

基于孔隙形态学特征的水泥浆体渗流指数

肖官衍, 田 壮, 夏 晋, 金伟良

(浙江大学结构工程研究所, 杭州 310058)

摘 要: 渗流指数 n 是通用有效介质方程中的重要参数, 其可以对水泥浆体中微观孔隙结构的扩散性能进行表征。为了明晰渗流指数的物理学含义并准确计算不同配合比的水泥浆体在不同水化程度时的渗流指数, 对水灰比 0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 水泥浆体试件在水化龄期 28、60、90、120、180 d 时进行 NEL(Nernst-Einstein Lab)测试和核磁共振测试得到其对应的离子扩散系数和孔隙参数。结果表明: 随着水化龄期的推进, 水泥浆体的毛细孔隙率逐渐减小, 2.5~10.0 nm 孔径凝胶孔隙率先快速增大后缓慢减小, 水泥浆体中的离子扩散为毛细孔中的自由扩散作用和凝胶孔中的辅助扩散作用的耦合; 不同水灰比的水泥浆体渗流指数 n 随着水化程度的增加呈现不同的变化规律, 水泥浆体材料渗流指数 n 与水泥浆体形态学参数具有强相关性; 从水泥浆体孔隙结构体系的形态学层面对水泥浆体材料渗流指数 n 所呈现的变化规律进行了解释, 并将实验数据进行拟合得到不同水灰比水泥浆体渗流指数 n 与水化程度的定量关系式。

关键词: 水泥浆体; 渗流指数; 通用有效介质方程; 核磁共振

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3572-11

网络出版时间: 2024-04-30



海洋氯盐环境与水泥基材料孔隙溶液之间的浓度差引起的离子扩散是驱动有害介质侵蚀的重要因素, 准确评估水泥基材料的扩散性能对于完善海洋混凝土结构的耐久性设计有着重要意义^[1-2]。基于多孔材料的导电特性来估算其扩散特性近年来受到了越来越多的关注, 目前已经有较多的研究提出了用于计算多孔材料复合电导率的方法^[3-7], 其中基于 GEM(General Effective Media)方程进行计算是一种较为有效的途径。GEM 方程全称为通用有效介质方程, 它整合了有效介质理论和渗流理论中的大部分概念, 是一种可以定量计算两相复合材料电导率的模型^[8-10]。GEM 方程的表达式为:

$$(1-\varphi)\frac{\sigma_l^{1/n}-\sigma_m^{1/n}}{\sigma_l^{1/n}+\frac{1-\varphi_c}{\varphi_c}\sigma_m^{1/n}}+\varphi\frac{\sigma_h^{1/n}-\sigma_m^{1/n}}{\sigma_h^{1/n}+\frac{1-\varphi_c}{\varphi_c}\sigma_m^{1/n}}=0 \quad (1)$$

式中: σ_h , σ_l 及 σ_m 为高电导率相、低电导率相以及复合相的电导率; φ 为高电导率相的体积分数; φ_c 为临界体积分数; n 为渗流指数。将水泥基材料视

为高电导率相毛细孔隙结构和低电导率相水化产物及未水化水泥固体(包括凝胶孔隙结构)组成的两相复合材料, 可建立水泥基材料的微观孔隙特征与整体物理特性间的联系。

借助非接触电阻率测量方法, GEM 方程在水泥基材料扩散性能预测中的适用性得到了验证^[11]。近 20 年来, 已有众多学者基于 GEM 方程或有效介质理论建立了应用于水泥基材料扩散系数计算的分析模型^[12-19]。基于 GEM 方程的水泥浆体扩散预测模型的准确性依托于其中相关参数的正确选取, 渗流指数 n 便是其中的重要参数之一, 它的取值受到介质的形状和方向, 也就是水泥浆体结构体系的形态学特征影响。在已有的 GEM 方程运用模型中, 渗流指数 n 一般被当作定值, 但随着水化过程的进行, 水泥基材料的物质组成和孔隙结构会发生较大的变化, 将其视为定值并不合理, 会对整体的预测结果准确性造成较大的影响。但目前对于 GEM 方程应用中水泥基材料渗流指数 n 的研究却较为有限, 缺乏系统研究以揭示其物理学含义和取值变化规律。

收稿日期: 2023-11-19。 修订日期: 2023-12-10。

基金项目: 国家自然科学基金(52178176)。

第一作者: 肖官衍(1999), 男, 博士研究生。

通信作者: 金伟良(1961), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-19. Revised date: 2023-12-10.

First author: XIAO Guanyan (1999-), male, Doctoral candidate.

E-mail: xiaoguanyan@zju.edu.cn

Correspondent author: JIN Wei-liang (1961-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jinwl@zju.edu.cn

有害介质在水泥浆体内通过孔隙进行传输, 明晰水泥基材料中孔隙结构的形态学特征并验证孔隙形态特征参数与渗流指数 n 间的关系是探明渗流指数 n 表征含义的有效途径。

本工作先从理论层面讨论了渗流指数的扩散性能表征特性。基于 NEL(Nernst-Einstein Lab)方法和低场核磁共振方法测试了一批不同水灰比水泥浆体试件在不同养护龄期时的扩散数据和孔径分布数据, 通过将数据代入 GEM 方程进行拟合得到了对应的渗流指数数值。结合孔隙结构特征, 对渗流指数所呈现的规律进行了讨论, 证明了渗流指数数值与孔隙结构体系特征参数曲折度系数和连续孔径的相关性, 并根据实验数据得到了不同水灰比水泥浆体中渗流指数的取值关于水化程度的关系式。

1 理论基础

1.1 GEM 方程与渗流指数

水泥浆体可以被认为是一种固体电解质, Nernst-Einstein 方程指出, 第 i 种离子在水泥浆体中的扩散系数与其部分电导率 σ_i 有关^[20]:

$$D_i = \frac{RT\sigma_i}{Z_i^2 F^2 C_i} \quad (2)$$

式中: $D_i(\text{m}^2/\text{s})$ 为第 i 种离子的有效扩散系数; $R(8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$ 为理想气体常数; $T(\text{K})$ 为热力学温度; Z_i 为第 i 种离子的电荷数; $F(96485 \text{ C}/\text{mol})$ 为 Faraday 常数; $C_i(\text{mol}/\text{m}^3)$ 为第 i 种离子的浓度。

由 Nernst-Einstein 方程有:

$$\frac{D_h}{\sigma_h} = \frac{D_l}{\sigma_l} = \frac{D_m}{\sigma_m} \quad (3)$$

式中: D_h , D_l 及 D_m 为高电导率相、低电导率相以及复合相的离子扩散系数。

结合 Nernst-Einstein 方程, 可让 GEM 方程成为适用于预测水泥基材料的扩散特性或探究水泥基材料组分对于整体扩散特性的影响的形式^[20],

$$(1-\varphi) \frac{D_l^{1/n} - D_m^{1/n}}{D_l^{1/n} + \frac{1-\varphi_c}{\varphi_c} D_m^{1/n}} + \varphi \frac{D_h^{1/n} - D_m^{1/n}}{D_h^{1/n} + \frac{1-\varphi_c}{\varphi_c} D_m^{1/n}} = 0 \quad (4)$$

