离子、硫酸根离子及二氧化碳等侵蚀性物质提供了传输媒介,

是造成氯盐、硫酸盐侵蚀及碳化等混凝土耐久性病害的重要原因<sup>[1-2]</sup>。采用试验或数值模拟的手段确定混凝土内部的水分含量分布及水分传输行为, 可

收稿日期: 2022-09-30。 修订日期: 2022-10-06。

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年基金项目(51922109)。

第一作者: 左胜浩(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 元强(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-30. Revised date: 2022-10-06.

First author: ZUO Shenghao (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: zuosh93@csu.edu.cn

Correspondent author: YUAN Qiang (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuanqiang@csu.edu.cn

为混凝土服役寿命预测提供理论支持。张东东等<sup>[3]</sup>利用水蒸气等温吸附曲线回归计算了水泥基材料的本征渗透率。Zhou 等<sup>[4]</sup>根据毛细吸水率与水蒸气等温吸附曲线计算了水分扩散系数与渗透性。李昕等<sup>[5]</sup>、王立成等<sup>[2]</sup>及 Zhang 等<sup>[6]</sup>采用数值方法模拟了水泥基材料的水分传输过程。非饱和混凝土内部的水分以液态水和水汽状态共存，二者间的热力学平衡状态是影响水分传输的重要因素，外部环境因素如温度<sup>[7]</sup>、湿度<sup>[8]</sup>以及荷载作用<sup>[9]</sup>都会影响混凝土中的水分传输，气压环境对水分传输的影响则未见相关研究报道。

青藏高原地区环境气压低、湿度低、风速大、正负温度交替频繁，区域内混凝土构筑物开裂<sup>[10]</sup>与冻融<sup>[11]</sup>病害严重。在诸多环境影响因素中，低气压环境也被研究证实会增大混凝土在干燥环境中的失水与收缩<sup>[12]</sup>。因此，研究确定低气压环境对混凝土水分传输特性的影响对高原地区混凝土耐久性设计与寿命预测具有一定的理论价值。对于非饱和混凝土而言，干湿交替作用是导致其性能劣化的最不利因素之一<sup>[2]</sup>。干湿交替作用作用下混凝土中

的水分传输包括干燥与润湿两种模式，其作用机制与传输速率均存在很大的差别，至今尚无研究从干燥与润湿 2 种模式下系统探究低气压环境对混凝土水分传输行为。

本研究设置了 3 个气压梯度(101、60 kPa 和 20 kPa)的等温干燥和等温润湿环境，采用试验测试与数值模拟方法，从干燥和润湿两方面研究了低气压环境对水泥基材料水分传输特性的影响，有助于系统了解低气压环境对水泥基材料中水分传输参数的影响及作用机理。

## 1 实验

### 1.1 材料

选用 P·W 42.5 白色硅酸盐水泥，其化学组成与矿物组成分别见表 1 与表 2。选用白色硅酸盐水泥的目的是满足后续研究中 <sup>1</sup>H 与 <sup>29</sup>Si 核磁共振测试需求，其化学组成中氧化铁的质量分数低于 0.5%。拌合水为电阻率不低于 18.2 MΩ·cm 的去离子水。另外，选用西卡公司生产的 ViscoCrete-530p 型粉体聚羧酸减水剂改善拌合物的流动性。

表 1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical compositions of cement

w/%

| CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Others |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------|------------------|--------|
| 65.99 | 19.45            | 2.80                           | 0.33                           | 1.53 | 3.20            | 0.03              | 0.18             | 0.02   |

w is mass fraction.

表 2 水泥的矿物组成

Table 2 Mineral compositions of cement

w/%

| C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | Bassanite |
|------------------|------------------|------------------|-----------|
| 64.7             | 26.0             | 2.8              | 3.1       |

### 1.2 样品制备

选用 0.45、0.35 与 0.25 3 种水灰比制备水泥浆体，分别记为 P-45、P-35 与 P-25，其中 P-45 不添加减水剂。依据 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测试 P-45 的流动性，根据流动性测试结果调整 P-35 与 P-25 中减水剂的用量，使 3 组水泥浆体具有相近的流动性。P-35 和 P-25 的减水剂用量分别为水泥质量的 0.05%与 0.15%。首先将减水剂预先溶解于去离子水中，然后按照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》拌制水泥浆体，将制备的浆体依据 JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩试验方法》成型于 25 mm×25 mm×285 mm 尺寸的模具中，包覆塑料薄膜后置于(20±1)℃、相对湿度(95±1)%的

恒温恒湿环境中，养护至 1 d 龄期后脱模。

将脱模后的 P-45、P-35、P-25 试件用多层塑料薄膜包裹以防止水分的散失，密封养护至 3 d 龄期时取出，转移至低气压环境箱开始测试。为探究硬化水泥浆体初始饱和度对水分传输的影响，按前述方法另制备 1 组 0.35 水灰比的试件，在 1 d 龄期脱模后在(20±1)℃水中养护至 3 d 龄期取出，擦去表面明水后，同样转移至低气压环境箱进行测试，将该组试件记为 P-35S。

### 1.3 测试方法

低气压环境箱为定制设备，与真空泵配合使用可以在 1~101 kPa 范围内控制环境箱内部气压，内部温度控制为(20±1)℃。环境箱中设置的气压环境为 101、60 kPa 与 20 kPa，对应的海拔高度分别为 0、4 100 m 与 11 700 m，其中 4 100 m 为西藏地区的平均海拔。同时采用过饱和盐溶液调控环境箱内部的湿度，分别选用过饱和碳酸钾和硫酸钾溶液将箱内相对湿度调节至 43%与

98%，在 3 d 龄期后，水泥水化放热已不明显，43%和 98%的相对湿度分别代表了硬化水泥浆体的等温干燥与润湿环境。在不同气压和相对湿度的暴露环境中，根据设定龄期测试棱柱体试件的质量变化，评价水分传输特征，同时按照 JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩试验方法》测试 43%相对湿度环境中试件的体积收缩，测试程序共持续 270 d。

为评价长期暴露于不同气压与相对湿度环境可能造成的水泥水化程度变化，在 270 d 时对不同暴露环境的试件进行取样，采用异丙醇浸泡样品进行终止水化处理，浸泡 3 d 后再真空干燥 7 d<sup>[13]</sup>，然后将样品破碎、粉磨、过筛得到粉末样品，选用 TGA 2(SF)-Mettler Toledo 型热重分析仪型进行热重分析测试。取约 30 mg 粉末样品置于刚玉坩埚中，装载入仪器中开始测试。测试的温度范围

为 35 ℃到 950 ℃，升温速率为 10 ℃/min，保护气氛为 20 mL/min 流量的氮气。通过 35~550 ℃区间内的质量损失计算化学结合水含量，由于本工作暴露环境为空气气氛，样品存在碳化的可能性，根据 Snoeck 等<sup>[14]</sup>提出的方法，计算因碳化导致的氢氧化钙中化学结合水的减少量，对化学结合水量进行修正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 等温干燥过程

