

考虑时变孔隙结构的非饱和混凝土扩散性能预测模型

童良玉¹, 刘清风^{1,2}

(1. 上海交通大学 海洋工程国家重点实验室, 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: 混凝土作为典型的多孔介质材料, 其扩散性能与内部孔隙结构密切相关。考虑到孔隙结构会随水泥水化过程不断变化, 因此有必要提出一种基于时变孔隙结构的扩散性能预测模型。基于重构的水泥浆体微观结构, 本研究开展了孔隙结构的参数化分析、非饱和状态水分分布模拟以及不同饱和度下浆体组分相对扩散系数的预测和验证。综合预测的相对扩散系数和提取的孔隙参数(水化程度 α 、孔隙率 ρ 和无量纲的峰值孔径 B^*), 进一步系统分析了 α 与时间 t 、 ρ 与 α 以及 B^* 与 ρ 相互间的关系, 并最终建立了包含时变参数 $f(\alpha(t), \rho(t), B^*(t))$ 的非饱和混凝土扩散性能预测模型。此模型可以充分考虑混凝土孔隙结构受不同水灰比和水化时间影响的时变过程, 为从变化的孔隙结构角度研究非饱和混凝土的扩散性能提供了一个新的微观视角。

关键词: 混凝土; 扩散性能; 时变模型; 孔隙结构; 非饱和

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-1950-12

网络出版时间: 2023-04-28



Prediction Model for Diffusivity of Unsaturated Concrete by Considering Time-Varying Pore Structure

TONG Liangyu¹, LIU Qingfeng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ocean Engineering, School of Naval Architecture, Ocean & Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Key Laboratory for Digital Maintenance of Buildings and Infrastructure, Shanghai 200240, China)

Abstract: As a typical porous media material, the diffusivities of concrete are closely related to its pore structure. It is necessary to propose a model for predicting the diffusivities based on the time-varying pore structure since the pore structure can continuously change with the hydration process. In this work, the parameters of the pore structure, the moisture distribution in the unsaturated state, and the prediction and validation of the relative diffusion coefficients of cement paste at different saturation levels were analyzed based on the reconstructed cement paste microstructure. It is indicated that the predicted relative diffusion coefficients are related to the extracted pore parameters (i.e., hydration degree α , porosity ρ and dimensionless peak pore size B^*), and the relationships between α and time t , ρ and α , and B^* and ρ were systematically analyzed, and a diffusivity prediction model containing the time-varying parameters $f(\alpha(t), \rho(t), B^*(t))$ was proposed. The proposed model can fully consider the time-varying process of concrete pore structure affected at different water-cement ratios and hydration time, thus providing a microscopic perspective approach for analyzing the diffusivities of unsaturated concrete from the perspective of time-varying pore structure.

Keywords: concrete; diffusivity; time-varying model; pore structure; unsaturated

有害离子入侵导致的钢筋混凝土腐蚀破坏被认为是钢筋混凝土结构耐久性劣化的最主要因素, 其

中离子在混凝土保护层浆体组分中的扩散过程是腐蚀破坏的初始阶段, 至今仍是结构耐久性分析预测

收稿日期: 2022-12-25。 修订日期: 2023-01-31。

基金项目: 国家优秀青年科学基金(52222805); 重庆市自然科学基金资助项目(cstc2021jcyj-msxmX1103); 上海交通大学深蓝计划。

第一作者: 童良玉(1999—), 女, 博士研究生。

通信作者: 刘清风(1986—), 博士, 教授。

Received date: 2022-12-25. Revised date: 2023-01-31.

First author: TONG Liangyu (1999—), female, Doctoral candidate.

E-mail: tongly3@sjtu.edu.cn

Correspondent author: LIU Qingfeng (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liuqf@sjtu.edu.cn

的关键。目前,已有大量实验和数值研究探究了离子在饱和混凝土中的扩散过程,但由于潮汐、飞溅导致的干湿循环过程使得钢筋混凝土结构大多处于非饱和状态,因此相较于饱和状态,非饱和状态下离子扩散过程的研究更值得关注^[1-2]。

作为一种复杂的多孔介质材料,混凝土的微观孔隙结构将显著影响其宏观扩散性能。被水分填充的孔隙结构作为传输的通道,其连通性、曲折度和孔径大小都将影响有害离子的扩散过程。一般认为,混凝土的扩散性能会随着孔隙率、连通性和孔径大小的增加而增加,随曲折度的增大而减小^[3-6]。而在非饱和状态下,孔隙特征对传输的影响更加明显^[7],不同饱和度下的水分分布与微观孔径分布密切相关,未被水分填充的孔隙不仅会阻碍离子的扩散路径,降低扩散通道的连通性,更会增大扩散路径的曲折度,最终降低混凝土的扩散性能。为此,有必要从孔隙结构角度探究非饱和状态的离子扩散过程^[8-12]。

非饱和状态下离子扩散性能通常用相对扩散系数(D_{re})表示,即在某一饱和度 S 下的扩散系数与饱和状态下($S = 100\%$)扩散系数的比值。目前,有相关研究基于微观孔隙结构分析了 D_{re} 与孔隙结构参数之间的关系。Zhang 等^[13-15]通过格子 Boltzmann 方法模拟了非饱和状态下的氯离子扩散过程,并分析了水灰比和水分连通度对非饱和混凝土扩散性能的影响。Tong 等^[16-17]利用格子迭代法预测了不同饱和度下氯离子稳态扩散系数,并提出了 D_{re} 与连通度、曲折度和饱和度之间的定量关系式。可以看出,虽然这些研究能表征某一孔隙结构下的非饱和和扩散系数,但实际情况是孔隙结构还将随着水泥水化过程不断变化,水化程度的增加使得新生成的水化产物不断填充孔隙,进而降低水泥浆体的孔隙率,而变化的孔隙结构将进一步影响连通性和曲折度,最终影响离子的扩散。因此有必要结合水化过程,研究离子在非饱和混凝土扩散性能的时变性。

为此,本研究拟基于重构的水泥浆体微观结构,逐步开展混凝土中浆体组分的非饱和水分微观分布模拟、不同饱和度下相对扩散系数预测,以建立非饱和混凝土扩散性能时变预测模型。首先提出了孔像素距离标记和孔组划分方法,对孔结构进行参数表征和定量分析。其次,基于划分的孔隙结构模拟了不同饱和度下的微观水分分布,并将非饱和的孔隙体像素网格转化为扩散网格,用以预测不同饱和

度下浆体组分的相对扩散系数。最后,综合经过验证的相对扩散系数预测及提取的孔隙参数(水化程度 α 、孔隙率 ρ 和无量纲的峰值孔径 B^*),本研究系统分析了水化程度与时间、孔隙率与时变水化程度,以及峰值孔径与时变孔隙率之间的相互影响关系,最终建立了包含多种时变参数的非饱和状态下离子扩散系数预测模型。

1 非饱和孔隙结构的模拟与参数表征

混凝土中的骨料可被视为不可渗透的固态组分,因此离子在混凝土中的扩散性能与随着水化过程不断变化的水泥浆体孔隙结构密切相关。为此,在进行混凝土材料孔隙结构特征分析时需充分考虑水泥初始矿物组分、水化时间、水化温度等影响。基于模拟的微观孔隙结构,才能进一步模拟非饱和状态下水分在孔隙结构中的分布。

1.1 微观结构水化模拟

为了获取水泥浆体的三维微观结构,在过去的几十年里,人们提出了多种计算机辅助技术,如水化模拟软件和 X 射线微观成像技术等。其中几类水化软件被广泛应用:CEMHYD3D、HYMOSTRUC3D 和 μic 。在 μic 软件中,用户可以自己定义水泥颗粒的矿物组分、水化反应和水化产物种类以更好的模拟水泥颗粒的水化过程^[18]。已有研究表明, μic 软件模拟的水化程度和物质占比随时间的变化与实验结果相比有较好的匹配^[19-21],因此本研究中水泥水化过程选择通过 μic 软件运行编写的 XML 文件来模拟,以获取不同水化程度下的水泥浆体的微观孔隙结构。

