

水泥砂浆抗压强度与其饱水孔结构特征关系模型

梁华明¹, 乔 晶¹, 卢艺菲¹, 王 捷², 周春圣¹

(1. 哈尔滨工业大学土木工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 中铁科研院文化遗产保护研究院, 成都 610036)

摘 要: 水泥基材料孔结构对其抗压性能具有决定性影响。为准确描述水泥基材料抗压强度与孔结构的重要关联, 利用低场磁共振弛豫技术, 对掺引气剂的饱和水泥砂浆进行原状、无损测试, 结合抗压强度测量结果, 验证并改进抗压强度与孔结构特征间的关系模型。结果表明: 低场磁共振技术能准确获取饱和砂浆的孔结构特征, 以总孔隙率或分级孔隙率为变量的经验模型拟合效果一般, 模型拟合所得经验参数不够稳定, 模型的适用性差。基于孔径分布曲线, 假设不同孔隙对抗压强度的影响权重与其对数孔径线性相关, 所得改进经验模型形式简洁、拟合精度显著提高且能准确反映试件组内差异。此外, 基于 Griffith 断裂理论, 以总孔隙率及对数平均半径为自变量的理论模型表达式复杂且预测精度不高。若将半径大于 10 nm 的孔隙视为缺陷, 其影响采用 Griffith 断裂理论解释; 将半径小于 10 nm 的孔隙视作凝胶内部孔隙, 它对基体强度的影响近似采用 Powers 提出的模型描述, 所得修正 Griffith 断裂理论模型的预测精度极高且稳定性、可解释性强, 能准确反映孔结构细微区别导致抗压强度差异。引气剂的掺入主要大幅增加半径 10 nm 以上的毛细孔隙, 但同时也会小幅减少半径 10 nm 以下的基体孔隙, 低场磁共振技术能获取水泥砂浆全尺度孔隙结构, 进而协助解析孔结构特征与抗压强度的根本关联。

关键词: 孔结构; 抗压强度; 水泥砂浆; 引气; 低场磁共振技术

中图分类号: TQ177.62 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0304-09

网络出版时间: 2024-11-12



作为典型的多孔材料, 水泥基材料的抗压强度与其孔结构紧密关联^[1-3]。单个孔隙的尺寸、形状和表面形貌等难以量化, 水泥基材料内部多尺度、不规则的整体孔隙网络表征难度更大^[4]。选用适当方法测试孔结构的关键特征, 是定量描述水泥基材料抗压强度与其孔结构之间关系的基础^[5-6]。

研究表明, 干燥作用会显著改变 C-S-H 凝胶层状结构^[7-9], 导致整体孔隙显著粗化^[10]。诸如压汞法^[11-12]、气体吸附法^[13-14]等传统测孔方法均需要对试件进行预干燥处理, 这使得由传统测孔方法获取的孔结构特征信息存疑^[15-16]。此外, 测试水泥基材料抗压强度时, 试件基本维持在高含水率甚至饱和状态^[17-18]。其测试结果与干燥状态下的孔结构特征信息并不匹配^[19], 以此为基础构建二者关联关系的经典模型并不恰当。

低场磁共振弛豫(LF-NMR)技术可原状、无损、快速、准确测试饱和试件的孔结构特征^[20-21]。为准确

刻画饱和水泥砂浆抗压强度与其孔结构特征的重要关系, 定量描述不同尺寸孔隙对抗压强度的影响, 利用低场磁共振弛豫技术, 对掺与不掺引气剂的饱和砂浆进行了测试, 精准探测其孔结构特征信息, 结合其抗压强度测量结果, 验证并改进了抗压强度与孔结构关系的经典模型。

1 实验

1.1 制备

为避免铁磁性物质对低场磁共振横向弛豫测试及其结果解析的严重干扰, 选用 Fe_2O_3 含量极低的白色硅酸盐水泥、ISO 标准砂与三萜皂苷引气剂(SJ-2 型)制备水泥砂浆。白水泥的化学组成见表 1。水灰质量比恒取 0.4, 灰砂质量比恒取 1:2, 引气剂掺量分别为水泥质量的 0% (WM-BLK)、0.05% (WM-SJ05)、0.10% (WM-SJ10) 和 0.15% (WM-SJ15)。

收稿日期: 2024-06-26。 修订日期: 2024-07-26。

基金项目: 国家自然科学基金(52078172); 中国中铁股份有限公司重大课题: 近现代特色民族工业遗产保护与活化利用研究(科研院 2023-重大-02)。

第一作者: 梁华明(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 周春圣(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-06-26. Revised date: 2024-07-26.

First author: LIANG Huaming (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: LianghuamingHIT@outlook.com

Correspondent author: ZHOU Chunsheng (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: C_S_Zhou@hit.edu.cn

表 1 白水泥的化学组成
Table 1 Chemical composition of white cement w/%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O
65.10	22.10	5.00	3.25	2.80	0.45	0.55

w is mass fraction.

按配合比称量原材料并搅拌均匀后, 将拌和物浇筑在 20 mm×20 mm×50 mm 的模具中, 经充分振捣并覆膜养护 24 h 后拆模, 再放入(20±2)℃的饱和石灰水中养护 180 d, 达到规定龄期后, 每组砂浆各取 10 个试件, 放入高压饱水设备中饱和纯净水 3 d, 确保试件完全饱和后备用。

1.2 测试方法

1.2.1 孔结构测试 利用 Lime-MRI-D2 型低场磁共振设备测试饱和砂浆孔结构。该设备由北京青檬艾柯科技有限责任公司生产, 磁场强度为 0.047 T, 主频为 2 MHz。

为避免测试过程中水分蒸发影响, 将试件从水中取出后, 快速擦去表面水分并用保鲜膜包裹, 随后立即利用 CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列采集孔隙水的横向弛豫信号。测试时, 为完整采集纳米级小孔内水分(弛豫极快, 弛豫时间在亚毫秒级)的弛豫信号并进一步抑制铁磁性物质的影响, 回波间隔 τ_e (s)设置为 60 μ s, 为完整采集粗孔内部自由水的弛豫信号, 回波个数 N 取 50 000, 扫描次数取 300, 相邻两次扫描的重复时间取 15 s, 所得弛豫数据的信噪比高于 300。