在 43%相对湿度的环境条件中，硬化水泥浆体试件处于等温干燥过程。受试件内外相对湿度差的驱动，内部的水分逐渐向外环境散失，试件质量的经时变化曲线如图 1 所示。随着等温干燥龄期的延长，不同水灰比和饱和度的 4 组试件的质量损失随时间呈对数发展的曲线。

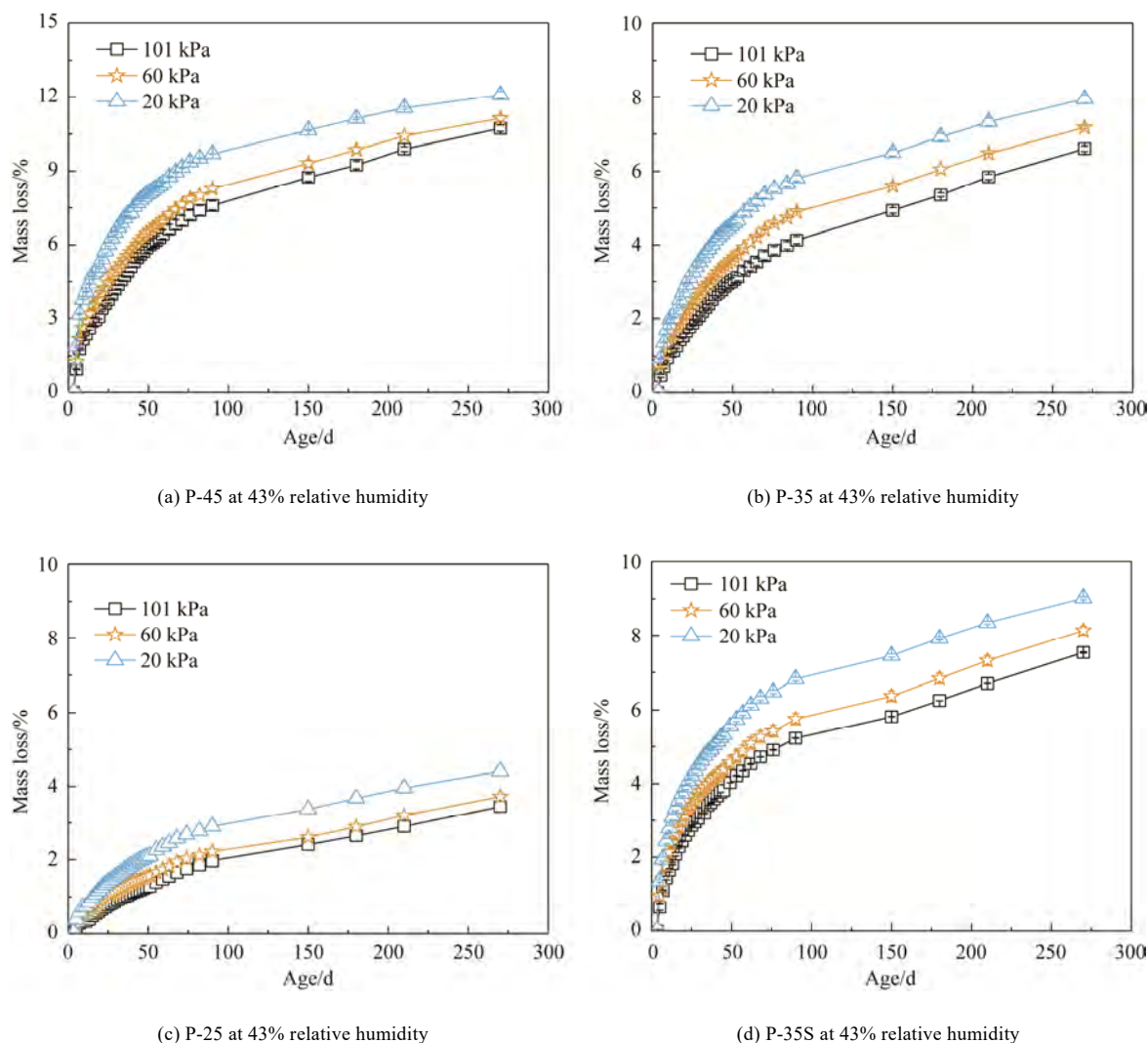


图 1 硬化水泥浆体在等温干燥过程的质量损失曲线

Fig. 1 Mass loss curves of hardened cement pastes during the isothermal drying process

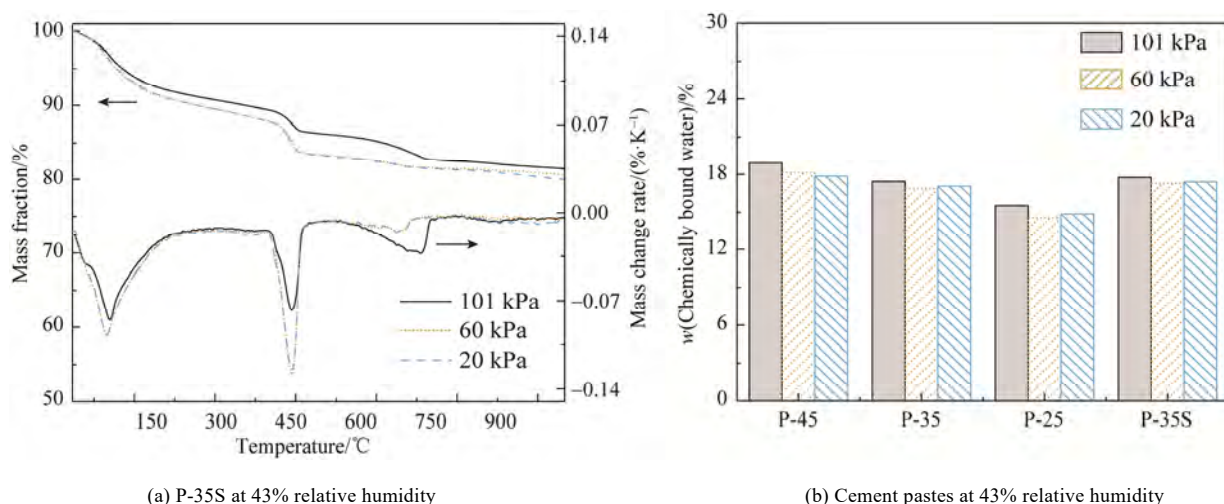


图 2 干燥环境中气压对热重曲线与化学结合水的影响

Fig. 2 Effect of air pressures on TGA curves and chemically bound water contents after drying

图 1a~图 1c 分别为 P-45、P-35、P-25 3 组试件的经时质量损失曲线,在暴露开始时其内部含水量与孔隙率均与水灰比大小呈正相关关系,在标准气压条件下(101 kPa),随水灰比降低其最终失水量逐渐降低。图 1d 中 P-35S 是 P-35 的对照组,在等温干燥开始时处于饱水状态,其不同气压下的最终失水量均略高于 P-35。从图 1 可以看出,低气压环境促进了等温干燥环境中试件水分的散失。当环境气压降低,试件在干燥开始 50 d 内的水分散失速率显著增大,最终质量损失随环境气压降低而梯次增大。在 20 kPa 时, P-45、P-35、P-25 的最终质量损失相较于 101 kPa 时分别增长了 12.69%、20.43%、27.76%,其增长率随水灰比降低而逐渐减小。而 P-35S 在不同气压条件下失水量的变化与 P-35 相近,说明气压对硬化水泥浆体等温干燥的影响可能同时受试件饱和度和孔隙率的影响。

