

溶剂交换对水泥基材料微结构的影响

张 爱, 葛 勇

(哈尔滨工业大学交通科学与工程学院, 哈尔滨 150000)

摘 要: 溶剂交换法广泛应用于水泥基材料的干燥和终止水化中。本文综述了溶剂交换对水泥浆体显微结构的影响。阐述了交换参数(样品尺寸、液-固比、交换时间和去除方法)的选取原则。重点论述了常见交换溶剂(异丙醇、丙酮、甲醇和乙醇)与水泥水化产物(氢氧化钙、水化硅酸钙和钙矾石)之间存在的物理化学反应。在交换参数和溶剂的影响下, 对比分析了水泥基材料的孔结构参数(孔隙率和孔径分布)。最后提出了溶剂交换方法目前存在的问题及研究展望。

关键词: 溶剂交换; 异丙醇; 丙酮; 甲醇; 乙醇; 微结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2098-10

网络出版时间: 2023-04-28



Effect of Solvent Exchange on Microstructure of Cement-Based Materials – A Short Review

ZHANG Ai, GE Yong

(School of Transportation Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

Abstract: Solvent exchange method is widely used in the drying and hydration termination of cement-based materials. This review represented the influence of solvent exchange on the microstructure of cement paste. The selection principle of exchange parameters (*i.e.*, sample size, liquid/solid ratio, exchange time and removal method) was described. The physical and chemical reactions between common exchange solvents (*i.e.*, isopropanol, acetone, methanol, and ethanol) and cement hydration products (*i.e.*, calcium hydroxide, calcium silicate hydrate and ettringite) were discussed. The pore structure parameters (*i.e.*, porosity and pore size distribution) of cement-based materials were analyzed under the influence of exchange parameters and solvents. In addition, the existing problems and research prospects of the solvent exchange method were also given.

Keywords: solvent exchange; isopropanol; acetone; methanol; ethanol; microstructure

水泥基材料的微观结构与其耐久性密切相关。通常, 在研究硬化水泥浆体的组成和微观结构之前, 必须终止正在进行的水泥水化。这是因为制备和分析样品都需要时间, 如果在这期间水泥继续水化, 则会改变水泥基样品在拟研究龄期的相组成和微观结构。除此之外, 扫描电子显微镜(SEM)、压汞法(MIP)和气体吸附法等分析技术常要求样品干燥, 这就需要在分析之前对样品进行干燥处理。

硬化水泥浆体中水的存在状态包括孔隙水(毛

细水)、吸附水、层间水(凝胶水)和化学结合水。其中, 吸附水和层间水是在毛细张力和氢键的作用下吸附在水化产物的表面, 干燥时这部分水的损失会造成相当大的微观结构收缩。化学结合水是水化产物的一部分, 除非通过加热分解, 否则在干燥过程中不会去除。值得关注的就是用于水泥水化反应的毛细水, 其中部分存在于大于 50 nm 的孔隙中, 其损失不会引起样品宏观体积的变化, 这也是终止水化和干燥过程需要去除的水; 另一部分是存在于较

收稿日期: 2022-12-19。 修订日期: 2023-01-07。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52208238); 中国博士后科学基金面上项目(2022M710964)。

第一作者: 张 爱(1992—), 女, 博士。

通信作者: 葛 勇(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-12-19. Revised date: 2023-01-07.

First author: ZHANG Ai (1992—), female, Ph.D.

E-mail: zgaino1@163.com

Correspondent author: GE Yong (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hitbm@163.com

小毛细孔隙(5~50 nm)中的水, 这部分水的失去会引起水泥基体的收缩^[1]。同时, 水的去除必定会造成孔隙的产生, 所以, 一切用于除水的技术都应该关注孔隙结构的变化。

1 干燥方式

干燥技术包括烘箱干燥、真空干燥、溶剂交换干燥、冷冻干燥和超临界干燥等。Collier^[2]总结了烘箱干燥和真空干燥的优缺点, 指出烘箱干燥能够快速达到稳定状态, 但是很容易破坏硬化水泥浆体的孔隙结构, 且当烘箱温度在 105 °C 时会造成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和钙矾石(Aft)脱水。随着干燥温度的升高和时间的延长, 裂纹损伤程度增加; 与 105 °C 的烘箱干燥相比, 真空干燥去除的水分较少。同时也会使 Aft 和单硫型水化硫铝酸钙(AFm)分解, 严重破坏孔隙结构, 增大孔隙体积, 产生内应力和微裂纹; 冷冻干燥适合用于 MIP、SEM 和热重分析(TGA)。但是会在水泥中留下水, 也会破坏水泥孔隙结构^[2]。实际上, 无论是通过直接物理干燥(烘箱或真空干燥)^[3-5], 还是在干燥前用低表面张力的液体(如亲水有机液体)来替代孔隙水以减少毛细压力^[6-8], 一定程度上都会影响硬化水泥浆体脆弱的微观结构, 并导致部分水化产物相组成的变化和微结构损伤, 特别是含结晶水的产物(Aft、AFm 和 C-S-H)。例如, 在含有大量 Aft 的硬化水泥浆体中(如硫铝酸钙水泥中), 通过 SEM 可以观察到由于 Aft 脱水引起的收缩裂纹^[9]。众所周知, 硬化水泥基材料中的纳米级 C-S-H 凝胶对水非常敏感, 干燥过程会在其中产生微裂纹、毛细孔粗化、产物转化等损伤^[10-11]。因此, 孔隙水的去除可能会导致孔隙结构的显著退化。如果忽略这些潜在影响可能会导致孔隙空间特征的改变, 从而获得错误的结论。

Zhang 等^[3, 12]总结了常见干燥方法的优缺点, 得出溶剂交换对水泥基材料微观结构的保护效果最好, 真空干燥次之, 烘箱干燥对微结构的破坏最严重。这是因为有机溶剂的液/气表面张力低于水, 因此溶剂的蒸发产生较低的毛细压力, 从而减少对微观结构的损伤。有机溶剂替代孔隙水的干燥技术最初由 Parrott^[13]开发, 用于研究硬化水泥基体系的孔隙结构和传输特性^[14]。截至目前, 已经进行了大量关于溶剂交换的研究, 并提出了这种干燥技术对水化水泥基材料原始微观结构损伤较小的观点^[3, 12]。因此, 溶剂交换法在水泥基材料中用于终止水泥水化和干燥去除孔隙水方面获得了广泛的应用。