式中: φ 为高电导率相的体积分数, 即水泥浆体中的毛细孔隙率 φ_{cem} ;

式(4)的解析解为:

$$\frac{D_m}{D_h} = \left(m_\varphi + \sqrt{m_\varphi^2 + \frac{\varphi_c}{1-\varphi_c} \left(\frac{D_l}{D_h} \right)^{1/n}} \right)^n \quad (5)$$

$$m_\varphi = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{D_l}{D_h} \right)^{1/n} + \frac{\varphi_{\text{cem}}}{1-\varphi_c} \left(1 - \left(\frac{D_l}{D_h} \right)^{1/n} \right) - \frac{\varphi_c}{1-\varphi_c} \right] \quad (6)$$

从式(4)至式(6)可以得知, 应用 GEM 方程于水泥基材料有效扩散系数的计算需要明晰其中关键参数的取值, 关键参数包括毛细孔隙率 φ_{cem} 、渗流指数 n 、临界体积分数 φ_c 和复合材料中高低电导率相电导率的比值。

孔隙率指定了孔隙结构体系的体积, 而参数渗流指数 n 、临界体积分数 φ_c 和复合材料中高低电导率相电导率的比值则反应了孔隙结构体系的形态对于扩散的影响。临界体积分数 φ_c 指的是孔隙结构首次呈现长程连通性时对应的孔隙结构的体积分数, 也就是说, 只有当孔隙的体积分数大于临界体积分数时, 扩散行为才可以发生。Garboczi 等^[21]建立了水泥基材料孔隙的微观结构模型, 通过模拟得到其临界体积分数 φ_c 的取值为 0.18。Li 等^[22-23]的研究指出孔隙的圆度会对多孔材料的临界体积分数 φ_c 造成影响。在本工作中假设水泥浆体中孔隙形状均为圆形, 取 $\varphi_c=0.18$ 。两相模型中固相包含凝胶孔隙, 随着水化的进行其数量形态都在不断变化, 因此低电导率相的扩散系数也在不断变化, Ma 等^[24]指出复合材料中高低电导率相电导率的比值是跟水泥浆体水化程度 α 相关的函数:

$$\frac{D_l}{D_h} = \frac{\sigma_l}{\sigma_h} = 0.00357 \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + (2\alpha)^{5.85}} \right) \quad (7)$$

水泥浆体的水化程度 α 可由下式估算^[25]:

$$\alpha = \frac{\gamma_{\text{cem}} [w/c - \varphi(w/c + 1/\gamma_{\text{cem}})]}{k_h - 1} \quad (8)$$

式中: $\gamma_{\text{cem}}=3.15$ 为水泥的比重; w/c 为水灰比; $k_h=2.13$ 为一个单位体积的水泥完全水化所生成水化产物的体积; φ 为水泥浆体孔隙率, 一般由压汞法所测得。而压汞法并不能测得较小的孔隙, 因此在本工作中使用毛细孔隙率来计算水泥浆体的水化程度。

渗流指数 n 最早在渗流理论中被提出, 用来描述复合材料电导率 σ_m 和导电相体积分数与临界体积分数间差值 f_h-f_c 的幂律相关性, 在早期的渗流理论中其取值被认为只与维度有关^[26]。但在 GEM 方程中, 由于引入了有效介质理论的相关概念, 其取值会受到介质的形状和方向的影响。当 $D_l=0$, 不同大小的 n 值对复合材料扩散性能的影响如图 1 所示。可以发现, n 值的大小与复合材料扩散性能为负相关关系。这种情况下 n 值越大, 复合材料的结构体系呈现出一个越不利于扩散进行的形态。因此渗流

指数 n 反应了孔隙结构体系整体在形态学层面的扩散能力, 而体系的形态学特征可以通过孔隙体系的分析来进行定量描述。

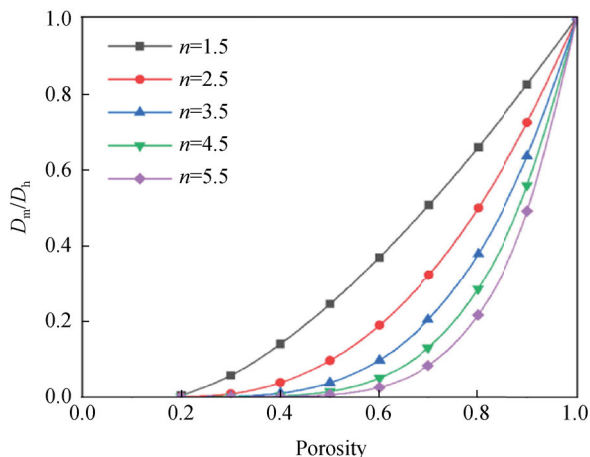
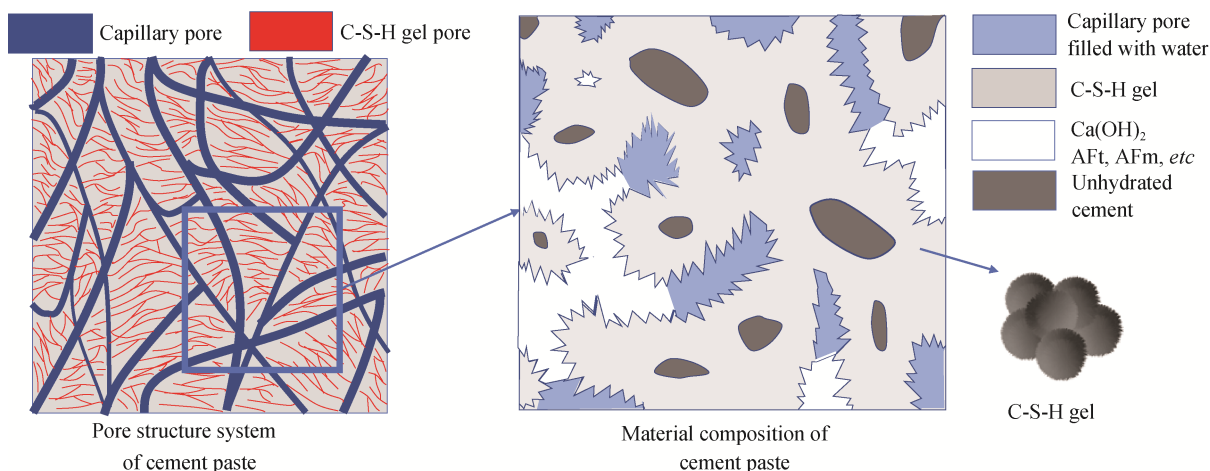


图1 渗流指数 n 取值对复合材料有效扩散系数的影响
Fig. 1 Effect of percolation exponent n on effective diffusion coefficient of composite materials

