【土木工程 / Architecture and Civil Engineering】

粉煤灰复合水泥基材料的孔结构反演模型分析

董必钦, 刘静宜, 林琛, 张健超, 洪舒贤

深圳大学土木与交通工程学院, 广东深圳 518060

摘要: 为研究水泥基材料内的孔结构, 基于 Lucas-Washburn 方程, 提出考虑分形维数的毛细孔分布反演模型. 应用 X 射线计算机断层扫描技术无损表征水泥基材料的毛细吸收过程, 通过分布曲线推断出样品的孔径分布, 通过劈开试验及滴定试验验证了该技术的可行性. 将该模型应用于粉煤灰质量分数为 10% 的水泥基复合材料中, 结果表明, 毛细管孔径越大, 毛细管内水上升得越快, 在毛细管吸水的早期阶段, 毛细管内水上升的高度较大. 由模型推导出累积孔径分布, 将所得结果与压汞法测得的累积孔体积进行比较, 相关度为 0.942 6, 证明了反演模型的准确性.

关键词: 建筑材料; 水泥; 孔结构; 毛细吸收; 反演模型; X 射线计算机断层扫描

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **doi:** 10.3724/SP.J.1249.2020.04389

Inverse model of capillary pore distribution of fly ash mixed cement materials

DONG Biqin, LIU Jingyi, LIN Chen, ZHANG Jianchao, and HONG Shuxian

College of Civil and Transportation Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

Abstract: In order to study the pore structure of cementitious materials, an inverse model of the capillary distribution considering fractal dimension is proposed based on the Lucas-Washburn equation. X-ray computed tomography (XCT) is used to characterize the capillary absorption process non-destructively. The pore size distribution is inferred from the water content distribution, and the feasibility of the technique is verified by the split test and titration test. The model is applied to the cementitious materials with 10% fly ash. The results show that the larger the capillary pore diameter, the faster the water in the capillary rises, and in the early stage of capillary water absorption, the higher the water in capillary rises. The cumulative pore size distribution is derived from the model, and the correlation between the results and the cumulative pore volume measured by the mercury intrusion porosimetry is 0.942 6, which proves the accuracy of the inverse model.

Key words: building materials; cement; pore structure; capillary absorption; inverse model; X-ray computed tomography

混凝土结构的许多耐久性问题是由外部水传输到水泥基材料中引起的, 水为有害物质 (如 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等) 的渗透提供了途径^[1]. 粉煤灰是燃煤电厂

的工业副产品, 主要作为矿物掺合料应用于混凝土工业. 有研究人员认为粉煤灰可以提高混凝土的抗渗性, 是因为粉煤灰包含的大量活性 SiO_2 和 Al_2O_3

Received: 2019-11-01; Accepted: 2020-02-22

Foundation: National Natural Science Foundation of China (51727813, 51478270, U1801254)

Corresponding author: Professor HONG Shuxian. E-mail: sxhong@szu.edu.cn

Citation: DONG Biqin, LIU Jingyi, LIN Chen, et al. Inverse model of capillary pore distribution of fly ash mixed cement materials [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2020, 37(4): 389-394. (in Chinese)

可以与碱性物质 (如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 发生化学反应, 形成凝胶物质 (如水合硅酸钙和水合铝酸钙), 这些凝胶物质可以阻塞毛细孔而提高抗渗性^[2]. MOR-ETTI 等^[3]研究表明, 水传输与孔结构密切相关, 因此粉煤灰改善后的孔结构表征对混凝土结构的耐久性具有重要意义.

内部的孔径分布作为水泥基材料的重要参数一直是一个热门的研究课题^[4]. 目前, 有多种方法可测定多孔材料的孔隙结构, 如核磁共振法、氮吸附法和压汞法等. 核磁共振法^[5]适用于砂、黏土等材料, 但对混凝土或耐火黏土砖等基本建筑材料, 信号太弱导致无法观察. 氮吸附法^[6]可用于描述多孔材料的微孔隙, 但该方法测量的孔径范围相对有限, 且需要样品干燥和排空. 压汞法^[7]是一种被广泛使用的描述孔隙结构的方法, 它提供了样品的总孔径、孔径分布和表观密度等丰富的信息. 这种方法需要极大的注射压力来确定最细的孔体积, 迫使汞进入细孔所需的高压可能导致微观结构坍塌, 从而破坏多孔材料的原始结构^[8]. 最近, 因为汞对环境和人类健康具有潜在的危害, 许多城市开始禁止使用汞及限制压汞法的使用. 因此, 需要开发一种

新型的无损方法来确定多孔材料的孔径分布.