然而, 溶剂交换干燥对微结构的影响是复杂的, 不同溶剂对水泥浆产物组成和微结构影响不同, 包括溶剂自身的物理性能和与水化产物之间可能存在的物理化学反应。但是, 目前溶剂的选取和交换参数(样品尺寸、液-固比、交换时间和去除方法)的差异性造成很多研究结论无法直接进行对比。因此, 本文综述了溶剂交换对硬化水泥基材料相组成和孔隙结构的影响。

2 溶剂交换与参数选择

溶剂交换干燥法包括 2 个步骤, 即溶剂替代水泥基材料的孔隙水和溶剂的去除。以异丙醇(IPA)为例, 交换孔隙水的过程可分为 3 个阶段^[15], 如图 1 所示。在初始阶段, 大孔隙(毛细孔和大凝胶孔)中的水逐渐被异丙醇取代, 而小孔隙(直径等于几个水分子, 在小凝胶孔和层间孔隙孔范围内)中的水不受影响。大孔隙中的水交换可视为纯扩散。在浓度梯度下, 小孔隙中的水逐渐移出(即渗透萃取), 但异丙醇分子尺寸大于水, 无法进入这些小孔隙, 因此可以观察到水被萃取后的收缩^[8]。

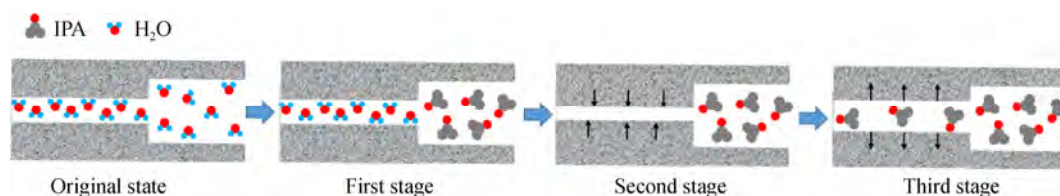


图 1 IPA 交换三阶段示意图^[15]

Fig. 1 Schematic drawing of the three-stage IPA replacement^[15]

通常, 溶剂的分子大小、密度、扩散系数、蒸汽压和表面张力等物理性质都会影响其与孔隙水的交换效率^[16]。为使溶剂和硬化水泥基试件中的孔隙水达到更高的交换率, 交换溶剂应具备如下物理性

能^[12]: 1) 较小的分子尺寸, 可以渗透到最小的孔隙中进行交换; 2) 较低的沸点或较高的蒸气压, 确保交换后溶剂的蒸发不会影响水泥基体的微观结构; 3) 与水互溶, 通过取代毛细水而达到终止水泥水化的目的;

4) 扩散能力, 溶剂在水中的快速扩散能有效抑制水化; 5) 低表面张力, 减少干燥时对孔隙结构的损伤。

2.1 样品形状与尺寸

在溶剂交换过程中, 样品尺寸的选择至关重要。因不同的测试技术对样品的形状和尺寸要求不同, 因此, 样品常被制成粉末、薄片、圆柱和球形颗粒等。但在制作过程中可能对样品造成潜在伤害, 从而对样品孔结构定量计算产生一定的影响^[17–18]。但目前对溶剂交换干燥法样品的尺寸还没有统一的规定, 如表 1 所示。此外, 样品尺寸与溶剂的交换时间和交换率密切相关。若样品太小, 测量的微观结构信息可能不具有代表性; 若样品尺寸过大, 则需要更长的时间完成溶剂交换, 在此期间可能会因发生物理化学相互作用而引起水泥基材料微观结构的改变^[9, 24]。所以, 必须依据材料的水胶比和水化龄期来确定样品尺寸和样本量, 尽量减少其对测试结

果的影响。

Feldman^[14]研究了不同厚度(1.14、2.33 和 3.45 mm)的水泥浆体颗粒在异丙醇和甲醇浸没下的长度变化。结果表明: 浸泡在异丙醇中的饱水净浆样品的长度随浸泡时间延长而收缩, 且样品越薄, 收缩越大。随后将厚度 1.14 mm 的样品从异丙醇中取出再次浸泡在甲醇溶剂中, 样品长度又表现出快速增长。样品在异丙醇中的收缩行为和甲醇中的膨胀行为可以用溶剂交换过程引起的表面自由能变化(Bangham 效应)、溶剂与 C–S–H 表面的相互作用以及在硅酸盐表面的吸附作用来解释^[7, 14]。此外, 样品尺寸对硬化水泥浆 MIP 孔结构影响显著, 见表 2^[18]。Zhang 等^[15]根据氮吸附测试结果发现样品尺寸也会影响 BET 比表面积, 并推荐采用 1 mm 的水泥浆样品用于溶剂交换干燥后的产物分析, 如 TGA 和 XRD 等表征。

表 1 溶剂交换干燥的相关参数

Table 1 Parameters related to solvent-replacement drying

Solvent	Water/cement ratio	Sample size	Solution/sample	Soaking time	Solvent removal method
Methanol; isopropanol; acetone ^[19]	0.45	Φ25 mm× (1-2) mm	10:1	30 d to several months	Vacuum dried for 18 h.
Methanol; ethanol; isopropanol ^[20]	0.55	Φ33 mm×3 mm	10:1	80% of the expected exchange	
Isopropanol ^[15]	0.5	Φ0.6 mm and 1.2 mm	20:1	5 min, 15 min, 40 min, 80 min, 5 h, 24 h	Direct drying at 40 °C with flowing nitrogen gas and washing by diethyl ether before the direct drying.
Isopropanol ^[3]	0.5	1 mm thick	Renewed periodically at 10 min, 1, 5, 10 h and 24 h	3 d	Desiccator flushed with N ₂ gas.
Acetone ^[2]	0.31	8 mm×8 mm ×8 mm		7 d	Vacuum desiccator for 3 d.
Isopropanol ^[21]		<1 mm	3 g sample immersed in 100 mL	15 min	Dried for 8 min ± 30 s in a ventilated oven.
Methanol; isopropanol; acetone ^[14]	0.3–1.0.	1.14 mm thick		10 d	Maintained in vacuum for approximately 17 h and then heated for 24 h at 38 °C.
Methanol; isopropanol ^[22]	0.5	0.5–1.0 mm particle	100:1	One week	Vacuum-drying (20 ± 2 °C) for two weeks.
Isopropanol; acetone ^[23]	0.5	Crushed particle	Isopropanol (10:1; 50:1); acetone (100:1)	Isopropanol (1 h, 24 h); Acetone (7 d)	Immersed in ether at a volume solvent/paste ratio of 1:25 for 16 h and then heated in a chamber at 50 °C for 30 min.