1.2 孔隙结构的形态学特征分析

孔隙结构的形态学特征影响着渗流指数 n 的取值, 水泥浆体是一种连续的基质, 其中许多毛

细孔和凝胶孔几乎均匀分布(见图2)。对于完全饱和的水泥浆体, 离子通过连通的孔隙进行传输。在本工作中, 仅考虑饱和状态的水泥基材料。为了计算水泥浆体的有效扩散系数, 将其分为两相, 高电导率相为充满孔隙液的毛细孔隙, 低电导率相为水化产物(C-S-H 凝胶, 氢氧化钙等)和未水化水泥的组合固相。离子并非不能在固相中传输, 因为固相中的 C-S-H 凝胶中也存在孔隙, 称为凝胶孔隙。毛细孔的孔隙范围为 10~10 000 nm, 在毛细孔隙中, 离子传输受到的阻碍作用较小, 因此在扩散过程中起着主要的传输作用; 凝胶孔将相邻的毛细孔连通, 在整个扩散过程中起辅助作用。凝胶孔的孔径范围为 0~10 nm, 其中 2.5 nm 以下为凝胶间孔, 由于其孔隙过小, 离子无法在其中进行传输^[27]; 在考虑水泥浆体孔隙结构的孔隙特征时, 仅关注大于 2.5 nm 的孔径。水泥浆体的扩散性能受到孔隙的形态学特征影响, 水泥浆体中孔隙呈曲线型, 同一通道中孔径大小不一且存在封闭孔隙, 这些特征可以由孔隙的孔径分布、曲折度及连通度等参数进行表征。



C-S-H is hydrate calcium silicate.

图2 水泥浆体的物质组成及孔隙结构体系
Fig. 2 Material composition and pore structure system of cement paste

孔隙轴线形态的曲折度 ζ 描述了孔隙曲折结构。其具体定义为离子传输路径的路程与离子传输路径的位移的比值。孔隙的曲折度常规的测量方法基于多孔材料的渗透性和孔隙结构的平均孔隙^[28], 测量及计算过程非常繁琐。曲折度可由曲折度系数 τ 进行描述, 曲折度系数为有限长度的传输路径内曲折度 ζ 与限定长度 f 的比值^[29]。曲折度系数 τ 越大, 则说明传输过程中完成指定位移所需要的路程就越长, 离子扩散所收到的阻碍

作用就越大。也就是说, 曲折度系数 τ 与扩散特性呈负相关关系。Nakarai 等^[30]提出了用于计算曲折度系数的方程:

$$\tau = -1.5 \tanh[8.0(\varphi_{\text{tot}} - 0.25)] + 2.5 \quad (9)$$

式中: φ_{tot} 为水泥浆体中的总孔隙率, 即毛细孔隙率和凝胶孔隙率的总和。

连通度 ε 用来量度介质体系的连通程度。同样, 水泥浆体中孔隙间的连通度 ε 也影响着离子扩散的

速率, 众多学者认为其值可以由孔隙结构体系的连续孔径 s_c 来反应^[31-32]。连续孔径 s_c 被定义为最可几孔径(most probable pore size), 即为孔隙分布峰值所对应的孔径, 其物理意义为孔隙体系中出现几率最高的孔径, 孔径小于该值的孔隙无法单独组成连通体系。孔隙体系的连续孔径 s_c 越大, 盲端孔隙和孤立孔隙所占据的比例越小, 孔隙体系的连通程度就越好, 即有着较大连通度 ε 数值。离子在较为连通的体系中进行更为有效的传输, 有助于扩散过程的进行。因此, 连通度 ε 的表征系数, 也就是连续孔径 s_c 与扩散特性呈正相关关系。

离子在水泥浆体的孔隙溶液中的扩散系数远小于其在纯水中的扩散系数。研究表明, 氯离子在纯水中的扩散系数 D_0 约为 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 然而在水泥浆体的孔隙溶液中其扩散系数一般在 $10^{-13} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 之

间^[33], 这是因为离子扩散是在孔隙的限定空间中进行的, 离子的传输在孔径较小的孔隙中会变得困难。然而, 要获得水泥浆体的孔径分布需要依托于压汞法、核磁共振法等方法, 对操作人员的素质及设备条件的要求较大, 不利于方法的普遍推广。因此, 本工作在复合材料模型中假定离子在孔隙溶液中的传输速度为一定值, 这表明计算得出的 n 值的物理学含义同时包括了孔隙孔径分布的不同对于离子扩散的影响。根据文献[33], 取 $D_h = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

2 实验

2.1 原材料

所使用的水泥为抚顺水泥股份有限公司所生产的执行标准为 GB8076—2008 的基准水泥, 其化学组成如表 1 所示:

表 1 水泥的化学成分
Table 1 Chemical composition of cement

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ Oeq	f-CaO	Loss	Cl ⁻
62.89	20.56	4.31	3.39	3.36	2.25	0.55	0.75	2.27	0.02

w is mass fraction.

2.2 样品制备

将基准水泥和去离子水按照表 2 中的配比在机器中进行搅拌, 后倒入直径 100 mm、高度 200 mm 的试模中固化 24 h 后脱模, 脱模后泡置于去离子水中并放置于标准养护室内养护 28、60、90、120 d 和 180 d, 每个编号的试件都浇筑了 3 个用于实验。在到达对应的龄期后, 同编号的试件中取 2 个切割得到试件高度中心(高度 50~150 mm)的 NEL 标准试件(直径约 100 mm、高度约 50 mm 的圆柱体, 每个试件取 2 个, 共 4 个), 取 1 个钻孔得到高度与截面中心的小圆柱体(直径约 32 mm、高度约 50 mm)用于核磁共振实验。

表 2 试件的编号、水灰比及养护龄期

Specimen No.	Water/cement ratio	Curing age/d
28A/28B/28C/28D/28E	0.30/0.35/0.40/0.45/0.50	28
60A/60B/60C/60D/60E	0.30/0.35/0.40/0.45/0.50	60
90A/90B/90C/90D/90E	0.30/0.35/0.40/0.45/0.50	90
120A/120B/120C/120D/120E	0.30/0.35/0.40/0.45/0.50	120
180A/180B/180C/180D/180E	0.30/0.35/0.40/0.45/0.50	180

2.3 测试方法

2.3.1 NEL 方法 NEL 方法是一种基于离子扩散和电迁移的饱盐水泥浆体电导率实验方法^[34-35]。进行饱盐操作后, 水泥浆体试件成为线性元件, 可

通过 Nernst-Einstein 方程确定水泥浆体试件中的氯离子有效扩散系数。需要指出的是, 通过 NEL 法测得的自由氯离子有效扩散系数值是一个较为保守的结果。在本次实验中, 试件在到达对应龄期被切割为标准尺寸后, 使用北京耐尔得智能科技有限公司制造的 NELD-CCM 型号真空饱水机在 87% 的真空中饱入饱和盐水, 后使用北京耐尔得智能科技有限公司制造的 NELD-CCM540 型号水泥氯离子有效扩散系数测定仪进行检测, 取 4 个试件的数据均值作为对应水灰比及养护龄期水泥浆体的扩散数据。

2.3.2 低场核磁共振(NMR)法 低场核磁共振法是一种快速、连续和无损的检测水泥基材料孔隙结构方法, 可通过测定饱和在水泥浆体孔隙中的水的弛豫时间来间接表征其孔隙分布^[36]。表征过程基于双组分快速交换模型^[37-38](见图 3), 该模型假设受限液体体系中存在本体弛豫区域和表面弛豫区域, 水分子可在两相之间扩散转移。所测得的表观横向弛豫速率 $1/T_2$ 为:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2b}} + \rho_s \cdot \frac{1}{T_{2s}} = \frac{1}{T_{2b}} + \rho_s \cdot \frac{S}{V} \quad (10)$$