许多研究人员试图在孔结构和毛细吸收过程之间建立一种适用的关系. HANZIC 等^[9]曾指出毛细吸收与毛细孔尺寸之间存在定量的关系. GUMMERSON 等^[10]提出将孔结构与毛细吸水联系起来的模型, 并量化了多孔材料中的毛细吸收. HOFFMANN 等^[11]建立了一个经验模型, 利用样品内部的水分分布来描述水分含量与微孔结构之间的关系. 本研究提出一种新的水泥基材料孔结构表征方法, 将 X 射线计算机断层扫描 (X-ray computed tomography, XCT) 技术与毛细吸收反演模型相结合, 表征粉煤灰复合水泥基样品的水分分布.

1 试 验

1.1 材料和样品

试验所用水泥为硅酸盐水泥 (P. O. 42.5), 粉煤灰是从深圳妈湾某电站获得的. 水泥和粉煤灰的化学成分如表 1. 本研究所用样品为掺加 10% (质量分数) 粉煤灰的水泥样品, 水灰比 (质量比) 为 0.4.

表 1 水泥和粉煤灰的化学成分

Table 1 Chemical compositions of cement and fly ash

试样	$w(\text{CaO})$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	%
水泥	64.2	21.0	4.2	4.0	2.9	1.7	0.7	0.2	0.2	0.9
粉煤灰	14.2	43.1	19.7	1.7	8.5	1.7	1.2	0.8	3.5	5.6

制备样品时, 将水泥和粉煤灰均匀地与去离子水混合, 并用直径约 10 mm、高度约 25 mm 的圆柱形钢模进行浇筑. 将样品在室温 (20 ℃) 和 95% 相对湿度下养护 28 d, 养护后放入 50 ℃ 的烘干箱中干燥至恒重, 冷却到常温. 另外, 在样品的侧表面用环氧树脂密封, 保证水分是一维单向传输.

1.2 毛细吸收试验

本研究提出一维毛细吸收过程, 利用碘化钠 (NaI) 作为成像剂, 将标本垂直放置在含有 10% (质量分数) NaI 溶液的烧杯中^[12]. 为消除水压的影响, 样品底部表面浸入溶液深度为 4 mm, 并在测试期间通过定期加注来保持水位. 样品每次毛细吸水的时间间隔为 40 min, 时间到后立即取出, 并迅速擦拭表面水分. 毛细吸收试验按照测量硬水泥混凝土吸水率的标准试验方法 (ASTM C1585—2013) 进行.

1.3 XCT 试验

采用 XCT 成像系统 (型号为 Micro XCT-400, 美国 XRadia 公司生产) 监测毛细吸收过程^[12-15]. XCT 系统的参数设置为: X 射线管电压为 70 kV、电流为 110 μA , 曝光时间为 3 s, 投影数为 182, 样品旋转角度为 360°. 图像重建后的图像矩阵的体素为 $1\,024 \times 1\,024 \times 1\,000$, 每个体素的体积为 $19.303\,2\,\mu\text{m} \times 19.303\,2\,\mu\text{m} \times 19.303\,2\,\mu\text{m}$. 每个体素中的 X 射线衰减功率由 CT 值表示, CT 值表示材料对 X 射线的吸收水平, 主要由材料的原子数和密度确定. 样品将进行 7 次 XCT 扫描, 包括毛细吸收前的基准测试 (t_0) 和间隔 40 min 的 6 次测试 (t_1-t_6).

1.4 验证试验

为了验证 XCT 试验获得的吸水高度, 将 3 个样品进行了同样的毛细吸收试验. 在每个 XCT 测试点 (t_1-t_6), 将 3 个样品从溶液中取出, 沿轴向劈开分

成两个部分, 记录吸水高度并计算平均值. 在毛细吸收后, 将这些样品切成宽为 2 mm 的切片, 然后研磨筛分. 压汞试验则用于验证孔径分布结果的正确性.

为进一步验证 XCT 试验获得的水分分布的准确性, 进行滴定试验.

2 反演模型的推导

水泥基多孔材料通常含有孔径不同的孔隙. 为简化分析, 将具有相同横截面面积的孔排列起来建立孔分布结构^[4]. 当单个毛细管管底接触水时, 水在毛细吸力的作用下上升. 对于这种毛细管吸水过程, 存在以下假设: ① 毛细管中的水为一维流动; ② 液体在容器中没有惯性或入口效应; ③ 在毛细管吸水过程中, 管中水的蒸发可以忽略; ④ 毛细管中的流动是泊肃叶流动^[4].