表 2 样品尺寸与 MIP 孔结构信息^[18]

Table 2 Sample size and MIP pore structure information^[18]

Sample	Dimension/mm	Total intruded porosity/%	$D_v(r)$ peaks at pore radii/μm		$(dV/dP) \times 10^{-5}$ at pore radii/μm	
			0.01	0.002	0.1	0.01
1	7.4×6.4×20.0	27.56	39.5	30.5	1.8	3.0
2	5.4×6.3×21.5	27.21	35.5	30.5	3.1	2.6
3	3.1×6.6×20.8	26.58	23.5	35.0	3.7	1.8
4	1.6×6.6×21.1	24.82	18.5	44.0	6.4	1.8
5	1.35×6.6×21.1	21.56	16.0	53.0	7.0	1.4

2.2 液-固比

液-固比即交换溶剂与样品的体积比。充足的溶剂能够确保样品中的孔隙水被充分替代。文献中已经表明^[22], 100:1 的液-固比足以替换孔隙水。Zhang 等^[12]指出, 当水灰比(W/C 比)为 0.3 时, 异丙醇的体积必须比样品的总体积大约 300 倍, 才能确保样品中 99.9% 的水被替换。在条件允许的情况下, 有时也会采用更大的液-固比(如 500:1^[25]和 100:0.003^[7])进行交换。对于这种液-固比较高的情况, 浸泡期间则不需要更换溶剂。但若使用的液-固比较低, 如 10:1, 则需要定期更换溶剂。通常, 浸泡早期的更换较为频繁, 如开始浸泡 24 h 内每小时更换 1 次, 之后每天更换 1 次。在实际试验中会经常更新溶剂, 以保证样品表面的溶剂浓度保持在较高的水平。此外还需考虑溶剂在水泥浆中的扩散系数, 例如, 丙酮的扩散系数低于异丙醇, 所以样品浸泡在丙酮中的液-固比为 100:1, 在异丙醇中为 10:1 或 50:1^[23]。但是, 如果频繁更新溶剂, 则液-固比就不那么关键。否则, 需要同时考虑溶剂的扩散系数、样本量和交换时间。

2.3 交换时间

交换时间是最重要的影响因素, 因为溶剂可能与水化产物发生物理化学反应, 交换时间越长, 物理化学效应越严重。但为了获得可靠的微观结构信息, 样品中心的交换程度必须达到 99% 以上。若交换时间过短可能导致交换不足, 剩余水在去除过程中会产生较大的毛细压力进而破坏微观结构。但交换时间过长也会在溶剂和水化产物之间发生明显的化学作用。通常, 研究人员认为小尺寸样品的交换时间较短, 如水胶比为 0.5 时, 小于 1 mm 的样品的交换时间为 15 min^[21, 26]; 水灰比在 0.45~0.80 之间, 厚 1.3 mm 的水泥浆圆盘, 浸泡 10 d 左右^[27]; 对于小于 5 mm 的样品, 一般采用 1~7 d 的交换^[23, 28-29]。另外, 在一些研究中, 通过对浸泡样品的质量监测来确定交换时间, 即当浸泡样品的相对质量变化小于某一标准或恒定不变时判定为交换结束^[25, 30]。Zhang 等^[15]认为交换时间与样品尺寸(球体或圆柱体的半径、平板的一半厚度)的平方成正比, 与溶剂的扩散系数成反比关系, 通过计算可以近似获得交换时间。例如, 用浓度为 99.9% 的异丙醇交换半径为 1 mm 的硬化水泥浆体中的孔隙水, 大约需要 18 h^[12]。

2.4 溶剂去除方式

溶剂与孔隙水交换结束后需要去除样品内部的溶剂, 之后再继续进行 MIP、氮吸附和 TGA 等测试。常

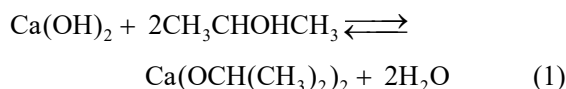
见的是通过烘箱加热或真空干燥去除^[31-32], 见表 1。有机溶剂的表面张力普遍低于水, 这也是其能够降低微观结构损伤的主要原因。在 25 °C 环境下, 水的表面张力是 72.99 mN/m, 异丙醇是 20.93 mN/m, 乙醇是 21.97 mN/m, 甲醇是 22.07 mN/m, 丙酮是 23.46 mN/m。随着溶剂交换程度的加深, 溶剂/水混合物的表面张力急剧下降。例如, 根据 Young-Laplace 方程, 对于同样大小的孔隙, 异丙醇蒸发产生的毛细张力比水直接干燥产生的毛细张力小约 4 倍^[15]。Vazquez 等^[33]指出, 交换过程不需要 100% 完全取代水, 只需去除小毛细孔中的部分水分即可, 并且这个时间接近于大孔隙中 99% 的水被交换的时间。Zhang 等^[3]发现与烘箱干燥和冷冻干燥相比, 异丙醇交换后采用氮气冲洗是最好的干燥方法。另外, 研究人员建议在干燥前用沸点和表面张力更低的乙醚(沸点 35 °C, 表面张力 16.8 mN/m)二次取代异丙醇(沸点 82.8 °C, 表面张力 20.93 mN/m), 这样可以使样品表面迅速干燥, 有利于样品处理^[15, 23]。但值得注意的是, 异丙醇对水化产物的物理化学效应随着交换时间的延长越来越明显, 且交换后残留在孔隙中的异丙醇很难完全去除^[15]。

3 溶剂交换对硬化水泥浆相组成的影响

常用的交换溶剂包括异丙醇、丙酮、甲醇和乙醇。交换期间溶剂与水泥水化产物之间存在物理化学相互作用。下面逐一列出。

3.1 异丙醇交换

在众多溶剂中, 异丙醇被认为是最好的, 因为它对水化产物的化学影响最小^[12]。但与乙醇和甲醇相比, 异丙醇的分子尺寸更大, 在交换过程中不会渗透到水化产物中, 从而引起的尺寸变化更小^[34], 能够更好的保留硬化浆体的体积^[7]和微观结构^[3]。Beaudoin^[34-35]在 1987 年就通过质量变化指出了异丙醇与氢氧化钙(CH)之间存在化学相互作用。Rodriguez-Navarro 等^[36]从理论上认为, 异丙醇与 CH 反应生成异丙氧化钙[Ca(OCH(CH₃)₂)₂], 见反应式 1。这种反应是可逆的, 且对温度和水比较敏感。但在经异丙醇处理的水泥浆体的 XRD 图谱中未见到异丙氧化钙的峰^[24], 这是由于新生成的异丙氧化钙结晶性差或含量过低。