研究认为测定水泥浆体中扩散性最小的代表体积单元应为 $100\ \mu m \times 100\ \mu m \times 100\ \mu m$ ^[22-23],相应的,本研究选取 $100\ \mu m \times 100\ \mu m \times 100\ \mu m$ 的代表单元大小。据 Zhang 等^[13-14]的研究发现,扩散系数的预测研究中,体像素的分辨率需要达到至少 $0.5\ \mu m/\text{voxel}$,综合考虑计算效率和结果分析的需求,本研究的体像素分辨率设置为 $0.2\ \mu m/\text{voxel}$,即代表体积单元为 $500\ lu \times 500\ lu \times 500\ lu$ (lu : lattice unit)。图 1a 为 CEM I 42.5 型波特兰水泥(矿物相的质量占比为 $m_{C_3S} = 0.676\ 1$, $m_{C_2S} = 0.138\ 4$, $m_{C_3A} = 0.089\ 7$, $m_{C_4AF} = 0.095\ 8$ ^[13]),在水灰比为 0.5、水化温度 $20\ ^\circ C$ 条件下,达到水化程度(α) 80%时的微观结构,可以看出水泥浆体是孔隙、未水化水泥颗粒和固态水化产物等组分的集合体。如果将微观结构分为固态组分和孔隙组分,那么提取得到的孔隙结构如图 1b 所示。

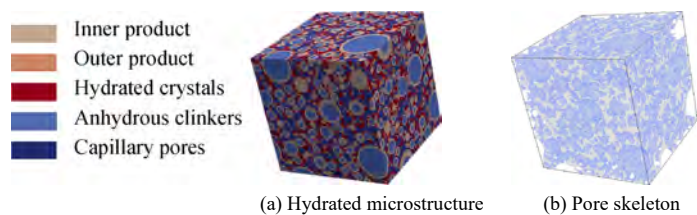


图 1 模拟得到的水泥浆体微观结构

Fig. 1 Modelled microstructure of cement paste

1.2 孔隙结构参数表征

考虑到图 1b 所示的三维孔隙结构呈现出不规则的几何形态, 需要进一步划分大孔和小孔以获取孔隙分布曲线。在本研究中, 如图 2 所示, 不规则的孔隙结构被当作是不同大小的孔的连接, 这些孔的边缘都刚好和固态骨架边缘相切, 较大和较小的孔隙之间的重叠区域被认为属于大孔。基于这个原则和三维孔隙结构, 可通过 2 个步骤以提取孔径分布曲线: 1) 孔像素距离标记; 2) 体像素孔组划分。

在步骤 1) 中, 如图 3 的二维示意图所示, 初始水泥水化浆体三维模型中的固态物质被标记为 0,

而孔隙结构不予标记。随后在第 1 次循环中, 所有与标记为 0 的体像素相邻的像素格点(包括面相邻和线相邻, 共 26 个, 二维示意图为 8 个相邻面像素)被标记为 1, 若这些格点已有标记值, 原先标记值小于 1 的不予改变, 大于 1 的将被更新为 1。在下一步循环中, 则是所有与标记为 1 的体像素相邻且标记大于 1 的像素被标记为 2。此步骤将持续到所有表示孔隙的体像素都被标记为特定的数值 N 为止。其中数字 N 也表示孔隙结构中此点距离孔壁的最近距离(以像素格 lattice unit), 数值 N 越大, 代表此处孔隙越大。

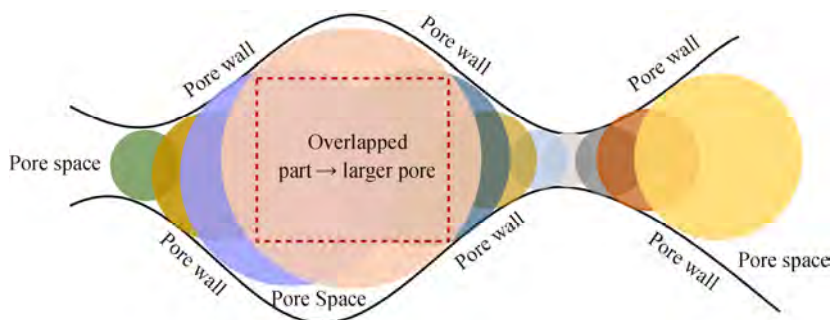


图 2 孔隙结构示意图

Fig. 2 A schematic of pore structure

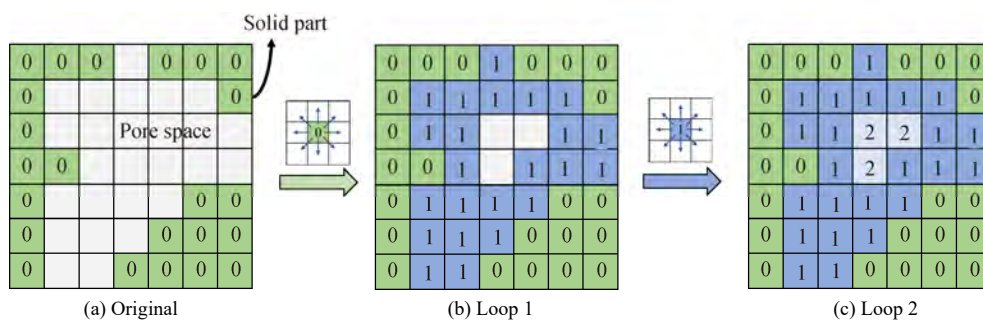


图 3 孔像素距离标记

Fig. 3 Demonstration of map distance calculation

基于步骤 1 得到的距离标记结果, 步骤 2 则对不同大小的孔进行体积统计。首先准备一个初始未被标记的孔隙结构模型(记为模型 A), 第 1 次循环将从被步骤 1 标记了最大编号 N 的体像素开始, 以此像素中心为球心, 数值 N 为半径做球体, 在模型 A 中, 所有对应位置在生成的球体内的体像素将被

标记为 N , 如图 4a 和图 4b 所示。在第 2 个循环中, 半径为 $N-1$ 的球将在程序 1 中编号为 $N-1$ 的像素中心生成, 如图 4c 和图 4d 所示, 在模型 A 中, 被球所囊括的孔隙像素将被标记为 $N-1$ 。然而, 从图 4d 可知, 此循环和上个循环标记部分有所重叠。根据图 2 表述的假设, 重叠的孔隙像素属于较大的孔隙。

