

文章编号:1007-9629(2026)01-0039-11

基于孔隙网络的非饱和水泥基材料氯离子扩散数值研究

王祉琦^{1,2}, 童良玉^{1,2}, 熊青香^{1,2,*}, 刘清风^{1,2}

(1. 上海交通大学 海洋工程全国重点实验室, 上海 200240;
2. 上海市公共建筑和基础设施数字化运维重点实验室, 上海 200240)

摘要:采用孔隙网络建模(PNM)方法,考虑非饱和条件下水分在孔隙结构中的分布状态,建立了基于孔隙网络的非饱和水泥基材料氯离子扩散二维数值模型,并通过与文献数据对比,验证了模型的可行性。该模型在充分考虑孔隙率、孔径分布、连通度和迂曲度等孔隙结构特征的基础上,研究了水泥基材料微观孔隙结构对氯离子扩散性能的影响。结果表明:氯离子的扩散性能与水饱和度及孔隙结构密切相关;孔隙率的降低和平均孔径的减小会导致水泥基材料的氯离子扩散系数降低;迂曲度和连通度呈反比关系,当孔隙结构的连通度小于0.7且迂曲度大于1.5时,非饱和状态下的相对氯离子扩散系数低于0.2,表明材料的抗氯离子侵蚀性能显著提升。

关键词:水泥基材料;氯离子扩散;孔隙网络建模;孔隙结构;非饱和状态

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2026.01.004

Numerical Study of Chloride Diffusion in Unsaturated Cementitious Materials Based on Pore Network

WANG Zhiqi^{1,2}, TONG Liangyu^{1,2}, XIONG Qingxiang^{1,2,*}, LIU Qingfeng^{1,2}

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

Abstract: This study employed the pore network modeling (PNM) method to describe the pore structure of cementitious materials, while also considering the moisture distribution within the pore network. Further, a 2D numerical model for chloride diffusion based on the pore network was developed. The feasibility of the model was verified by comparing it with the third-party tests. By considering pore structure characteristics including porosity, pore size distribution, connectivity, and tortuosity, this model studied the influence of the microstructure on the chloride diffusion process. Results show that the diffusion performance of chloride highly depends on the saturation degree and the characteristics of pore structure. The decrease in porosity and the reduction in average pore size can lead to a decrease in the chloride diffusion coefficient of cementitious materials. Moreover, there is an inverse relationship between tortuosity and connectivity. When connectivity is below 0.7 and tortuosity exceeds 1.5, the relative diffusion coefficient of chloride is less than 0.2, indicating a significant improvement in the chloride erosion resistance of the material.

Key words: cementitious material; chloride diffusion; pore network modelling; pore structure; unsaturated state

收稿日期:2024-12-26; 修订日期:2025-05-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52208268,52478264)

第一作者:王祉琦(2002—),女,江西吉安人,上海交通大学硕士生。E-mail:wzq282707@sjtu.edu.cn

通讯作者:熊青香(1992—),女,青海海东人,上海交通大学助理研究员,硕士生导师,博士。E-mail:qingxiangxiang@sjtu.edu.cn

氯离子扩散性能是衡量水泥基材料耐久性能的重要指标^[1-3]。水泥基材料服役环境常处于非饱和状态,此时扩散性能用相对氯离子扩散系数 D_{rc} 表征^[4]。作为典型的多孔材料,水泥基材料内部孔隙结构是氯离子扩散的主要场所^[5],其微观孔隙特征如孔径分布、连通度和迂曲度等会影响水泥基材料中氯离子扩散性能。在非饱和状态下这种影响更为显著^[6-11],此时含水孔隙为氯离子扩散提供通道,而干燥孔隙会降低扩散路径的连通性^[12]。因此,从孔隙结构角度预测非饱和水泥基材料的 D_{rc} ,对评估水泥基材料耐久性能至关重要^[13-15]。

目前氯离子扩散性能的研究多侧重于试验方法,研究人员通过大量试验,从宏观层面测定了氯离子的扩散性能,为相关理论研究奠定了基础^[16-18]。然而,由于水泥基材料的微观结构是决定其宏观性能的关键^[19],以上试验方法难以直接反映扩散性能与微观结构之间的内在联系,且耗时较多。而数值研究更适用于定量表征微观孔隙特征对于 D_{rc} 的影响。Zhang等^[6]利用格子玻尔兹曼方法(lattice Boltzmann method, LBM),在介观尺度上模拟孔隙中氯离子的传输行为,分析了水饱和度 S_w 、饱水孔隙连通度 η 与 D_{rc} 的关系;Zhang等^[3]基于孔隙结构中的水分分布和水泥基电解质的电导率,提出了 D_{rc} 和 S_w 的定量表达式;Tong等^[20-22]采用孔隙尺度建模方法,强调了孔隙结构对水泥基材料中氯离子扩散性能的重要影响。近年来,孔隙网络建模(PNM)作为一种新兴的多孔介质孔隙结构表征方法^[23],通过模拟孔隙空间和喉道连接,能可视化地描述流体在孔隙结构中的流动路径和传输特性,是一种理解和预测多孔介质中物质传输现象的强有力工具。PNM模型计算要求较低^[23],已有研究基于PNM模拟了相关的反应运移过程^[24-25],并成功应用于包括岩石和土壤在内的多孔材料领域。总体而言,传统的宏观模型多采用均值化的宏观孔隙率参数来表征水泥基材料孔隙结构^[26],难以深入阐释微观孔隙特征在扩散过程中的作用,而PNM等新兴方法在水泥基材料领域尚处于探索阶段^[27]。

为了深入研究非饱和水泥基材料中氯离子扩散过程的微观机理,本文针对以上研究局限,提出水泥基材料的孔隙网络模型,定量表征孔径分布、孔隙连通度、迂曲度等微观孔隙结构参数;进一步采用孔隙几何法模拟非饱和状态下水分分布,明确水分对孔隙连通的影响规律;最终定量地描述水饱和度和孔隙结构特征对 D_{rc} 的影响。