毛细管吸水过程主要受毛细孔结构的影响, 该过程可以通过 Lucas-Washburn 方程描述^[16]

$$h = \sqrt{\frac{\sigma R \cos \theta}{2\mu} t} \quad (1)$$

其中, h 是毛细管中液体的上升高度; σ 是液体的表面张力; R 是毛细管半径; θ 是液体与材料之间的接触角; μ 是液体的黏度系数; t 是毛细吸收时间. 但使用 Lucas-Washburn 方程直接对多孔水泥基材料进行建模时, 得出的吸水高度将大大偏离实际试验结果. 是因为毛细管壁的纳米级粗糙度和液体运动对接触角的影响不可忽略^[4]. 此外, Lucas-Washburn 方程基于孔隙是直圆柱管的假设. 对于多孔水泥基材料, 大多数毛细孔是弯曲的且形状不规则, 因此通过引入曲折系数 τ 来避免毛细弯曲的影响^[16]. 根据已有研究, τ 取决于参数分形维数 D . D 可以反映弯曲的毛细孔结构的不规则性, 更适合描述毛细吸收过程的真实特征, 因此是毛细吸水模型的基本参数^[17]. 多孔介质中毛细吸水的实际长度 L 为

$$L = R^{1-D} h^D \quad (2)$$

实际速度 $v_a = \frac{dL}{dt}$, 直线速度 $v_s = \frac{dh}{dt}$. 其中,

$$v_a = D h^{D-1} R^{1-D} v_s \quad (3)$$

$$\frac{dL}{dt} = D h^{D-1} R^{1-D} \frac{dh}{dt} \quad (4)$$

结合式(1)、式(2)和式(4), 可得到多孔介质吸收高度和时间的关系为

$$h = A t^\beta \quad (5)$$

$$\text{其中, } A = \left(\frac{\sigma \cos \theta}{2\mu R^{1-2D}} \right)^{\frac{1}{2D}}, \beta = \frac{1}{2D}.$$

由于在本试验中毛细吸水过程的时间相对较短且假定硬化水泥浆中的毛细孔是惰性的, 因此可忽略吸水过程中孔结构的变化^[18], 即 D 在吸水过程中可以视为恒量. 通过 XCT 试验得出毛细吸收过程在不同时间的水含量曲线, 吸水前沿位置是最大毛细孔径所达到的吸水高度^[9]. 拟合不同时间的吸水高度, 可以根据式(5)确定 D 的值. 因此, 吸水高度 h_i 可以通过式(7)转换为孔径 R_i ,

$$R_i = \left(\frac{\sigma t \cos \theta}{2\mu h_i^{2D}} \right)^{\frac{1}{1-2D}} \quad (7)$$

根据式(1), 毛细吸水高度随孔径的增大而增加. 利用平行多孔体模型假设, 可以得出含水量梯度与不同孔径体积之间的定量关系. 在较短的吸水时间内^[19], 高度为 h 时, 样品内的水分质量(m_n)为

$$m_n = \rho_w \sum_{i=1}^n V_i \quad (8)$$

其中, ρ_w 为水的密度; V_i 为直径 R_i 的毛细孔每单位高度的体积. 因此, 可以根据样品内的含水量梯度, 推断出孔径在 $R_i \sim R_n$ 内的累积体积为

$$\sum_{i=1}^n V_i = \frac{m_n}{\rho_w} \quad (9)$$

利用等式(7)和式(9), 可以确定累积的孔径分布.

3 结果与讨论

将原始 XCT 数据经过光束硬化校正预处理, 以消除光束硬化伪影, 重建获得三维断层扫描图像. XCT 图像中已吸水部分的 CT 值更高, 且看起来更亮. 图 1 为吸水过程的 CXT 图.

图像重建后, 计算纵向每个横截面的平均 CT 值, 在其他轮廓中减去. 获得的不同吸收时间的平均 CT 值分布如图 2. 由于 NaI 为 XCT 试验的成像剂, 因此可以根据 I^- 的质量浓度梯度来得出水分梯度. 根据比尔定律, CT 值与 I^- 质量分数呈线性关系. 因此, 平均 CT 值分布反映了样品中的水分梯度.