同年, Taylor 等^[19]提出了一个假设, 即经过有机溶剂处理的水泥浆在 200~600 °C 的氮气环境中加热时会生成类碳酸盐相(carbonate-like), 明显的反映在 TGA 曲线上。另一项研究^[24]也发现类碳酸盐相在 670 °C 和 900 °C 会出现热分解。这种类碳酸盐相不如方解石稳定。据报道, 异丙醇在 448~528 °C 之间发生热分解, 释放出氢、丙酮、少量水和丙烯^[37]。但是通过 X 射线衍射分析并没有确定未加热样品的碳酸化产物。Zhang 等^[3]通过比较异丙醇处理和未处理样品的 TGA 曲线, 未发现异丙醇与 CH 之间发生强烈的化学相互作用, 但指出异丙醇对 C-S-H 有轻微的化学作用, 并将此归于 C-S-H 的表面积大, 可以吸附更多的异丙醇分子。另外有研究指出, 不同交换时间和交换后的去除技术对 CH 影响不大^[15]。

另一种对异丙醇交换敏感的相是钙矾石。RILEM TC 238-SCM 的报告^[21]指出, 异丙醇对 CH 和 AFt 的相互作用小于其他方法(真空干燥、冷冻干燥和烘箱干燥)。另一项研究^[23]表明, 溶剂交换法比冷冻干燥法能更好地保存 C-S-H 和 AFt。FTIR 结果显示, 在 158 °C 的温度下, 仍有微量异丙醇从材料中释放出来^[24]。这意味着异丙醇需要比水更高的温度才能被去除, 但这与 AFt 和部分 C-S-H 的热分解温度范围相同。因此, 用 TGA 分析异丙醇对 AFt 的影响是有待商榷的。

关于如何降低异丙醇对水化产物的化学影响, 研究者^[3, 38]使用稀释的异丙醇(异丙醇和石灰水按质量比 1:1 混合)而不是纯异丙醇。将硅酸盐水泥浆在石灰水-异丙醇混合溶液中浸泡 1 d, 然后进行 TGA 分析, 发现曲线中没有显示出任何因化学反应造成的质量损失。但这也可能是因为石灰水与 CO₂ 发生反应。因此, 使用稀释的异丙醇来干燥水泥浆体不是一种有效的方法。Mitchell 等^[31]认为使用较短的交换时间可以减少化学相互作用。但试验发现, 水化产物与异丙醇的短暂交换(几分钟)也会造成类碳酸盐相的形成。虽然短暂的交换不能完全避免化学效应, 但可以减少化学效应, 特别是对钙矾石的影响。

截至目前, 异丙醇与水泥浆体之间的化学反应依然不清楚, 具体表现在: 异丙醇是直接与水化产物(CH、C-S-H 和 AFt)反应, 还是在热重分析加热过程中, 异丙醇的分解产物与水泥浆体在高温下发生反应。

3.2 丙酮交换

丙酮除了被用于终止水泥水化, 也常用于干燥

前交换孔隙水。已有研究报道丙酮交换会影响水化产物的组成和微观结构。理论上^[39], 丙酮可以与 CH 反应生成醋酸钙, 但这种产物在相对较低的温度下会发生分解, 因此不会出现在 TGA 曲线中。Taylor 等^[19]试验发现硅酸三钙(C₃S)水化浆体浸泡在丙酮中时, 浆体很快变成黄色, 几天后颜色加深, 变成浓黄色。将水化 28 d 的白色硅酸盐水泥浆体颗粒分别浸泡在丙酮等有机溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇和环己烷)中 7 d, 对比验证了丙酮这一变色反应, 见图 2。Taylor 等^[19]继续对浸泡 30 d 的溶剂进行气相色谱分析, 发现其中包括 70%丙酮和 21%氧化甲基(CH₃COCH=C(CH₃)₂), 还有 2 个异亚丙基丙酮([(CH₃)₂C=CH]₂CO)和它的环异构体(异福尔酮), 这足以说明丙酮和水化产物[Ca(OH)₂ 或 C-S-H]中的羟基在室温下发生了缩合反应。



图 2 溶剂交换 7 d 后样品的外观特征
Fig. 2 Appearance characteristics of samples after solvent exchange for 7 d

丙酮和 CH 或 C-S-H 之间的化学反应会影响研究者对水泥水化产物组成和含量的判断。研究报道^[31], 由于 CH 与丙酮之间存在醛醇反应, 使用丙酮终止水泥水化会严重影响热重分析中碳酸钙的 DTG 峰(在大约 630 °C)。但是 Taylor^[40]提出丙酮等有机物的存在不会影响水化产物 X 射线衍射的分析结果。FTIR 光谱也没有显示任何与丙酮相关的峰^[24]。我们通过对不同溶剂交换后样品的 TGA 和 XRD 结果发现了相似的结论, 即丙酮交换后对水泥基材料热分析时会产生显著的影响, 主要表现在 500 °C 以上。但丙酮交换并不影响 XRD 的测试结果。这些结论对于使用丙酮交换来终止水泥水化或用于不同测试技术的样品制备都非常重要。

3.3 甲醇交换

甲醇作为 1 种一元醇具有高极性, 其性质十分活泼, 可与多种化合物形成结晶醇。例如, 与钙、

钠、钾等形成甲醇盐^[41]。因此,在进行水泥基材料微观结构表征之前,应首先关注甲醇交换与水化产物之间的物理化学相互作用。

1966 年, Mikhail 等^[42]报道了甲醇与水化水泥浆体的强相互作用,在研究中观察到吸附-解吸循环不是完全可逆的,其中不可逆性部分与溶剂分子在水化产物表面的吸附有关。Day^[41]将硬化水泥浆样品(水胶比 0.47,龄期 2.5 a)和 CH (试剂级干粉)在甲醇中浸泡不同时间,通过热重分析发现甲醇交换改变了 500 °C 以上的质量损失曲线,推测甲醇与 CH 反应生成一种类碳酸盐的物质^[5],改变了样品的组成。此外,在 300 °C 以上依然可以发现甲醇的存在,说明了甲醇不能通过正常的干燥方法去除。同时也有研究表明甲醇的吸附会引起水泥浆体孔结构的改变^[42]。但是 Chandra 等^[43]对 Day 的研究结果持质疑态度,并不认为甲醇和 CH 反应形成类碳酸盐的物质,并将此归结为甲醇的存在改变了产物的结晶或再结晶,从而影响了孔结构。