1 模型建立

本节首先基于水泥基材料的孔隙半径及其分布特性,构建了二维孔隙网络模型。然后,按照非饱和水泥基材料中水饱和度和临界孔径的关系,模拟PNM模型中水分分布情况。最后,依据氯离子的扩散机理,研究其在孔隙结构中的传输过程,并定量计算非饱和状态下水泥基材料的相对氯离子扩散系数。

1.1 孔隙网络几何重构

本研究采用PNM方法重构水泥基材料的孔隙结构,该方法将多孔介质复杂的几何结构简化为由相互连接的孔隙和喉道组成的网络模型^[23],进而用于模拟氯离子在水泥基材料孔隙结构中的扩散过程。

建模过程中,对压汞(MIP)试验测得的水泥基材料孔径分布曲线^[28]提取特征参数作为模型的输入参数。具体而言,在孔径分布范围内划分若干孔组,以各孔组中心值 r_c 作为等效半径,依据分布曲线计算各个孔组的孔隙数量,生成用于投放的孔隙。成功生成孔隙后,在孔隙空间内进行孔隙投放与通道连接。具体流程如下:首先通过生成的孔隙数目计算代表性单元体(RVE)内孔隙间距和孔隙格点数目,创建规则孔隙格点网络。然后,随机选择格点投放孔隙,检测待投放孔隙与已投放孔隙的圆心距,若大于两孔隙半径之和的1.05倍,则孔隙之间不会相互重叠,否则重新选择格点进行投放。当所有孔隙投放完毕后,按通道连接规则连接相邻孔隙。在通道连接方案中,基于相邻孔隙距离越近越容易连通的设想,经对比验证,采用以下的连通规则:若2个相邻孔隙的半径之和(sum)大于孔隙间隙(H)与经试验校准的比例系数(m)的乘积(即 $\text{sum} > m \times H$),则两孔隙连通,反之不连通。孔隙随机投放、重叠检测以及相邻孔隙连接的详细算法流程如图1所示。

完成孔隙投放与通道连接的步骤后,成功构建的孔隙网络模型如图2所示(尺寸:50 μm \times 50 μm)。该模型是在孔隙率 $p = 25\%$ 时生成的,其中孔隙用圆形表示,喉道用矩形表示。由图2可以看出,符合孔径分布的孔隙体在尺寸空间的格点上随机分布,相邻孔隙依照特定的连通规则通过喉道相互连接。

在水泥基材料的孔隙结构表征中,连通度和迂曲度是2个关键的评价指标^[29]。本研究通过标记连通孔隙,统计被标记连通孔隙的个数 n_{marked} 和最后一列中被标记连通孔隙个数的最小值 n_g ,可计算出所建立孔

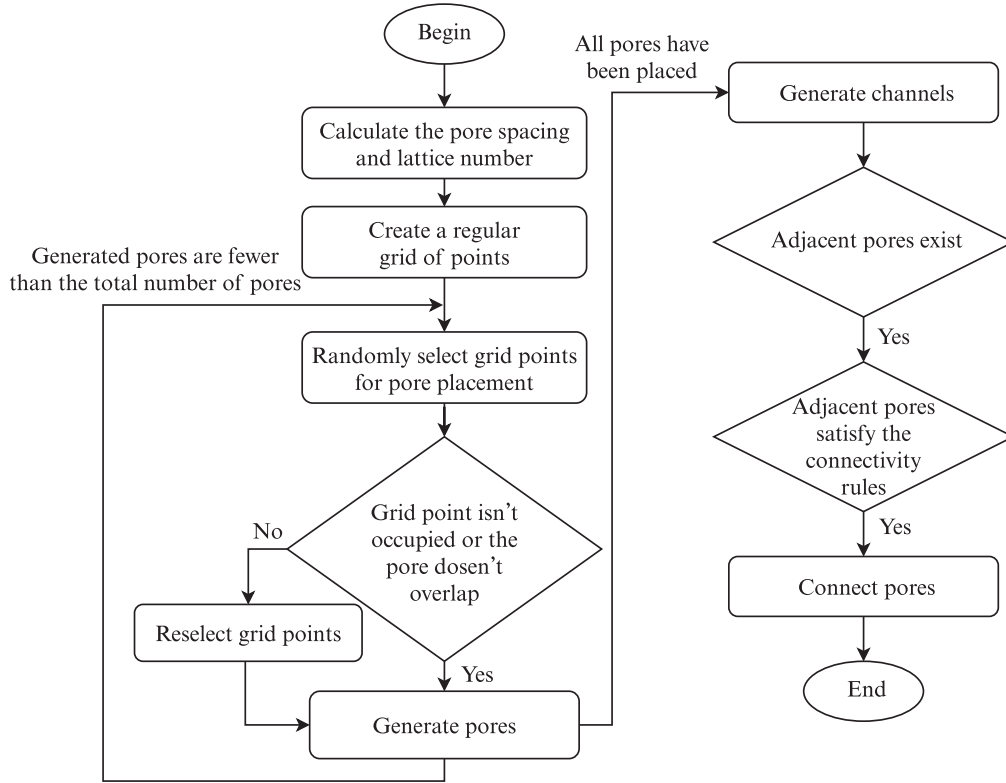
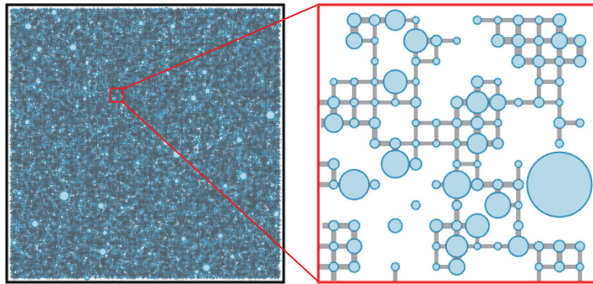


图1 孔隙投放与通道连接算法

Fig. 1 Pore placement and channel connection algorithm



(a) Schematic of the pore network model (size: 50 μm × 50 μm) (b) Local magnification of the pore network model