因此, 在前一个循环中已经被标记的像素将不再被标记, 只有在当前循环中新被球体覆盖的像素才会被标

记。这个过程将一直持续到编号为 1 的像素完成自己的循环, 之后所有的孔隙像素将从 N 到 1 被标注。

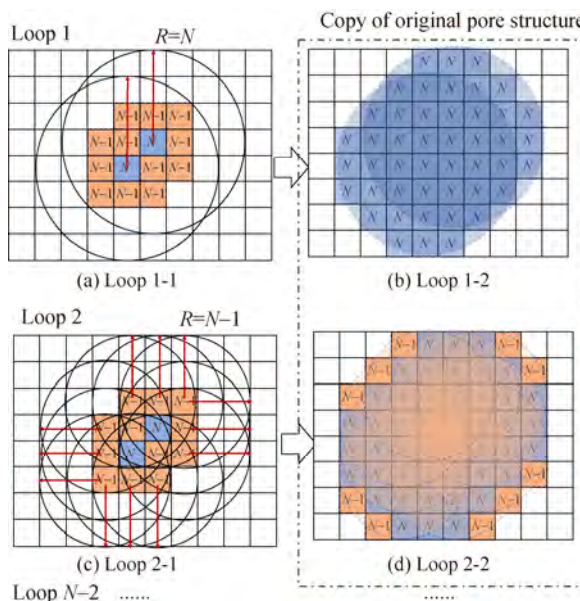


图 4 孔像素孔组划分

Figs. 4 Simple demonstration of identifying pore groups

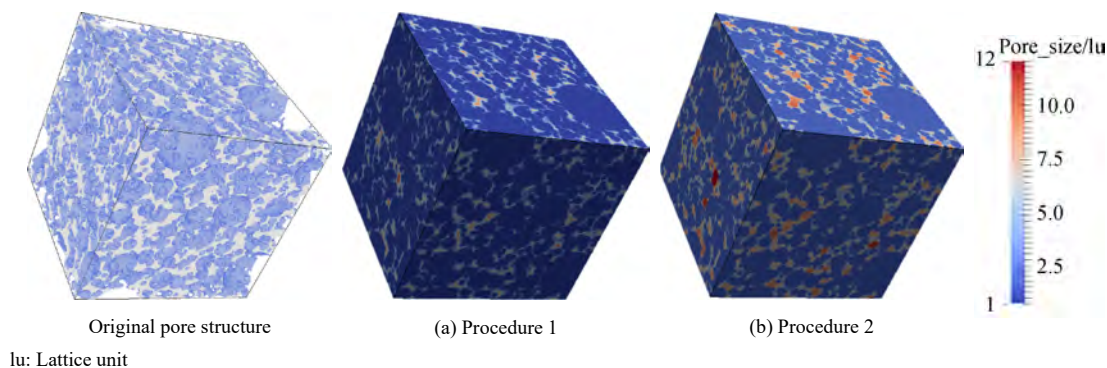
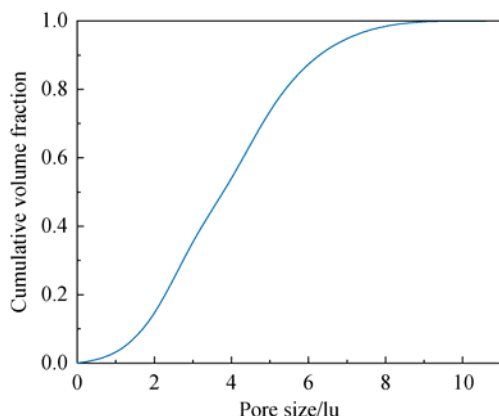


图 5 孔隙结构分析示意图

Figs. 5 Example of pore structure extraction



lu: Lattice units

图 6 提取的孔径分布曲线

Fig. 6 Extracted pore size distribution

基于以上 2 个步骤, 仍以图 1 所示的孔隙结构为例, 经过步骤 1 和步骤 2 得到的三维图像如图 5a

和图 5b 所示, 可以看到原本不规则的孔隙结构被不同大小的球形孔标记。通过计算标记小于 R 的像素在模型 A 中的总体积, 可以得到半径为 R 的孔隙的累积体积。于是, 通过遍历所有孔径, 可以得到孔隙结构的累积分布曲线, 如图 6 所示。在本研究中, 累计分布曲线被假设满足 Rayleigh-Ritz (R-R) 模型, 该模型使用了 2 个参数: 孔隙率 ρ 和峰值孔径 $B(\text{nm})$ 来描述孔隙结构特征。针对某一孔隙半径 r , 则累计孔径分布函数 $P(r)$ 和孔隙概率密度函数 $p(r)$ 可分别表示为:

$$P(r) = 1 - \exp\left(-\frac{r}{B}\right) \quad (1)$$

$$\rho p(r) = \rho \frac{1}{B} \exp\left(-\frac{r}{B}\right) \quad \text{and} \quad \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} p(r) = 1 \quad (2)$$

1.3 非饱和孔隙结构模拟

基于第 1.1~1.2 节重构的微观孔隙结构和提取的孔隙分布, 水泥浆体非饱和的形态可以利用孔隙几何法获取, 该方法假设孔隙结构中水分填充和干燥的过程只取决于多孔材料的孔隙结构, 无需预先设定任何参数^[24-29]。根据 Kelvin-Laplace 方程, 在理想水汽分布的情况下, 水在孔隙结构中的填充次序取决于孔隙大小, 水将从较小的孔隙向较大的孔隙填充, 直至达到预设的孔隙水饱和度 S ^[30-31]。

结合孔径分布参数模拟水分填充的过程如图 7 所示, 选取孔隙率为 0.3 的二维截面(500 lu×500 lu)

为例以做阐述。图 7a 展示了初始干燥的孔隙结构, 图 7b 为体像素孔组划分之后的标记图。以 $S = 40\%$ 为例, 图 7c 显示 $r < 4$ lu 的孔隙在整个结构中占比 31%, 因此在水汽填充的过程中, 这一部分孔径较小的孔隙将会被率先填充, 剩下 9% 的部分, 则通过随机选取孔径为 5 lu 的孔进行填充, 直至饱和度达到 40% 为止, 通过 Liu^[19] 的研究表明, 基于此类方法生成的非饱和状态最终预测得到的相对扩散系数具有一定的稳定性。图 7d 展示了饱和度逐渐填充为 100% 的过程, 通过将二维拓展到三维, 利用这种方法即可获取不同饱和度下的三维孔隙结构。

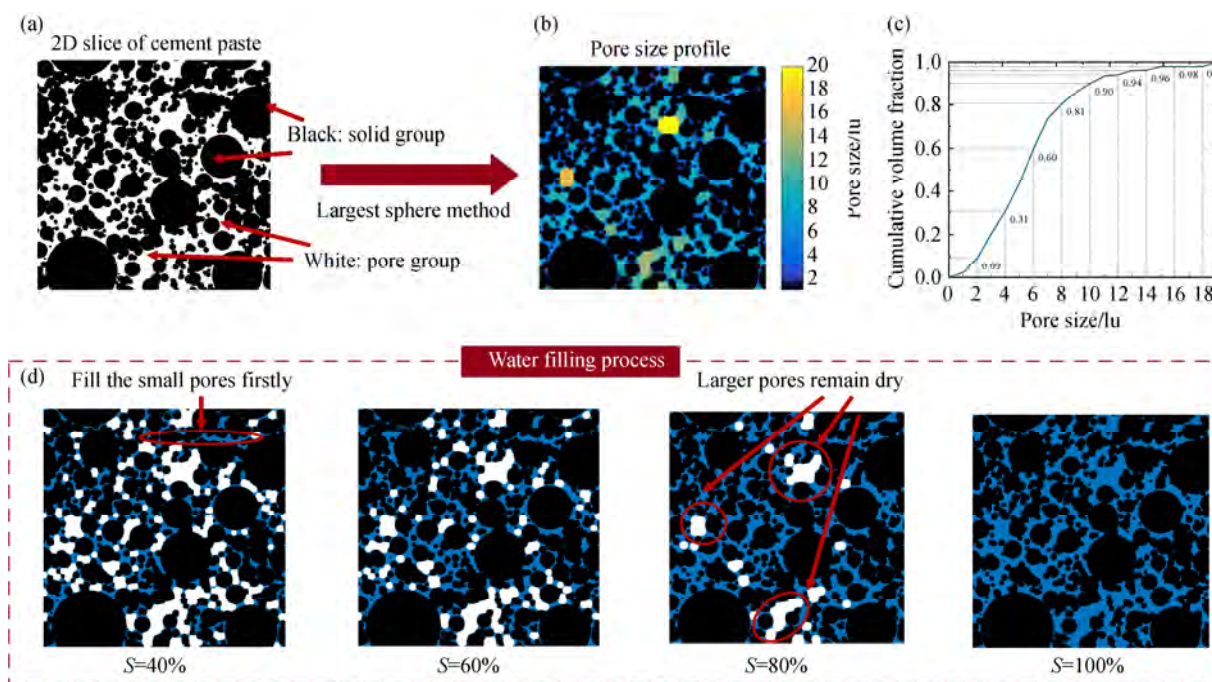


图 7 孔隙率为 0.3 的二维截面水分填充示意图(500 lu×500 lu)
Fig. 7 Water filling procedure in a 500×500 lattice unit slice with porosity of 0.3