图 2a 为等温干燥后 P-35S 在 270 d 龄期时的热重测试(DTG)曲线,DTG 曲线共存在 3 个热分解峰,分解温度由低到高分别对应着 C-S-H 与钙矾石、氢氧化钙、碳酸钙。由图 2a 可知,氢氧化钙与碳酸钙的热分解峰面积受环境气压影响较大,101 kPa 条件下碳酸钙含量显著高于 60 kPa 与 20 kPa 时,说明低气压环境延缓了碳化反应。假设碳酸钙均源自为水化水泥及氢氧化钙碳化,可计算出被碳化的氢氧化钙量,进而修正化学结合水的含量,化学结合水量见图 2b。由图 2b 可见,低气压环境轻微降低了 4 组试件等温干燥后的化学结合水量。根据 Flatt 等<sup>[15]</sup>的研究结果,当相对湿度低于 80%时,  $C_3S$  将停止水化。结合图 1 与图 2,与标准气压环

境(101 kPa)相比,低气压促进了试件内部水分向外环境的散失,使内部相对湿度更早地降至水泥停止水化的湿度值,进而导致水泥水化程度的略微降低。

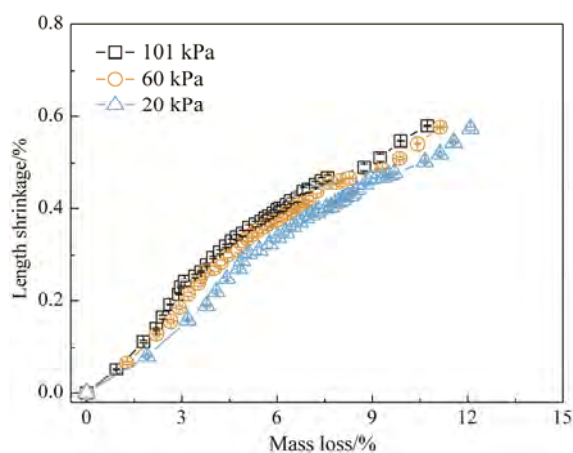
图 3 为硬化水泥浆体在等温干燥过程的体积收缩变形与失水质量变化间的关系。由图 3 可见,随着气压降低,测试前期的数据点由密集变为稀疏,说明低气压环境增大了硬化水泥浆体的早期干燥收缩,但相同失水量条件下,低气压环境中的干燥收缩值较小。对于 P-45,不同气压环境下干燥收缩的最终值基本相同,随着试件的水灰比降低,干燥收缩的最终值也随气压降低而明显增大。同时,随水灰比的降低,质量变化与干燥收缩关系曲线逐渐由近线性向对数型过渡,环境气压对关系曲线斜率的影响逐渐减弱。P-35S 的曲线特征与 P-35 接近,但最终失水量和收缩值均更大。

## 2.2 等温润湿过程

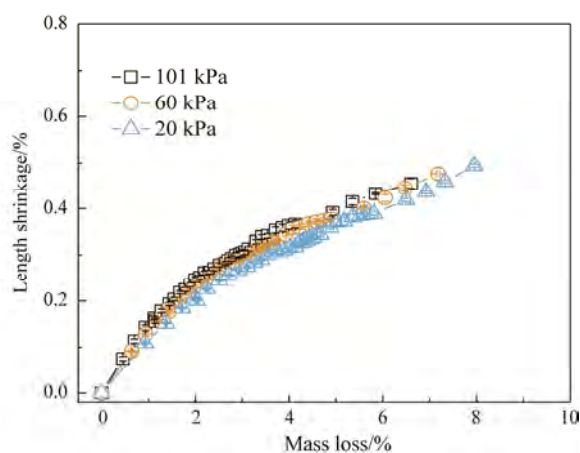
硬化水泥浆体在相对湿度 98%的环境中可视为等温润湿过程。在高湿度环境中,硬化浆体中的未水化水泥会继续水化,逐渐消耗内部水分,使试件内部的相对湿度或水蒸气浓度低于外环境,进而驱动外界水蒸气经由孔隙向试件内部扩散。图 4 为不同水灰比和饱和度硬化水泥浆体在等温润湿过程中的质量增长曲线。图 4a 至图 4c 说明,当水灰比由 0.45 降低至 0.25,硬化浆体在高湿度环境中的质量增长量也呈逐渐降低的趋势,这主要是由于硬化浆体内部孔隙率随水灰比减小而降低,使水蒸气自外至内的传输变得困难。图 4d 为 P-35S 在等温润湿过程的质量变化曲线,与 P-35 的质量变化

存在显著的区别。由于养护制度的差异, P-35S 在暴露于等温润湿环境时处于水分饱和状态, 试件孔隙中的部分液态水会蒸发进入外环境中, 导致初始

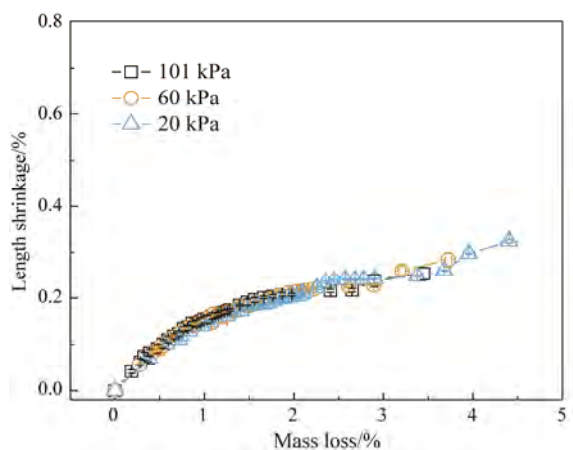
阶段的试件质量降低的现象, 随着暴露时间的延长, 硬化浆体的质量逐渐增大, 但增长速率和最终变化量均远小于 P-35。