图2 孔隙网络模型

Fig. 2 Pore network model

隙网络模型的连通度和迂曲度。连通度描述了网络中孔隙体的相互连通程度,通过连通孔隙数量与域中总孔隙数量的比值来定义,假设总孔隙个数为 n_{total} ,孔隙网络模型中的连通度(η)可由下式计算^[6]:

$$\eta = \frac{n_{marked}}{n_{total}} \quad (1)$$

迂曲度是衡量多孔介质孔隙结构中渗流路径曲折性的重要参数,通过宏观流动方向内流动路径的有效长度(最短孔隙通道 L_g)与直线距离 L 的比值来表示。假设水平孔隙总数为 n_h ,则孔隙网络模型中的迂曲度 τ_g 可由下式计算^[30]:

$$\tau_g = \frac{n_g}{n_h} \quad (2)$$

1.2 非饱和状态下的水分分布模型

非饱和状态下,孔隙中的水分分布和孔隙网络的连通性会显著变化^[31],饱水的大孔干燥后会降低孔隙结构的连通性,减少氯离子扩散通道,从而降低材料的扩散性能。本研究采用孔隙几何法^[32]模拟水泥浆体的非饱和形态。水饱和度定义为饱水孔隙与域内所有连通孔隙的比值。假设多孔材料孔隙水分分布仅取决于自身孔隙特征,对于某一特定水饱和度 S_w ,半径小于临界值 r_c 的孔隙被水填充,而半径大于 r_c 的孔隙处于干燥状态^[33]。

图3展示了随着水饱和度的降低,水分填充孔隙以及可供氯离子扩散的连通孔隙的变化情况。由图3可知:当水饱和度为100%时,所有连通的孔隙被水分填充,为氯离子扩散提供大量通道;当水饱和度降至80%时,大孔优先被干燥,此时,氯离子从左侧侵入并开始扩散,虽然含水的连通孔隙仍较多,但由于未达到逾渗阈值,氯离子的最大扩散深度降低至水饱和度为100%时扩散深度的一半左右;当水饱和度降至50%时,更多的大孔被干燥,氯离子的可抵达连通孔隙区域进一步收缩,由于连通路径的减少,氯离子在孔隙结构中的扩散性能大幅下降。Liu等^[34]的研究证实,基于该理论模拟的非饱和状态水分分布对于氯离子扩散的预测具有一定的稳定性。在非饱

和水泥基材料孔隙结构中,连通度定义为饱水孔隙的连通性度量,即相互连通且充满水的孔隙体积与

总连通孔隙体积的比值^[6],同样可以采用标记法进行计算。

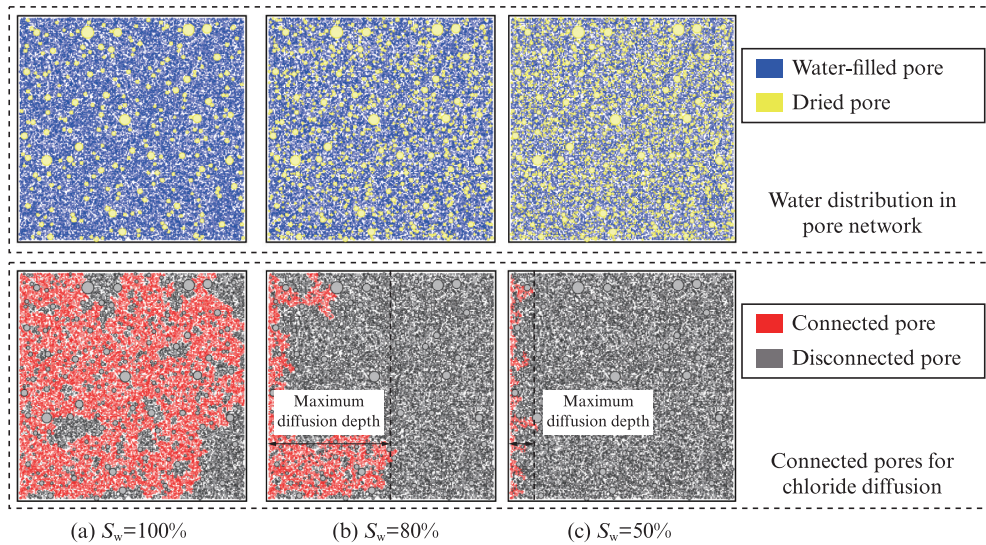


图3 不同水饱和度下水分布和氯离子扩散通道

Fig. 3 Water redistribution and chloride diffusion channels at different water saturations

1.3 氯离子扩散模型

氯离子的扩散过程可以用 Fick 第二定律描述^[35]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

式中: C 为距离扩散表面 x 处的氯离子浓度; t 为扩散时间; D 为氯离子扩散系数; x 为扩散深度。

此外,扩散过程也应该考虑氯离子的结合效应^[36]。故对式(3)进行修正:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

式中: S 为结合氯离子浓度,采用 Langmuir 公式^[37]进行计算。

$$S = \frac{aC}{w(1 + bC)} \quad (5)$$

式中: w 为发生氯离子扩散时的含水率,以单位重量水泥浆体计,取 $w = 0.3$; a 、 b 为经试验拟合确定的常数^[38],取 $a = 0.42$, $b = 0.8$ L/mol。

将式(5)代入式(4)可得:

$$(1 + \lambda) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

式中: $\lambda > 0$,为无量纲参数,可以用下式表示。

$$\lambda = \frac{a}{w(1 + bC)^2} \quad (7)$$

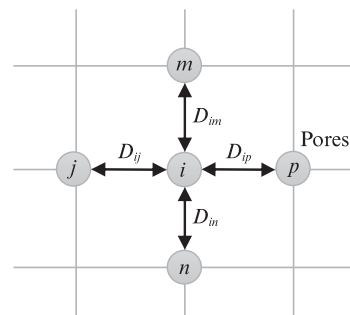
在非饱和状态下,为了更准确地描述氯离子的扩散行为,需同时考虑水饱和度和孔隙结构特征的影响。本文采用 Li 等^[39]提出的模型对特定孔径的氯

离子扩散系数进行计算,该模型综合考虑了孔隙率、迂曲度和孔径效应的影响。孔隙的氯离子扩散系数 $D_k(r)$ 定义为孔隙半径 r 的函数:

$$D_k(r) = k_e k_r D_0 = \frac{D_0 \lg(r/r_{\min})}{(3 - p) [\beta + \lg(r/r_{\min})]} \quad (8)$$