按以上参数设置进行 CPMG 测试, 可得各试件的脉冲回波信号 $M(t)$ ($t=n\tau_e$, $n=1, 2, 3, \dots, N$)。假设水泥基材料内部孔隙可细分为 J 组, 第 i ($i=1, 2, \dots, J$) 组孔隙水的横向弛豫时间及体积分数分别为 T_{2i} (s) 和 f_i (%), 利用连续谱反演算法可得孔隙水的总信号量 M_0 (μ V) 和各组孔隙水横向弛豫时间谱 $f_i(T_{2i})$ [22-23]。

此外, 采用相同的 CPMG 测试方法, 对浓度(质量分数)为 1%、含水量为 m_{wb} (g) 的硫酸铜溶液进行弛豫测试, 拟合可得其总信号量 M_{wb} (μ V) [19]。因横向弛豫总信号量与水分质量严格成正比 [24], 则饱和试件孔隙水含量 m_w (g) 为:

$$m_w = m_{wb} \frac{M_0}{M_{wb}} \quad (1)$$

再利用浮力法测得试件总体积 V (cm³), 则试件孔隙率 p (%) 为:

$$p = \frac{m_w}{\rho_w V} \quad (2)$$

其中: ρ_w (g/cm³) 为水的密度, 取作 1 g/cm³。

根据快速弛豫理论 [25], 第 i 组孔隙的等效半径 r_i (nm) 与其内部水分的横向弛豫时间 T_{2i} (s) 成正比:

$$r_i = 2\rho_2 T_{2i} \quad (3)$$

其中: ρ_2 (nm/ms) 为表面弛豫强度, 可采用 Hahn 脉冲回波法进行测试 [26]。由于同种白水泥制得水泥砂浆具有相同的表面弛豫强度, 依据前期试验测试结果 [12, 27], 其值可取 1.69 nm/ms。利用式(3)可将砂浆试件的横向弛豫时间谱 $f_i(T_{2i})$ 转换为孔径分布 $f_i(r_i)$ 。

1.2.2 强度测试 使用 YAW-300 型微机全自动水泥压折试验机对试件进行抗压强度测试, 该仪器由济南恒瑞金试验机有限公司生产, 最大量程为 100 kN。试件选择尺寸为 20 mm×50 mm 侧面受压, 测试时加载速率固定为 0.2 kN/s。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

随引气剂掺量的增加, 砂浆的抗压强度逐渐降低, 见图 1。WM-BLK、WM-SJ05、WM-SJ10 和 WM-SJ15 4 组材料的平均抗压强度依次为 53.09、41.74、32.94 MPa 和 14.44 MPa。与基准组 WM-BLK 相比, 后三者的抗压强度分别降低 21.38%、37.95% 和 72.80%。此外, 随砂浆抗压强度降低, 其离散性也存在增大趋势。WM-BLK、WM-SJ05、WM-SJ10 和 WM-SJ15 抗压强度的标准差分别为 1.14、2.41、2.18 MPa 和 2.77 MPa。

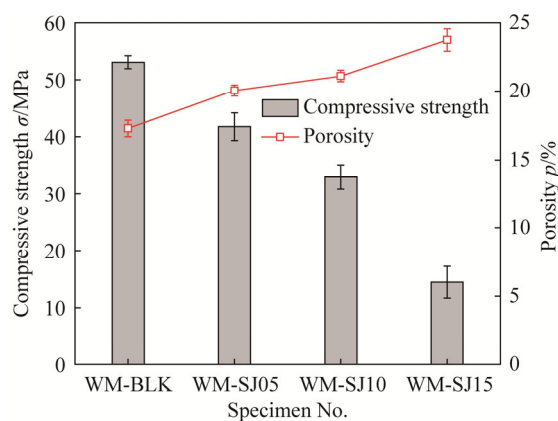


图 1 掺与不掺引气剂砂浆的抗压强度与孔隙率
Fig. 1 Compressive strength and porosity of mortars with and without air-entraining agents

2.2 孔隙率

随引气剂掺量增加, 砂浆孔隙率不断提高, 实测结果如图 1 所示。WM-BLK、WM-SJ05、WM-SJ10 和 WM-SJ15 的平均孔隙率分别为 17.28%、20.05%、

21.11%和 23.75%。与 WM-BLK 相比, 后三者的孔隙率分别高出 16.03%、22.16%和 27.44%。整体来看, 砂浆抗压强度与孔隙率之间呈负相关关系, 砂浆孔隙率增幅小于其抗压强度降幅。

2.3 孔径分布

利用 LF-NMR 技术, 实测所得各组砂浆典型的孔径分布曲线如图 2 所示, 大致呈双峰形态。具体而言, 随引气剂掺量增加, 孔径分布曲线的左峰面积稍微减少, 说明砂浆内部 $r < 10$ nm 的孔隙含量逐渐降低; 同时, 孔径分布曲线的右峰面积逐渐增加, 表明 $r > 10$ nm 的孔隙含量不断提高, 尤其是 $r = 10 \sim 1000$ nm 的孔隙。总体来看, 引气剂的掺入会大幅增加砂浆内部半径在 10 nm 以上的毛细孔与气孔, 也会小幅减少半径在 10 nm 以下的层间孔与凝胶孔, 各级孔隙随引气剂掺量的变化规律较复杂。

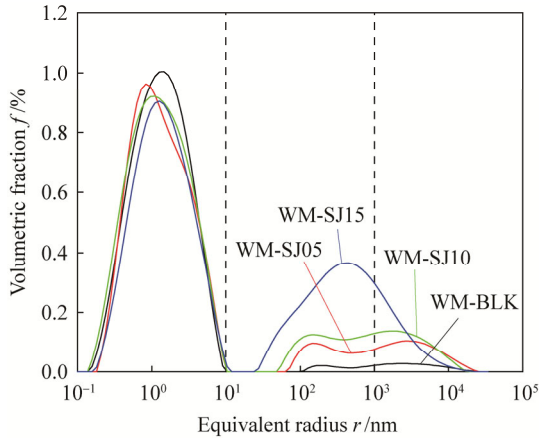


图 2 掺与不掺引气剂砂浆的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore size distribution curves of mortars with and without air-entraining agents