2 不同饱和度下扩散系数的预测与验证

预测某一固定水化程度和孔隙率混凝土中的离子扩散系数是建立时变预测模型的第一步。因此, 基于不同饱和度下重构的三维孔隙结构, 本节提出了一种格子扩散系数迭代预测方法, 并通过第三方的实验数据验证了预测的相对扩散系数。

如图 8a 所示, 将代表不同物质组分的体像素网络转变为传输节点, 可以构建基于三维非饱和孔隙结构的扩散网络。为预测离子在浆体组分中的扩散系数, 本研究对扩散网络做了如下假设: 1) 由于离子在饱和孔隙中的扩散速率是在固态物质中的 $10^4 \sim 10^5$ 倍, 因此固态物质节点被认为是不可扩散的; 2) 每个未被水分填充的孔隙节点都被转换为类

似固体的节点, 被认为是不可扩散的。由此可见, 孔隙结构中干燥的气态填充部分将成为离子扩散的阻碍; 3) 由于相对扩散系数无量纲, 对于被水分填充的孔隙节点, 扩散系数设为 1 以加快计算效率。

基于此扩散网络, 当水泥浆体两端赋予了离子浓度 C_1 (流入面) 和 C_0 (流出面) 的情况下, 可通过格子迭代法^[16, 32]模拟扩散达到稳态时各节点的离子浓度。由于扩散达到平衡时, 每个格子输入的流量等于输出的流量, 根据质量守恒定律, 被水分填充的孔隙中每个格子的离子浓度 C_i 可通过式(3)进行计算, 迭代将一直持续到流出通量 Q 达到稳定位置(扩散达到稳态), 如图 8b 所示, 则非饱和的水泥浆体的表观离子扩散系数 $D_{cp}(S)$ 可以通过式(4)进行计算。

$$C_i = \frac{D_1^* C_1 + D_2^* C_2 + D_3^* C_3 + D_4^* C_4}{D_1^* + D_2^* + D_3^* + D_4^*} \quad (3)$$

$$D_{cp}(S) = \frac{Q}{A} \frac{L}{C_1 - C_0} \quad (4)$$

其中: D_j^* 为相邻传输节点的扩散系数; C_j 为相邻传输节点的离子浓度; $j=1, 2, 3, 4$; Q 为流出通量; A 为流出面面积; L 为试样尺寸, 如图 8 所示。通过计算不同饱和度下的表观离子扩散系数, 则不同饱和度下相对扩散系数可以表达为:

$$D_{rc}(S) = \frac{D_{cp}(S)}{D_{cp}(S=100\%)} \quad (5)$$

其中: $D_{cp}(S)$ 代表在某一饱和度 S 下的浆体组分扩散系数; $D_{cp}(S=100\%)$ 表示饱和下的扩散系数。考虑到氯离子侵蚀引起的钢筋腐蚀是导致混凝土结构过早失效的首要因素, 以氯离子为例, 通过将预测得到的不同饱和度下的相对扩散系数与第三方实验结果比较分析, 从而对特定水化程度下预测的相对扩散系数进行验证。用于生成三维微观结构的水泥的矿物组分如表 1 所示, 由于第三方中的实验并未给出水化龄期, 本工作收集了水灰比为 0.5 的试样在模拟过程中 3 个不同水化龄期时的微观形态, 具体参数如表 2 所示, 第三方实验结果如表 3 所示。

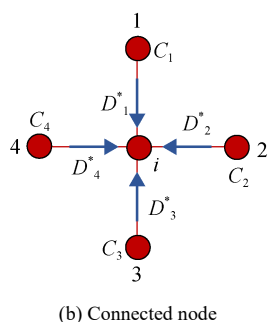
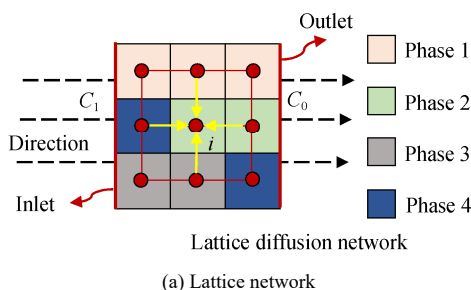


图 8 非饱和水泥浆体的格子扩散网络(二维示意图)

Fig. 8 Diffusion lattice network for unsaturated cement paste (2D slice)

图 9 显示了当水灰比为 0.5 时, 不同水化程度的试样相对扩散系数随着饱和度的变化情况, 显然

饱和度的增加可以促进氯离子在水泥浆中的扩散。当饱和度从 100%降低到 70%左右时, 扩散系数会有明显的下降, 随后在 70%到 40%的范围内, 扩散系数的下降趋势减缓, 当饱和度为 40%左右时, 氯离子扩散系数变为零, 这与孔隙水分连通性急剧下降导致没有可以用于传输的通道有关。而对比不同的试样可以发现, 水化时间的增加会使孔隙结构更加密实、孔隙率降低, 进而导致在相同饱和度下的扩散性变差。图 9 也比较了模型预测结果与实验结果的相关性, 两者显示出良好的一致性, 这表明混凝土中浆体组分的离子相对扩散系数可以通过所提出的格子扩散模型进行预测。值得注意的是, 扩散过程还与孔隙结构密切相关, 因此下一节将着重讨论离子相对扩散系数与孔隙结构之间的关系。

表 1 归一化的 CEM I 42.5 型水泥的矿物组分

Table 1 Normalized mineral composition of Portland

cement CEM I 42.5^[13] w/%

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
67.61	13.84	8.97	9.58

w is mass fraction.

表 2 模拟试样参数

Table 2 Parameters of simulated samples

Sample No.	Water-cement ratio	Time/d	α	ρ	B/voxel
1	0.5	7	66%	0.247 7	1.476
2	0.5	14	82%	0.179 8	1.331
3	0.5	28	91%	0.138 7	1.233

表 3 第三方实验信息

Table 3 Third-party experimental results

Experimental information				
Water-cement ratio	Binder type	Specimen	Curing age/month	Ref.
0.5	CEM I	Mortar	6	Olsson <i>et al.</i> ^[33]
0.53	42.5N	Mortar	2	Olsson <i>et al.</i> ^[34]
0.5	CEM I	Cement paste	12	Zhang <i>et al.</i> ^[35]

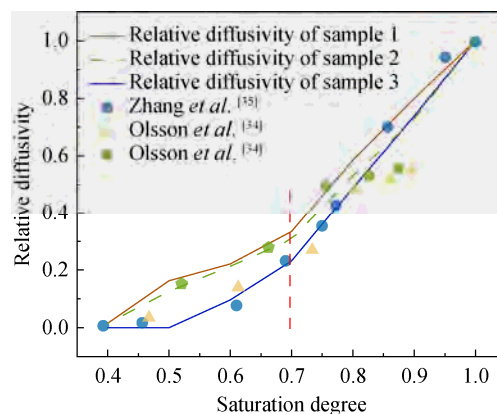


图 9 模拟与实验结果对比图

Fig. 9 Comparison of predicted and tested results

3 扩散性能时变预测模型的建立与讨论

混凝土的离子扩散性能与孔隙结构密切相关,考虑到水泥的孔隙结构随水化过程不断变化,因此有必要从时变的孔隙结构角度来预测离子的扩散性。本节将首先讨论不同水化程度下孔隙结构参数的变化,然后分析不同饱和度水泥浆体中离子相对扩散系数与孔隙结构的关系,最后提出一个基于时变孔隙结构的非饱和混凝土扩散性能预测模型。

