

文章编号:1007-9629(2024)10-0879-09

碳化对水泥基材料孔径分布及渗透速率影响的数值研究

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. 华南理工大学
亚热带建筑与城市科学全国重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:研究了水泥基材料碳化沉积物在孔隙结构的填充位置,分析了碳化对孔径分布及渗透速率的影响,同时基于复合概率孔径分布构建了碳化后水泥基材料非线性孔径分布转化模型和渗透速率预测模型,并通过试验数据对模型进行了验证.结果表明:在综合考虑碳化后孔隙率和孔径分布变化的情况下,渗透速率的预测精度可得到提升;碳化时孔饱和度的变化可改变碳化沉积物在孔隙结构中的填充位置,进而导致碳化后孔径分布和渗透速率的差异;相较于单一孔隙密实过程,迭代密实过程中水泥基材料渗透速率的下降率有所减缓.

关键词:水泥基材料;固碳;孔径分布;渗透速率

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.10.002

Numerical Study on Effect of Carbonation on Pore Size Distribution and Permeability of Cementitious Materials

TONG Liangyu¹, LIU Qingfeng^{1,2,*}

(1. School of Ocean and Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
2. State Key Laboratory of Subtropical Building and Urban Science, South China University of
Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Filling position of carbonized sediments in the pore structure of cementitious materials was investigated. The effect of the carbonation on pore size distribution and permeation rate was analyzed. Additionally, based on the composite probability pore size distribution, nonlinear pore size distribution transformation models and permeation rate prediction models for cementitious materials after carbonation were constructed. These models were then confirmed using experimental data. The results indicate that the prediction accuracy of water permeation rate can be improved in consideration of the changes in porosity and pore size distribution after carbonation. The change in pore saturation during carbonation alters the filling position of carbonized sediments within the pore structure, leading to differences in pore size distribution and permeation rate after carbonation. Compared to the single pore compaction process, the rate of decrease in cementitious materials permeation rate is slower during the iterative compaction process.

Key words: cementitious material; carbon sequestration; pore size distribution; permeability

收稿日期:2024-04-09; 修订日期:2024-04-29

基金项目:国家优秀青年科学基金资助项目(52222805);上海市自然科学基金资助项目(22ZR1431400);亚热带建筑与城市科学全国重点实验室开放基金资助项目(2023KA03)

第一作者:童良玉(1999—),女,安徽六安人,上海交通大学博士生. E-mail: tongly3@sjtu.edu.cn

通讯作者:刘清风(1986—),男,辽宁大连人,上海交通大学教授,博士生导师,博士. E-mail: liuqf@sjtu.edu.cn

为应对全球气候变化,减少大气中的 CO_2 ,水泥生产过程中排放的大量 CO_2 是需要解决的关键挑战之一^[1-3].近年来,人们提出利用水泥基材料的碳化对 CO_2 进行捕获,固碳的同时也可以密实孔隙结构,并进一步提升水泥基材料的性能^[4-5].

水泥基材料的碳化过程是 CO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等含水物质反应,在孔隙结构中形成 CaCO_3 等沉淀的复杂物理化学过程^[6].作为一种典型的多孔材料,水泥基材料的微观孔隙结构与宏观碳化过程“相互作用”^[7-9].一方面,碳化反应产生的沉淀会改变孔隙结构大小、分布和连通性等微观特性;另一方面,孔隙特性的变化又影响 CO_2 、水分的渗透速率,再度影响碳化过程^[10-12].因此,明确碳化过程中孔隙结构特性的转化过程以及转化孔隙对渗透速率的进一步影响,是更好地研究水泥基材料碳化固碳过程的基础.

数值研究具有耗时少、精度高和成本低等优势,是研究碳化对水泥基材料孔隙分布和渗透速率影响的潜在方法^[13].近年来,国内外学者从微观到宏观尺度建立了一系列碳化模型用于研究水泥基材料的碳化深度及其影响因素^[14].本文重点研究了水泥基材料碳化沉积物在孔隙结构的填充位置,分析了碳化对孔径分布及渗透速率的影响,同时基于复合概率孔径分布构建了碳化后水泥基材料非线性孔径分布转化模型和渗透速率预测模型,并通过与第三方试验数据进行比较,对模型进行了验证.

1 碳化前后水泥基材料孔径分布表征

1.1 复合概率孔径分布模型

水泥基材料的孔隙大小跨越纳米到微米多个量级,是一种复杂的非均质结构^[15-16].尽管孔隙大小存在差异,研究发现水泥基材料的孔径分布符合统计学规律,即孔径-频率关系遵循概率模型,如Raleigh-Ritz(R-R)分布^[17]、Weibull分布^[18]、正态分布^[18]或对数正态分布^[19]等.Hou等^[20]为了提高水泥基材料孔径分布表征的准确性,基于试验数据对4种分布的拟合精度进行了检验,研究发现采用对数正态分布的孔径分布拟合精度最高,其次为Weibull分布.因此,本文采用基于对数正态分布的孔径分布概率模型^[21]:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_0(r) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln r - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \\ \phi_0 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} P_0(r) dr = \phi_0 \end{array} \right. \quad (1)$$

$$F_0(r) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{\ln r - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (2)$$

式中: P_0 和 F_0 分别为碳化前初始孔径分布的概率密度、累计分布函数; r 为孔隙半径; μ 为位置参数; σ 为形状参数; ϕ_0 为碳化前水泥基材料的初始总孔隙率(体积分数); $r_{\min}$ 、 $r_{\max}$ 分别为最小孔径和最大孔径,依据Li等^[22]的研究,分别取为0.1、1 000.0 nm.