2.4 对数平均半径

对数平均半径是所有孔隙尺寸的对数平均值, 可反映砂浆材料整体孔隙的粗细。在多孔材料抗压强度与孔结构特征关系的经典模型中^[28–29], 对数平均半径 r_m (m) 往往与裂缝宽度 r_b (m) 相关, 它可由式(4)计算:

$$\ln r_m = \frac{\sum f_i \ln r_i}{\sum f_i} \quad (4)$$

基于 LF-NMR 测试所得孔径分布曲线, 由式(4)计算所得砂浆试件的对数平均半径 r_m 如下图 3 所示。砂浆 WM-BLK、WM-SJ05、WM-SJ10 和 WM-SJ15 的对数平均半径分别为 1.86、3.53、4.85 nm 和 11.98 nm。与 WM-BLK 相比, 后三者的对数平均半径分别高出 89.78%、160.75% 和

544.09%。随引气剂掺量增加, 砂浆对数平均半径显著增大。

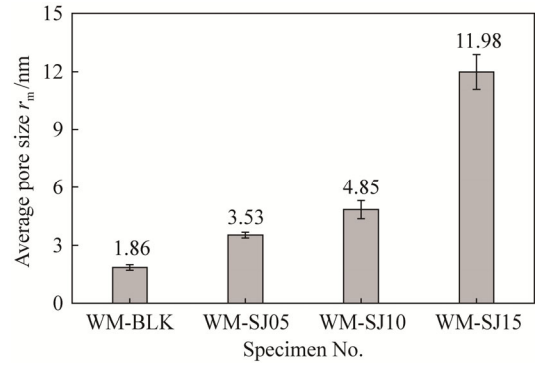


图 3 掺与不掺引气剂砂浆的对数平均半径 r_m

Fig. 3 Logarithmic mean radius r_m of mortars with and without air-entraining agents

总的来说, 对饱和砂浆进行低场磁共振弛豫测试, 可准确获取砂浆内部全尺度孔隙结构信息。在此基础上, 可深入分析其孔隙率、分级孔隙率、孔径分布以及对数平均孔径在内的孔结构特征, 进而协助解析抗压强度与关键孔结构特征的关联。

3 经典模型验证

3.1 经验模型

3.1.1 抗压强度与总孔隙率关系模型 20 世纪初, 学者就对各类多孔材料的抗压强度 σ (MPa) 与其孔隙率 p (%) 之间的关系开展了广泛研究, Balshin、Schille、Ryshkewitch 和 Hasselman 分别以烧结 Al_2O_3 和 ZrO_2 等陶瓷材料为研究对象^[2–3], 将总孔隙率 p 作为唯一变量, 采用 $\sigma = F(p)$ 的函数形式来描述材料强度与孔隙率间关系, F 可取幂函数、对数函数、指数函数和线性函数等形式, 具体函数关系见式(5)~式(8)。

$$\sigma = \sigma_0(1 - p)^A \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Bp) \quad (6)$$

$$\sigma = C \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_0 - Dp \quad (8)$$

其中: σ_0 (MPa) 为孔隙率为 0 时的强度; p_0 (%) 为强度为 0 时的孔隙率; A 、 B 、 C 、 D 为经验参数。

式(5)~式(8)均为经验公式, 且并非基于水泥基材料研究所得, 其有效性尚待验证。利用式(5)~式(8)对砂浆抗压强度与孔隙率的关系进行拟合, 结果见图 4。以上经验公式能大致反映抗压强度随孔隙率变化的趋势, 其中线性函数式(8)拟合的相关系

数 $R^2=0.9245$ 最高, 指数函数式(6)的 $R^2=0.8584$ 最低。各经验公式拟合所得强度 σ_0 的数值存在显著差异, A、B、C、D 等经验参数的数值也不够稳定^[19], 由此导致以上经验模型对水泥基材料缺乏普适性。此外, 从图 4 还可以看出, 无论是否掺引气剂, 各组砂浆试件均存在抗压强度接近而孔隙率差异明显的情况。由此可见, 水泥基材料内部孔隙尺寸跨越从纳米到毫米多个尺度, 不同尺寸孔隙对强度的正、负面影响程度与规律存在差异, 仅依据孔隙率高低来评估水泥基材料抗压强度过于粗糙, 合理恰当的孔径分级或许有助于构建更为准确的抗压强度与孔结构特征的关系模型。

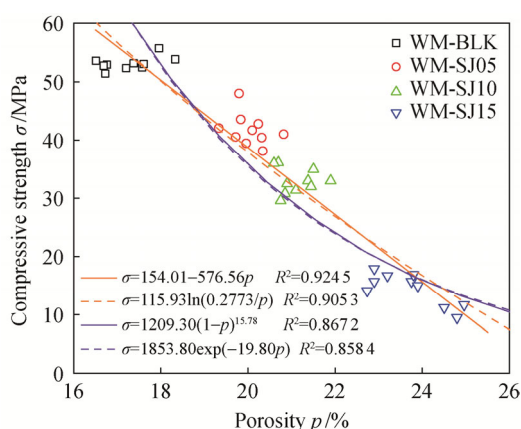


图 4 掺与不掺引气剂砂浆的孔隙率与抗压强度的经验模型拟合

Fig. 4 Empirical model fitting of porosity and compressive strength of mortars with and without air-entraining agents

3.1.2 抗压强度与分级孔隙率关系模型 基于压汞法测孔结果, Odler^[2]考虑不同孔径孔隙对抗压强度的影响, 提出分级孔隙率的概念, 并按半径 $r < 10 \text{ nm}$ 、 $r = 10 \sim 100 \text{ nm}$ 和 $r > 100 \text{ nm}$, 将孔隙划分为凝胶孔、毛细孔和气孔 3 个级别, 并提出利用如下多元线性函数来定量描述分级孔隙对强度的影响:

$$\sigma = \sigma_0 - ap_{<10} - bp_{10-100} - cp_{>100} \quad (9)$$

其中: $p_{\theta}(\%)$ 为半径在 θ 范围内的分级孔隙率; a 、 b 、 c 均为经验参数。

若直接采纳 Odler 的孔径分级方法, 将砂浆孔隙划分成 3 组, 可得不同孔径范围内各组砂浆的分级孔隙率, 结果如图 5 所示。从图 5 可见: 随引气剂掺量增加, $r < 10 \text{ nm}$ 孔隙的含量先增加后降低; $r = 10 \sim 100 \text{ nm}$ 的孔隙含量极少, 仅略微升高; $r > 100 \text{ nm}$ 的孔隙含量不断升高, 足见引气效果明