Taylor 等^[19]报告了甲醇在成熟的 C₃S 浆体结构中有很强的吸附性,不适合用于热分析测试样品的制备。如甲醇以甲氧基吸附在 C-S-H 或 CH 表面,且不能通过真空干燥或在不改变样品组成和微结构的温度下加热完全去除。即使用乙醚洗涤也不能完全去除。此外,用甲醇处理过的浆体在氮气中加热到 200~600 °C 时,会生成碳酸盐,严重改变样品的热重曲线。其中,甲醇在 350 °C 时生成的甲酸盐被部分分解,生成碳酸氢盐和碳酸盐^[19]。

甲醇比其他溶剂扩散得更快,交换率也明显高于其他溶剂^[14]。在甲醇交换过程中, Feldman^[14]测试了水泥浆颗粒的长度和质量变化,得出甲醇通过渗透层状硅酸盐结构与水化的硅酸盐水泥发生相互作用。之后, Beaudoin 等^[7]发现样品(水化硅酸盐水泥、C-S-H 和 CH)在浸泡过甲醇之后出现膨胀行为。其中, CH 在甲醇中浸泡 24 h 后,表面积几乎增加了两倍, Beaudoin 等将此归于层状 C-S-H 结构的膨胀和甲醇与 C-S-H 表面的相互作用(吸附作用)的结果,支持了甲醇可能与固相发生化学作用的观点。另外,¹H 核磁共振谱分析也证明了甲醇与水泥浆体之间存在化学反应^[44]。Khoshnazar 等^[45-46]试验发现甲醇交换 6 h 后, AFt 被完全消耗,表明甲醇与钙矾石之间存在化学作用,且 AFm 失去了部分结晶水,因此不推荐将甲醇溶剂用于硫铝酸盐相的表征处理。

3.4 乙醇交换

乙醇在 20 °C 时的表面张力为 21.97 mN/m,低

于同温度下水的表面张力(72.99 mN/m)。因此,采用乙醇交换孔隙水可以降低干燥过程对水泥基材料微观结构造成的损伤^[41]。水和乙醇之间有广泛的交换,在水泥浆体中的扩散可以用 Fick 扩散来描述^[47]。推导出的扩散系数随着水灰比的增加而增加,当水灰比为 0.30 时,扩散系数为 $(2.7 \pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; 水灰比为 1.0 时,扩散系数为 $(59.0 \pm 5.0) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[48]。对于水灰比为 0.3 的样品,若要进行充分交换,当圆柱半径从 2.75 mm 增加到 5 mm,交换时间由 19.5 d 延长到 65 d^[48]。如此长的交换时间可能在乙醇与水泥水化产物之间存在相互作用。但是,¹H-NMR 光谱分析表明,乙醇不会与水泥浆体发生化学反应^[49],且不会显著改变钙矾石的晶体结构,但乙醇处理后的样品比未处理样品的表面积更大^[45]。有证据表明^[47],经乙醇处理的 AFm ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),很容易从 12 个结晶水脱水到 10 个结晶水。此外,乙醇分子很可能嵌入到 AFm 结构中,限制了 AFm 结构层间距离的减少。此外,与甲醇和异丙醇相比,乙醇由于其分子尺寸及与 AFm 相的相互作用,造成了样品的体积膨胀。

4 溶剂交换对硬化水泥浆孔结构的影响

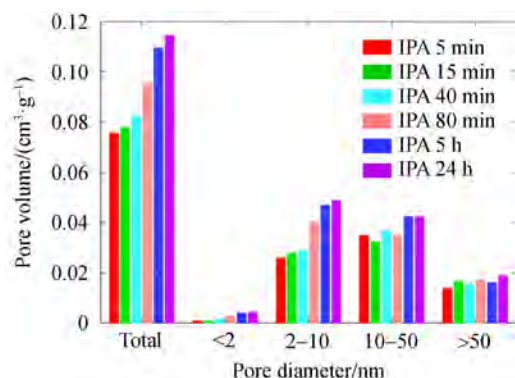
水泥基材料的孔隙结构异常复杂,孔隙尺寸从毫米级到纳米级不等,涉及球形孔、管状孔、墨水瓶孔隙等,因此去除孔隙中的液体是非常复杂的。此外,硬化水泥浆中的毛细水和层间水分别存在于固相产物和凝胶之间,由于孔径尺寸和作用力的差异,造成毛细水和层间水在干燥过程的表现不同。如毛细水在干燥中失去容易引发微裂纹,凝胶在失水过程中造成收缩和徐变。Scherer^[50]综述了不同干燥阶段和干燥过程中样品面临的毛细压、渗透压、分离压和水压,分析了流体流动与固体网络收缩的相互作用,计算了孔隙内液体的压力分布。基于毛细压力表达式^[50], Zhang^[12]进一步计算了水泥浆干燥过程产生的毛细压力,约为 24 MPa。如此大的毛细压力作用在早期的水泥浆必然会造成微观结构的损伤。Scherer^[50]提出将孔隙液体换成临界点更低的物质,如甲醇(临界压力 $P_c=7.93 \text{ MPa}$)和乙醇($P_c=6.36 \text{ MPa}$),这样可有效降低硬化水泥基材料微观结构的损伤程度。但由于溶剂与孔隙水交换过程中参数的选择和溶剂与样品之间可能存在的物理化学相互作用,使得对溶剂交换干燥后样品孔结构的

分析变得复杂。

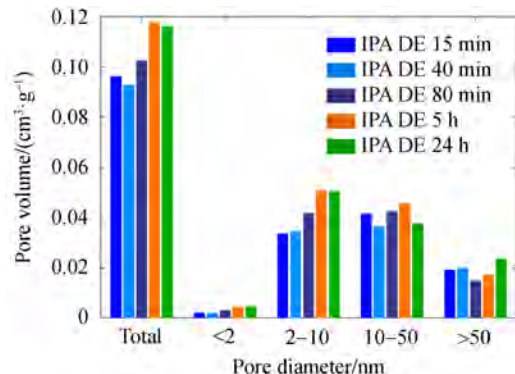
4.1 交换参数对孔结构的影响

Wu 等^[17]通过对比粉末和圆柱样品发现, 与未破碎的样品相比, 破碎样品通过改变孔隙连通性从而影响孔隙结构, 并将此差异归结为一些“孤立”孔隙的存在。因为样品破碎有助于打开“孤立”孔隙, 使孔隙在更大程度上达到饱和。此外, 在粉末样品中可检测到更多的气孔。Hearn 等^[18]发现用破碎的样品进行压汞孔结构测试时, 在大孔范围内产生了一个外部孔隙峰, 且不同的样品尺寸也会产生不同的孔隙率, 如尺寸为 $7.4\text{ mm} \times 6.4\text{ mm} \times 20.0\text{ mm}$ 样品的总孔隙率为 27.56%; $1.35\text{ mm} \times 6.6\text{ mm} \times 21.1\text{ mm}$ 样品的总孔隙率为 21.56%。即总孔隙率随样品尺寸的减小而下降。