式中: T_{2b} 为横向本体弛豫时间; T_{2s} 为横向表面弛豫时间; ρ_s 为表面弛豫效率。对于水泥基材料, 取

$\rho_s=12 \text{ nm/ms}^{[39-40]}$ 。

本体弛豫时间远大于表面弛豫时间，且假设孔隙结构为柱体，式(10)可简化为：

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_s \cdot \frac{S}{V} = \frac{4\rho_s}{d} \quad (11)$$

式中： d 为孔径，故孔径与横向弛豫时间之间的关系为 $d=4\rho_s T_2$ 。

在本次实验中，使用北京耐尔得智能科技有限公司制造的 NELD-CCM 型号真空饱水机对实验的圆柱体样品在 98% 的真空度下饱入去离子水，完成饱水后对样品进行核磁共振检测，获得样品内孔隙空间中的水和化学结合水的弛豫时间总谱值。然后将样品在烘箱中以 110 °C 的温度烘干 12 h，并放置 3 h 让样品降至室温，随即再次对样品进行核磁共振检测，获得其中化学结合水的弛豫时间谱值，结合总谱值获得样品孔隙空间中的水的弛豫时间谱值，并据此计算样品的孔径分布。为了测定样品的孔隙率，采用已知水体积的标样测定核磁信号，建立水体积与核磁信号之间的定量关系。将所测得的数据代入标线求得样品的孔隙体积和孔隙率。

所有的核磁共振测试使用的都是苏州纽迈分析仪器股份有限公司研发的 MesoMR12-060H-I 型号低场核磁共振设备，测试参数如表 3 所示。

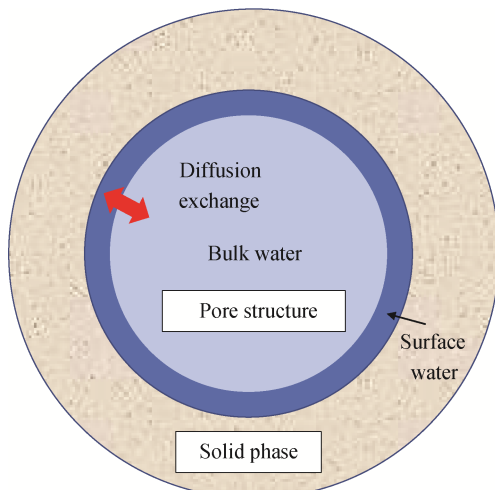


图 3 双组分快速交换模型

Fig. 3 Two-component fast-exchange model

表 3 低场核磁共振的测试参数

Table 3 Test parameters of low field nuclear magnetic resonance

Center frequency/MHz	90° pulse width/ μs	180° pulse width/ μs	TE/ms
12.329	8.0	12.4	0.06

3 结果与讨论

3.1 水泥浆体的有效扩散系数与孔隙特征

表 4 展示了水泥浆体的有效扩散系数实验数据。对于水灰比 0.30/0.35/0.40/0.45/0.50 的水泥浆体试件，其有效扩散系数的变化规律均为随着水化的进行先增大后减小。2.5~10.0 nm 的孔隙较小，分子间的范德华力会阻碍离子的传输，目前并无研究揭示该影响的量化规律，且在以往所提出的一些扩散模型中没有考虑凝胶孔隙的扩散作用。但从本实验的结果来看，相较于水化龄期 28 d 时，水化龄期 60 d 时的试件对应的毛细孔减少凝胶孔大量增多，有效扩散系数增大，因此凝胶孔对于扩散的辅助作用是可观且不可忽略的。上述的分析也表明凝胶孔的变化会对整体孔隙结构体系的形态特征造成很大影响，这与所测得的有效扩散系数数据相对应。

由表 4 可知，对于水灰比 0.30~0.50 的水泥浆体，随着水化程度的加深毛细孔隙不断被水化产物填充，其毛细孔隙率不断减小；而孔径 2.5~10.0 nm 的凝胶孔隙率在前 60 d 内有着较大的增大，并在 60 d 后以一个较小的速率减小。这是因为在前 60 d 的水化龄期内水化反应相对快速，C-S-H 凝胶的大量生成导致凝胶孔隙率快速增长。水化反应的推进使得未水化水泥比例越来越小，新凝胶孔隙的生成速率也越来越小，而已存在的凝胶孔隙中孔径较大的部分因水化产物的填充而不断减少，且减小的速率远大于新凝胶孔的生成速率，所以在 60 d 后孔隙结构的 2.5~10.0 nm 凝胶孔隙率在不断下降。可以发现，高水灰比的水泥浆体毛细孔隙率比低水灰比的水泥浆体毛细孔隙率高得多，但不同水灰比的水泥浆体 2.5~10.0 nm 凝胶孔隙率差异较小。因此，水泥浆体的水灰比越高，毛细孔隙的扩散作用比例相较于凝胶孔隙的辅助扩散作用比例就越大。

图 4 为实验测得的不同水灰比的试件在不同养护龄期下各孔径的孔隙体积占全部孔隙总体积的比例。该图去除了孔隙率变化的影响，直观展示了随着水化过程的进行水泥浆体孔隙形态产生的变化。根据理论基础，水泥浆体的孔隙体系的相关参数如表 4 所示。从表 4 可以得知，随着水化反应的进行，对于水灰比 0.30/0.35/0.40/0.45/0.50 的水泥浆体试件，其孔隙结构体系的连续孔径数值均有所上升，说明盲端孔隙和孤立孔隙所占总孔隙的比例在不断下降，但水灰比为 0.50 的水泥浆体孔隙结构体系的连续孔径数值并没有较大程度的变化，这是由于较

大比例的毛细孔使其更易形成较为连通的体系, 水化反应所导致的毛细孔隙率减小对整体体系的影响相对较小。对于水灰比 0.30/0.35/0.40/0.45/0.50 的水泥浆体试件, 其孔隙结构体系的曲折度系数均呈现先减小后增大的规律。水化进程中, 孔隙结构体系的曲折度受到 2 个效应的耦合影响。其一是以往的实验和数值模拟研究均表明^[41-42], 生成的水化产物会填充孔隙结构, 导致孔隙整体愈发曲折; 其二是新生成 C-S-H 凝胶中的凝胶孔隙对整体扩散路径所造成的改变。Viseshchitra 等^[43]通过对 C-S-H 凝胶 3D 纳米成像发现, C-S-H 凝胶的形态呈箔状。因此相对于杂乱的毛细孔隙, 凝胶孔隙的形态更为规整, 传输路径的曲折程度下降,

孔隙的孔径变化也更小, 水化过程前期 C-S-H 凝胶孔隙的大量增多使得孔隙结构体系的整体曲折度有所减小。水化产物填充孔隙结构造成的效应和新生成凝胶孔隙造成的效应对孔隙结构形态的影响程度受到水泥浆体的水灰比影响, 因为不同水灰比的水泥浆体中毛细孔隙率和凝胶孔隙率间的比值不同, 但从数据可知对于不同水灰比的试件, 水化过程前期后者的影响程度均大于前者的影响程度, 而在后期前者占主导作用。