显。利用式(9)对实测抗压强度进行多元线性拟合, 可得式(10), 它对砂浆抗压强度的预测结果见图 6。

$$\sigma = 72.21 - 86.31p_{<10} - 107.65p_{10-100} - 585.01p_{>100} \quad (10)$$

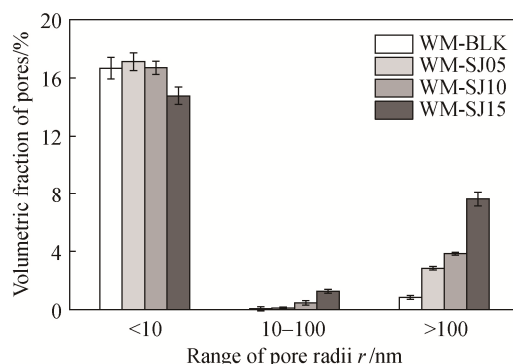


图 5 掺与不掺引气剂砂浆各级孔隙的体积分数

Fig. 5 Volume fractions of three types pores in mortars mixed with and without air-entraining agents

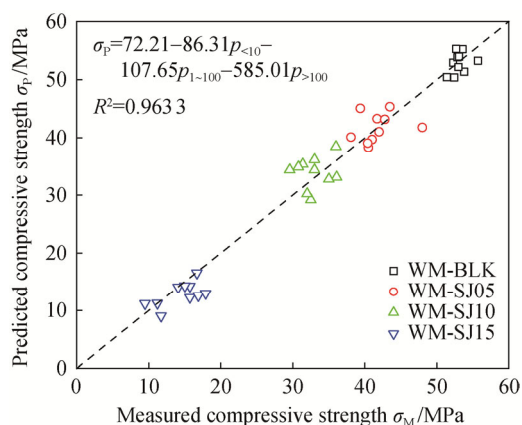


图 6 Odler 模型式(10)预测的抗压强度

Fig. 6 Compressive strength predicted by Odler model Eq.(10)

通常来说, 多孔材料孔隙的尺寸越大, 其对抗压强度的影响也越显著, 即孔隙尺寸与其对抗压强度的影响权重应呈正相关关系。拟合公式(10)中 $p_{<10}$ 的系数(绝对值)最小, 说明 $r < 10 \text{ nm}$ 的孔隙对砂浆抗压强度影响最弱; $p_{>100}$ 的系数最大, 说明 $r > 100 \text{ nm}$ 的孔隙对砂浆抗压强度的削弱作用最突出。

总体而言, 将整体孔隙划分成 3~4 组孔隙再进行多元线性回归, 模型的形式简洁, 计算简单, 拟合精度较高, 能体现不同组分孔隙对抗压强度的影响^[30-31], 但部分预测值与实测值存在较大偏差, 预测准确性不高, 无法有效反映组内试件抗压强度的差异, 如图 6 所示。这说明, 当砂浆中粗孔含量较多或存在更大孔径的气孔时, Odler 的孔径分级方式并不恰当, 使 100 nm 与 $1 \mu\text{m}$ 的孔隙对抗压强度的

影响权重相等。同时,在考虑分级孔隙率的经验模型中,当某分级孔隙的含量相对较少时,如图 5 中 $r=10\sim 100\text{ nm}$ 的孔隙,该分级孔隙对抗压强度的影响权重不太稳定。此外,模型式(9)的多元线性函数形式理论性不强, a 、 b 、 c 等经验参数与孔径关联性不强,拟合公式的适用性与可解释性较差。

3.2 理论模型

20 世纪,Griffith 发现陶瓷、玻璃和岩石等脆性材料的理论强度值远高于实测值,其根本原因是微观层面上材料内部含有大量裂纹与缺陷。当施加外部应力时,裂纹缺陷处应力集中,局部应力逐渐增大直至达到一定程度,裂纹开始扩展,当裂纹量累积至一定水平时,材料脆性断裂。可见,材料的缺陷与裂纹是导致其脆断的主要根源。基于 Griffith 断裂强度理论,相关研究已提出诸多描述抗压强度与孔结构关系的模型,常用表达式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi r_b}} \quad (11)$$

其中: E (GPa)与 γ (kJ/m²)分别为材料的弹性模量与断裂表面能; r_b (m)为裂缝半宽度。Kendall 等^[32]与 Rice^[33]分别给出弹性模量 E 、断裂表面能 γ 与孔隙率 p 的关系如下:

$$E = E_0(1-p)^3 \quad (12)$$

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-np) \quad (13)$$

其中: E_0 (GPa)与 γ_0 (kJ/m²)分别为材料基体的弹性模量与断裂表面能; n 为经验参数。

将式(12)、式(13)代入式(11),可得:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E_0(1-p)^3\gamma_0\exp(-np)}{\pi r_b}} \quad (14)$$

Lian 等^[28]将 r_b 视为常数,整理上式可得:

$$2\ln\sigma = m + 3\ln(1-p) - np \quad (15)$$

利用线性拟合可计算得到 m 和 n 。

式(14)可大致反映砂浆抗压强度与孔隙率的关系,见图 7, R^2 仅为 0.859 3。该模型仅含孔隙率 p 单一变量,且将 r_b 视为常数,这降低了模型准确性。

另外,Kumar 等^[29]认为材料弹性模量 E 与断裂表面能 γ 满足:

$$E = E_0(1-p) \quad (16)$$

$$\gamma = \gamma_0(1-p) \quad (17)$$

同时,他将式(11)中 r_b 用对数平均半径 r_m 代替,进而推导出抗压强度的表达式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E_0\gamma_0}{\pi}} \left(\frac{1-p}{\sqrt{r_m}} \right) \quad (18)$$