浸泡时间和去除方式对样品孔结构的影响是显著的。Zhang 等^[15]比较了异丙醇与水泥浆样品在不同交换时间下不同孔径的实测孔隙体积, 图 3a 是交换后在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 流动 N_2 中去除, 图 3b 是交换后在去除前, 用沸点和表面张力更低的乙醚(沸点 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表面张力为 16.8 mN/m)洗涤。



(a) Isopropanol removed at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ with flowing N_2 gas



(b) Samples washed by diethyl ether before solvent removal

图 3 不同孔径范围孔隙体积的比较^[15]

Fig. 3 Comparison of pore volume in different pore size ranges^[15]

Zhang 等^[15]的研究发现, 无论采用哪种去除异丙醇的技术, 测得的总孔隙体积都随着交换时间的延长而增加。对于凝胶孔和层间孔隙($<10\text{ nm}$), 孔隙体积随交换时间的延长逐渐增大; 对于毛细孔隙($>10\text{ nm}$)体积, 交换时间对其影响不显著, 尤其是大于 50 nm 的孔隙。这意味着过短的交换时间(5、15、40 min 和 80 min)会引起凝胶孔和层间孔隙的损伤, 同时也会改变样品的显微结构。随着交换时间的延长, 孔隙液体的表面张力降低, 微观结构损伤减小。最后得出交换时间为 5 h 和 24 h 对样品的微观结构保存效果更好^[15]。但过长的交换时间可能会导致更严重的化学效应, 从而改变水化产物组成, 影响 TGA 分析, 如图 4 所示^[12]。因此, 在考虑样品颗粒尺寸和孔隙率的前提下, 应尽量缩短交换时间。

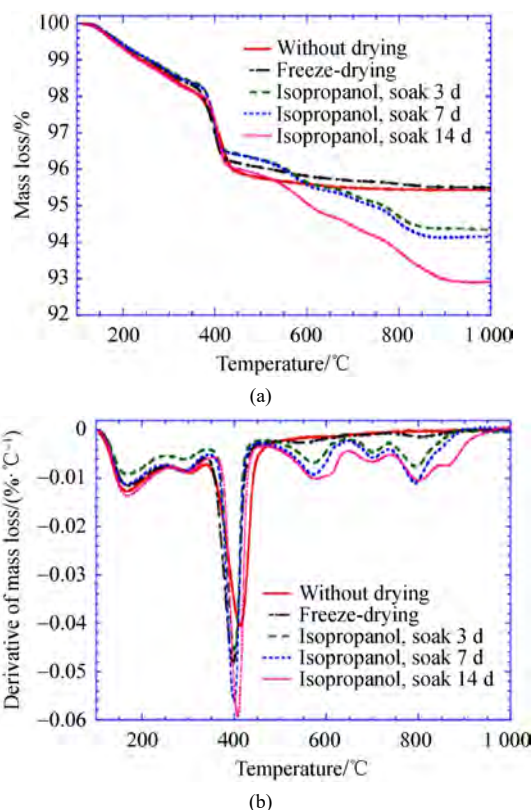


图 4 水泥浆体(水灰比比为 0.35, 1 d)经冷冻干燥、异丙醇交换后 N_2 流动干燥后的(a) TGA 及(b)导数曲线^[12]

Fig. 4 (a) TGA and (b) its derivative curves of cement paste (water-cement ratio is 0.35, 1 d) dried by freeze drying and isopropanol replacement followed by N_2 flow dry^[12]

4.2 不同溶剂对孔结构的影响

溶剂与水泥基材料之间的相互作用与溶剂自身的物理性能(分子大小、密度、沸点、表面张力和扩散系数等)和水泥基样品特征(水灰比、水化龄期和产物组成)密切相关。常见交换溶剂的物理性能见表 3。

表 3 交换溶剂的物理性质^[16]Table 3 Physical properties of solvents used to exchange^[16]

Substance	Formula	Density at 20 °C/(g·cm ⁻³)	Boiling point at 101 kPa/°C	Solubility in water at 25 °C	Diffusion coefficient in water/(×10 ⁵ cm ² ·s ⁻¹)	Surface tension at 25 °C/(mN·m ⁻¹)	Vapor pressure at 25 °C/kPa
Water	H ₂ O	0.998 2	100.0			72.99	3.17
Acetone	(CH ₃) ₂ CO	0.789 9	56.6	Miscible	1.28	23.46	30.8
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	0.789 3	78.4	Miscible	1.24	21.97	7.87
Isopropanol	(CH ₃) ₂ CHOH	0.785 5	82.0	Miscible	2.02	20.93	6.02
Methanol	CH ₃ OH	0.791 4	64.5	Miscible	1.28	22.07	16.9

Zhang 等^[24]对水灰比 0.5、水化 1 d 和 14 d 的硬化水泥浆进行了异丙醇交换,发现异丙醇的扩散系数从 $1.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 下降到 $0.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。另有研究报道,异丙醇在大孔和小孔中的交换速率是不同的,这是由于溶剂在不同大小孔的传输速度不同^[51]。异丙醇交换引起的宏观效应是试样收缩,这是由于异丙醇分子无法进入小孔隙(凝胶孔和层间孔)中进行水的渗透萃取,从而造成在干燥过程中在小孔隙内产生吸附应力,导致固体网络的收缩^[15]。但在较长的交换时间或高压下,异丙醇分子能够进入凝胶孔和层间孔隙^[15],但这会让后期异丙醇的去除变得更难。研究发现^[27, 52],与烘箱和冷冻干燥相比,用异丙醇交换后可以很好的保存最细小的孔隙。