按孔隙大小和孔隙位置的差异性,水泥基材料的孔隙结构可进一步划分为C-S-H中的凝胶孔、凝胶粒间隙构成的小毛细孔和水化产物间隙构成的大毛细孔3类^[23-25].按3类孔隙的孔隙率占比,单一概率孔径分布模型(式(1))可转化为复合概率孔径分布模型:

$$P_0(r) = \sum_{i=1}^3 \gamma_i P_{0,i}(r) = \sum_{i=1}^3 \gamma_i \frac{1}{\sigma_i r \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln r - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right] \quad (3)$$

式中: $i=1, 2, 3$,分别为凝胶孔、小毛细孔和大毛细孔3类孔隙; $P_{0,i}(r)$ 为不同孔隙初始孔径分布的概率密度; γ_i 为不同孔隙的初始孔隙率占比, $\gamma_i = \phi_{0,i}/\phi_0$, $\phi_{0,i}$ 为不同孔隙的孔隙率.

复合概率孔径分布见图1.

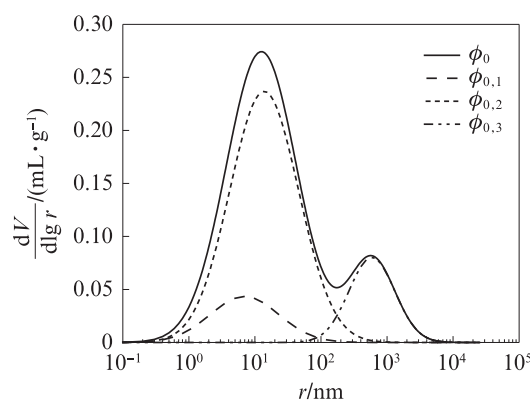


图1 复合概率孔径分布

Fig. 1 Multi-modal lognormal pore size distribution

参照Jiang等^[25]、Xiong等^[26]的研究,水泥基材料非饱和孔隙结构示意图见图2(图中 r_c 为临界孔径).由图2可见,从凝胶孔到大毛细孔,不同尺寸的孔隙结构均可被假定为相互连通的圆柱体^[26-27].此时根据Kelvin-Laplace方程^[28-29],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,即水将从较小的孔隙向较大的孔隙填充,直至某一孔隙饱和为止.因此,不考虑水分滞留^[30],孔隙结构的饱和度 S 将对应某一临界孔径 r_c ,且基于孔径分布对 r

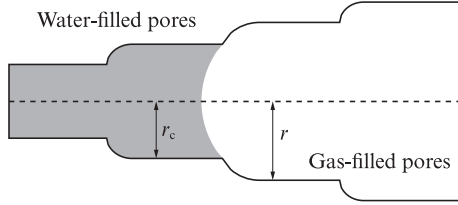


图2 水泥基材料非饱和孔隙结构示意图
Fig. 2 Schematic of unsaturated pore structure of cementitious materials

$< r_c$ 的孔隙体积进行积分,得到 S 为:

$$S = \int_{r_{\min}}^{r_c} P_0(r) dr = F_0(r_c) \quad (4)$$

1.2 碳化后非线性孔径分布转化模型

碳化反应是一种复杂的物理化学过程^[31].大气中的 CO_2 通过非饱和孔隙结构进入胶凝材料,溶解于孔隙溶液中并与其中的碱性物质发生化学反应产生沉淀^[32-33].对于水泥基材料而言,其水化产物(包括 C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等)和未水化的水泥颗粒(包括硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)等)均可与 CO_2 发生碳化反应,固碳的同时产生 CaCO_3 沉淀.

碳化后孔隙结构转化示意图见图3(图中 $f(r)$ 为孔径分布转化函数; r_A 、 r_B 为待定参数; r_1 、 r_2 为任意孔隙的孔径).由图3可见,随着碳化反应的进行,水泥基材料的孔隙结构随着钙溶蚀和物质沉淀过程不断演变^[34].而微观孔径结构的变化又将显著影响宏观物质传输和碳化过程的进行.因此,有必要基于初始复合概率孔径分布模型,对碳化后的孔径分布进行预测,以便进一步预测碳化后水泥基材料传输性能以及后续碳化速率的变化.