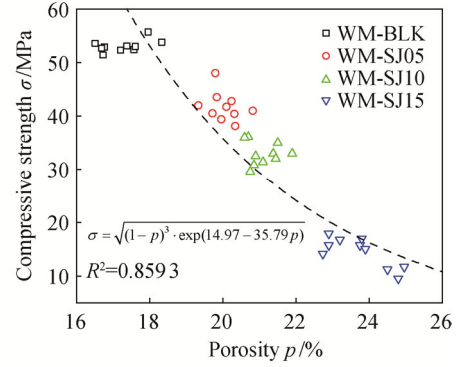


图 7 模型式(14)的拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of model Eq.(14)

利用式(18)拟合抗压强度的结果见图 8,相较于式(14), R^2 已提高至 0.924 3,但各组砂浆试件的抗压强度预测值接近,而实测值仍在较大范围内波动。这说明,该模型考虑对数平均半径的效果不佳,同组砂浆抗压强度的差异无法体现。

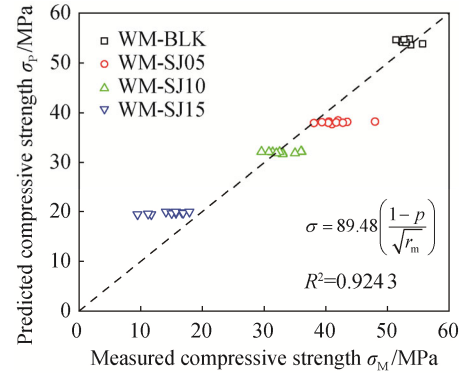


图 8 模型式(18)预测的抗压强度

Fig. 8 Compressive strength predicted by model Eq.(18)

4 模型改进

4.1 经验模型改进

经验模型形式简洁,计算相对简单,但对孔径分级要求较高,且拟合精度与经验参数的数量和数值密切相关。考虑到不同孔隙对抗压强度的影响权重与其孔径紧密关联,基于低场磁共振弛豫测试所得孔径分布 $f_i(r_i)$,仿照 $\sigma = F(p)$ 的函数形式,将 p 替换为 $\sum f_i(r_i) \cdot \beta(r_i)$,可得

$$\sigma = F\left(\sum f_i(r_i) \cdot \beta(r_i)\right) \quad (19)$$

其中, $f_i(r_i)$ 为第 i 组孔隙的孔隙率; $\beta(r_i)$ 是第 i 组孔隙对抗压强度的影响权重,可取线性函数或对数函数形式。利用 LF-NMR 测试所得砂浆的孔径分布,分别求出对应的 $\sum f_i(r_i) \cdot \beta(r_i)$,利用式(19)对该值与各砂浆试件实测抗压强度的关系进行拟合,拟合结果见图 9。

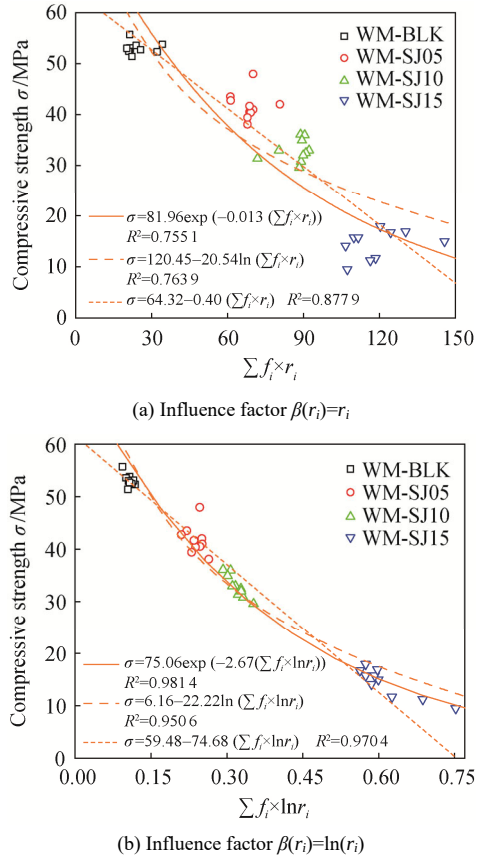


图 9 砂浆抗压强度与其孔径分布关系经验模型

Fig. 9 Relationship between the compressive strength of mortar and its pore size distribution

无论 F 为何种函数形式, 当 $\beta(r_i)=r_i$ 时, R^2 均低于 0.90, 拟合精度一般。当 $\beta(r_i)=\ln r_i$ 时, R^2 均超过 0.95, 拟合精度较高, 且当 F 为指数函数时, R^2 达最大值 0.9814。可见, 若不同孔隙对抗压强度的影响权重与其对数孔径线性相关, 且 F 为指数函数, 砂浆抗压强度与孔径分布的关系模型最准确, 即

$$\sigma = \alpha \exp\left(\mu \sum f_i(r_i) \cdot \ln(r_i)\right) \quad (20)$$

所制备砂浆材料的孔隙率范围为 17%~25%, 利用式(20)拟合实测孔径分布与抗压强度间关系的相关系数 R^2 高达 0.9814, 说明当砂浆孔隙率在该范围内时, 式(20)的适用性很强; 但在外推至更广泛的孔径分布时, 由于经验模型的泛化能力高度依赖于该模型是否能反映孔结构的影响本质, 应用时需要小心。考虑到模型式(20)并不是简单地以总孔隙率为变量, 而是合理考虑了孔径分布的影响, 在孔隙率更低或更高时应该也具备较好的适用性。此外, α 与 μ 等拟合参数与基体材料密切相关, 当胶砂组成或水胶比发生变化时, 需重新标定。总体而言, 该改进经验模型的表达式简洁, 拟合精度高, 可解释性强, 能准确反映试件组内差异。

4.2 理论模型改进

由 Griffith 断裂强度理论可知, 材料强度由其理论强度和最大缺陷尺寸决定。对掺引气剂砂浆而言, 它可视为由基体与孔隙缺陷两相组成。基体包括砂、水泥水化产物、层间孔与凝胶孔, 它的强度受层间孔与凝胶孔影响^[34]; 孔隙缺陷主要为较粗的毛细孔与气孔, 它对砂浆强度的削弱作用明显。