式中: k_e 是考虑孔径效应的折减系数; k_r 是考虑迂曲度影响的折减系数; D_0 是氯离子在纯水中的扩散系数, $D_0 = 2.03 \times 10^{-9}$ m²/s; r_{\min} 是考虑扩散的最小孔隙半径,通常与氯离子的半径相当; β 与材料性能密切相关,可由传统扩散试验确定,本文根据 Li 等^[39]的研究成果,取 $\beta = 6$ 。

图4为扩散系数网络。如图4所示,圆圈代表孔隙, m 、 n 、 i 、 j 、 p 为孔隙标号, D_{ij} 代表孔隙 i 、 j 之间的氯



D_{ij} : Chloride diffusion between pore i and pore j
 D_{im} : Chloride diffusion between pore i and pore m
 D_{ip} : Chloride diffusion between pore i and pore p
 D_{in} : Chloride diffusion between pore i and pore n

图4 扩散系数网络

Fig. 4 Diffusion network

离子扩散系数(按下式计算),其他类推。

$$D_{ij} = \frac{2D_i D_j}{D_i + D_j} \times \theta \quad (9)$$

式中: D_i 、 D_j 分别为孔隙*i*和*j*的氯离子扩散系数,可由式(8)计算得到; θ 为表征孔隙间连通性的系数,若孔隙间相互连通,则 $\theta=1$,反之, $\theta=0$,该系数受孔隙空间分布和不同水饱和度下水分布的共同影响。

$$C_i^{n+1} = C_i^n + \frac{1}{1+\lambda} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2} [D_{ij}(C_i^n - C_j^n) + D_{ip}(C_p^n - C_i^n)] + \frac{1}{1+\lambda} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta y^2} [D_{im}(C_m^n - C_i^n) + D_{in}(C_i^n - C_n^n)] \quad (10)$$

取孔隙间距作为空间步长,对式(10)求解,得到氯离子在孔隙网络中任意时间和任意位置的浓度分布曲线。经曲线拟合,可得出不同水饱和度 S_w 下的表观氯离子扩散系数 $D_{cp}(S_w)$ 。相对氯离子扩散系数 D_{rc} 是衡量非饱和水泥基材料中氯离子扩散性能的关键指标^[40]。某一特定水饱和度 S_w 下的 D_{rc} 可表示为:

$$D_{rc}(S_w) = \frac{D_{cp}(S_w)}{D_{cp}(S_w = 100\%)} \quad (11)$$

通过分析相对氯离子扩散系数 $D_{rc}(S_w)$ 与孔隙率、孔径分布、连通度等的数值关系,可描述孔隙网络中的氯离子扩散行为,从而深入探究孔隙结构特征对氯离子扩散的影响。

2 模型校准与验证

为确保模型的可靠性与有效性,本研究分别从孔隙网络的几何微观结构和氯离子扩散性能预测两方面对所建模型展开校准与验证。

在孔隙网络的几何微观结构方面,现有的氯盐侵蚀试验为确保氯离子的单向扩散,除试件与溶液的接触表面外,其余各面均用环氧树脂密封^[32]。因此,可采用二维网络模拟真实孔隙结构中的氯离子扩散,进而大幅降低计算复杂度。为验证其可行性,本研究构建了多组孔隙特征一致的二维和三维模型,对比两者预测的氯离子扩散性能。本节以孔隙率 $p=25\%$ 、连通度 $\eta=60\%$ 、以及文献[28]中砂浆的孔径分布曲线的孔隙结构参数为例。图5(a)、(b)分别为孔隙网络的三维和二维模型。图5(c)对比了二维和三维模型的氯离子扩散曲线。图5(d)给出了 D_{rc} 随 S_w 的变化曲线。由图5可见,虽然三维模型预测的氯离子扩散浓度略大于二维模型,但二者预测的偏差小于5%,且 D_{rc} 随 S_w 的变化曲线基本重合。这说明在模型孔隙特征值一致的情况下,二维模型即可较准确地预测孔隙网络中氯离子的扩散过程。

在二维平面内研究氯离子扩散, Δx 是水平方向的空间步长(即相邻孔隙在水平方向的间距), Δy 是竖直方向的空间步长(即相邻孔隙在竖直方向的间距)。采用有限差分法对式(6)进行求解,对空间的二阶微商采用中心差格式,对时间的一阶微商采用向前差分格式进行离散,从而对孔隙网络模型中的氯离子扩散进行模拟,得到扩散方程的差分格式:

图6展示了孔隙率改变时模型计算得到的连通度变化曲线,该曲线的变化规律符合Bentz等^[41]提出的阈值理论:不考虑纳米级凝胶孔,毛细孔孔隙率在低于某个临界值时,孔隙之间基本不相互连通;一旦超过这个阈值,连通度急剧增加。本研究将所建二维模型的连通度校准至与Bentz等^[41]的三维理论值一致,以确保毛细孔连通度取值的可靠性。

在氯离子扩散性能预测方面,采用文献[42-44]中的试验数据对测得的相对氯离子扩散系数随水饱和度的变化曲线进行了验证。若文献报道有连通度数据,则校准模型的连通度与文献试验数据一致;若无相关数据,则参考Bentz模型的连通度。用于模型验证的5种不同样品的参数见表1。

表1列出的用于模型验证的样品中,M5、M6为普通硅酸盐水泥(OPC)砂浆试块^[42];MF5为含30%粉煤灰(FA)和70%OPC的砂浆试块^[42],与等水胶比的M5相比,由于掺合料的存在,MF5孔隙连通度更小;PCP为孔隙率较高的OPC净浆试块^[43];H-25为大孔径占比较高的OPC混凝土试块^[44]。各样品采用MIP测得的孔径分布见图7(a)。图7(b)展示了不同试块的 D_{rc} 随 S_w 的变化情况。由图7(b)可见,模型预测结果与试验结果呈现出良好的一致性,表明本模型能模拟氯离子扩散并预测其相对氯离子扩散系数。