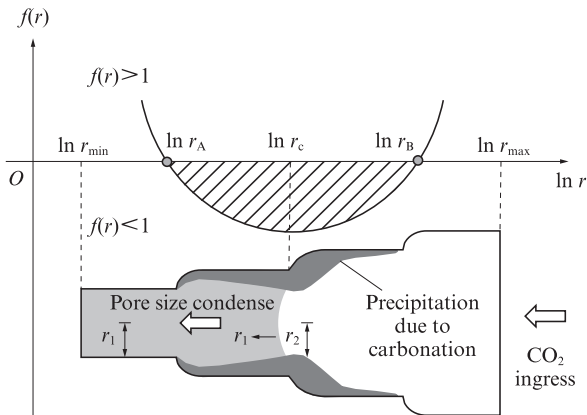


图3 碳化后孔隙结构转化示意图
Fig. 3 Schematic of transformed pore structure after carbonation

若碳化后水泥基材料孔隙率为 ϕ_1 , 孔径分布概率为 $P_1(r)$, 各孔隙 r 所对应的初始分布概率密度 $P_0(r)$ 在碳化后发生转化:

$$P_1(r) = \sum_{i=1}^3 \gamma_i P_{0,i}(r) f_i(r) \quad (5)$$

式中: $f_i(r)$ 为不同孔隙的孔径分布转化函数.

$f_i(r) > 1$ 表示碳化后半径为 r 的孔径占比增多; $f_i(r) = 1$ 表示占比不变; $f_i(r) < 1$ 表示占比减小.假设凝胶孔、小毛细孔和大毛细孔在碳化后的孔隙密实量与其初始孔隙率占比 γ_i 正相关,则有:

$$\begin{cases} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} P_1(r) dr = \frac{\phi_1}{\phi_0} \\ \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} P_{0,i}(r) f_i(r) dr = 1 - \frac{\gamma_i(\phi_0 - \phi_1)}{\gamma_i \phi_0} = \frac{\phi_1}{\phi_0} \end{cases} \quad (6)$$

考虑到钙溶蚀发生在水分填充的孔隙中,而气态 CO_2 传输发生在非饱和孔隙中,因此,气-液界面可认为是 CO_2 溶解和离子发生反应沉淀的首要位置^[5, 35].基于以上分析,本文假设碳化沉淀将集中在临界孔径对应的气-液界面处,并向两侧逐渐递减(见图3).综上, $f_i(r)$ 将在 r_c 处具有最小值.对于 $r < r_c$ 的孔隙,有两种占比转化可能:(1)占比减小.孔隙接近孔径临界孔径,发生碳化沉淀,孔隙密实,占比减小,见图3中 $[r_A, r_c]$ 区域.(2)占比增大.未发生碳化沉淀,但大孔发生沉淀密实之后,孔径转化为小孔,见图3中 $[r_{\min}, r_A]$ 区域,孔径为 r_2 的孔隙碳化后孔径转化为 r_1 .对于 $r > r_c$ 的孔隙,同样有两种占比转化可能:(1)占比减小.孔隙孔径接近临界孔径,发生碳化沉淀,孔隙密实,进而占比减小,见图3中 $[r_c, r_B]$ 区域.(2)占比增大.未发生碳化沉淀,但碳化后材料整体的孔隙率减小,占比相对增大,见图3中 $[r_B, r_{\max}]$ 区域.此外,碳化过程往往伴随着收缩开裂,也会引起部分大孔占比的增加^[8, 36].

基于以上分析,考虑到初始孔径分布满足对数正态分布,需要保证 $f_i(r) > 0$, 且在 r_c 处取最小值,本文提出了一种非线性孔径分布转化模型:

$$\begin{cases} f_i(r) = \exp[\alpha(\ln r - \ln r_{A,i})(\ln r - \ln r_{B,i})] \\ \ln r_{A,i} + \ln r_{B,i} = 2 \ln r_c \end{cases} \quad (7)$$

式中: α 为转化修正系数, $\alpha > 0$.

在某一饱和度下, r_c 为已知量,将式(7)代入式(6),可求解每一孔径分布对应的 $\ln r_{A,i}$ 和 $\ln r_{B,i}$.非线性孔径分布转化预测模型的验证见后文.

2 碳化前后水泥基材料渗透速率预测模型

水泥基材料孔隙结构的大小及分布会显著影响材料的传输性能,进而影响由水分和气体传输过程控制的碳化速率.基于复合概率孔径分布模型,碳化前后水泥基材料的固有渗透速率 K_0 、 K_1 为^[37-38]:

$$K_0 = \frac{\phi_0^2}{8\tau_0^2} \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r P_0(r) dr \right]^2 \quad (8)$$

$$K_1 = \frac{\phi_1^2}{8\tau_1^2} \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r \frac{\phi_0}{\phi_1} P_1(r) dr \right]^2 \quad (9)$$

式中: τ_0 和 τ_1 分别为碳化前后孔隙结构的曲折度, 基于孔隙率, 其计算式^[37]为 $\tau_j = -1.5 \tanh[8(\phi_j - 0.25)] + 2.5$, $j=0, 1$.

水泥基材料的水分渗透速率、气体渗透速率和固有渗透速率是表征其渗透性能的关键指标. 水分渗透速率反映水分通过材料孔隙结构的流动能力, 主要用于评价材料的抗水侵性能. 气体渗透速率则描述气体在材料中的渗透行为, 常用于评估材料的耐久性和抗碳化性能. 固有渗透速率作为更为基础的属性参数, 表征材料对任何流体渗透的内在抵抗能力, 仅与材料本身的孔隙特征有关.