3.1 孔隙参数随水化程度的变化规律

随着水化过程的进行,更多的水泥颗粒与水发生反应生成水化产物,大孔将被填充形成更小的孔径,孔隙结构逐渐密实。图 10 展示了不同水化程度下 0.5 水灰比的水泥浆体的孔径分布、孔隙率和峰值孔径的变化情况。

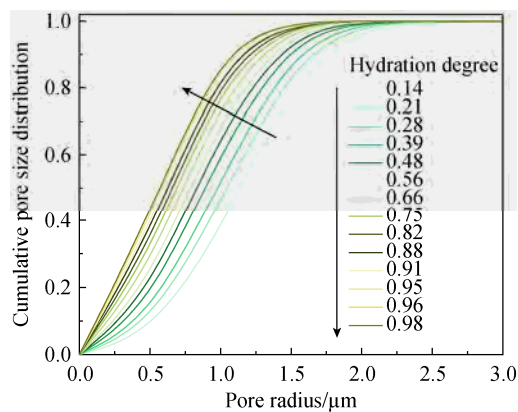
从图 10a 和图 10b 可见,水泥浆体的孔径分布曲线随着水化程度的增加逐渐向左偏移,这意味着孔径更加密实,孔隙率也逐渐下降。在水化初期,孔径密实速度较快;而到水化后期,水化程度的增加对孔径的变化影响不大。此外,当水化程度接近为 1 时,并不代表孔隙完全密实,而是仍然具有较小的孔隙率。对每一孔径分布曲线,可利用式(1)进行拟合得到峰值孔径 B ,峰值孔径 B 代表着孔隙结构中占比最大的那部分孔的半径,从图 10c 可以看到随着水化程度的增大,峰值孔径逐渐减小,也代表孔隙结构愈加密实,同样的在水化初期密实速度快于水化后期。无量纲的数 B^* (峰值孔径/最小孔径)在水化程度趋向于 1 的时候接近于 1,说明水化程度足够大时,孔隙结构趋向于独立不连通。

3.2 非饱和扩散系数与孔隙参数的关系

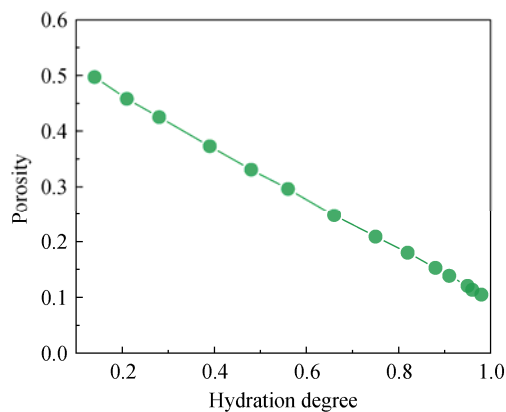
在非饱和状态下,离子的相对扩散系数 D_{rc} 是衡量材料抗腐蚀性能的重要指标之一,在以往的研究中,也有部分理论实验研究结合相对湿度 RH 和饱和度 S 建立了相对扩散系数的理论公式, Saetta 等^[36]将 D_{rc} 描述为相对湿度的 S-型函数:

$$D_{rc} = \frac{D_{cp}(RH)}{D_{cp}(RH=100\%)} = \left[1 + \frac{(1-RH)^4}{(1-RH_c)^4} \right]^{-1} \quad (6)$$

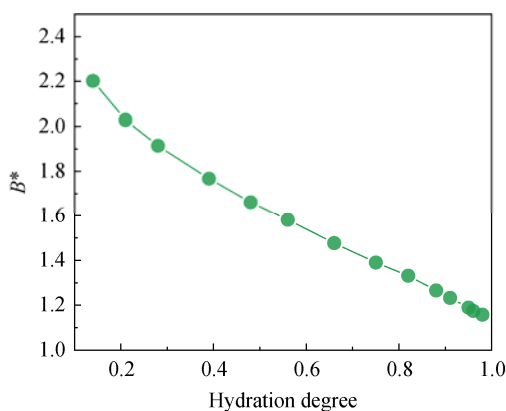
其中: RH_c 是一个预先设定的当 $D_{rc}=0.5$ 的临界湿度,在 Saetta 的工作中被设定为 75%。然而,目前的研究表明, RH_c 不是一个恒定的值,而是取决于温度和孔隙结构^[34, 37–38], RH_c 可以在很大范围内变化,而采用不同的 RH_c 估计 D_{rc} , 结果偏差很大。



(a) Pore size distribution



(b) Porosity



B^* is ratio of Peak aperture to minimum aperture.

(c) Peak pore radius/ minimum pore radius

图 10 不同水化程度下的水泥浆体孔隙参数

Fig. 10 Pore parameters of cement paste under different hydration degree

此外,式(6)难以呈现微观结构的特殊性(当具有不同孔隙特征的材料具有相同的相对湿度时,利用式(6)计算得出的 D_{rc} 相同),缺乏合理性。Buchwald 将 D_{rc} 与饱和度 S 关联起来,提出一个指数方程:

$$D_{rc} = \frac{D_{cp}(S)}{D_{cp}(S=100\%)} = S^\lambda \quad (7)$$

其中 λ 是一个拟合参数, Baroghel-Bouny 等^[39]认为

是 6, 而 Olsson 等^[34]认为是 4.5, 和式(6)一样, 式(7)也不能很好的表述微观孔隙结构对非饱和状态下传输性能的影响。

为了弥补这一不足, 本研究综合考虑了水化程度 α , 孔隙率 ρ 和无量纲的峰值孔径 B^* 对扩散过程的影响, 引入一个参数 f 带入相对预测公式中。基于预测得到的不同饱和度下的 D_{rc} 和提取得到的孔隙参数, 拟合得到了一种全新的相对扩散系数预测模型:

$$D_{rc} = S^2 \cdot \exp\left(-\frac{(1-S)^2}{f(\alpha, \rho, B^*)}\right) \quad (8)$$

其中: f 是将水化程度 α , 孔隙率 ρ 和无量纲的峰值孔径 B^* 综合考虑的参数, 这 3 个参数已在 3.1 节中进行了分析, 通过拟合 0.5 水灰比下, 水化程度 0.14~0.98 范围的 D_{rc} , 可以得到 f 为:

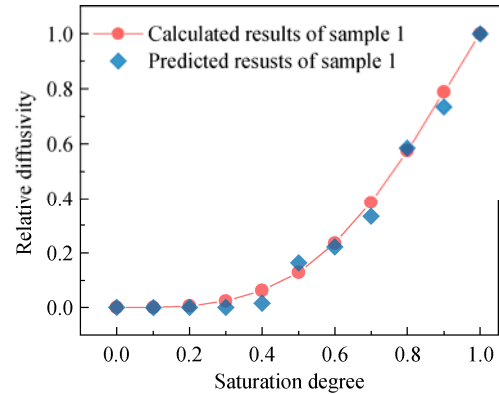
$$f(\alpha, \rho, B^*) = \frac{\ln B^* \cdot \exp \rho}{2\alpha} \quad (9)$$