3 结果讨论与参数分析

3.1 水饱和度对氯离子扩散性能的影响

水泥基材料在实际服役环境中常处于非饱和状态,其内部孔隙水饱和度随环境温湿度动态变化,会显著影响氯离子传输机制^[45-46]。由图7(b)可见, D_{rc} 与 S_w 密切相关,其数值随着 S_w 的降低而显著下降:(1)当 S_w 从100%降至60%时, D_{rc} 急剧下降,表明在该水饱和度区间内, S_w 的降低使氯离子在材料中的扩散性能大幅减弱。这可能由于孔隙中水分连通通

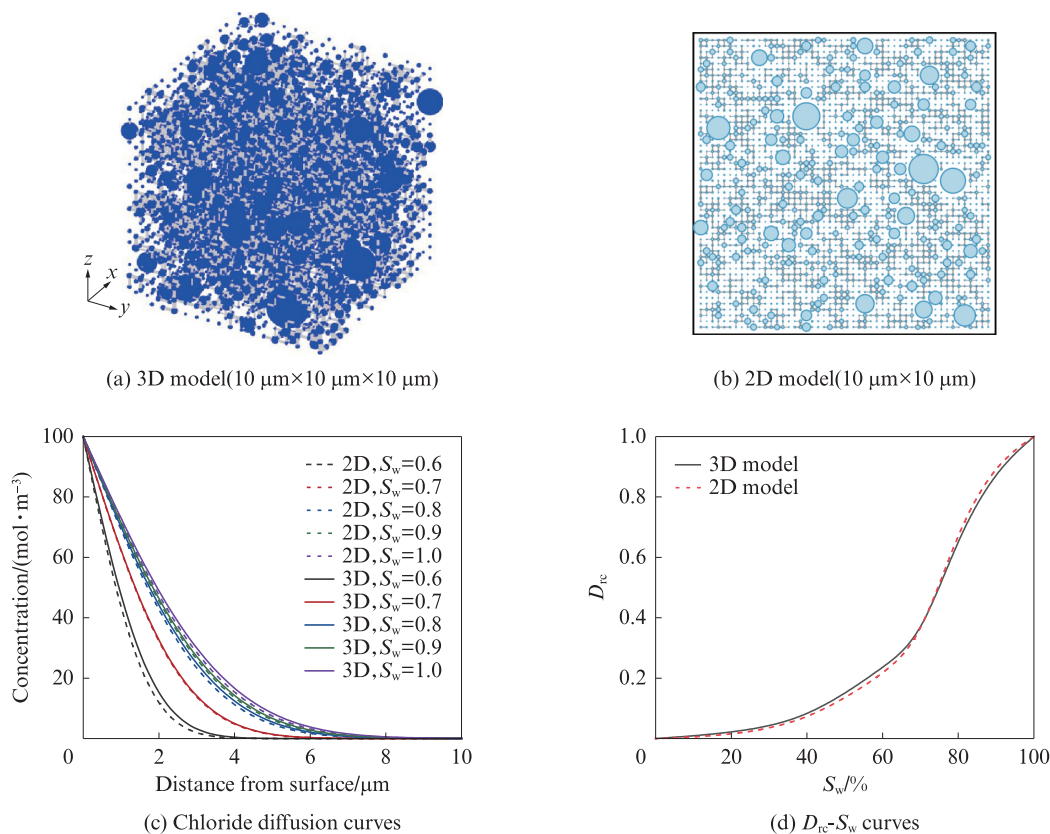


图5 二维模型与三维模型对比

Fig. 5 Comparison of 2D model and 3D model

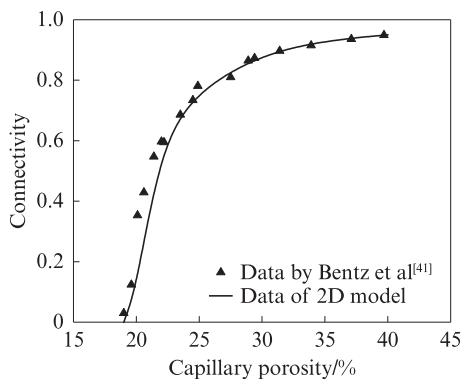


图6 连通度与毛细孔隙率的关系

Fig. 6 Relationship between connectivity and capillary porosity

表1 模拟样品参数

Table 1 Parameters of simulated samples

No.	Sample	Porosity(by volume)/%	Water-cement ratio	Connectivity
1	M5 ^[42]	21.0	0.50	0.54
2	MF5 ^[42]	27.3	0.50	0.48
3	M6 ^[42]	27.7	0.60	0.67
4	PCP ^[43]	39.0	0.43	0.88
5	H-25 ^[44]	16.3	0.60	0.23

道减少,导致可供氯离子扩散的空间大幅缩减。(2)当 S_w 进一步降低时, D_{rc} 稳定在较低的水平且变化幅

度趋于平缓,此时氯离子扩散受水饱和度 S_w 变化的影响较小。

此外,图7(b)中5种样品 D_{rc} 随 S_w 变化所呈现的差异性也证实了水泥基材料的孔隙率、孔径分布特征和孔隙连通度等孔隙结构特征对不同水饱和度下氯离子的扩散行为具有显著影响,进一步说明了从孔隙尺度研究水泥基材料扩散性能的必要性。

3.2 孔隙率对氯离子扩散性能的影响

孔隙率决定了孔隙总量,是水泥基材料微观结构的关键参数。本节控制孔隙网络孔径分布不变^[28],建立不同孔隙率的孔隙网络模型,探究孔隙率对水泥基材料扩散性能的影响,结果见图8。图8(a)表明,不同孔隙率下 D_{rc} 均随 S_w 下降而降低,且低孔隙率下孔隙网络中氯离子扩散性能对水饱和度变化更为敏感。这是因为低孔隙率的结构可供氯离子扩散的孔隙空间更少且孔隙间连通性能更差,因此水饱和度的降低导致的低孔隙率结构连通性下降效应比高孔隙率结构更为显著。且随着孔隙率的降低,水泥基材料中氯离子的扩散性能下降。