以碳化前的孔隙结构为例, 在不同饱和度下, 渗透速率的计算可分为: (1) 当孔隙结构完全干燥, 孔隙被气态物质完全填充, 渗透速率等同于气体固有渗透速率; (2) 当孔隙结构处于非饱和状态时, $r < r_c$ 的孔隙将被水分填充, 而 $r > r_c$ 的孔隙保持干燥, 此时

水分渗透速率 K_L 和气体渗透速率 K_G 可由式(10)计算; (3) 当孔隙结构完全饱和时, 孔隙则会被液态水完全填充, 渗透速率等同于水分固有渗透速率.

$$\begin{cases} K_L = \frac{\phi_0^2}{8\tau_0^2} \left[\int_{r_{\min}}^{r_c} r P_0(r) dr \right]^2 \\ K_G = \frac{\phi_0^2}{8\tau_0^2} \left[\int_{r_c}^{r_{\max}} r P_0(r) dr \right]^2 \end{cases} \quad (10)$$

气体和水分固有渗透速率预测公式的推导和验证过程可参考笔者之前的研究^[37]. 基于复合概率孔径分布模型, 碳化前后渗透速率预测模型的验证见后文.

3 非线性孔径分布转化模型及渗透速率预测模型的验证

为验证模型的适用性, 本节将模型结果与第三方试验数据进行对比分析. 验证共分为两部分: (1) 基于复合概率孔径分布模型碳化后非线性孔径分布转化模型的验证; (2) 基于转化后孔径分布渗透速率预测模型的验证.

采用水泥砂浆, 设置温度为 25 °C, 水胶比 m_w/m_B (质量比) 为 0.45~0.75. 水泥基材料碳化试验参数见表 1. 碳化后的试件分别记为 CM45、CM55、CM75-1、CM75-2 和 CM75-3.

表 1 水泥基材料碳化试验参数

Table 1 Carbonation test parameters of cementitious materials

Specimen	Cement	m_w/m_B	$w(\text{CO}_2)/\%$	$c(\text{CO}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$S/\%$	$\phi_0/\%$	$\phi_1/\%$	Ref.
M45	OPC 52.5	0.45		0.22	100	14.52	13.05	[39]
M55	OPC 52.5	0.55		0.22	100	17.58	15.73	[39]
M75-1	CEM I	0.75	3.1		57	16.10	13.20	[40]
M75-2	CEM II	0.75	3.1		57	18.60	17.20	[40]
M75-3	CEM IV	0.75	3.1		57	17.10	16.50	[40]

通过低场核磁共振技术(LF-NMR)或压汞试验(MIP)测试了碳化前后水泥基材料的孔径分布, 基于复合概率密度拟合得到其初始孔径分布, 结果见表2(表中

σ_i, μ_i 分别为不同孔隙的形状和位置参数; R^2 为决定系数). 由于不同的孔隙测试方法可测试的孔径范围有差异, 拟合复合孔径分布所需要的子分布个数亦不同.

表 2 基于复合对数正态分布水泥基材料的初始孔径分布

Table 2 Initial pore size distribution of cementitious materials based on multi-modal lognormal distributions

Specimen	Method	γ_1	μ_1	σ_1	γ_2	μ_2	σ_2	γ_3	μ_3	σ_3	R^2
M45	LF-NMR	1.00	1.64	1.13							0.988
M55	LF-NMR	1.00	1.74	1.11							0.982
M75-1	MIP				0.36	5.11	1.29	0.64	6.28	0.52	0.859
M75-2	MIP				0.42	4.59	1.14	0.58	5.97	0.35	0.859
M75-3	MIP				0.34	3.98	1.29	0.66	4.21	0.42	0.928

已知碳化前的初始孔径分布、碳化时的饱和度以及碳化后孔隙率变化等信息, 仍需要确定式(7)中转化修正系数 α 的值才能对碳化后水泥基材料的孔径分布进行预测. 为此, 选取不同转化系数来预测试件 M45 的孔径分布, 并与试验数据进行对比, 结果

见图 4. 由图 4 可见, 当 $\alpha=0.15$ 时, 预测结果与试验数据吻合度最高. 因此, 建议 α 取 0.15.

基于以上初始分布拟合和转化修正参数的选取, 预测得到水泥基材料的孔径分布, 并与其试验数据进行对比, 结果见图 5. 由图 5 可见: 与试验数据相

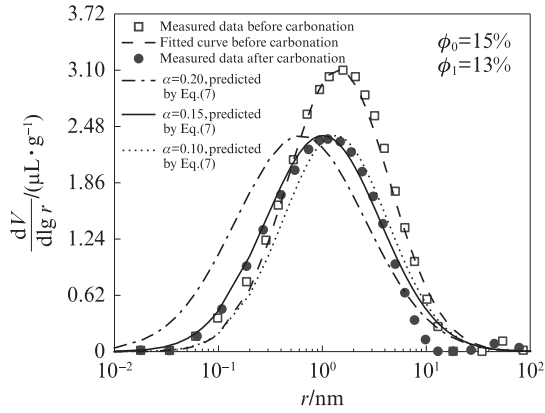


图4 试件M45孔径分布的试验数据与选取不同转化修正系数后的预测结果对比

Fig. 4 Comparison of measured data and predicted results of pore size distribution of specimen M45 with different correction factors

比,孔径分布转化模型展现出较好的预测精度;随着水胶比的增大,砂浆中毛细孔占比增多,而碳化后整体的孔隙率下降,且不同孔径的孔隙占比变化不同,使得孔径分布整体呈现左移或右移的倾向。