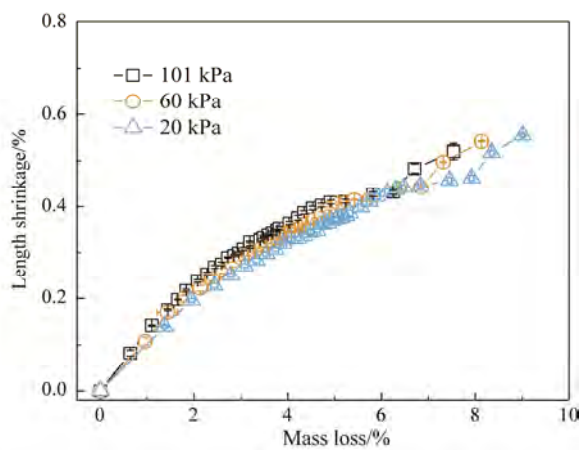
(a) P-45 at 43% relative humidity



(b) P-35 at 43% relative humidity



(c) P-25 at 43% relative humidity



(d) P-35S at 43% relative humidity

图 3 干燥过程硬化水泥浆体质量变化与变形的关系

Fig. 3 Relationship between mass change and length shrinkage during drying

相较于标准气压环境, 低气压条件下硬化水泥浆体的润湿过程呈现出更明显的质量增长特征。其中, 水泥浆体的质量随气压变化的程度在前 90 d 增长尤为显著。但由于在等温润湿环境中水泥浆体仍在继续水化, 想要厘清环境气压对水分传输的影响特征, 需要确定不同气压对水泥浆体水化程度的影响。图 5 为等温润湿后 P-35S 在 270 d 龄期时的热重测试曲线和各硬化浆体的化学结合水含量。从图 5a 可以看出, DTG 曲线上同样包含了 3 个热分解峰, 与等温干燥环境相比, 碳酸钙的热分解峰面积明显减小, 说明样品在高湿度环境的碳化程度较低, 而环境气压的降低仍对水泥水化产物的碳化反应产生

抑制作用。由图 5b 可见, P-35S 在不同环境气压下的化学结合水含量均略高于 P-35, 说明其水化程度略高, 相应地, 孔隙率则略低于 P-35, 这说明更高的初始水分饱和度和更小的孔隙是 P-35S 质量增长率更低的主要原因。对于 4 组硬化水泥浆体, 虽然等温润湿试验的结果表明试件的质量增长随气压降低而增大, 即内部的含水量在低气压环境中更高, 但是图 5b 中化学结合水含量并未随气压变化呈现出明显的变化规律。气压变化以及气压变化所导致的内部含水量变化并不会导致水泥浆体水化程度的明显差异。因此, 低气压主要是通过影响水分传输来促进等温润湿环境中试件的质量增长的。

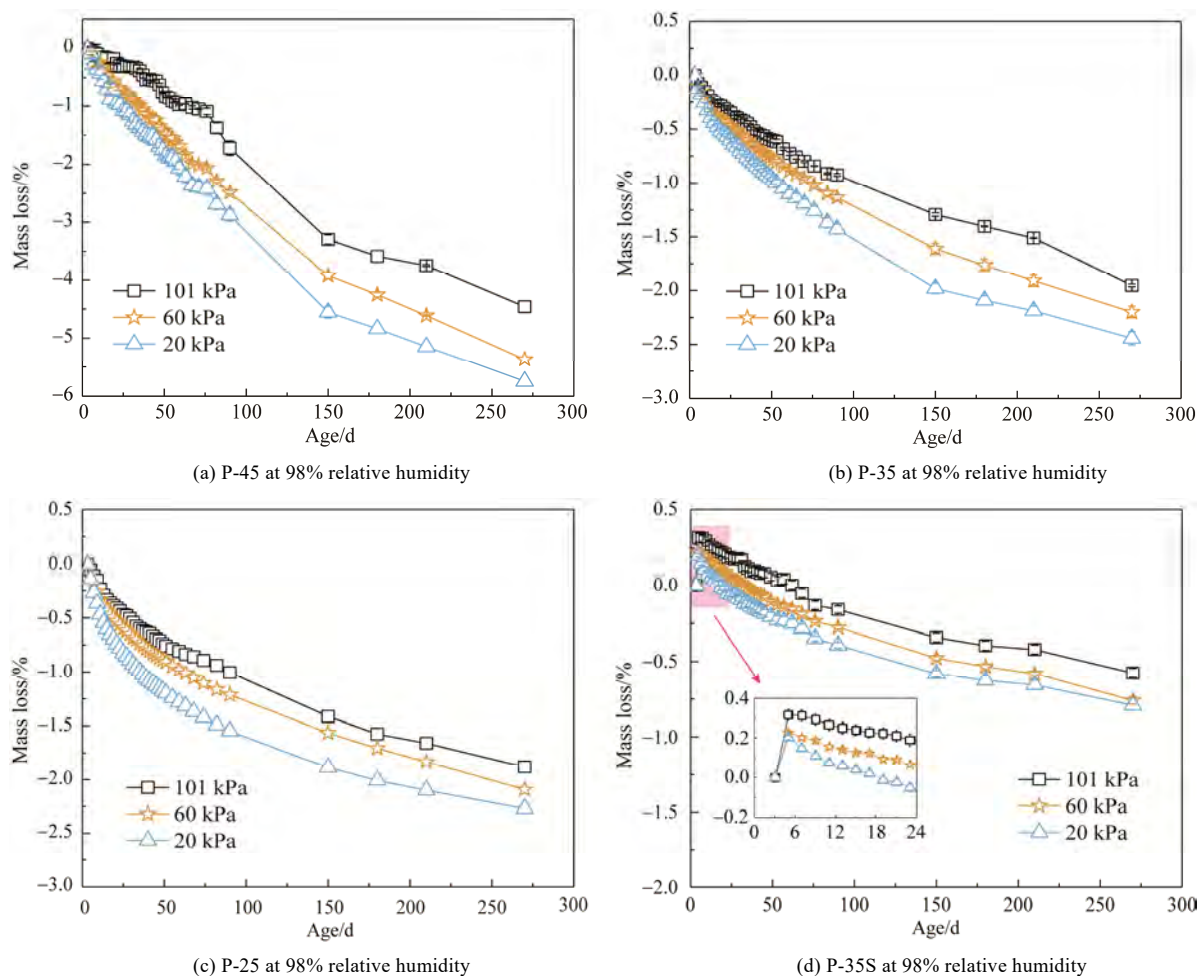


图 4 硬化水泥浆体在等温润湿过程的质量增长曲线

Fig. 4 Mass gain curves of hardened cement pastes during isothermal wetting process

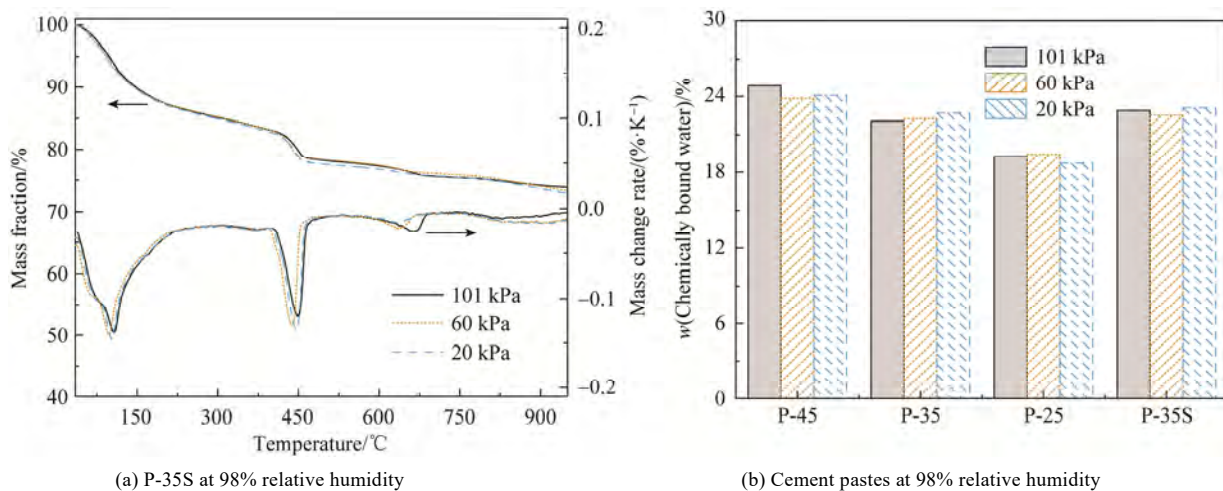


图 5 润湿环境中气压对热重曲线与化学结合水的影响

Fig. 5 Effect of air pressures on TGA curves and chemically bound water contents after wetting