根据Fick第二定律,氯离子扩散由浓度梯度驱动^[35]。在这一过程中,孔隙率较高的结构意味着有更多的孔隙空间供氯离子传输,从而提供更多的潜在扩散路径。图8(b)展示了相同水饱和度($S_w =$

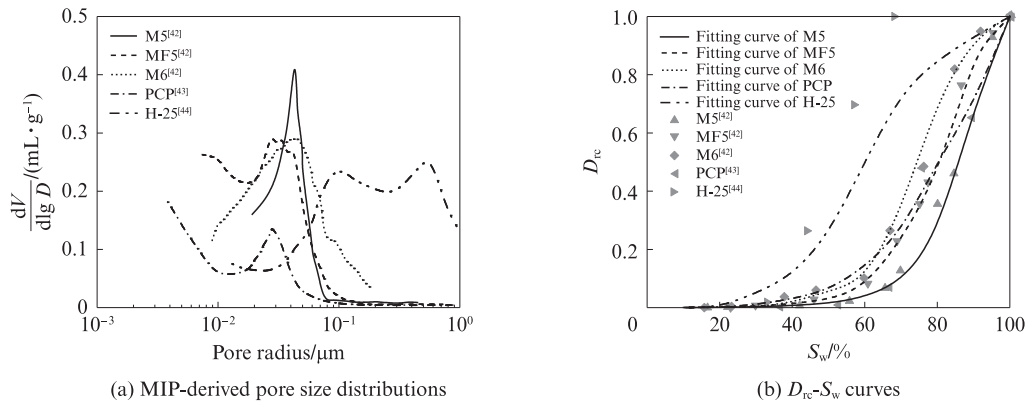


图7 孔隙网络中相对氯离子扩散系数预测值与试验值对比

Fig. 7 Comparison between predicted and experimental relative chloride diffusion coefficient in pore network

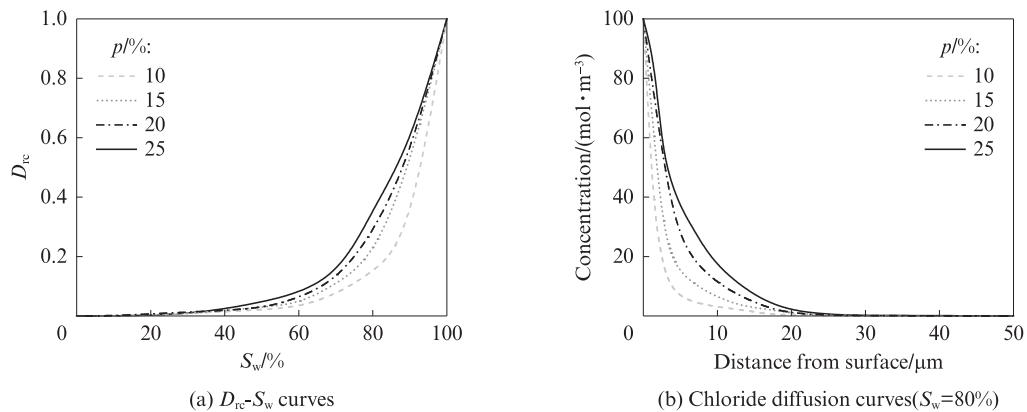


图8 不同孔隙率下的氯离子扩散性能分析

Fig. 8 Analysis of chloride diffusion performance under different porosities

80%)、不同孔隙率下氯离子浓度随扩散深度的变化曲线。由图8(b)可以看出,在相同深度处,孔隙率更大的网络结构往往有着更高的氯离子浓度,说明高孔隙率有利于氯离子的传输,相较于低孔隙率结构而言,高孔隙率结构中氯离子能够更迅速地渗透进水泥基材料内部。

3.3 孔径分布对氯离子扩散性能的影响

在氯离子扩散过程中,孔隙网络的孔径分布直接影响着其孔隙连通性和氯离子扩散性能^[47]。为了探究孔径分布对氯离子扩散性能的影响,本节在控制变量条件下,假设孔径符合对数正态分布^[48],选取大孔径($10^{-3} \sim 5 \mu\text{m}$)、中等孔径($5 \times 10^{-4} \sim 2 \mu\text{m}$)和小孔径($10^{-4} \sim 1 \mu\text{m}$)^[49]三种案例(孔径分布参数见表2),模拟不同孔径分布下的孔隙结构,结果见图9。图9直观地体现了各个案例孔隙半径的分布区间与

峰值特征。

图10(a)显示了不同孔径分布模型的相对氯离子扩散系数 D_{rc} 随水饱和度 S_w 的变化情况。由图10(a)可见,在水饱和度60%~100%区间,随着水饱和度的降低,平均孔径越小的孔隙结构 D_{rc} 对 S_w 的响应越敏感。相同水饱和度下($S_w = 80\%$)传输相同时间后的氯离子浓度分布如图10(b)所示。由图10(b)可见,即使在孔隙率和水饱和度相同的条件下,孔径分布不同的孔隙网络中氯离子扩散性能也存在显著差异,大孔隙比例较高的案例3具有更高的相对氯离子扩散系数,而平均孔径较小的案例1的孔隙结构中氯离子扩散性能较差,这种差异表现为在相同深度处平均孔径越小的孔隙网络中氯离子的浓度越低。该结果强调了在氯离子扩散模型中,考虑孔隙结构的孔径分布的重要性。

表2 孔径分布参数

Table 2 Parameters of pore size distribution

No.	Pore size/ μm	Porosity(by volume)/%	Location parameter	Shape parameter	Connectivity	Distribution characteristic
1	10^{-4} -1	25	-1.278 8	1.2	0.62	Small
2	5×10^{-4} -2	25	-1.878 8	1.2	0.64	Middle
3	10^{-3} -5	25	-2.878 8	1.2	0.62	Large