考虑到低场磁共振弛豫技术测试所得孔径分布曲线恰好可分为左右两峰, 左峰($r < 10 \text{ nm}$)代表层间孔与凝胶孔, 可认为它仅影响基体强度 σ_c (MPa), 近似采用 Powers^[5]提出的式(21)来描述:

$$\sigma_c = \sigma_{c0} x^3 \quad (21)$$

其中, σ_{c0} (MPa) 为基体理论强度; x 为基体胶空比。因砂浆基体的胶空比难以计算, 近似取 $x=1-p_{>10}$ 来反映其影响。孔径分布曲线右峰($r > 10 \text{ nm}$)代表毛细孔与气孔等缺陷, 它对砂浆强度的影响可采用 Griffith 断裂理论来诠释。

鉴于缺陷影响更为明显, 首先考虑以 $p_{>10}$ 代替式(14)与式(18)中的 p , 分别可得

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E_0(1-p_{>10})^3 \gamma_0 \exp(-np_{>10})}{\pi r_b}} \quad (22)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E_0 \gamma_0}{\pi} \left(\frac{1-p_{>10}}{\sqrt{r_m}} \right)} \quad (23)$$

以 $p_{>10}$ 代替 p 且将 r_b 视为常数后, 利用式(22)对实测数据进行拟合, 如图 10 所示, 拟合精度显著提高, R^2 达 0.9817, 原模型的拟合效果得到极大改善。同时, 式(22)还能反映同组试件抗压强度 σ 与 $p_{>10}$ 的关系, 实测值基本在拟合曲线附近。由此可见, $r > 10 \text{ nm}$ 的孔隙可视作缺陷, 此时, Griffith 断裂理论可有效诠释粗孔对抗压强度的削弱作用。

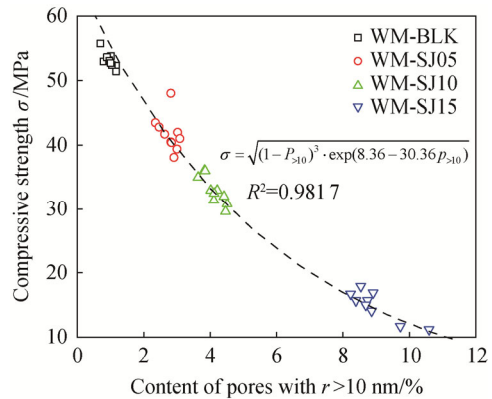


图 10 模型式(22)的拟合曲线

Fig. 10 Fitting curve of model Eq.(22)

然而, 式(23)拟合所得 R^2 仅 0.9292, 相较于

式(18), 仅有略微提升。此外, 对同组试件而言, 式(23)的预测值十分接近, 但实测值依旧在较大范围内波动, 见图 11。可见, 改进的式(23)仍不能反映试件组内差异, 无法准确预测砂浆抗压强度。

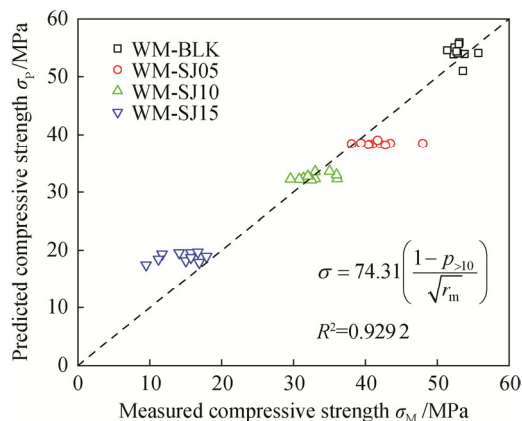


图 11 模型式(23)预测的抗压强度

Fig. 11 Compressive strength predicted by model Eq. (23)

为继续考虑孔径分布曲线左峰对砂浆基体强度的影响, 利用式(21)修正基体强度, 所得模型为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E_0(1-p_{>10})^3 \gamma_0 \exp(-np_{>10})}{\pi r_b}} \cdot (1-p_{<10})^3 \quad (24)$$

式(24)中包括 $p_{>10}$ 与 $p_{<10}$ 共 2 个变量, 以及 n 、 E_0 、 γ_0 、 r_b 共 4 个拟合参数。但其实, 这 4 个拟合参数中的后 3 个可视为 1 个拟合参数, 即 $E_0\gamma_0/r_b$ 。测试并计算出每个砂浆试件的 $p_{>10}$ 与 $p_{<10}$ 后, 将其代入式(24), 再与砂浆实测抗压强度进行拟合, 即可求出 n 以及 $E_0\gamma_0/r_b$, 进而得到改进的理论模型:

$$\sigma = \sqrt{(1-p_{>10})^3 \exp(x-yp_{>10})} \cdot (1-p_{<10})^3 \quad (25)$$

利用孔结构测试结果对抗压强度进行预测, 所得预测值与实测值的对比情况见图 12, R^2 高达 0.993 4。显然, 式(24)可精确预测砂浆试件的抗压强度, 它不但能描述各组砂浆的抗压强度随引气剂掺量的变化, 还能反映同组砂浆孔结构细微区别导致的抗压强度差异。

此外, 模型的适用性由模型及其所含变量的准确性共同决定。由图 5 可知, $p_{<10}$ 为 14%~18%, $p_{>10}$ 为 1%~8%。利用式(25)拟合实测 $p_{>10}$ 、 $p_{<10}$ 与抗压强度间关系的相关系数 R^2 高达 0.993 4, 意味着当 $p_{>10}$ 与 $p_{<10}$ 在以上范围内时, 式(25)的拟合精度非常高, 适用性强。结合以往砂浆的 LF-NMR 测试结果来看, 该范围基本囊括正常灰砂比和水胶比砂浆 $p_{>10}$ 与 $p_{<10}$ 的范围, 该改进理论模型的适用范围较广。总的来说, 模型式(24)稳定性好, 拟合精度