## 2.3 水分传输过程模拟分析

2.3.1 多孔介质中水分传输模型 基于前述结果与讨论, 低气压环境显著影响了等温干燥或等温润湿过程硬化水泥浆体的水分传输, 但其影响机制尚不明确, 在本节中采用数值方法模拟了不同气压

与湿度环境中多孔介质的水分传输过程。非饱和和多孔介质的孔隙结构中同时存在液态水、水蒸气与干空气, 通过建立 3 者的质量守恒方程可以求解水分的多相传输过程。在本工作建立的等温干燥或等温润湿环境中, 为了简化模型, 忽略了干空气对气相

流量的贡献,建立了等温干燥或润湿过程中水蒸气和液态水的质量守恒方程,如式(1)所示:

$$\phi S_1 \frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \phi(1-S_1) \frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \text{div} \rho_l \mathbf{v}_l + \text{div} \rho_v \mathbf{v}_v + \text{div} \rho_v \mathbf{v}_v^D = 0 \quad (1)$$

其中:  $S_1$  为孔隙内液态水的饱和度;  $\phi$  为多孔介质的孔隙率;  $\mu_{l \rightarrow v}$  为液态水转化为水蒸气的速率,  $\rho_l$  和  $\rho_v$  分别是液态水和水蒸气的密度;  $\rho_l \mathbf{v}_l$  和  $\rho_v \mathbf{v}_v$  分别为液态水和水蒸气的流量,可根据 Darcy 定律由式(2)和式(3)分别求解;将水蒸气和干空气的混合气体看作理想气体,  $\rho_v \mathbf{v}_v^D$  是水蒸气在气相中的扩散流量,可根据 Fick 定律由式(4)求解。

$$\rho_l \mathbf{v}_l = -\rho_l \frac{K_0 K_{rl}}{\mu_l} (\text{grad} p_l) \quad (2)$$

$$\rho_v \mathbf{v}_v = -\rho_v \frac{K_0 K_{rg}}{\mu_g} (\text{grad} p_g) \quad (3)$$

$$\rho_v \mathbf{v}_v^D = -D_v f(\text{grad} \rho_v) \quad (4)$$

式中:  $K_0$  为多孔介质的本征渗透率;  $K_{rl}$  和  $K_{rg}$  分别是液态水和水蒸气的相对渗透性,其计算方法见文献[16];  $\mu_l$  和  $\mu_g$  分别为液态水和水蒸气的动态黏度;  $p_l$  和  $p_g$  分别为液相和气相的压力,其中气相压力初始值与环境气压相等;  $D_v$  为水蒸气有效扩散系数。

$p_c$  是孔隙内毛细压力,可根据理想气体平衡状态的 Kelvin 定律写作式(5),也是孔隙内液态水饱和度的函数,式(6)。

$$p_c = -\rho_l \frac{RT}{M_l} \ln H_R \quad (5)$$

$$p_c = a(S_l^{-m} - 1)^{1-1/m} \quad (6)$$

式中:  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  为 Kelvin 温度;  $M_l$  为水分子的摩尔质量;  $H_R$  是相对湿度;  $a$  和  $m$  为常数,取  $a=37.55 \text{ MPa}^{[17]}$ ,  $m=2.168$ 。

假定多孔介质为各向同性,且孔隙率与渗透性等不随水分传输过程而产生变化。选用 COMSOL Multiphysics 软件建立三维有限元模型,应用第 3 类边界条件,对上述偏微分方程进行求解,以期得出不同气压影响下多孔介质在相对湿度 98%和

43%环境中的水分传输特性。由于低气压环境对水分传输机理的影响仍不明确,故首先分析低气压对湿空气热力学性能的影响。

2.3.2 低气压对湿空气热力参数的影响 将湿空气视为干空气和水蒸气构成的理想混合气体,当环境气压降低,则该混合气体的密度、比热容等参数均受到影响,水蒸气在混合气体中的有效扩散系数也会受到影响。扩散系数与环境气压、温度与相对湿度间的关系式<sup>[18]</sup>如式(7)所示,湿空气密度和比热容的计算公式<sup>[19]</sup>见式(8)和式(9)。

$$D_v = D_0 \left( \frac{101.325}{p_{\text{atm}}} \right) \left( \frac{T}{293} \right)^{1.5} \quad (7)$$

$$\rho_g = 3.484 \frac{p_{\text{atm}}}{T} \left( 1 - 0.378 \frac{p_{\text{vs}} H_R}{p_{\text{atm}}} \right) \quad (8)$$

$$C_{\text{pg}} = 1.005 + 1.87 \frac{0.622 p_{\text{vs}} H_R}{p_{\text{atm}} - p_{\text{vs}} H_R} \quad (9)$$

式中:  $D_0$  为标准大气压条件下水蒸气在 293 K 时的扩散系数,取值为  $2.42 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[20]</sup>;  $p_{\text{atm}}$  为环境气压;  $T$  为 Kelvin 温度;  $p_{\text{vs}}$  为水的饱和蒸汽压,取值为 2.339 kPa。

根据 Lewis 关系式<sup>[21]</sup>,通过对流热质交换的相似准则推导对流传质系数  $h_m$ ,假定 Lewis 数  $Le=1$  时, Lewis 关系式可以写作:

$$h_m = \frac{h Le^{-2/3}}{\rho_f C_{\text{pf}}} = \frac{h}{\rho_f C_{\text{pf}}} \quad (10)$$

式中:  $h$  为对流传热系数,取值为  $5.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$ ;  $\rho_f$  和  $C_{\text{pf}}$  分别为流体的密度和比热容。对于本文中的等温干燥环境,流体指代的是试件周围的空气环境;对于等温润湿过程,流体指代的是多孔介质内孔隙结构中的液相与气相的混合物。

基于上述公式,可以得出不同气压环境对水蒸气和干空气理想混合气体各项热力参数的影响,并可计算得出不同气压环境中水蒸气扩散系数及对流传质系数,如表 3 所示。计算结果表明:低气压环境下水蒸气扩散系数及对流传质系数的增大可能是低气压环境中水分传输特性变化的重要原因。