为了将平均 CT 值转换为水分分布的特定值, 计算了在 $t_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ 处平均 CT 值的包络面积 $A_i (i = 1, 2, \dots, 6)$. 每次 XCT 试验前测得的吸水质量 m_i 与 A_i 线性相关 (图 3), 为

$$m_i = \alpha A_i \quad (10)$$

图 1 吸水过程的 X 射线断层成像

Fig. 1 Radial sectional XCT images for visualizing the entire water absorption process

图 2 样品的平均 CT 值曲线

Fig. 2 The average CT number profiles

图 3 吸水质量与包络面积的关系

Fig. 3 Correlation between the weight of the absorbed water and the enveloped area

其中, α 为拟合曲线斜率. 可获得每单位质量样品的水分质量

$$m = \alpha(N_{CT,i} - N_{CT,0}) \quad (11)$$

其中, N_{CT} 为相应位置的平均 CT 值. 最终获得水分的质量分布如图 4. 含水量随高度的增加而降低, 其中的拐点为吸水前沿的位置.

图 4 校正后的水分分布

Fig. 4 Water content profiles after calibration

图 5 显示了在每个 XCT 测试点 (t_1-t_6) 通过 XCT 试验获得的吸水高度, 与劈开试验的结果基本一致. 为了验证从 XCT 试验获得的水含量分布图, 进行了滴定试验以获得碘化物含量分布. 图 6 给出了在每个 XCT 测试点滴定试验与 XCT 试验结果之间的比较, 证实了从 XCT 试验获得的水含量分布的准确性. 因此, XCT 技术对于确定水泥基材料中的水含量分布是可行的.

图 5 XCT 试验与劈开试验吸水高度对比图

Fig. 5 Comparison of the water absorption heights for the XCT test and the split test

综上所述, 通过 XCT 试验, 可以在毛细吸收过程中跟踪吸水前沿的位置. 毛细管上升高度与吸收时间之间存在相关性, 通过拟合数据点可得到分形维数 D . 由粉煤灰复合水泥基样品的数据拟合结果得到 D 值为 1.301 9, 如图 7.

其他条件相同时, 毛细管孔径越大, 管内水上

图6 XCT试验与滴定试验碘离子质量对比

Fig. 6 Iodide content for every 2 mm of height after 240 min of absorption, measured by the XCT test and the titration test

图7 吸水高度与吸收时间的拟合

Fig. 7 Fitting curve of absorption height versus time

升得越快^[19]. 根据试验结果和式(7), 与 t_6 时刻最高毛细管上升高度相对应的最大毛细孔尺寸为 289 nm (直径约为 578 nm). 对于水泥基材料, 接触角、表面张力和黏度分别为 0° 、0.072 N/m 和 $0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ^[20].

如图4所示, 在 t_0 — t_3 期间, 样品在较低高度处未饱和. 这是由于在垂直传导时, Lucas-Washburn 方程能较好地描述饱和区传导距离与传导时间的关系, 但不能描述非饱和区传导距离与传导时间的关系, 这导致该方程在 t_0 — t_3 内无法成立. 为更准确地描述毛细管吸水过程, 选择两个最终时间点 (t_5 和 t_6), 采用反演模型推导累积孔体积. 图8(a)显示了从反演模型推导的累积孔体积, 以及 t_5 和 t_6 时刻的拟合曲线. 图8(b)为拟合曲线与压汞试验结果的对比, 两者相关度为 0.942 6, 证明了此反演模型的准确性.

(a) 反演模型及拟合曲线

(b) 拟合曲线与压汞试验结果对比

图8 反演模型与压汞试验结果的对比

Fig. 8 The comparison of the result derived from the inverse model with that of mercury intrusion porosimetry test

4 结 论

综上所述, 可知:

1) XCT 技术可无损跟踪吸水过程, 并定量评估沿高度的含水量分布, 这为推导粉煤灰复合水泥基材料的孔径分布提供了全面的信息.

2) 基于 Lucas-Washburn 方程, 建立了考虑毛细孔实际曲折度的反演模型. 利用 XCT 技术可推导出粉煤灰的质量分数为 10% 的水泥基复合材料的孔径分布.

3) 反演模型得到的孔径分布结果与压汞法测量的结果基本一致.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51727813, 51478270, U1801254)

作者简介: 董必钦 (1975—), 深圳大学教授. 研究方向: 水泥基材料. E-mail: incise@szu.edu.cn

引 文: 董必钦, 刘静宜, 林 琛, 等. 粉煤灰复合水泥基材料的孔结构反演模型分析[J]. 深圳大学学报理工版, 2020, 37(4): 389-394.