基于拟合得到的碳化前孔径分布和预测得到的碳化后孔径分布,用式(8)、(9)可计算碳化前后水泥基材料的固有渗透速率,并与试验数据进行对比,结果

见图6.由图6可见:对碳化后的水泥基材料,基于复合概率孔径转化模型固有渗透速率预测值与试验数据较为接近;若不考虑碳化后孔径分布的变化,仅考虑孔隙率的减小则会导致预测值偏小,这进一步说明了在传输性能预测过程中考虑孔径分布的重要性。

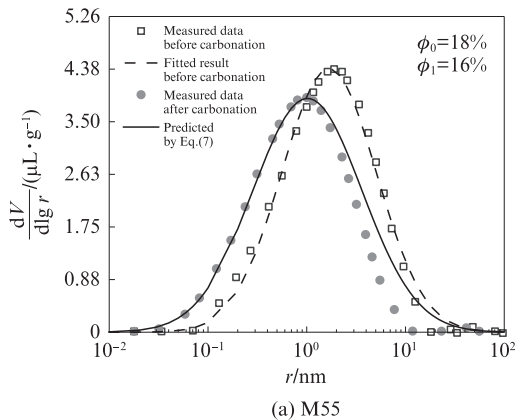
综上,本文提出的非线性孔径分布转化模型可较好地预测碳化沉积导致的孔径分布,并提高渗透速率预测模型的精度。

4 参数化结果分析

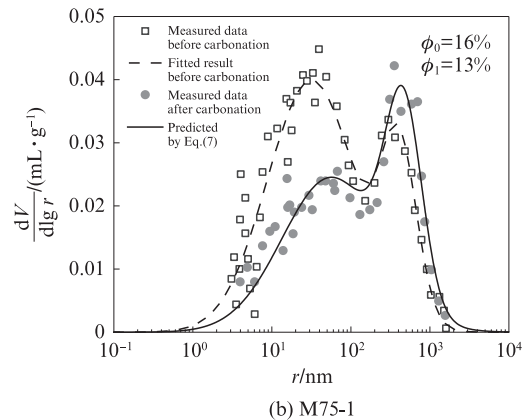
基于复合概率孔径分布转化模型和渗透速率预测模型,本节将进一步探究碳化条件(饱和度)、碳化程度(孔隙率的变化量)对水泥基材料孔径分布以及水分渗透速率的影响.假定水泥基材料的初始孔隙率 ϕ_0 为20%,初始孔径分布参数为: $\mu_1=0.5$; $\mu_2=2.5$; $\mu_3=3.5$; $\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3=0.85$; $\gamma_1=0.2$; $\gamma_2=0.6$; $\gamma_3=0.2$ 。

4.1 饱和度对孔径分布和渗透速率的影响

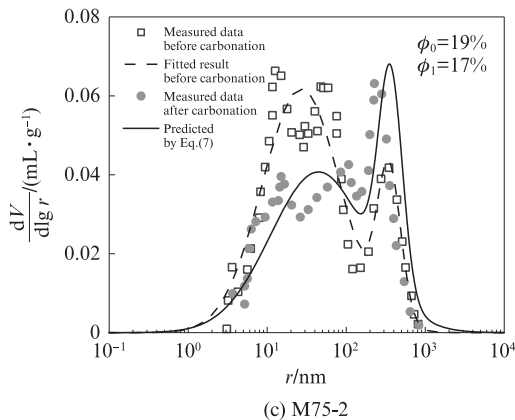
当水泥基材料发生碳化反应时,不同的饱和度对应不同的临界孔径 r_c (见式(4)).此时,即使水泥基材料碳化后孔隙率的变化量相同,不同的临界孔径 r_c 将影响碳化沉积物在孔隙结构中的填充位置,进而



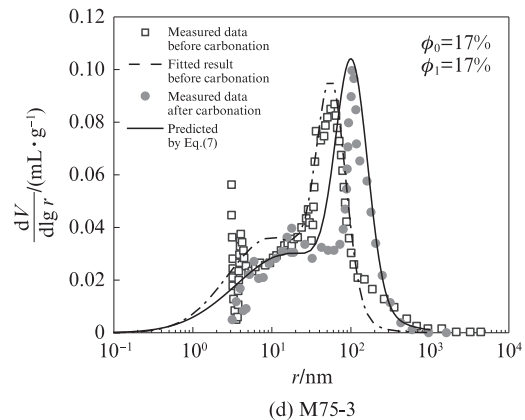
(a) M55



(b) M75-1



(c) M75-2



(d) M75-3

图5 水泥基材料孔径分布的试验数据与预测结果对比

Fig. 5 Comparison of measured data and predicted results of pore size distribution of cementitious materials

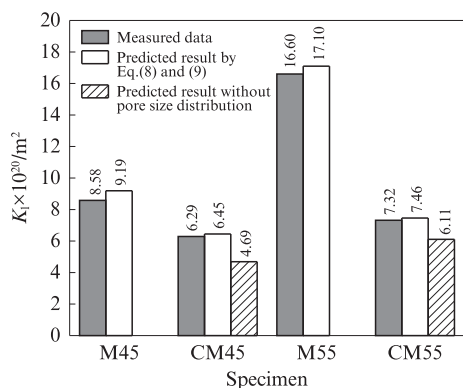


图6 碳化前后水泥基材料固有渗透速率的试验数据与预测结果对比

Fig. 6 Comparison of measured data and predicted results of intrinsic permeability of cementitious materials before and after carbonation