表 3 不同气压环境中水蒸气扩散系数及对流传质系数

Table 3 Water vapor diffusion coefficients and convective mass transfer coefficients at different air pressures

| Air pressure/kPa | Water vapor diffusion coefficient/( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | Convective mass transfer coefficient during drying/( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | Convective mass transfer coefficient during wetting/( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 101              | $2.42 \times 10^{-5}$                                                  | $4.58 \times 10^{-3}$                                                                 | $1.78 \times 10^{-5}$                                                                  |
| 60               | $4.07 \times 10^{-5}$                                                  | $7.67 \times 10^{-3}$                                                                 | $1.91 \times 10^{-5}$                                                                  |
| 20               | $12.22 \times 10^{-5}$                                                 | $22.39 \times 10^{-3}$                                                                | $2.13 \times 10^{-5}$                                                                  |

2.3.3 低气压环境对水分传输的影响 利用仿真分析软件 COMSOL Multiphysics,建立尺寸截面

边长为 25 mm,高度为 250 mm 的三维模型(其几何特征与所选试件的截面尺寸与有效长度一致)。结

果表明,等温润湿环境下,伴随着水泥的进一步水化,材料内部孔隙不断被填充。但在等温干燥环境中,伴随着内部水分不断散失,水化程度在暴露过程中增长不明显。由此,本次模拟分析中,对 98% 与 43% 2 种相对湿度环境中所建立模型的孔隙率分别赋值为 0.20 与 0.25。同时,假定孔隙率不随暴露时间延长而发生变化,且模型孔隙内的初始相对湿度均为 85%。

对于水分传输分析模型,其主要控制参数有水蒸气扩散系数、对流传质系数及材料的本征渗透率等。表 2 中汇总了不同气压与相对湿度环境中的水蒸气扩散系数与对流传质系数,但本文中材料的本征渗透率为未知值。一般地,本征渗透率得到可以通过水蒸气等温吸附曲线<sup>[3-4]</sup>或逆向分析质量变化曲线<sup>[6]</sup>得到,但本节模型为材料赋予了初始孔隙率并假定其恒定不变,与等温干燥与润湿过程的质量变化曲线并无对应关系,因此仅定性对比研究本征

渗透率对不同气压环境中多孔介质水分传输的影响,不采用逆向分析计算特定工况下的本征渗透率。根据张东东等<sup>[3]</sup>与 Ai 等<sup>[22]</sup>的研究结果,取标准大气压条件下模型中材料的本征渗透率为  $2 \times 10^{-23} \text{ m}^2$ 。

基于上述所建立的仿真分析模型,本工作围绕以下内容展开了数值分析:1) 固定材料本征渗透率,研究不同气压条件下水蒸气扩散系数与对流传质系数变化对多孔介质在等温干燥或润湿过程中水分传输的影响;2) 固定水蒸气扩散系数与对流传质系数,研究不同气压条件下材料本征渗透率变化对多孔介质水分传输的影响,根据前文所述不同气压环境对质量变化曲线的影响,分别取 60 kPa 和 20 kPa 条件下材料的本征渗透率为  $3 \times 10^{-23} \text{ m}^2$  与  $4 \times 10^{-23} \text{ m}^2$ 。

基于仿真分析软件,输出多孔介质体积内整体相对湿度与水分饱和度随在 0~7 d 暴露时间内的变化曲线,并基于水分饱和度时间曲线及初始孔隙率预测水分传输过程中样品的质量变化。图 6 为水蒸

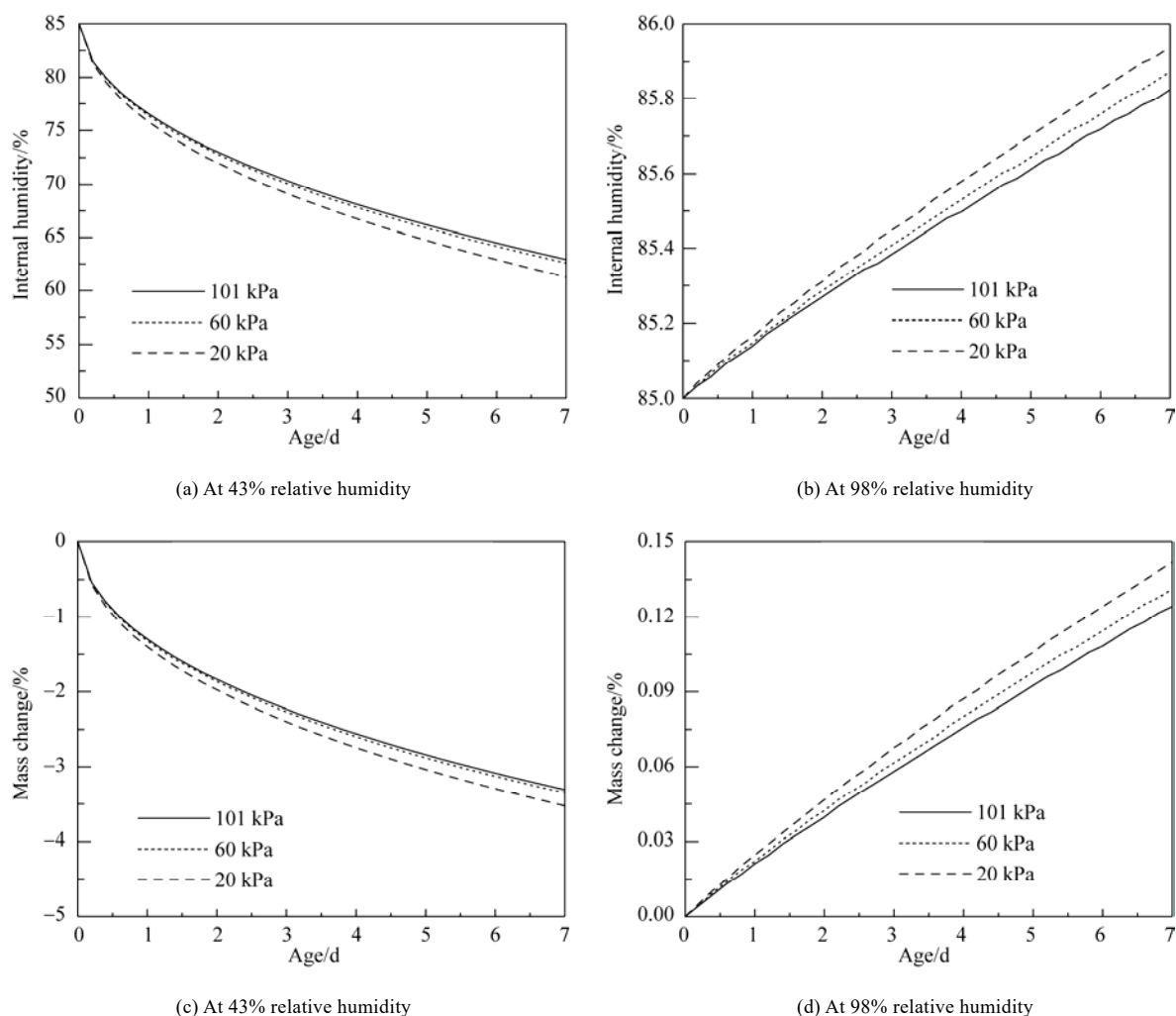


图 6 不同气压条件下水蒸气扩散系数和对流传质系数对水分传输的影响

Fig. 6 Effect of water vapor diffusion coefficient and convective mass transfer coefficient on moisture transfer at different air pressure