为了验证式(8)和式(9)的准确性, 仍以表 2 中所列的样品 1、样品 2 和样品 3 为例, 图 11 展示了在 0.5 水灰比下, 不同水化程度的试样利用式(8)和式(9)计算得到的 D_{rc} - S 关系和利用格子扩散模型预测得到的结果。由于格子扩散模型已经在第 2 节中被验证, 所以模型预测的结果可以当作参照组来分析式(8)和式(9)的准确性, 从图 11 可见, 计算值与预测值之间有很好的匹配关系。图 12 进一步展示了水灰比为 0.4, 水化程度为 0.88 时, 格子模型预测值与计算值[式(6)~式(8)]之间的关系, 可以看到式(6)高估了相对扩散系数, 而式(7)低估了扩散性能, 式(8)显示出良好的匹配关系, 这说明利用式(8), 即在结合了孔隙结构参数的情况下, 可以更加准确的预测出非饱和状态下混凝土中浆体组分的相对扩散系数。此外, 水灰比为 0.4 时, 式(8)和式(9)计算得到的数据与数值模拟的数据具有良好的一致性, 这也进一步说明了基于水灰比为 0.5 的数据拟合得到的预测式(8)和式(9)的通用性和准确性。

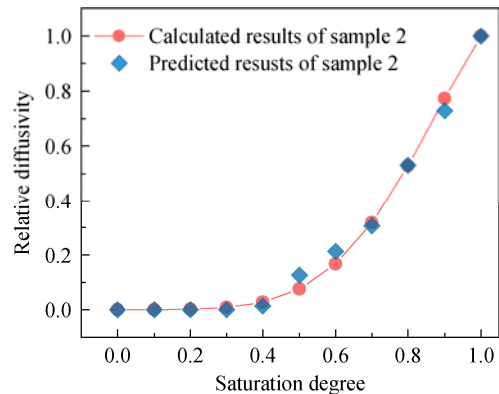
3.3 时变扩散系数预测模型构建

由 3.1 节可知, 随着水化程度的发展, 水泥浆体的孔隙结构逐渐密实, 孔隙率和峰值孔径逐渐减小, 而参数 f 是一个与孔隙率、峰值孔径、水化程度有关的参数, 因此参数 f 是一个时变参数。本节将在式(8)和式(9)的基础上进一步推导参数 f 与时间 t 的关系。其中水化程度随时间的变化和参数 f 随水化程度变化的规律如图 13 所示。随着水化时

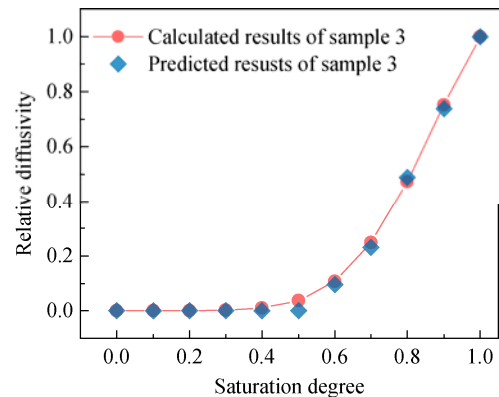
间的增加, 在水化初期, 水化程度快速上升, 到达 28 d 时, 水化程度以达到 90% 以上, 随后随着时间发生缓慢的上升。同样, 对于参数 f , 在水化初期, 由于水化反应发展迅速, 孔隙结构被快速密实, 所以参数 f 随着水化程度的增加快速下降, 而当水化程度超过 50% 后, f 的减小程度逐渐变缓。为了获取参数 f 与水化时间的关系并构建基于时变的孔隙结构的预测模型, 本研究开展了以下 3 个步骤的分析:



(a) Sample 1



(b) Sample 2



(c) Sample 3

图 11 预测值与计算值对比(水灰比为 0.5)

Fig. 11 Comparison of predicted and calculated results (water-cement ratio is 0.5)

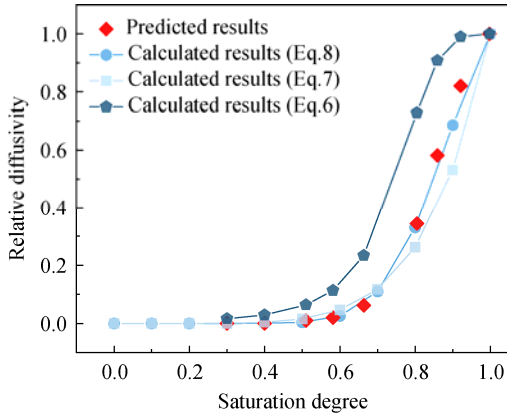
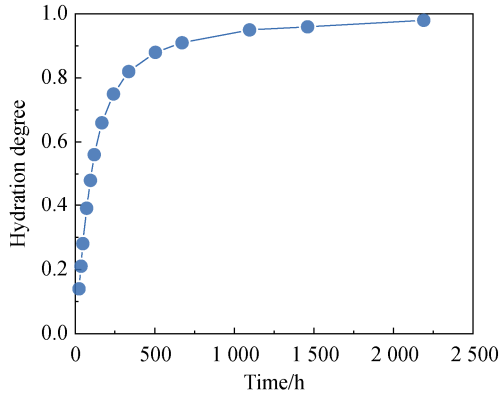
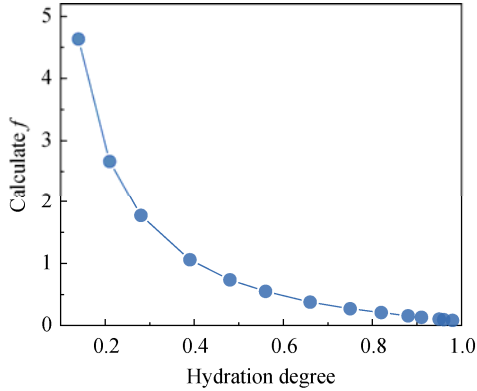


图 12 水灰比为 0.4 时不同公式计算值与预测值对比
Fig. 12 Comparison of predicted and calculated results from different analytical equations (water-cement ratio is 0.4)



(a) Change of hydration degree over time



(b) Change of parameter f with hydration degree

图 13 水化程度随时间的变化以及参数 f 随水化程度的变化
Fig. 13 Change of hydration degree over time and the change of parameter f with hydration degree

1) 水化程度与时间的关系

考虑到水泥矿物组分、水灰比和温度对水化程度的影响，水化程度与时间的关系可以表述为^[40]：

$$\alpha(t_c) = \xi_u \exp \left[- \left(\frac{\tau_T}{t_c} \right)^\beta \right] \quad (10)$$

其中： t_c 代表等效水化时间。当不考虑水化过程中的放热过程时， t_c 等同于水化时间 t ； τ_T 和 β 分别代表水化曲线的形状参数，且与水灰比和水化温度 T 等参数密切相关，通常可以通过实验拟合水化曲线或者利用经验公式的方法得到。在本研究中，通过拟合图 13a 中数据可得到 τ_T 和 β 分别为 62.37 和 0.91，如图 14a 所示，匹配效果很好。若没有实验数据， τ_T 和 β 可分别利用式(11)进行经验估计：

$$\begin{cases} \tau_T = 66.78 \chi_{C_3A}^{-0.154} \cdot \chi_{C_3S}^{-0.401} \cdot \chi_{SO_3}^{-0.758} \cdot \chi_{Blaine}^{-0.804} \\ \beta = 181.4 \chi_{C_3A}^{0.146} \cdot \chi_{C_3S}^{0.227} \cdot \chi_{SO_3}^{0.588} \cdot \chi_{Blaine}^{-0.535} \end{cases} \quad (11)$$

其中： χ_i 代表物质 i 在水泥颗粒中的占比， i 可以为 C_3A ， C_3S ， SO_3 ， $Blaine$ 。 ξ_u 为最大水化程度，且与水灰比密切相关：

$$\xi_u = \begin{cases} \frac{\rho_a w/c}{k_h - 1} & \text{if } w/c \text{ ratio} \leq \frac{k_h - 1}{\rho_a} \\ 1 & \text{if } w/c \text{ ratio} > \frac{k_h - 1}{\rho_a} \end{cases} \quad (12)$$