3.2 水泥浆体孔隙体系的渗流指数

表 5 总结了不同养护龄期不同水灰比的水泥浆体渗流指数 n 的计算结果。参数 n 的计算基于实验数据与 GEM 方程的拟合。

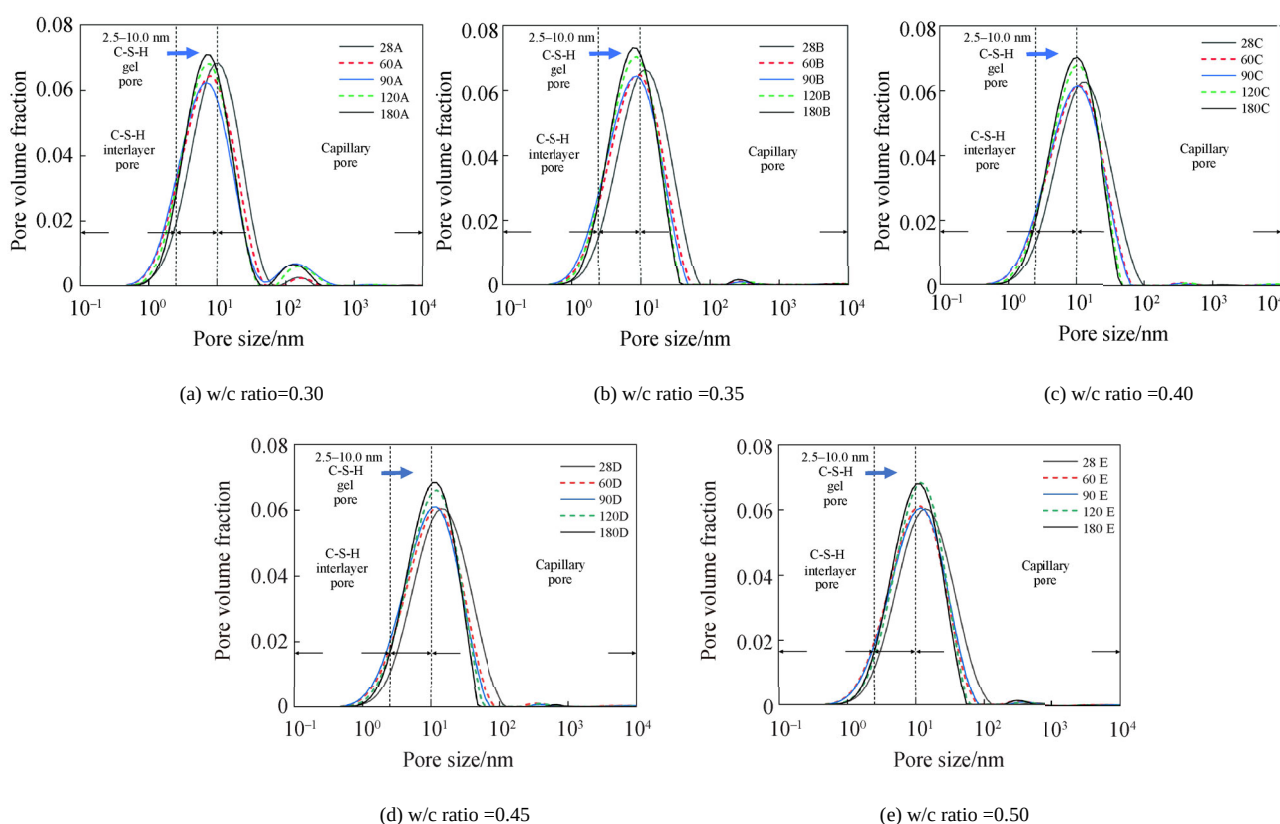


图 4 不同水灰比的水泥浆体在不同水化龄期时的孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution of cement specimens with different water-cement ratios (w/c ratios) at different hydration ages

结合表 4 和表 5 中的数据, 水泥浆体的渗流指数 n 、孔隙结构体系的连续孔径 s_c 及曲折度系数 τ 3 个参数中两两参数之间的简单关系系数所组成的样本相关阵如表 6 所示。从表 6 可知, 渗流指数 n 与孔隙结构形态学表征参数连续孔径 s_c 及曲折度系数 τ 均为强相关关系, 渗流指数 n 与连续孔径 s_c 呈负相关关系, 与曲折度系数 τ 呈正相关关系, 这也与理论基础中孔隙形态学系数与扩散性能间关系的讨论相对应。这验证了不同于渗流方程中的渗流指数,

GEM 方程中的渗流指数 n 是具有物理层面的形态学含义的。从样本相关阵中可以得知, 孔隙结构形态学表征参数连续孔径 s_c 及曲折度系数 τ 之间也有着强相关关系, 将其作为定量计算渗流指数 n 的相关变量并不合适。而正如 1.2 小节中提到的, 对于不同水灰比的水泥浆体, 孔隙结构形态学表征参数连续孔径 s_c 及曲折度系数 τ 均随着水化程度 α 的变化而变化, 将水化程度 α 作为渗流指数 n 拟合方程的变量较为合适。

表 4 水泥浆体的有效扩散系数和孔隙结构体系的孔隙率及形态学表征参数

Table 4 Porosity and morphological parameters of pore structure system and effective diffusion coefficient of cement paste

Water/cement ratio	Specimen No.	Capillary porosity/%	2.5–10.0 nm gel porosity/%	Continuous pore size s_c /nm	Tortuosity factor τ	Effective diffusion coefficient $\times 10^{-12}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
0.30	28A	12.31	15.28	9.91	2.193 6	8.074 5
	60A	11.12	20.18	7.71	1.802 1	8.465 6
	90A	10.29	18.98	6.85	2.006 6	7.348 4
	120A	9.24	18.39	7.22	2.189 0	7.192 4
	180A	7.10	14.31	7.26	2.919 3	6.191 7
0.35	28B	16.77	15.23	11.89	1.738 0	9.144 1
	60B	15.31	21.41	9.19	1.398 8	10.602 7
	90B	13.39	21.28	8.70	1.526 5	9.496 8
	120B	10.80	19.48	8.57	1.901 6	10.149 0
	180B	8.81	16.74	8.15	2.434 0	8.617 6
0.40	28C	20.79	15.71	12.71	1.411 2	11.101 5
	60C	18.70	20.29	10.51	1.289 1	12.772 4
	90C	17.53	19.93	10.32	1.359 6	12.397 1
	120C	15.78	19.63	10.34	1.477 0	12.214 0
	180C	13.45	17.89	9.85	1.798 4	11.414 0
0.45	28D	24.66	15.32	14.36	1.250 3	12.254 2
	60D	22.22	19.93	11.90	1.181 3	14.018 7
	90D	20.03	20.32	10.99	1.237 0	12.748 3
	120D	19.01	18.85	11.59	1.339 9	12.942 3
	180D	16.76	18.15	11.04	1.510 0	12.832 3
0.50	28E	24.37	15.51	13.60	1.253 9	12.730 0
	60E	21.81	21.01	11.39	1.163 9	14.656 0
	90E	21.43	19.35	11.90	1.222 4	13.437 2
	120E	18.77	17.17	12.12	1.444 0	13.836 9
	180E	17.84	18.71	11.01	1.408 3	13.650 5