气扩散系数与对流传质系数对多孔介质内相对湿度和质量变化的影响,随着气压降低,相对湿度和试件质量的变化规律与前文所述试验结果一致,说明了基于湿空气热力参数的理论计算结果的正确性。不同气压环境中水蒸气扩散系数与对流传质系数的差异是导致水分传输特性差异的原因之一。由图 6c 可见,与标准气压条件(101 kPa)相比,20 kPa 时的质量损失增大了 6.62%。如图 6d 所示,在等温润湿环境中,20 kPa 条件下的多孔介质的质量变化比标准气压时提高了 14.18%。因此,当水蒸气扩散系数与对流传质系数变化时,其对等温润湿过程的影响要显著于等温干燥过程。

图 7 为本征渗透率对多孔介质内相对湿度和质量变化计算结果的影响,本征渗透率随气压降低而增大。由图 7 可见,本征渗透率的增大对多孔介质的质量变化的影响规律与前文试验中气压降低

的影响相一致,说明本征渗透率的增大确实是低气压环境对水分传输造成的主要影响之一。由图 7a 与图 7b 中相对湿度的变化曲线可以看出,当本征渗透率发生变化时,其对干燥过程的影响要远大于润湿过程。由图 7c 与图 7d 可见,与标准气压条件(101 kPa)相比,20 kPa 时的质量损失增加了 34.04%。如图 6d 所示,在等温润湿环境中,20 kPa 条件下的多孔介质的质量变化比标准气压时提高了 6.38%。图 8a 与图 8b 分别为本征渗透率固定和变化情况下多孔介质中心剖面的相对湿度分布图,随着低气压条件下本征渗透率增大,多孔介质的干燥深度与中心位置湿度均降低,其导致的干燥失水量显著高于图 8a 中水蒸气扩散系数与对流传质系数增大所带来的影响。因此,材料本征渗透率发生变化时,其对等温干燥过程的影响要显著于等温润湿过程。

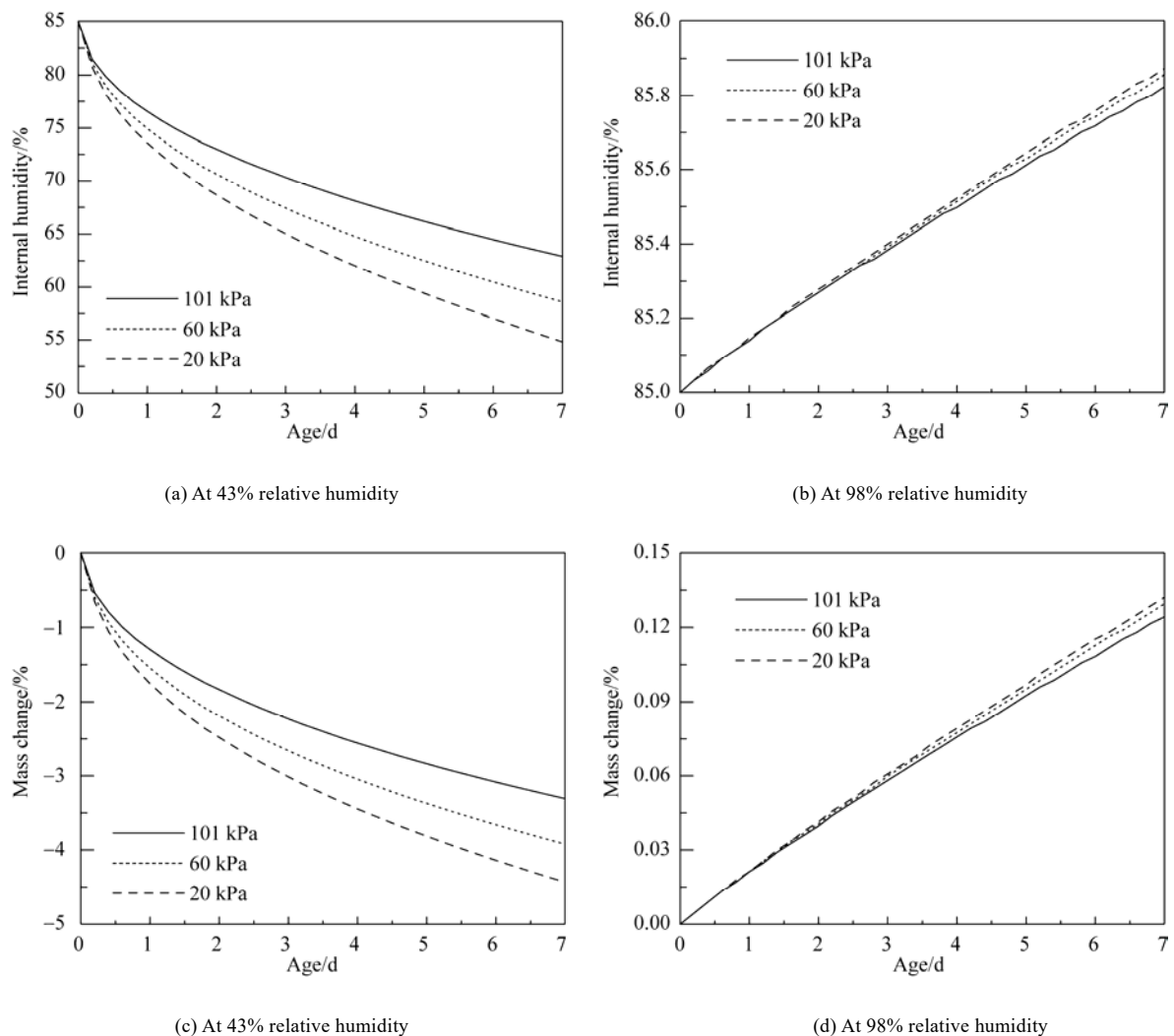
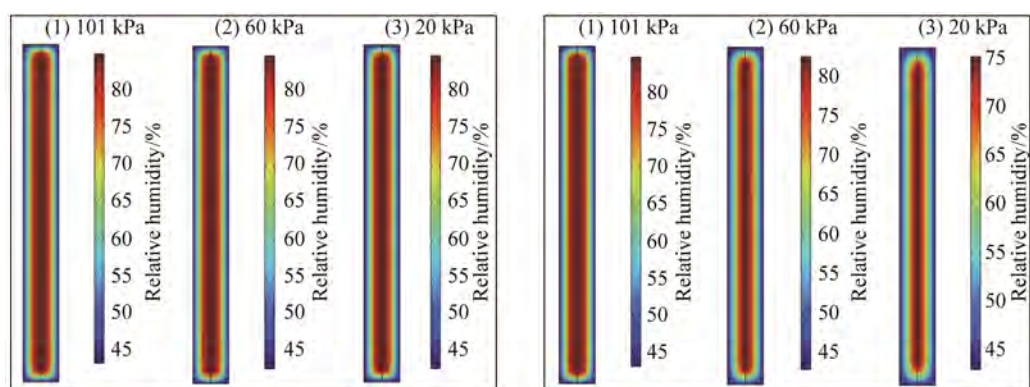