极高, 适用性与可解释性强。

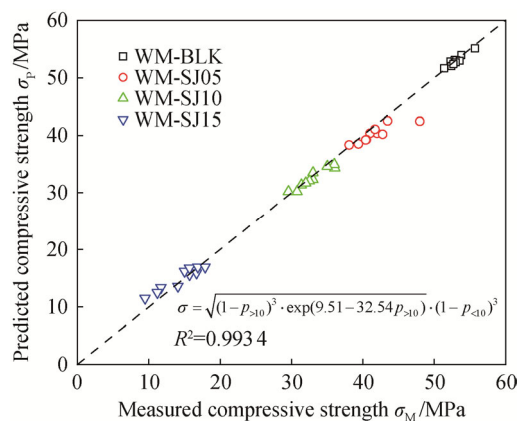


图 12 模型式(24)预测的抗压强度

Fig. 12 Compressive strength predicted by model Eq. (24)

5 结论

利用低场磁共振技术, 准确获取掺引气剂饱和砂浆内部全尺度孔隙结构信息, 结合抗压强度测量结果, 验证并改进砂浆抗压强度与关键孔结构特征关系的经典模型, 主要结论如下:

1) 常用经验模型主要考虑总孔隙率、分级孔隙率等孔结构特征的影响, 拟合效果一般, 经验参数不够稳定, 模型适应性差。利用低场磁共振技术测试所得孔径分布 $f_i(r_i)$, 若不同孔隙对抗压强度的影响权重与其孔径成对数关系, 可得改进的经验模型:

$$\sigma = \alpha \exp\left(\mu \sum f_i(r_i) \cdot \ln(r_i)\right) \quad (26)$$

该经验模型形式简洁, 拟合精度高, 适应性强, 可准确反映砂浆试件组内差异。

2) 基于 Griffith 断裂强度理论, 以总孔隙率及平均半径为自变量的模型表达式复杂, 预测精度不高。半径大于 10 nm 的孔隙可视为缺陷, 其影响采用 Griffith 断裂强度理论来描述; 半径小于 10 nm 的孔隙可视作基体组成, 它对基体强度的影响采用 Powers 提出的模型描述, 所得改进的理论模型为

$$\sigma = \sqrt{(1-p_{>10})^3 \cdot \exp(x-yp_{>10})} \cdot (1-p_{<10})^3 \quad (27)$$

该理论模型的预测精度极高, 且稳定性与可解释性强, 能准确反映孔结构与抗压强度的根本关联。

参考文献:

- [1] ALIGIZAKI K K. Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements[M]. London: Taylor & Francis, 2006.
- [2] ODLER I. Strength of cement (final report)[J]. Mater Struct, 1991, 24(2): 143–157.
- [3] BEAUDOIN J J, FELDMAN R F, TUMIDAJSKI P J. Pore structure

- of hardened Portland cement pastes and its influence on properties[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1994, 1(5): 224–236.
- [4] 杨振丽, 周春圣. 饱水水泥砂浆孔结构的低场磁共振测试分析[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(5): 1391–1400.
YANG Zhenli, ZHOU Chunsheng. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(5): 1391–1400.
- [5] POWERS T C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste[J]. *J Am Ceram Soc*, 1958, 41(1): 1–6.
- [6] PANN K S, YEN T, TANG C W, et al. New strength model based on water-cement ratio and capillary porosity[J]. *ACI Mater J*, 2003, 100(4): 311–318.
- [7] VERBECK G, HELMUTH R A. Structures and physical properties of cement pastes[C]. *Proceedings of Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*. Tokyo, 1968: 1–31.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 王小虎, 彭宇, 吉克尼都, 等. 压汞后水泥基材料的孔隙结构变化[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1521–1526.
WANG Xiaohu, PENG Yu, JI Kenidu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1521–1526.
- [12] 谢恩慧, 周春圣. 利用低场磁共振弛豫测孔技术预测水泥基材料的水分渗透率[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(11): 1808–1816.
XIE Enhui, ZHOU Chunsheng. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(11): 1808–1816.
- [13] JENNINGS H M, TENNIS P D. Model for the developing microstructure in Portland cement pastes[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(12): 3161–3172.
- [14] 何飞, 赫晓东. 氮气吸附法研究 SiO_2 - Al_2O_3 干凝胶的孔结构特性[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(5): 638–642.
HE Fei, HE Xiaodong. *J Chin Ceram Soc*, 2007, 35(5): 638–642.
- [15] ZHOU C S, ZHANG X Y, WANG Z D, et al. Water sensitivity of cement-based materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(9): 4279–4296.
- [16] BOGNER A, SCHATZ J, DEHN F, et al. Influence of drying on the microstructure of hardened cement paste: A mercury intrusion porosimetry, nitrogen sorption and SAXS study[J]. *J Adv Concr Technol*, 2020, 18(3): 83–94.
- [17] 阎培渝, 崔强. 养护制度对高强混凝土强度发展规律的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(2): 133–137.
YAN Peiyu, CUI Qiang. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(2): 133–137.
- [18] GB/T 50081—2019. 混凝土物理力学性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- [19] 周长皓. 水泥净浆和砂浆抗压强度与多尺度孔结构的关系研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
ZHOU Changhao. Study on the relationship between compressive strength of cement paste and mortar and multi-scale pore structure [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [20] ZHOU C S, REN F Z, ZENG Q, et al. Pore-size resolved water vapor adsorption kinetics of white cement mortars as viewed from proton NMR relaxation[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 105: 31–43.
- [21] SCHULTE HOLTHAUSEN R, RAUPACH M. Monitoring the internal swelling in cementitious mortars with single-sided ^1H nuclear magnetic resonance[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 111: 138–146.
- [22] PROVENCHER S W. An eigenfunction expansion method for the analysis of exponential decay curves[J]. *J Chem Phys*, 1976, 64(7): 2772–2777.
- [23] PROVENCHER S W. A Fourier method for the analysis of exponential decay curves[J]. *Biophys J*, 1976, 16(1): 27–41.
- [24] 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 Imaging*, 1994, 12(2): 169–173.
- [25] 肖立志. 核磁共振成像测井与岩石核磁共振及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [26] HAHN E L. Spin echoes[J]. *Phys Rev*, 1950, 80(4): 580–594.
- [27] 梁华明, 张笑与, 郭鑫志, 等. 掺膨胀剂水泥净浆膨胀变形的低场磁共振原状解析[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(8): 1–8.
LIANG Huaming, ZHANG Xiaoyu, GUO Xinzh, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(8): 1–8.
- [28] LIAN C, ZHUGE Y, BEECHAM S. The relationship between porosity and strength for porous concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(11): 4294–4298.
- [29] KUMAR R, BHATTACHARJEE B. Porosity, pore size distribution and *in situ* strength of concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(1): 155–164.
- [30] MEHTA P K. Studies on blended Portland cements containing Santorin earth[J]. *Cem Concr Res*, 1981, 11(4): 507–518.
- [31] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. *硅酸盐学报*, 1979, 7(3): 262–270.
WU Zhongwei. *J Chin Ceram Soc*, 1979, 7(3): 262–270.
- [32] KENDALL K, HOWARD A J, BIRCHALL J D. The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials[J]. *Phil Trans R Soc Lond A*, 1983, 310(1511): 139–153.
- [33] RICE R W. *Mechanical Properties of Ceramics and Composites*[M]. USA: CRC Press, 2000.
- [34] FELDMAN R F, SEREDA P J. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications[J]. *Engineering Journal of Canada*, 1970, 53(8/9): 53–59.