导致碳化后孔径分布的不同。

基于非线性孔径分布转化模型,不同饱和度下孔隙率变化相同时水泥基材料孔径分布的变化见图7。由图7可见:初始孔径分布有2个较为明显的峰值,当饱和度从10%逐渐增大至50%时,碳化后的孔径分布主要表现为第一峰值的填充和转移;当饱和度从60%增大至90%时,碳化后的孔径分布主要表现为第二峰值的填充和密实。这是由于饱和度不同时,变化的临界孔径对应不同的沉积填充范围,并作用于不同的峰值。

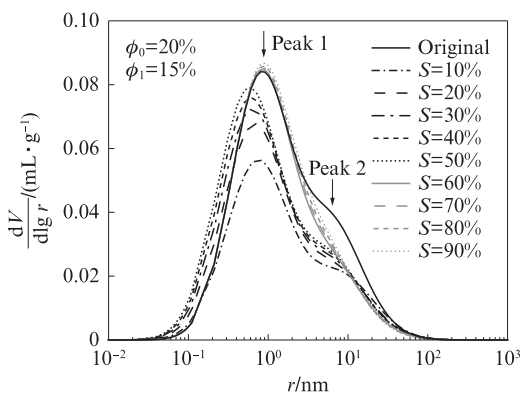


图7 不同饱和度下孔隙率变化相同时水泥基材料孔径分布的变化

Fig. 7 Changes in pore size distribution of cementitious materials at different saturation with the same porosity reduction

基于图7预测的碳化后水泥基材料孔径分布,对应的固有渗透速率预测值见图8。由图8可见:即使孔隙率相同,不同的孔径分布仍将导致固有渗透速率的差异,这表明结合孔隙率以及孔径分布在预测水泥基材料传输性能时的重要性;随着饱和度的增大,碳化后固有渗透速率逐渐降低。结合图7可知,较大的饱和度对应较大的临界孔径,沉积物将倾向于填充较大的孔隙结构,若碳化后的材料孔隙率相同,将获得相对

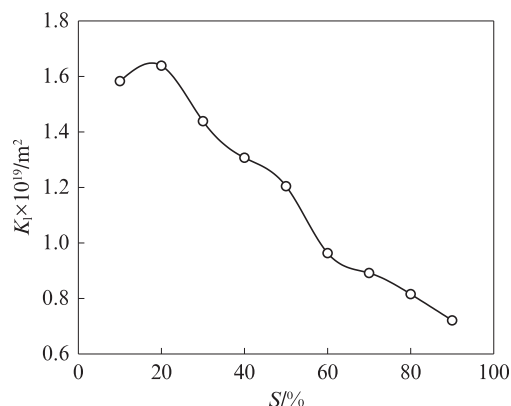


图8 水泥基材料固有渗透速率预测值

Fig. 8 Predicted intrinsic permeability of cementitious materials

致密的孔隙结构,导致砂浆固有渗透速率更小。

但需要注意的是,实际上饱和度对碳化速率的影响具有二重性,不同饱和度下碳化得到的孔隙率变化不同。过低的饱和度会降低离子的化学反应速率,而过高的饱和度会阻碍气态 CO_2 在孔隙结构中的传输,最优碳化饱和度为50%~70%^[4]。本节假定碳化后孔隙率的变化相同,是为了更清晰地阐述饱和度对于孔径分布转化的影响以及孔径分布与传输性能的内在联系。

4.2 单一和迭代孔径转化对渗透速率预测的影响

除连续碳化过程造成水泥基材料孔径分布的一次转化外,现实中的碳化过程也可能间断发生。如混凝土经历往复干湿循环,当混凝土完全饱和时,碳化反应将暂停,而当混凝土重新干燥时,碳化反应继续发生。在这种情况下,碳化导致的孔径分布转化需要进行迭代转化,即新一次的孔径转化需在前一次转化的孔径分布基础上进行。

保持饱和度为80%,不同碳化程度下孔隙率从20%降低至15%时进行单一或迭代转化,得到不同孔隙率变化下饱和度相同时水泥基材料的孔径分布转化,结果见图9。由图9可见:当进行单一转化时,初始孔径分布和饱和度对应的临界孔径均保持不变,随着孔隙率变化的增大,即使孔隙结构逐渐密实,转化后的孔径分布差异性并不明显;当发生迭代转化时,新一次的孔径转化将在前一次的孔径分布的基础上进行迭代,即使饱和度保持不变,孔径分布的变化将伴随着临界孔径的变化,进而导致转化后孔径分布的显著差异。

不同转化方式下固有渗透速率预测值见图10。由图10可见,相较于单一孔径转化,当孔隙逐渐密实时,迭代转化孔径分布对应的固有渗透速率下降幅度逐渐减小。这是因为随着迭代孔隙的不断密实,固定饱