图 7 不同气压条件下本征渗透率对水分传输的影响

Fig. 7 Effect of intrinsic permeability on moisture transfer at different air pressures



(a) Effect of water vapor diffusion coefficient and convective mass transfer coefficient at 43% relative humidity

(b) Effect of intrinsic permeability at 43% relative humidity

图 8 不同气压条件下 7 d 龄期时中心剖面的相对湿度分布

Fig. 8 Effect of different air pressures on distribution of relative humidity values on the center section at 7 d

综合分析水分传输试验结果(图 1 和图 4)与水分传输数值分析结果(图 6 和图 7)可见, 低气压环境下, 伴随着水蒸气扩散系数、对流传质系数以及硬化水泥浆体的本征渗透率等参数特征值的增大, 导致材料内部水分传输行为发生改变。另一方面, 本工作基于湿空气热力参数的计算, 揭示了不同气压环境对水蒸气扩散系数及对流传质系数的影响规律, 并进一步将其用于低气压环境中混凝土水分传输试验与理论研究。然而, 上述相关研究中, 有关多孔介质的孔隙率和本征渗透率等均基于理想化假设进行定义。因而, 仍需开展相关实验研究以高效预测孔隙率与水分特征曲线参数等演变特征, 进而量化低气压环境对本征渗透率的影响。

### 3 结论

1) 等温干燥环境中, 硬化水泥浆体的质量损失随时间呈对数发展的曲线。在标准大气压条件下, 失水量随硬化浆体水灰比降低而降低。低气压环境促进了等温干燥环境中硬化浆体的水分散失, 随环境气压降低, 干燥前期的水分散失速率显著增大, 最终质量损失也梯次增大。

2) 等温润湿环境中, 硬化水泥浆体的质量增长随水灰比降低和初始饱和度的增大而降低。低气压环境显著提升了早期的质量增长速率。

3) 低气压环境增大了硬化水泥浆体的早期干燥收缩, 随着硬化浆体水灰比降低, 干燥收缩最终值随气压降低呈明显的增大趋势。

4) 等温干燥环境中, 低气压环境降低了硬化浆体内部含水量, 使化学结合水量略微降低; 等温润湿环境中, 低气压环境使内部含水量增大, 但是

并未导致硬化水泥浆体的明显差异。

5) 低气压环境中水蒸气扩散系数、对流传质系数与材料本征渗透率的增大是影响硬化水泥浆体水分传输特性的主要原因, 其中水蒸气扩散系数与对流传质系数对等温润湿过程的影响更明显, 而材料的本征渗透率对等温干燥过程的影响更为显著。

### 参考文献:

- [1] EWERTSON C, PETERSSON P. The influence of curing conditions on the permeability and durability of concrete. Results from a field exposure test[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(3): 683–692.
- [2] 王立成, 鲍玖文. 干湿交替下开裂混凝土中水分传输的细观数值分析[J]. *水利学报*, 2016, 47(8): 986–995.  
WANG Licheng, BAO Jiwen. *J Hydraul Eng* (in Chinese), 2016, 47(8): 986–995.
- [3] 张东东, 庞晓霞, 李克非. 基于等温吸附的水泥基孔隙材料水分传输过程[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(8): 1024–1031.  
ZHANG Dongdong, PANG Xiaoyun, Li Kefei. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(8): 1024–1031
- [4] ZHOU C, 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.
- [5] 李昕, 金南国, 金贤玉, 等. 干湿过程中混凝土内部水分分布数值模拟研究[J]. *水利学报*, 2014, 45(S1): 71–76.  
LI Xin, JIN Nanguo, JIN Xianyu, et al. *J Hydraul Eng* (in Chinese), 2014, 45(S1): 71–76.
- [6] ZHANG Z, 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.
- [7] WU M, JOHANNESSON B, GEIKER M. A study of the water vapor sorption isotherms of hardened cement pastes: Possible pore structure changes at low relative humidity and the impact of temperature on isotherms[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 56: 97–105.

- [8] ZAMANI S, KOWALCZYK R, MCDONALD P. The relative humidity dependence of the permeability of cement paste measured using GARField NMR profiling[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 57(1): 88–94.
- [9] 鲍玖文, 王立成, 程宝娟. 短期持压荷载与混凝土内水分传输的耦合过程[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(8): 1154–1160.  
BAO Jiwen, WANG Licheng, CHENG Baojuan. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(8): 1154–1160.
- [10] 潘自立, 徐键, 刘剑光, 等. 高原无砟轨道混凝土抗裂性能提升技术研究[J]. *铁道工程学报*, 2021, 38(10): 37–43.  
PAN Zili, XU Jian, LIU Jianguang, et al. *J Railway Eng Soc (in Chinese)*, 2021, 38(10): 37–43.
- [11] 石人俊. 青藏铁路混凝土建筑物耐久性及技术对策[J]. *铁道建筑技术*, 2001, 6: 51–55.  
SHI Renjun. *Railway Constr Technol (in Chinese)*, 2001, 6: 51–55.
- [12] GE X, GE Y, LI Q, et al. Effect of low air pressure on the durability of concrete [J]. *Constr Build Mater*, 2018, 187: 830–838.
- [13] ZHANG Z, SCHERER G. Evaluation of drying methods by nitrogen adsorption[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 120: 13–26.
- [14] SNOECK D, VELASCO F, MIGNON A, et al. The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 64: 54–62.
- [15] FLATT R, SCHERER G, BULLARD J. Why alite stops hydrating below 80% relative humidity[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(9): 987–992.
- [16] MAINGUY M, COUSSY O, BAROGHEL-BOUNY V. Role of air pressure in drying of weakly permeable materials[J]. *J Eng Mech*, 2001, 127(6): 582–592.
- [17] BAROGHEL-BOUNY V, MAINGUY M, COUSSY O. Isothermal drying process in weakly permeable cementitious materials - assessment of water permeability[C]//International Conference on Ion and Mass Transport in Cement-Based Materials. 1999: Toronto, Canada. 59–80.
- [18] HUANG P, JING L, ZHU H, et al. Transport properties of diazonium functionalized graphene: chiral two-dimensional hole gases[J]. *J Phys Condens Matter*, 2012, 24(23): 235305.
- [19] 纪威. 湿空气热力参数的计算方程[J]. *内蒙古工学院学报(自然科学版)*, 1992, 11(2): 63–70.  
JI Wei. *J Nei Mongol Inst Technol (in Chinese)*, 1992, 11(2): 63–70.
- [20] SAEIDPOUR M, WADS L. Evidence for anomalous water vapor sorption kinetics in cement based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 70: 60–66.
- [21] LEWIS W. The evaporation of a liquid into a gas-A correction[J]. *Mech Eng*, 1933(55): 567–573.
- [22] AI H, YOUNG J. Thermal expansion kinetics: Method to measure permeability of cementitious materials: II, Application to hardened cement pastes[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 84(2): 385–391.