Relationships Between Compressive Strength of Cement Mortars and Pore Structure Characteristics at Water-Saturation

LIANG Huaming¹, QIAO Jing¹, LU Yifei¹, WANG Jie², ZHOU Chunsheng¹

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Cultural Heritage Rehabilitation Institute of China Railway Academy, Chengdu 610036, China)

Extended Abstract

Introduction The pore structure of cement-based materials significantly influences their compressive strength. Studies have shown that the nanoscale pore structure significantly changes with variations in water content. Traditional pore measurement methods like mercury intrusion porosimetry and gas adsorption require the drying of specimens, potentially altering or even destroying the pore structure. The accuracy and representativeness of the compressive strength-pore structure relationship model established on this basis are therefore questionable. To accurately describe the important correlation between compressive strength and pore structure of cement-based materials, low-field magnetic resonance relaxation technique is utilized to carry out in-situ, nondestructive testing of saturated cement mortar doped with air-entraining agent. This is then combined with compressive strength measurement results to validate and refine the model describing the relationship between compressive strength and pore structure characteristics.

Methods (1) Specimen preparation To avoid the ambiguous effects of ferromagnetic substances when using by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) technique, white Portland cement with low Fe_2O_3 content was used to prepare cement mortars with water-to-cement ratio of 0.4. Cement to sand ratio is 1:2. And air-entraining agents (SJ-2 type) were incorporated. Chemical composition of white cement were 0.50% Fe_2O_3 , 64.60% CaO , 21.71% SiO_2 , 4.60% Al_2O_3 , 2.80% SO_3 , 2.43% MgO , 0.48% R_2O . The mass ratio of air-entraining agents to cement was 0%, 0.05%, 0.10%, and 0.15%. Considering different mass ratios, they are named as WP-BLK, WP-SJ05, WP-WP-SJ10, and WP-SJ15, respectively.

According to the designed proportions, the white cement, sand, air-entraining agents and water were mixed and casted into prisms of size 20 mm×20 mm×50 mm. After demounting at 24 h, they were all cured in saturated lime water at $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ for 180 d. After reaching the specified age, ten specimens were taken from each group of mortar and put into the high-pressure water saturation equipment for 3 d to ensure that the specimens were completely saturated and set aside.

(2) Pore structure test The pore structure of saturated mortars were tested by LF-NMR technology. Utilising a 2 MHz NMR analyser manufactured by Limecho Ltd., China, transverse relaxation test was performed through the Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequence at controlled room temperature about 20°C . In detail, the echo time τ_e (s) was adopted as short as 60 μs to detect the water confined in nanoscale pores of fast relaxation. Preliminary experimental tests had revealed that echo time $\tau_e \leq 100 \mu\text{s}$ was short enough to make the contribution of diffusion relaxation negligible due to the controlled low concentration of Fe_2O_3 in white cement pastes. Moreover, A long sequence of $N = 40\,000\text{--}60\,000$ echoes generated at time $\tau = n\tau_e$ ($n=1, 2, \dots, N$) (s) was recorded to capture the water stored in large capillary pores and even air voids with long relaxation time. 256–1024 scans with enough long repetition time 5–15 s were averaged. Except for the echo time, the rest of the parameters were flexibly adjusted according to water content of specimen. One can see detailed steps for testing pore structure by low-field magnetic resonance techniques in the relevant literature.

(3) compressive strength test The compressive strength test of specimens were carried out by YAW-300 microcomputer automatic cement folding testing machine, which was produced by Jinan Hengruijin Testing Machine Co., Ltd., with a maximum capacity of 100 kN. The size of the compression surface of the specimen is 20 mm×50 mm, and the loading rate is fixed at 0.2 kN/s.

Results and discussion LF-NMR technology accurately captures the pore structure characteristics of saturated mortar. Empirical models using total porosity or graded porosity as variables are generally effective, but the empirical parameters obtained from model fitting are not stable enough, limiting the model's applicability. An improved empirical model, based on the pore size distribution curve and assuming a linear relationship between the weights of different pores on compressive strength and their logarithmic pore sizes, offers a concise form, significantly improves fitting accuracy, and accurately reflects the differences within the specimen groups. Furthermore, building on Griffith's fracture theory, the theoretical model, which uses total porosity and logarithmic mean radius as independent variables, exhibits complex expressions and low predictive accuracy. If pores with a radius above 10 nm are regarded as defects, their influence can be explained by Griffith's fracture theory. Meanwhile, pores with a radius of 10 nm or less are regarded as internal pores of the gel, and its effect on the strength of the matrix is approximated using the model description proposed by Powers. The resulting modified Griffith fracture theory model is very high in prediction accuracy, stable, and interpretable, accurately reflecting how minor differences in pore structure lead to small changes in compressive strength.

Conclusions The incorporation of air-entraining agents mainly increases the capillary pores above 10 nm in radius but also decreases the matrix pores below 10 nm in radius. LF-NMR technology can obtain the full-scale pore structure of cement mortar, aiding in the description of the fundamental correlation between pore structure characteristics and compressive strength.

Keywords pore structure; compressive strength; cement mortar; air-entraining; low-field nuclear magnetic resonance technique