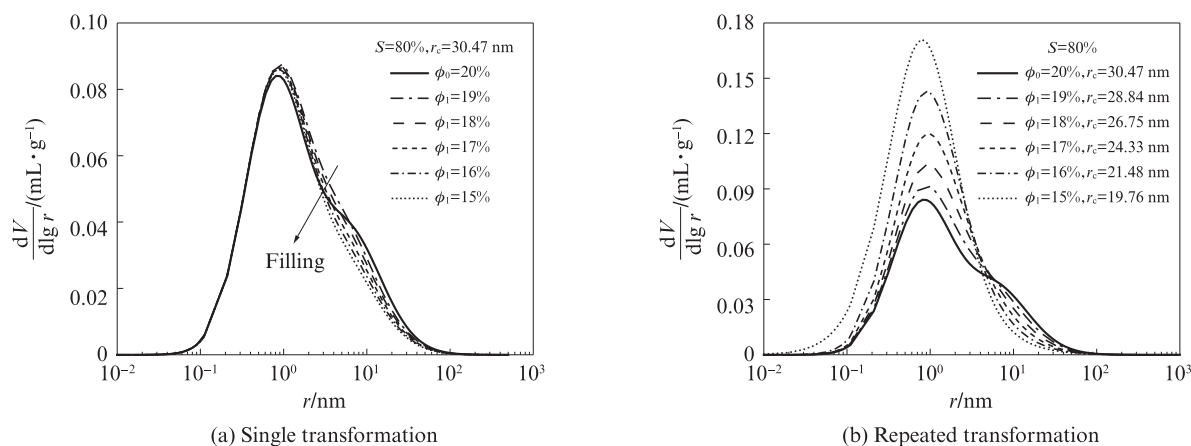


图9 不同孔隙率变化下饱和度相同时水泥基材料的孔径分布转化

Fig. 9 Transformation of pore size distribution of cementitious materials at the same saturation under different porosity reductions

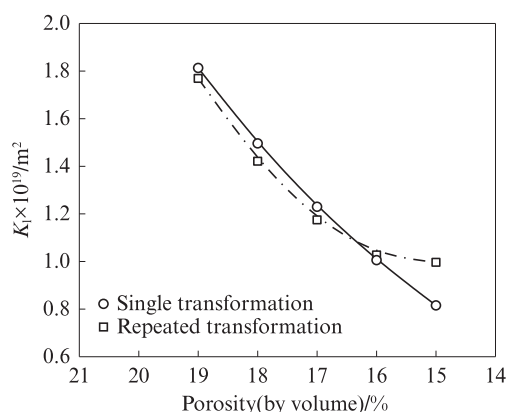


图10 不同转化方式下水泥基材料固有渗透速率预测值

Fig. 10 Predicted intrinsic permeability of cementitious materials corresponding to different transformed methods

度和对应的临界孔径不断减小;当孔隙率下降幅度相同时,迭代转化过程沉积位置对应的孔径相应减小.相较而言,单一孔径转化过程中沉积物将填充更加粗糙的孔隙结构,使得其固有渗透速率的下降率更大.

5 结论

(1)假设水泥基材料碳化产生的沉积物集中于临界孔径附近,基于复合概率孔径分布,本文提出的非线性孔径分布转化模型可以较好地预测碳化后水泥基材料的孔径分布.综合考虑孔隙率和孔径分布,碳化前后固有渗透速率的预测精度将有所提升.

(2)水泥基材料中不同饱和度的孔隙结构对应不同的临界孔径 r_c .即使水泥基材料碳化后孔隙率的变化量相同,不同临界孔径也会影响碳化沉积物在孔隙结构中的填充位置,进而导致碳化后孔径分布和渗透速率不同.当大孔隙被碳化密实的占比增加,碳化后固有渗透速率降低.

(3)当保持饱和度恒定不变时,单一或迭代转化

后,水泥基材料的孔径分布有显著差异.相较于单一转化,迭代转化孔径分布对应的固有渗透速率下降幅度逐渐减小.

参考文献:

- [1] SHEN X H, LIU Q F, HU Z, et al. Combine ingress of chloride and carbonation in marine-exposed concrete under unsaturated environment: A numerical study[J]. Ocean Engineering, 2019, 189:106350.
- [2] LIU Q F. Progress and research challenges in concrete durability: Ionic transport, electrochemical rehabilitation and service life prediction[J]. RILEM Technical Letters, 2022, 7:98-111.
- [3] 莫媛媛,唐薇,占宝剑,等.碳化再生微粉水泥基材料的性能及其碳足迹评价[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(11):1207-1213. MO Yuanyuan, TANG Wei, ZHAN Baojian, et al. Performance and carbon footprint evaluation of cement-based materials incorporating carbonated recycled fine powder[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(11):1207-1213. (in Chinese)
- [4] ZHANG D, GHOLEH Z, SHAO Y X. Review on carbonation curing of cement-based materials[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 21:119-131.
- [5] NIELSEN P, BOONE M A, HORCKMANS L, et al. Accelerated carbonation of steel slag monoliths at low CO₂ pressure-microstructure and strength development[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 36:124-134.
- [6] LIU P, YU Z W, CHEN Y. Carbonation depth model and carbonated acceleration rate of concrete under different environment [J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 114:103736.
- [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, 26(10):1062-1071. TONG Liangyu, LIU Qingfeng. Modelling of concrete transport property by considering multi-scale heterogeneous characteristics [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(10):1062-1071. (in Chinese)
- [8] AUROY M, POYET S, LE BESCOP P, et al. Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of

- cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 74:44-58.
- [9] MENG Z Z, ZHANG Y, CHEN W K, et al. A numerical study of moisture and ionic transport in unsaturated concrete by considering multi-ions coupling effect[J]. Transport in Porous Media, 2024, 151(2):339-366.
- [10] 何娟, 杨长辉. 碳化对碱矿渣水泥浆体微观结构的影响[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(1):126-130.
- HE Juan, YANG Changhui. Influence of carbonation on microstructure of alkali-activated slag cement pastes[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(1):126-130. (in Chinese)
- [11] PATEL R A, CHURAKOV S V, PRASIANAKIS N I. A multi-level pore scale reactive transport model for the investigation of combined leaching and carbonation of cement paste[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 115:103831.
- [12] 冷勇, 余睿, 范定强, 等. 碳化再生粗骨料环保型超高性能混凝土的制备[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(11):1185-1189, 1218.
- LENG Yong, YU Rui, FAN Dingqiang, et al. Preparation of environmentally friendly UHPC containing carbonized recycled coarse aggregate[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(11):1185-1189, 1218. (in Chinese)
- [13] 高轩, 刘清风. 水泥浆-骨料界面过渡区微观特征的数值研究[J/OL]. 建筑材料学报, 2024:1-15 [2024-05-31]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20231211.1514.006.html>.
- GAO Xuan, LIU Qingfeng. Numerical study on microscopic characteristics of the interfacial transition zone between cement paste and aggregate[J/OL]. Journal of Building Materials, 2024:1-15 [2024-05-31]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20231211.1514.006.html>. (in Chinese)
- [14] TONG L Y, CAI Y, LIU Q F. Carbonation modelling of hardened cementitious materials considering pore structure characteristics: A review[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 96: 110547.
- [15] 张庆章, 方燕, 宋力, 等. 混凝土孔结构及其分形维数与氯离子扩散性能的关系[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(8):2716-2727.
- ZHANG Qingzhang, FANG Yan, SONG Li, et al. Relationship between pore structure, fractal dimension and chloride diffusion performance of concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(8):2716-2727. (in Chinese)
- [16] 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]. Construction and Building Materials, 2022, 325:126797.
- [17] MAEKAWA K, ISHIDA T, KISHI T. Multi-scale modeling of concrete performance integrated material and structural mechanics[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003, 1(2):91-126.
- [18] LU C S, DANZER R, FISCHER F D. Fracture statistics of brittle materials: Weibull or normal distribution[J]. Physical Review E. Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics, 2002, 65(6):067102.
- [19] SHI D X, BROWN P W, MA W P. Lognormal simulation of pore size distributions in cementitious materials[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(8):1861-1867.
- [20] HOU D W, LI D Y, HUA P C, et al. Statistical modelling of compressive strength controlled by porosity and pore size distribution for cementitious materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 96:11-20.
- [21] SHI D X, MA W P, BROWN P W. Lognormal simulation of pore evolution during cement and mortar hardening[J]. MRS Online Proceedings Library, 1989, 176(1):143.
- [22] LI L Y. A pore size distribution-based chloride transport model in concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 2014, 66(18):937-947.
- [23] ACHOUR M, BIGNONNET F, BARTHÉLÉMY J F, et al. Multi-scale modeling of the chloride diffusivity and the elasticity of Portland cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2020, 234:117124.
- [24] HUANG Q H, JIANG Z L, GU X L, et al. Numerical simulation of moisture transport in concrete based on a pore size distribution model[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 67:31-43.
- [25] JIANG Z L, XI Y P, GU X L, et al. Modelling of water vapour sorption hysteresis of cement-based materials based on pore size distribution[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 115:8-19.
- [26] XIONG Q X, MEFTAH F. Determination on pore size distribution by a probabilistic porous network subjected to salt precipitation and dissolution[J]. Computational Materials Science, 2021, 195:110491.
- [27] 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. Prediction model for diffusivity of unsaturated concrete by considering time-varying pore structure[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(8), 1950-1961. (in Chinese)
- [28] ZHANG Y, YANG Z X, YE G. Dependence of unsaturated chloride diffusion on the pore structure in cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 127:105919.
- [29] ZHANG Y, YE G. A model for predicting the relative chloride diffusion coefficient in unsaturated cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 115:133-144.
- [30] LIU C, ZHANG M Z. Multiscale modelling of ionic diffusivity in unsaturated concrete accounting for its hierarchical microstructure[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 156:106766.
- [31] STEINER S, LOTHENBACH B, PROSKE T, et al. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 135:106116.
- [32] ŠAVIJA B, LUKOVIĆ M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities[J]. Construction and Building Materials, 2016, 117:285-301.
- [33] 司秀勇, 户伟华, 潘慧敏. 矿物掺合料混凝土抗碳化性能及预测模型[J]. 混凝土, 2024(1):17-20, 27.
- SI Xiuyong, HU Weihua, PAN Huimin. Carbonation resistance and prediction model of mineral admixture concrete[J]. Concrete, 2024(1):17-20, 27. (in Chinese)