参考文献 / References:

- [1] HONG S, YAO W, GUO B, et al. Water distribution characteristics in cement paste with capillary absorption [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 240: 117767.
- [2] LIU C, WANG F, ZHANG M. Modelling of 3D micro-structure and effective diffusivity of fly ash blended cement paste [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 110: 103586.
- [3] MORETTI J P, SALES A, QUARCIONI V A, et al. Pore size distribution of mortars produced with agroindustrial waste [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187 (20): 473-484.
- [4] ZHANG J, LIN C, DONG B, et al. Inverse modeling deduction of pore distribution in cement materials from capillary absorption features [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 109: 103557.
- [5] JI Y, PEL L, SUN Z. The microstructure development during bleeding of cement paste: an NMR study [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 125: 105866.
- [6] WENZEL O, SCHWOTZER M, MULLER E, et al. Investigating the pore structure of the calcium silicate hydrate phase [J]. *Materials Characterization*, 2017, 133: 133-137.
- [7] ZENG Q, WANG X, YANG P, et al. Tracing mercury entrapment in porous cement paste after mercury intrusion test by X-ray computed tomography and implications for pore structure characterization [J]. *Materials Characterization*, 2019, 151: 203-215.
- [8] CLARKSON C R, SOLANO N R, BUSTIN R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion [J]. *Fuel*, 2013, 103: 606-616.
- [9] HANZIC L, KOSEC L A. Capillary absorption in concrete and the Lucas-Washburn equation [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(1): 84-91.
- [10] GUMMERSON R J, HALL C, HOFF W D. The suction rate and the sorptivity of brick [J]. *British Ceramic Society*, 1981, 80(5): 150-152.
- [11] HOFFMANN D, NIESEL K. Quantifying capillary rise in columns of porous material [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1988, 67(8): 14-18.
- [12] 董必钦, 郭邦文, 刘昱清, 等. 水泥净浆水分传输过程可视化表征与定量分析 [J]. *深圳大学学报理工版*, 2018, 35(3): 285-291.
- DONG Biqin, GUO Bangwen, LIU Yuqing, et al. Visualization and quantitative analysis of water transport evolution in cementitious materials [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2018, 35 (3): 285-291. (in Chinese)
- [13] 刘昱清, 董 鹏, 滕晓娟, 等. 基于 X-ray μ CT 技术的钢筋锈胀特征分析 [J]. *深圳大学学报理工版*, 2017, 34(6): 618-624.
- LIU Yuqing, DONG Peng, TENG Xiaojuan, et al. Characterization of corrosion expansion feature of steel bar by means of X-ray μ CT [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2017, 34(6): 618-624. (in Chinese)
- [14] 洪舒贤, 郑 帆, 史桂昀, 等. 钢筋通电锈蚀过程电流有效性分析 [J]. *深圳大学学报理工版*, 2019, 36 (1): 94-100.
- HONG Shuxian, ZHENG Fan, SHI Guiyun, et al. Investigation on current effectiveness in the process of current accelerated corrosion of reinforcing steel [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2019, 36 (1): 94-100. (in Chinese)
- [15] 滕晓娟, 刘昱清, 刘 鹏, 等. 弯曲荷载诱发微型梁开裂演化过程的可视分析 [J]. *深圳大学学报理工版*, 2018, 35(5): 460-466.
- TENG Xxiaojuan, LIU Yuqing, LIU Peng, et al. Visual analysis for cracking evolution of micro-beam under three-point bending [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2018, 35 (5): 460-466. (in Chinese)
- [16] CAI J, YU B. A discussion of the effect of tortuosity on the capillary imbibition in porous media [J]. *Transport in Porous Media*, 2011, 89(2): 251-263.
- [17] YANG X, ZHANG R, MA S, et al. Fractal dimension of concrete meso-structure based on X-ray computed tomography [J]. *Powder Technology*, 2019, 350(15): 91-99.
- [18] YU B, CHENG P. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(14): 2983-2993.
- [19] TAYLOR S C, HOFF W D, WILSON M A, et al. Anomalous water transport properties of Portland and blended cement-based materials [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18(23): 1925-1927.
- [20] HAMDAN M O, ABU-NABAH B A. Modeling meniscus rise in capillary tubes using fluid in rigid-body motion approach [J]. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 2018, 57: 449-460.

【中文责编: 坪 梓; 英文责编: 之 隼】