表 5 水泥浆体孔隙体系的渗流指数拟合结果

Table 5 Fitting results of percolation exponent of pore system of cement paste

Water/cement ratio	Specimen No.	Degree of hydration α	$(D_l/D_h)\times 10^3$	Percolation exponent n
0.30	28A	0.624 4	2.805 3	1.582 7
	60A	0.644 9	2.912 6	1.691 2
	90A	0.659 2	2.978 6	1.763 0
	120A	0.677 2	3.052 6	1.850 4
	180A	0.714 1	3.175 2	2.020 7
0.35	28B	0.663 6	2.997 9	0.976 4
	60B	0.690 8	3.101 9	1.208 0
	90B	0.726 5	3.209 4	1.433 1
	120B	0.774 7	3.314 2	1.683 6
	180B	0.811 7	3.372 0	1.855 9
0.40	28C	0.699 2	3.130 0	0.938 0
	60C	0.741 0	3.245 2	0.598 7
	90C	0.764 4	3.295 0	0.768 3
	120C	0.799 4	3.354 6	1.125 2
	180C	0.846 0	3.412 7	1.411 2
0.45	28D	0.726 9	3.210 2	1.265 4
	60D	0.779 1	3.321 9	0.958 5
	90D	0.825 9	3.390 1	0.790 1
	120D	0.847 7	3.414 4	0.650 0
	180D	0.895 9	3.456 0	0.954 4
0.50	28E	0.838 5	3.404 6	1.217 4
	60E	0.896 8	3.456 7	0.902 7
	90E	0.905 5	3.462 7	0.912 3
	120E	0.966 1	3.495 8	0.590 3
	180E	0.987 3	3.504 5	0.617 2

表 6 渗流指数 n 、连续孔径 s_c 及曲折度系数 τ 实测数据的样本相关阵

Table 6 Sample correlation matrix of experimental data of percolation exponent n , continuous pore size s_c and tortuosity factor τ

	Percolation exponent n	Continuous pore size s_c	Tortuosity factor τ
Percolation exponent n	1.000 0	-0.710 9	0.822 4
Continuous pore size s_c	-0.710 9	1.000 0	-0.732 3
Tortuosity factor τ	0.822 4	-0.732 3	1.000 0

从表 5 可知, 随着水化程度的加深, 不同水灰比的水泥浆体 n 值变化规律有所不同。对于水灰比 0.30 和 0.35 的试件, 渗流指数 n 的值随着水化程度的增大而增大; 对于水灰比 0.40 和 0.45 的试件, 渗流指数 n 的值随着水化程度的增大先减小后增大; 对于水灰比 0.50 的试件, 渗流指数 n 的值随着水化程度的增大而减小。造成不同水灰比试件 n 值差异的原因主要来源于 2 方面: 首先, 不同的试件在相同的养护龄期时, 其水化程度不同; 再者是从 3.1 部分的讨论中可以得知, 不同水灰比的试件在相同的水化程度下, 可供生成水化产物空间的差异导致孔隙空间结构的连续孔径 s_c 、连通度以及孔隙表面的光滑程度也有着较大的不同。

将水泥浆体的渗流指数 n 反应的材料学意义分为 2 个部分, 分别为毛细孔主导的自由扩散性能和凝胶孔主导的辅助扩散性能。渗流指数 n 将两者与水泥浆体材料的宏观扩散性能建立联系。在孔隙结构特征中的讨论中已经知道水泥浆体的水灰比越高, 毛细孔隙的扩散作用比例相较于凝胶孔隙的辅助扩散作用比例就越大, 在不同水灰比水泥浆体中 2 种孔隙的不同作用比例使得 n 值的变化随着水化程度的增大呈现不同的规律。

结合表 5 中的数据, 拟合得到渗流指数 n 值关于水化程度 α 的关系式:

表 7 拟合得到的渗流指数 n 的关系式

Table 7 Relational expression of the percolation exponent n obtained by fitting

Water/cement ratio	Expression of percolation exponent
0.30	$n=3.714\ 4\alpha^{1.797\ 6}$, $R^2=0.997\ 6$
0.35	$n=3.494\ 2\alpha^{2.926\ 2}$, $R^2=0.974\ 7$
0.40	$n=66.832\ 9\alpha^2-99.203\ 7\alpha+37.562\ 5$, $R^2=0.861\ 3$
0.45	$n=45.937\ 8\alpha^2-76.764\ 4\alpha+32.819\ 6$, $R^2=0.911\ 9$
0.50	$n=0.555\ 7\alpha^{-4.500\ 4}$, $R^2=0.976\ 1$

将表 7 中的渗流指数 n 定量关系式代入 GEM 方程中, 可构建具有时变特征的水泥浆体有效扩散

系数模型用以准确地预测水泥浆体的扩散特性, 有助于完善相关结构物的耐久性设计。在已有的混凝土多相扩散模型中, 一般假设混凝土中水泥浆体相的孔隙特征与纯水泥浆体的孔隙特征是一致的。但在实际混凝土构件中, 两者的孔隙特征存在少许的差异。由于泌水效应, 一部分泌出的水分会聚集在粗骨料以及钢筋的表面形成水囊, 且浇筑工艺的不同会带入不定量的气孔, 这些都会对混凝土中的离子扩散造成影响, 有待进一步研究对本工作进行完善, 使其可以更加准确地应用于混凝土扩散性能的预测当中。同时需要指明的是, 实际工程中水泥基材料的制备大多会加入矿物掺合料, 其孔隙结构与普通水泥基材料有着很大的不同, 在未来需对掺矿物掺合料的水泥基材料的渗流指数进行研究, 以满足在实际工程中应用的需要。

4 结论

1) 讨论了 GEM 方程中渗流指数 n 所具有的物理学含义, 结合实验验证了渗流指数 n 与孔隙结构形态学表征参数连续孔径 s_c 和曲折度系数 τ 之间的强相关关系。并通过孔隙结构分析的相关理论从机理层面解释了水泥浆体材料渗流指数 n 与扩散性能之间的关系。

2) 随着水化反应的进行, 水泥浆体的毛细孔隙率不断减小, 孔径 2.5~10.0 nm 的凝胶孔隙率先增大随后以较小的速率减小; 对于不同水灰比的水泥浆体, 其毛细孔隙率有着较大差异, 但 2.5~10.0 nm 凝胶孔体积分数差异较小。对于水灰比 0.30/0.35/0.40/0.45/0.50 的水泥浆体试件, 随着养护龄期的增大其孔隙结构体系的连通度均有所下降, 但水灰比 0.50 的水泥浆体试件孔隙结构体系的连通度变化相对较小。对于水灰比 0.30/0.35/0.40/0.45/0.50 的水泥浆体试件, 随着养护龄期的增大其孔隙结构体系的曲折度系数均先减小后增大。