Collier 等^[2]通过试验发现相比冷冻、真空、烘箱等干燥方法,丙酮交换后样品的孔隙结构得到了较好的保留。但有研究发现甲醇交换获得的孔隙率比丙酮交换后的大,并将此归于甲醇的分子尺寸较小,可以渗透到 C-S-H 凝胶的层状结构中^[53-54]。另有报道称^[32, 55]:甲醇交换法适合制备用于孔结构测定的样品。但也有研究发现甲醇与水泥基固相产物之间存在化学反应,因此不建议用甲醇交换制备用于压汞试验的样品^[7]。Gran 等^[48]发现乙醇容易进入大孔隙,但只能部分交换微孔和中孔的很小一部分,并认为造成这种现象的原因与乙醇分子的大小有关,且乙醇分子的大小决定了孔隙的最大填充程度。

目前,大多数研究主要集中在不同干燥技术(真空干燥、烘箱干燥、冷冻干燥、超临界干燥和溶剂交换等)对水泥浆相组成和微观结构的对比,最后得出的结论大多是溶剂(异丙醇或甲醇或丙酮)交换后对孔结构的损伤较小。但由于不同研究者选用的水泥样品和交换方式不同,导致不同溶剂交换后得到的孔结构参数无法进行对比,因此仍不清楚不同溶剂对水泥基材料孔结构的影响程度。鉴于此,本工作对比研究了乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮和环己烷交换孔隙水后,采用真空干燥的方法移除溶剂,常

见的直接干燥(烘箱干燥(60 °C 干燥 7 d)和真空干燥(50 °C, 0.1 bar, 7 d))作为对照组。样品为水胶比 0.5,水化 28 d 的白色硅酸盐水泥净浆样品(直径小于 5 mm 的球形颗粒)。溶剂交换的液-固比为 20:1,共交换 7 d,交换前 24 h 每 2 h 更换 1 次,之后每 24 h 更换 1 次。干燥后的样品采用 Autopore IV 9500 型压汞仪测试孔隙结构,汞的表面张力为 0.485 N/m,汞与孔壁间的接触角为 130°,测试过程中低压和高压阶段的平衡时间均为 10 s。研究发现:1) 相比直接干燥(烘箱干燥和真空干燥),溶剂交换能够很好的保护 10 nm 以下孔隙、降低总孔隙率 9%~15%;2) 溶剂交换干燥中孔隙率从高到低依次为,环己烷(非极性溶剂)、异丙醇、乙醇、丙酮、甲醇;3) 异丙醇能够很好的保存 10~50 nm 的毛细孔。

5 结论与展望

基于已有研究,有机溶剂的液/气表面张力低于水,蒸发时产生的毛细压力降低,减少了对硬化水泥基材料微观结构的损伤。但在实际溶剂交换过程中,样品尺寸、液-固比、交换时间和溶剂去除方法的选择具有不确定性。此外,常见交换溶剂(异丙醇、丙酮、甲醇和乙醇)与水泥水化产物(CH、C-S-H 和 AFt)之间存在一定的物理吸附和化学反应。其中,丙酮与水化产物之间发生的缩合反应是确定的,生成一种棕色的新物质;其他 3 种溶剂(异丙醇、甲醇和乙醇)交换后会影 响水泥基材料的热分析曲线,但不影响 X 射线衍射分析。另一方面,溶剂自身的物理性能(分子大小、密度、沸点、表面张力和扩散系数等)决定了溶剂可以交换的最小孔隙。对比发现甲醇交换获得的孔隙率最低,异丙醇交换能够很好的保存 10~50 nm 之间的毛细孔。但这也与交换时间和样品的水灰比和水化龄期密切相关。

在现有研究基础上,尚有以下几方面仍需进一步研究:

1) 溶剂分子能够到达的最小孔隙及与水泥基材料发生物理化学反应的前提条件和生成产物依然不清楚;

2) 溶剂交换参数(样品尺寸、液-固比、交换时间和去除方式)对水泥基材料相组成和孔结构影响显著,但目前没有统一的交换参数标准,造成测试结果无法直接进行对比分析;

鉴于上述原因,在采用溶剂交换干燥或终止水泥水化时,应综合考虑水泥基样品的水胶比、水化龄期和产物组成,选择合适的溶剂和交换参数,降低溶剂交换对试样微观结构的损伤。

参考文献:

- [1] FELDMAN R, SEREDA P. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications[J]. Eng J, 1970, 53: 53–59.
- [2] COLLIER N C, SHARP J H, MILESTONE N B, et al. The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(6): 737–744.
- [3] ZHANG Z D, SCHERER G W. Evaluation of drying methods by nitrogen adsorption[J]. Cem Concr Res, 2019, 120: 13–26.
- [4] GAJEWICZ-JAROMIN A M, MCDONALD P J, MULLER A C A, et al. Influence of curing temperature on cement paste microstructure measured by ^1H NMR relaxometry[J]. Cem Concr Res, 2019, 122: 147–156.
- [5] LUO S Q, LIU M, YANG L, et al. Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite[J]. Constr Build Mater, 2019, 195: 305–311.
- [6] BEDE A, SCURTU A, ARDELEAN I. NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions[J]. Cem Concr Res, 2016, 89: 56–62.
- [7] BEAUDOIN J J, TAMTSIA B, MARCHAND J, et al. Solvent exchange in partially saturated and saturated microporous systems[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(3): 359–370.
- [8] KOWALCZYK R M, GAJEWICZ A M, MCDONALD P J. The mechanism of water–isopropanol exchange in cement pastes evidenced by NMR relaxometry[J]. RSC Adv, 2014, 4(40): 20709–20715.
- [9] ZHANG L, GLASSER F P. Critical examination of drying damage to cement pastes[J]. Adv Cem Res, 2000, 12(2): 79–88.
- [10] GALLE C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(10): 1467–1477.
- [11] WANG J L, DONG S F, PANG S D, et al. Pore structure characteristics of concrete composites with surface-modified carbon nanotubes[J]. Cem Concr Compos, 2022, 128: 104453.
- [12] ZHANG J, SCHERER G W. Comparison of methods for arresting hydration of cement[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(10): 1024–1036.
- [13] PARROTT L J. Effect of drying history upon the exchange of pore water with methanol and upon subsequent methanol sorption behaviour in hydrated alite paste[J]. Cem Concr Res, 1981, 11(5–6): 651–658.
- [14] FELDMAN R F. Diffusion measurements in cement paste by water replacement using Propan-2-OL[J]. Cem Concr Res, 1987, 17(4): 602–612.
- [15] ZHANG Z D, SCHERER G W. Physical and chemical effects of isopropanol exchange in cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 2021, 145: 106461.
- [16] LIDE D. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003–2004.
- [17] WU M, FRIDH K, JOHANNESSON B, et al. Impact of sample crushing on porosity characterization of hardened cement pastes by low temperature calorimetry: comparison of powder and cylinder samples[J]. Thermochimica Acta, 2018, 665: 11–19.
- [18] HEARN N, HOOTON R D. Sample mass and dimension effects on mercury intrusion porosimetry results[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(5): 970–980.
- [19] TAYLOR H F W, TURNER A B. Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids[J]. Cem Concr Res, 1987, 17(4): 613–623.
- [20] HUGHES D C. The use of solvent exchange to monitor diffusion characteristics of cement pastes containing silica fume[J]. Cem Concr Res, 1988, 18(2): 321–324.
- [21] SNELLINGS R, CHWAST J, CIZER Ö, et al. RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages[J]. Mater Struct, 2018, 51(6): 172.
- [22] SNOECK D, VELASCO L 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.
- [23] MACIEL M H, SOARES G S, DE OLIVEIRA ROMANO R C, et al. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 136(3): 1269–1284.
- [24] ZHANG Z D, SCHERER G W. Supercritical drying of cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2017, 99: 137–154.
- [25] DAY R L, MARSH B K. Measurement of porosity in blended cement pastes[J]. Cem Concr Res, 1988, 18(1): 63–73.
- [26] DE WEERDT K, BEN HAHM M, LE SAOUT G, et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(3): 279–291.
- [27] FELDMAN R F, BEAUDOIN J J. Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements[J]. Cem Concr Res, 1991, 21(2–3): 297–308.
- [28] YANG K R, WHITE C E. Multiscale pore structure determination of cement paste via simulation and experiment: the case of alkali-activated metakaolin[J]. Cem Concr Res, 2020, 137: 106212.
- [29] SCRIVENER K L, FÜLLMANN T, GALLUCCI E, et al. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1541–1547.
- [30] ZHOU C S, REN F Z, WANG Z D, et al. Why permeability to water is anomalously lower than that to many other fluids for cement-based material?[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 373–384.
- [31] MITCHELL L D, MARGESON J C. The effects of solvents on C–S–H as determined by thermal analysis[J]. J Therm Anal Calorim, 2006, 86(3): 591–594.
- [32] PARROTT L J. Thermogravimetric and sorption studies of methanol exchange in an alite paste[J]. Cem Concr Res, 1983, 13(1): 18–22.
- [33] VAZQUEZ G, ALVAREZ E, NAVAZA J M. Surface tension of alcohol water + water from 20 to 50. degree.C[J]. J Chem Eng Data,

- 1995, 40(3): 611–614.
- [34] BEAUDOIN J J. Validity of using methanol for studying the microstructure of cement paste[J]. *Mater Struct*, 1987, 20(1): 27–31.
- [35] BEAUDOIN J J, GU P, MARCHAND J, et al. Solvent replacement studies of hydrated Portland cement systems: The role of calcium hydroxide[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1998, 8(2): 56–65.
- [36] RODRIGUEZ-NAVARRO C, SUZUKI A, RUIZ-AGUDO E. Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation[J]. *Langmuir*, 2013, 29(36): 11457–11470.
- [37] TRENWITH A B. Thermal decomposition of isopropanol[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 1975, 71: 2405.
- [38] ZHANG Z D, SCHERER G W. Measuring chemical shrinkage of ordinary Portland cement pastes with high water-to-cement ratios by adding cellulose nanofibrils[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 111: 103625.
- [39] NIU S L, HAN K H, LU C M, et al. Thermogravimetric analysis of the relationship among calcium magnesium acetate, calcium acetate and magnesium acetate[J]. *Appl Energy*, 2010, 87(7): 2237–2242.
- [40] TAYLOR H F W. *Cement chemistry*[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [41] DAY R L. Reactions between methanol and Portland cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 1981, 11(3): 341–349.
- [42] MIKHAIL R, SELIM S. Adsorption of organic vapors in relation to the pore structure of hardened Portland cement pastes[R]. Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, Special Report 1966, 90: 123–134.
- [43] CHANDRA S, FLODIN P. A discussion on the paper “reactions between methanol and Portland cement paste” by R.L. Day (vol. 11, pp 341–349, 1981)[J]. *Cem Concr Res*, 1982, 12(2): 261–262.
- [44] HANSEN E W, GRAN H C, MACHABÉE Y. FLR technique exchange of methanol/fluorescent dye with water in water-saturated cement paste examined by NMR[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(4): 535–541.
- [45] KHOSHNAZAR R, BEAUDOIN J, RAKI L, et al. Solvent exchange in sulfoaluminate phases. part I: ettringite[J]. *Adv Cem Res*, 2013, 25(6): 314–321.
- [46] KHOSHNAZAR R, BEAUDOIN J, RAKI L, et al. Solvent exchange in sulfoaluminate phases. part II: monosulfate[J]. *Adv Cem Res*, 2013, 25(6): 322–331.
- [47] HANSEN E W, GRAN H C. Carbon NMR used in probing the exchange of ethanol with water in water-saturated cement pastes[J]. *Magn Reson Imaging*, 1996, 14(7/8): 903–904.
- [48] GRAN H C, HANSEN E W. Exchange rates of ethanol with water in water-saturated cement pastes probed by NMR[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1998, 8(3/4): 108–117.
- [49] HANSEN E, GRAN H. FLR technique - Exchange kinetics of ethanol/fluorescent dye with water in water-saturated cement paste examined by ¹H- and ²H- NMR[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(5): 795–801.
- [50] SCHERER G W. Theory of drying[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(1): 3–14.
- [51] ZHANG Z D, ANGST U. A dual-permeability approach to study anomalous moisture transport properties of cement-based materials[J]. *Transp Porous Med*, 2020, 135(1): 59–78.
- [52] KONECNY L, NAQVI S J. The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(5): 1223–1228.
- [53] ZENG Q, LI K F, FEN-CHONG T, et al. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 194–204.
- [54] PARROTT L J, HANSEN W, BERGER R L. Effect of first drying upon the pore structure of hydrated alite paste[J]. *Cem Concr Res*, 1980, 10(5): 647–655.
- [55] THOMAS M D A. The suitability of solvent exchange techniques for studying the pore structure of hardened cement paste[J]. *Adv Cem Res*, 1989, 2(5): 29–34.