其中： ρ_a 和 k_h 分别为水泥颗粒的密度和水化体积膨胀系数； w/c 为水灰比。

2) 孔隙率与水化程度的关系

已知水化程度随时间的关系后，根据 Power 的水化模型^[41]，不同水灰比和水化程度下的孔隙率为：

$$\rho = \frac{\rho_a (w/c) + (1 - k_h) \alpha}{1 + \rho_a (w/c)} \quad (13)$$

其中： ρ_a 为水泥颗粒密度； k_h 为水化膨胀系数。通过拟合图 10b 中数据可以得到 ρ_a 和 k_h 分别为 3.13 和 2.36，如图 14b 所示，匹配效果很好。

3) 峰值孔径与孔隙率的关系

对于参数 f 中的最后一个参数 B^* ，可以通过分析其与孔隙率之间的关系得到。对于不同水灰比的水泥浆体，即使水化程度相同，孔隙率依然不同，而孔隙率较大的水泥浆体峰值孔径一般较大，所以不能直接将峰值孔径和水化程度进行关联。而当孔隙率相同时，对于具有相同熟料粒径和矿物组分的水泥基材料，孔隙分布类似，因此可以将峰值孔径与孔隙率关联，采用线性拟合：

$$B^* = A_1 \rho + A_2 \quad (14)$$

其中：通过拟合数据分析可以得到参数 A_1 和 A_2 分别为 2.498 和 0.876，如图 14c 所示。当变化矿物组分、熟料粒径和水灰比时，参数 A_1 和 A_2 将相应变

化需重新拟合。

通过图 14d 所示这 3 个步骤的相互关联可以得到参数 f 与时间的关系:

1) 水化程度 $\alpha \rightarrow$ 式(10) $\rightarrow$ 时间 t

2) 孔隙率 $\rho \rightarrow$ 式(13) $\rightarrow$ 水化程度 $\alpha \rightarrow$ 式(10) $\rightarrow$ 时间 t

3) 无量纲峰值孔径 $B^* \rightarrow$ 式(14) $\rightarrow$ 孔隙率 $\rho \rightarrow$ 式(13) $\rightarrow$ 水化程度 $\alpha \rightarrow$ 式(10) $\rightarrow$ 时间 t

最终得到基于孔隙结构的非饱和状态下扩散系

数时变预测模型。其中参数 $f(t)$ 如式(16)所示, 其中待定参数 ρ_a 、 k_h 、 τ_T 、 β 、 A_1 和 A_2 代表了水化反应中水泥熟料矿物组分、熟料粒径和水化温度等因素的影响, 需要拟合早期试验数据得到。

$$D_{rc} = S^2 \cdot \exp \left(-\frac{(1-S)^2}{f(\alpha(t), \rho(t), B^*(t))} \right) = S^2 \cdot \exp \left(-\frac{(1-S)^2}{f(t)} \right) \quad (15)$$

$$f(t) = \frac{\ln \left[\frac{\rho_a(w/c) + (1-k_h)\xi_u \exp \left[-\left(\frac{\tau_T}{t} \right)^\beta \right]}{1 + \rho_a(w/c)} + A_2 \right] \cdot \exp \left[\frac{\rho_a(w/c) + (1-k_h)\xi_u \exp \left[-\left(\frac{\tau_T}{t} \right)^\beta \right]}{1 + \rho_a(w/c)} \right]}{2\xi_u \exp \left[-\left(\frac{\tau_T}{t} \right)^\beta \right]} \quad (16)$$

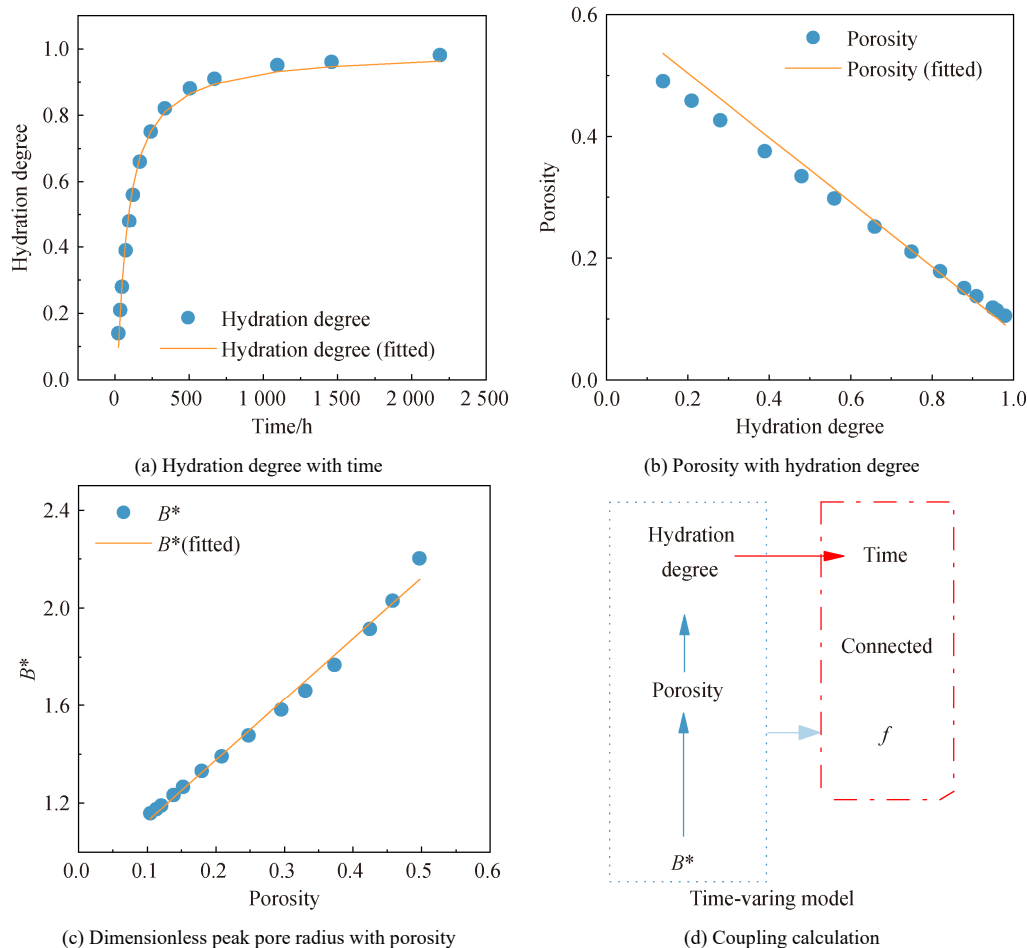


图 14 时变参数(f)的计算

Fig. 14 Calculation of time-varying parameter f

相较于传统模型, 此模型在考虑不同水化时间、温度和水灰比对孔隙结构发展影响的基础上, 提出

时变的预测参数 $f(\alpha(t), \rho(t), B^*(t))$ 以充分考虑随时间变化的孔隙结构对非饱和和扩散过程的影响, 能够更

加准确的预测非饱和状态下离子扩散系数,同时也保持了自身的简洁性。

4 结论

为探究非饱和状态下混凝土内部的时变孔隙结构对离子扩散性能的影响,本研究提出了一种考虑孔隙结构时变性的非饱和混凝土扩散性能预测模型。通过所构建的模型与结果讨论,得到的主要结论如下:

1) 基于重构的水泥浆体像素微观孔隙结构和提取的孔径分布,本研究通过将非饱和体像素网格转化为扩散网格,准确预测了浆体组分的相对扩散系数。

2) 基于预测得到的相对扩散系数和提取得到的微观参数,时变预测模型可以表述为饱和度 S , 无量纲的峰值孔径 B^* , 孔隙率 ρ 和水化程度 α 的函数,并通过时变参数 f 表征。