3) 水泥浆体的渗流指数 n 可以综合反映毛细孔主导的自由扩散性能和凝胶孔主导的辅助扩散性能的耦合, 不同水灰比的水泥浆体的 n 值会呈现出不同的变化规律: 随着水化程度的增加, 水灰比 0.30 和 0.35 的水泥浆体的 n 值一直增大, 水灰比 0.40 和 0.45 的水泥浆体的 n 值先减小后增大, 水灰比 0.50 的水泥浆体的 n 值一直减小。呈现出不同变化规律的主要原因是不同水灰比水泥浆体试件中毛细孔隙率与凝胶孔隙率的比值不同, 导致其中毛细孔自由扩散作用和凝胶孔辅助扩散作用的比例也不

同。结合实验结果得到了不同水灰比水泥浆体的渗流指数 n 关于水化程度 α 的拟合表达式。

参考文献:

- [1] 金伟良, 赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [2] 金伟良. 腐蚀混凝土结构学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [3] DAVIS H T. The effective medium theory of diffusion in composite media[J]. J Am Ceram Soc, 1977, 60(11/12): 499–501.
- [4] BROUERS F, RAMSAMUGH A. Percolation and anomalous conduction on fractals in fluid-saturated porous media[J]. J Phys C Solid State Phys, 1988, 21(9): 1839–1847.
- [5] LIU Z Y, ZHANG Y S, LIU L B, et al. An analytical model for determining the relative electrical resistivity of cement paste and C–S–H gel[J]. Constr Build Mater, 2013, 48: 647–655.
- [6] CHUEH C C, BERTEI A, PHAROAH J G, et al. Effective conductivity in random porous media with convex and non-convex porosity[J]. Int J Heat Mass Transf, 2014, 71: 183–188.
- [7] LIU Y F, MA C, WANG D J, et al. Nonlinear effect of moisture content on effective thermal conductivity of building materials with different pore size distributions[J]. Int J Thermophys, 2016, 37(6): 56.
- [8] MCLACHLAN D S, BLASZKIEWICZ M, NEWNHAM R E. Electrical resistivity of composites[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(8): 2187–2203.
- [9] MCLACHLAN D S. Analytical functions for the dc and ac conductivity of conductor-insulator composites[J]. J Electroceram, 2000, 5(2): 93–110.
- [10] MCLACHLAN D S. The percolation exponents for electrical and thermal conductivities and the permittivity and permeability of binary composites[J]. Phys B Condens Matter, 2021, 606: 412658.
- [11] HE R, FU C Q, MA H Y, et al. Prediction of effective chloride diffusivity of cement paste and mortar from microstructural features[J]. J Mater Civ Eng, 2020, 32(8): 04020211.
- [12] OH B H, JANG S Y. Prediction of diffusivity of concrete based on simple analytic equations[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(3): 463–480.
- [13] LIU L, SUN W, CHEN H, et al. Prediction of effective diffusion coefficient of concrete based on multiscale approach[C]//2nd international rilem workshop on concrete durability and service life planning; Haifa Israel. Rilem publicaitons, 2009: 423–431.
- [14] ZHANG J, LI Z J. Application of GEM equation in microstructure characterization of cement-based materials[J]. J Mater Civ Eng, 2009, 21(11): 648–656.
- [15] 孙国文, 孙伟, 张云升, 等. 预测氯离子在水泥基复合材料中有效扩散系数[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2011, 41(2): 376–381.
SUN Guowen, SUN Wei, ZHANG Yunsheng, et al. J Southeast Univ Nat Sci Ed, 2011, 41(2): 376–381.
- [16] ZHOU H, ZHOU X Z, ZHANG J, et al. Effective medium method for chloride diffusion coefficient of mature fly ash cement paste[J]. Materials, 2019, 12(5): 811.
- [17] ZHOU X Z, RONG H, ZHENG J J, et al. Chloride diffusivity of pure cement paste[J]. Adv Cem Res, 2022, 34(8): 371–378.
- [18] 沈才华, 陈伟, 陈晓峰, 等. 基于有效介质方程的混凝土氯离子扩散模型及扩散规律分析[J]. 工业建筑, 2022, 52(7): 151–158.
SHEN Caihua, CHEN Wei, CHEN Xiaofeng, et al. Ind Constr, 2022, 52(7): 151–158.
- [19] 田壮, 肖官衍, 金伟良, 等. 基于复合材料理论的混凝土内多离子扩散模型[J]. 浙江大学学报(工学版), 2023, 57(7): 1393–1401.
- TIAN Zhuang, XIAO Guanyan, JIN Weiliang, et al. J Zhejiang Univ Eng Sci, 2023, 57(7): 1393–1401.
- [20] LU X Y. Application of the Nernst-Einstein equation to concrete[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(2): 293–302.
- [21] GARBOCZI E J, BENTZ D P. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials[J]. J Mater Sci, 1992, 27(8): 2083–2092.
- [22] LI M Q, CHEN H S, LIN J J, et al. Effects of the pore shape polydispersity on the percolation threshold and diffusivity of porous composites: Theoretical and numerical studies[J]. Powder Technol, 2021, 386: 382–393.
- [23] 林建军. 基于连续渗流理论的非球形颗粒化水泥基材料微观结构与传输性能的多尺度模拟[D]. 南京: 东南大学, 2020.
LIN Jianjun. Multi-scale modeling of microstructures and transport properties of non-spherical particulate cementitious materials via continuum percolation theory [D]. Nanjing: Southeast University, 2020.
- [24] MA H Y, HOU D S, LIU J, et al. Estimate the relative electrical conductivity of C-S-H gel from experimental results[J]. Constr Build Mater, 2014, 71: 392–396.
- [25] MA H Y, HOU D S, LU Y Y, et al. Two-scale modeling of the capillary network in hydrated cement paste[J]. Constr Build Mater, 2014, 64: 11–21.
- [26] BERGMAN D J, STROUD D. Physical properties of macroscopically inhomogeneous media[M]. Solid State Physics. Amsterdam: Elsevier, 1992: 147–269.
- [27] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete microstructure, properties, and materials[M]. New York: McGraw-Hill, 2014.
- [28] AUTOPORE IV 9500. Operator's Manual V1.04 Appendix D. Micromeritics Instrument Corporation[Z]. USA, 2001.
- [29] SUN G W, SUN W, ZHANG Y S, et al. Relationship between chloride diffusivity and pore structure of hardened cement paste[J]. J Zhejiang Univ Sci A, 2011, 12(5): 360–367.
- [30] NAKARAI K, ISHIDA T, MAEKAWA K. Multi-scale physicochemical modeling of soil-cementitious material interaction[J]. Soils Found, 2006, 46(5): 653–663.
- [31] NYAME B K, ILLSTON J M. Capillary pore structure and permeability of hardened cement paste[J]. 7th Int Conccress Chem Cem, 1980.
- [32] YANG C C, CHO S W, WANG L C. The relationship between pore structure and chloride diffusivity from ponding test in cement-based materials[J]. Mater Chem Phys, 2006, 100(2/3): 203–210.
- [33] LI L Y. A pore size distribution-based chloride transport model in concrete[J]. Mag Concr Res, 2014, 66(18): 937–947.
- [34] 路新赢, 张华新, 王晓睿. 混凝土渗透性电测方法评述[J]. 混凝土与水泥制品, 2003(4): 7–9.
LU Xinying, ZHANG Huaxin, WANG Xiaorui. China Concr Cem Prod, 2003(4): 7–9.
- [35] 王晓冬, 张鹏, 赵铁军. 混凝土氯离子渗透性试验方法综述[J]. 工程设计与建设, 2005, 37(5): 25–29.
WANG Xiaodong, ZHANG Peng, ZHAO Tiejun. Eng Des Constr, 2005, 37(5): 25–29.
- [36] STINGACIU L R, POHLMEIER A, BLÜMLER P, et al. Characterization of unsaturated porous media by high-field and low-field NMR relaxometry[J]. Water Resour Res, 2009, 45(8): W08412.
- [37] HALPERIN W P, JEHNG J Y, SONG Y Q. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a

- hydrating cement paste[J]. *Magn Reson Imag*, 1994, 12(2): 169–173.
- [38] MENDELSON K S, HALPERIN W P, JEHNG J Y, et al. Surface magnetic relaxation in cement pastes[J]. *Magn Reson Imag*, 1994, 12(2): 207–208.
- [39] SHE A M, YAO W, YUAN W C. Evolution of distribution and content of water in cement paste by low field nuclear magnetic resonance[J]. *J Cent South Univ*, 2013, 20(4): 1109–1114.
- [40] ZHAO H T, QIN X, LIU J P, et al. Pore structure characterization of early-age cement pastes blended with high-volume fly ash[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 189: 934–946.
- [41] 赵凯月. 水泥基材料水化过程中的水分状态演化与孔结构发展[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2022.
- ZHAO Kaiyue. Evolution of water state and development of pore structure during hydration of cement-based materials[D]. Qingdao: Qingdao Tehcnology University, 2022.
- [42] 童良玉, 刘清风. 考虑时变孔隙结构的非饱和混凝土扩散性能预测模型[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(8): 1950–1961.
- TONG Liangyu, LIU Qingfeng. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(8): 1950–1961.
- [43] VISESHCHITRA P, ERCIUS P, MONTEIRO P J M, et al. 3D Nanotomography of calcium silicate hydrates by transmission electron microscopy[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(4): 1852–1862.

Percolation Exponent of Cement Paste Based on Pore Morphology

XIAO Guanyan, TIAN Zhuang, XIA Jin, JIN Weiliang

(Institute of Structural Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Extended Abstract

Introduction Accurately and effectively predicting ionic diffusion coefficient of cement-based materials is one of the crucial issues in the study of concrete durability. Recently, many novel prediction methods based on General Effective Media (GEM) equation have been proposed and their applicability has been verified. As a significant parameter in diffusivity models based on GEM equation, percolation exponent n characterizes the diffusion properties of micro-pore structures in cement paste. The value of percolation exponent n is affected by the shape and direction of the medium, namely the morphological characteristics of micro-pore structures in cement paste. With the hydration process, the material composition and pore structure of cement change greatly, as well as the value of percolation exponent n . The value-taking of percolation exponent n has a great influence on the accuracy of the diffusion prediction model. However, a systematic study to reveal its physical meaning and determine its value is deficient. In this paper, the strong correlation between percolation exponent n and the morphological characteristic of cement paste was verified, and quantitative expressions of percolation exponent n was given by fitting experimental data.

Methods Reference cement complying GB8076—2008 was used to prepare 25 groups of cylindrical cement paste specimens ($\Phi=100$ mm, $h=200$ mm) with water-cement ratios (w/c ratio) of 0.30/0.35/0.40/0.45/0.50 and curing periods of 28/60/90/120/180 d, respectively. There were 3 specimens in each group, 2 of which were cut in the center of specimen height (50–150 mm) to obtain 4 standard test specimens ($\Phi=100$ mm, $h=50$ mm) for NEL test, and 1 of which was drilled at the center of height and section of specimen to obtain a cylinder ($\Phi=32$ mm, $h=50$ mm) for low-field NMR (Nuclear Magnetic Resonance) test. Saturated saline water was saturated into specimens for NEL test using the NELD-CCM vacuum water saturation instrument at vacuum degree of 87%. The NELD-CCM540 cement chloride ion effective diffusion coefficient tester was used in NEL test, 4 specimens in a group were tested and the test data was averaged as the representative effective diffusion coefficient. To determine the pore characteristics of specimens in each group, NMR test was conducted for corresponding specimen twice. For the first time, deionized water was saturated into specimens for NMR test using NELD-CCM vacuum water saturation instrument at vacuum degree of 98%, and NMR test was performed for saturated specimen to obtain total transverse relaxation time spectra of water in pore and chemically combined water. The specimen was then dried in an oven at 110 °C for 12 h and placed for 3 h to reduce the sample temperature to room temperature. NMR test was performed again for dry specimen to get transverse relaxation time spectra of chemically combined water. Combined with total spectra, pore size distribution of tested specimen was available. Moreover, the porosity of specimen was obtained by establishing the quantitative relation between water volume and nuclear magnetic signal.

Results and discussion For all groups of specimens, the effective diffusion coefficient increases firstly and then decreases with hydration process. Considering the change of gel pores and capillary pores quantity and effective diffusion coefficient data simultaneously, it can be known that the auxiliary effect of gel pores on diffusion cannot be ignored. Capillary porosity of all specimens keeps decreasing, while the 2.5–10.0 nm gel porosity increases greatly in the first 60 d of curing and decreases at a relatively smaller rate after 60 d of curing. With the increase of w/c ratio of cement paste, the proportion of diffusion effect of capillary pores to that of gel pores increase. As the hydration process carries on, the pore characteristics of the specimens shows the following rules: the continuous pore size s_c of the pore structure system decreases for specimens with w/c ratio of 0.30/0.35/0.40/0.45/0.50, and the continuous pore size s_c of the pore structure system changes to a relatively small extent for specimens with w/c ratio of 0.50; the tortuosity factor τ of pore structure system decreases at first and then increases, which is influenced by coupling effect of hydration products formation and morphological difference between two kinds of pores.

The sample correlation matrix between percolation exponent n , continuous pore size s_c , and tortuosity factor τ reflects the strong

correlation between these three parameters. Percolation exponent n is negatively correlated with continuous pore size s_c , and positively correlated with the tortuosity factor τ . The results prove the morphological meaning at physical level of percolation exponent n . With the increased hydration degree, the percolation exponent n of cement paste with different w/c ratio shows different variation: the percolation exponent n of cement paste with w/c ratio of 0.30 and 0.35 increases, the percolation exponent n of cement paste with w/c ratio of 0.40 and 0.45 decreases at the beginning and then increases, and the percolation exponent n of cement paste with w/c ratio of 0.50 decreases. The different trends are primarily due to different diffusion effect ratios between capillary pores and gel pores.

Conclusions Based on the theory of micropore structure analysis, the relationship between percolation exponent n and diffusion property of cement paste is explained from the aspect of mechanism. For cement paste with different w/c, the difference in ratio between capillary porosity and gel porosity leads to the difference in change law of pore characteristic parameters and percolation exponent n . With the experimental results, the relational expression of function between percolation exponent n and hydration degree was obtained.

Keywords cement paste; percolation exponent; general effective media equation; nuclear magnetic resonance