3) 时变模型的结果显示,不同饱和度下的离子相对扩散系数与孔隙结构密切相关,较小的孔隙率和峰值孔径能降低材料的扩散性能。

相较于传统模型,此模型考虑了随时间变化的孔隙结构对非饱和扩散过程的影响,可更加准确地预测非饱和状态下浆体组分的相对扩散系数,并为长期离子侵蚀预测和混凝土耐久性研究提供一种新的方法。

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(in Chinese), 2021, 52(5): 622–632.
- [2] 李林洁, 刘清风. 冻融循环下混凝土内部结冰及氯离子传输规律的数值研究[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2245–2256.
LI Linjie, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2245–2256.
- [3] LI L Y. A pore size distribution-based chloride transport model in concrete[J]. Mag Concr Res, 2014, 66(18): 937–947.
- [4] GUO Y Q, ZHANG T S, DU J P, et al. Evaluating the chloride diffusion coefficient of cement mortars based on the tortuosity of pore structurally-designed cement pastes[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2021, 317: 111018.
- [5] HE R, MA H Y, HAFIZ R B, et al. Determining porosity and pore network connectivity of cement-based materials by a modified non-contact electrical resistivity measurement: experiment and theory[J]. Mater Des, 2018, 156: 82–92.
- [6] LIU Q F, SHEN X H, ŠAVIJA B, et al. Numerical study of interactive ingress of calcium leaching, chloride transport and multi-ions coupling in concrete[J]. Cem Concr Res, 2023, 165: 107072.
- [7] 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.
TONG Liangyu, LIU Qingfeng. J Build Mater (in Chinese), 2023.
- [8] CHEN D S, YANG K K, HU D L, et al. A meso-stochastic research on the chloride transport in unsaturated concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 273: 121986.
- [9] BEJAOU S, BARY B. Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(3): 469–480.
- [10] GUIMARÃES A T C, CLIMENT M A, DE VERA G, et al. Determination of chloride diffusivity through partially saturated Portland cement concrete by a simplified procedure[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(2): 785–790.
- [11] 金伟良, 张奕, 卢振勇. 非饱和状态下氯离子在混凝土中的渗透机理及计算模型[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(10): 1362–1369.
JIN Weiliang, ZHANG Yi, LU Zhenyong. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(10): 1362–1369.
- [12] 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.
- [13] ZHANG M Z, YE G, VAN BREUGEL K. Modeling of ionic diffusivity in non-saturated cement-based materials using lattice Boltzmann method[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(11): 1524–1533.
- [14] ZHANG M Z, YE G, VAN BREUGEL K. Multiscale lattice Boltzmann-finite element modelling of chloride diffusivity in cementitious materials. Part I: Algorithms and implementation[J]. Mech Res Commun, 2014, 58: 53–63.
- [15] ZHANG M Z, YE G, VAN BREUGEL K. Multiscale lattice Boltzmann-finite element modelling of chloride diffusivity in cementitious materials. Part II: Simulation results and validation[J]. Mech Res Commun, 2014, 58: 64–72.
- [16] TONG L, LIU Q F, MENG Z, et al., Modelling the chloride transport in concrete: from microstructure generation to chloride diffusivity prediction[J]. Computer Struct, 2023.
- [17] TONG L Y, QING X X, ZHANG M Z, et al. Multi-scale modelling and statistical analysis of heterogeneous characteristics effect on chloride transport properties in concrete[J]. Constr Build Mater, 2023, 367: 130096.
- [18] BISHNOI S, SCRIVENER K L. μ c: A new platform for modelling the hydration of cements[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(4): 266–274.
- [19] LIU C, XU Z H, CHEN G F, et al. Microscopic modelling of gas diffusivity in unsaturated cementitious materials considering multiple diffusion regimes[J]. Int J Heat Mass Transf, 2022, 192: 122916.
- [20] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 38–56.
- [21] LIU Q F, HU Z, WANG X E, et al. Numerical study on cracking and its effect on chloride transport in concrete subjected to external load[J]. Constr Build Mater, 2022, 325: 126797.
- [22] ZHANG M Z, YE G, VAN BREUGEL K. Un método numérico-

- estadístico Para determinar el volumen elemental representativo (VER) de la pasta de cemento en la medición de la difusividad[J]. *Mater Construcc*, 2010, 60(300): 7–20.
- [23] 周宇, 刘清风. 三维混凝土细观模型构建与骨料形态对氯离子扩散影响的数值研究[J]. *材料导报*, 2023, 37(24): 22070243.
- ZHOU Yu, LIU Qingfeng. *Mater Rep*(in Chinese), 2023, 37(24): 22070243.
- [24] AGRAWAL P, MASCINI A, BULTREYS T, et al. The impact of pore-throat shape evolution during dissolution on carbonate rock permeability: pore network modeling and experiments[J]. *Adv Water Resour*, 2021, 155: 103991.
- [25] BLUNT M J, BIJELJIC B, DONG H, et al. Pore-scale imaging and modelling[J]. *Adv Water Resour*, 2013, 51: 197–216.
- [26] LIU Q F, CAI Y X, PENG H, et al. A numerical study on chloride transport in alkali-activated fly ash/slag concretes[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 166: 107094.
- [27] WEISS J, SNYDER K, BULLARD J, et al. Using a saturation function to interpret the electrical properties of partially saturated concrete[J]. *J Mater Civ Eng*, 2013, 25(8): 1097–1106.
- [28] LI K, STROEVEN M, STROEVEN P, et al. Investigation of liquid water and gas permeability of partially saturated cement paste by DEM approach[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 83: 104–113.
- [29] LIU Q F, IQBAL M F, YANG J, et al. Prediction of chloride diffusivity in concrete using artificial neural network: modelling and performance evaluation[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 268: 121082.
- [30] 鲍玖文, 张心钰, 张鹏, 等. 干湿交替作用下碱激发混凝土氯盐侵蚀性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1607–1615.
- BAO Jiuwen, ZHANG Xinyu, ZHANG Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1607–1615.
- [31] 蔡渝新, 刘清风. 碱激发混凝土抗氯离子侵蚀性能的数值研究[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(6).
- CAI Yuxin, LIU Qingfeng. *J Build Mater* (in Chinese), 2023, 26(6).
- [32] LIU L, CHEN H S, SUN W, et al. Microstructure-based modeling of the diffusivity of cement paste with micro-cracks[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 38: 1107–1116.
- [33] OLSSON N, LOTHENBACH B, BAROGHEL-BOUNY V, et al. Unsaturated ion diffusion in cementitious materials—The effect of slag and silica fume[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 108: 31–37.
- [34] OLSSON N, BAROGHEL-BOUNY V, NILSSON L O, et al. Non-saturated ion diffusion in concrete—A new approach to evaluate conductivity measurements[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 40: 40–47.
- [35] ZHANG Y, YANG Z X, YE G. Dependence of unsaturated chloride diffusion on the pore structure in cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 127: 105919.
- [36] SAETTA A V, SCOTTA R V, VITALIANI R V. Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete[J]. *ACI Mater J*, 1993, 90(5): 441–451.
- [37] NIELSEN E P, GEIKER M R. Chloride diffusion in partially saturated cementitious material[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(1): 133–138.
- [38] ZHANG Y, ZHANG M Z. Transport properties in unsaturated cement-based materials—A review[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 72: 367–379.
- [39] BAROGHEL-BOUNY V, THIÉRY M, WANG X. Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(8): 828–841.
- [40] YAN B X, JIA H W, YILMAZ E, et al. Numerical study on microscale and macroscale strength behaviors of hardening cemented paste backfill[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 321: 126327.
- [41] 童良玉, 刘清风. 纤维增强混凝土氯离子扩散系数的多尺度预测模型[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(11): 5181–5191.
- TONG Liangyu, LIU Qingfeng. *Acta Mater Compos Sin*(in Chinese), 2022, 39(11): 5181–5191.