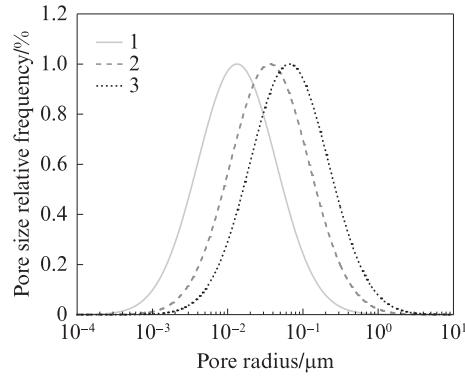


图9 三种案例的孔径分布

Fig. 9 Pore size distribution of three models

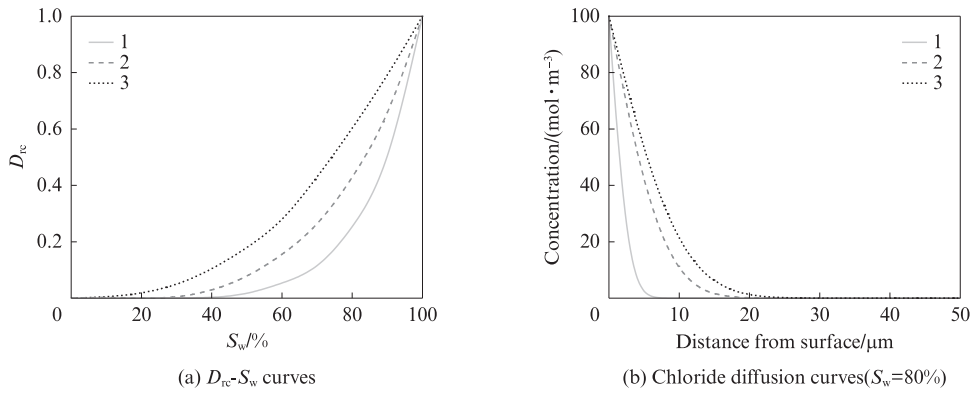


图10 不同孔径分布下的氯离子扩散性能分析

Fig. 10 Analysis of chloride diffusion performance under different pore size distributions

3.4 连通度和迂曲度对氯离子扩散性能的影响

前文已表明孔隙率和孔径分布均能通过影响孔隙空间中的连通度和迂曲度进而影响氯离子的扩散性能。本节将进一步探讨连通度和迂曲度与氯离子扩散性能的关系。

图11展示了孔隙网格模型中迂曲度和连通度的关系。由图11可见,迂曲度和连通度呈反比,随着连通度的增大,连通孔隙为氯离子提供了更多的扩散路径,使得氯离子能够通过更短的有效路径达到相同的渗透深度,迂曲度相应降低。这与Promentilla等^[50]通过X射线计算机显微断层扫描对硬化水泥浆体中的迂曲度进行定量分析的结果一致。

图12展示了 D_{rc} 随连通度和迂曲度的变化曲线。由图12可见:随着饱水孔隙连通度的降低和迂曲度的增大, D_{rc} 急剧降低;在连通度小于0.7以及迂曲度大于1.5的孔隙结构中, D_{rc} 低于0.2,表明此时水泥基材料中氯离子扩散显著减缓。由此可见,在低水饱和度下,孔隙网络中的水分不连续性会增加氯离子扩散路径的迂回程度,进而降低水泥基材料的氯离子扩散性能。

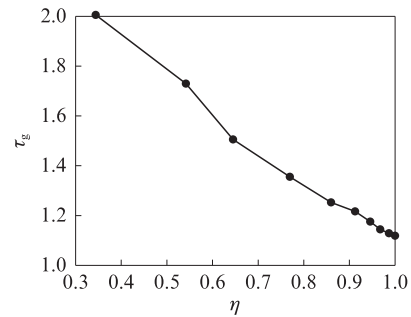


图11 迂曲度与饱水孔隙连通度关系

Fig. 11 Relationship between tortuosity and connectivity of water-filled pore

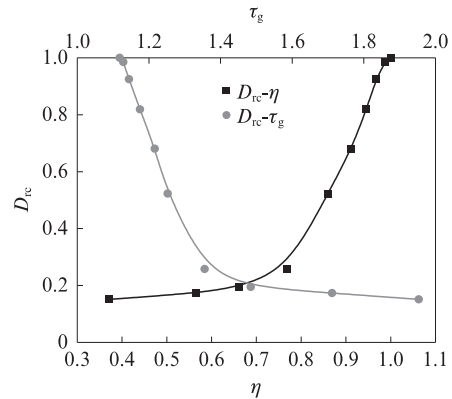


图12 相对氯离子扩散系数随连通度和迂曲度的变化曲线

Fig. 12 Variation curve of relative chloride diffusion coefficient with connectivity and tortuosity

4 结论

(1)本研究建立的孔隙网络模型将水泥基材料内部复杂的孔隙结构简化为由孔隙和喉道组成的几何结构,通过试验测得的孔径分布曲线重构微观孔隙网络,能够计算非饱和水泥基材料的孔隙结构特征,定量评估孔隙网络对氯离子扩散性能的影响,为氯离子侵蚀预测和结构耐久性研究提供新方法。

(2)基于孔隙网络模型,本研究采用孔隙几何法对非饱和条件下的水分分布状态进行模拟。考虑孔径效应和孔隙结构特征的影响,建立基于孔隙网络的氯离子扩散方程,可研究不同水饱和度条件下的氯离子扩散过程并预测相对氯离子扩散系数。

(3)相对氯离子扩散系数与水饱和度密切相关。当水饱和度从100%降至60%时,氯离子扩散性能大幅降低;随着水饱和度的进一步降低,氯离子扩散性能变化趋于平缓,且稳定在较低的水平。

(4)不同水饱和度下的相对氯离子扩散系数与孔隙结构密切相关。较低的孔隙率和较小的平均孔径均会减少氯离子扩散空间,显著影响孔隙网络的连通性,最终降低氯离子的扩散性能。未来研究将充分考虑材料性能参数,采用本模型优化材料配合比,进而延长使用寿命,降低后期维护成本。

(5)迂曲度和连通度呈反比关系。当水泥基材料的连通性降低时,氯离子扩散路径的迂曲度增加,使得氯离子扩散系数减小,从而有效提升其抗氯离子侵蚀性能。

参考文献:

- [1] 陈伟康,刘清风.干湿交替下混凝土中水分和多离子耦合传输的数值研究[J].水利学报,2021,52(5):622-632.
CHEN Weikang, LIU Qingfeng. Moisture and multi-ions transport in concrete under drying-wetting cycles: A numerical study [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2021, 52(5): 622-632. (in Chinese)
- [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] 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.
- [4] CHEN D S, YANG K K, HU D L, et al. A meso-stochastic research on the chloride transport in unsaturated concrete [J]. Construction and Building Materials, 2021, 273:121986.
- [5] 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)
- [6] ZHANG M Z, YE G, VAN BREUGEL K. Modeling of ionic diffusivity in non-saturated cement-based materials using lattice Boltzmann method [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(11):1524-1533.
- [7] PENG Z S, LIU Q F, GAO X, et al. Effects of aggregate distribution on the cracking behavior of concrete: A discrete element method study [J]. Cement and Concrete Composites, 2025, 162:106119.
- [8] CHANG H L, MU S, XIE D Q, et al. Influence of pore structure and moisture distribution on chloride "maximum phenomenon" in surface layer of specimens exposed to cyclic drying-wetting condition [J]. Construction and Building Materials, 2017, 131: 16-30.
- [9] 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.
- [10] 童良玉,刘清风.碳化对水泥基材料孔径分布及渗透速率影响的数值研究[J].建筑材料学报,2024,27(10):879-886,894.
TONG Liangyu, LIU Qingfeng. Numerical study on effect of carbonation on pore size distribution and permeability of cementitious materials [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(10):879-886,894. (in Chinese)
- [11] XIONG Q X, TONG L Y, HUANG J K, et al. Salt crystallization in porous materials: A quasi-local transport model for evaluating pore filling process [J]. Construction and Building Materials, 2025, 462:139904.
- [12] SUN C T, YUAN L Q, ZHAI X F, et al. Numerical and experimental study of moisture and chloride transport in unsaturated concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018, 189:1067-1075.
- [13] 计渊,刘清风.硫-氯耦合侵蚀和钙溶蚀作用下混凝土中物质传输与反应机理的数值研究[J].硅酸盐学报,2024,52(5):1486-1498.
JI Lie, LIU Qingfeng. Mass transfer and chemical reaction in concrete subjected to chloride-sulfate attack and calcium leaching: A numerical study [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2024, 52(5):1486-1498. (in Chinese)
- [14] XIAO J Z, LÜ Z Y, DUAN Z H, et al. Pore structure characteristics, modulation and its effect on concrete properties: A review [J]. Construction and Building Materials, 2023, 397: 132430.
- [15] GAO X, LIU Q F, CAI Y, et al. A new model for investigating the formation of interfacial transition zone in cement-based materials [J]. Cement and Concrete Research, 2025, 187:107675.
- [16] MERCADO-MENDOZA H, LORENTE S, BOURBON X. Ionic aqueous diffusion through unsaturated cementitious materials-A comparative study [J]. Construction and Building Materials, 2014, 51:1-8.
- [17] OLSSON N, LOTHENBACH B, BAROGHEL-BOUNY V,

- et al. Unsaturated ion diffusion in cementitious materials - The effect of slag and silica fume[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 108:31-37.
- [18] OLSSON N, BAROGHEL-BOUNY V, NILSSON L O, et al. Non-saturated ion diffusion in concrete - A new approach to evaluate conductivity measurements[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 40:40-47.
- [19] 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]. *建筑材料学报*, 2025, 28(12):1180-1189.
GAO Xuan, LIU Qingfeng. Numerical study on microscopic characteristics of interfacial transition zone between cement paste and aggregate[J]. *Journal of Building Materials*, 2025, 28(12): 1180-1189.(in Chinese)
- [20] TONG L Y, LIU Q F, XIONG Q X, et al. Modeling the chloride transport in concrete from microstructure generation to chloride diffusivity prediction[J]. *Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering*, 2024, 40(9):1129-1149.
- [21] TONG L Y, XIONG Q X, KE X Y, et al. Advanced modelling of moisture transport process in unsaturated cementitious materials considering multi-modal pore size distributions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2025, 198:107973.
- [22] TONG L Y, LIU Q F, XU X, et al. Effect of carbonation on transport properties of cementitious materials under different environmental conditions: A pore-scale modelling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 490:144669.
- [23] XIONG Q R, BAYCHEV T G, JIVKOV A P. Review of pore network modelling of porous media: Experimental characterisations, network constructions and applications to reactive transport[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, 192:101-117.
- [24] RAOOF A, HASSANIZADEH S M. A new formulation for pore-network modeling of two-phase flow[J]. *Water Resources Research*, 2012, 48(1):W01514.
- [25] AGRAWAL P, MASCINI A, BULTREYS T, et al. The impact of pore-throat shape evolution during dissolution on carbonate rock permeability: Pore network modeling and experiments[J]. *Advances in Water Resources*, 2021, 155: 103991.
- [26] 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.
- [27] BABAEI S, SEETHARAM S C, DIZIER A, et al. Permeability of cementitious materials using a multiscale pore network model [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 312:125298.
- [28] AMIRI O, AÏT-MOKHTAR A, SARHANI M. Tri-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry tests[J]. *Advances in Cement Research*, 2005, 17(1):39-45.
- [29] TONG L Y, ŠAVIJA B, ZHANG M, et al. Chloride penetration in concrete under varying humidity and temperature changes: A numerical study[J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 458:138380.
- [30] FU J L, THOMAS H R, LI C F. Tortuosity of porous media: Image analysis and physical simulation [J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 212:103439.
- [31] 张成琳,刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(1):69-77.
ZHANG Chenglin, LIU Qingfeng. Coupling erosion of chlorides and sulfates in reinforced concrete: A review [J]. *Materials Reports*, 2022, 36(1):69-77. (in Chinese)
- [32] TONG L Y, XIONG Q X, ZHANG M Z, et al. Multi-scale modelling and statistical analysis of heterogeneous characteristics effect on chloride transport properties in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 367:130096.
- [33] 蔡渝新,刘清风. 碱激发混凝土抗氯离子侵蚀性能的数值研究[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(6):596-603, 622.
CAI Yuxin, LIU Qingfeng. Numerical estimation on chloride erosion resistance of alkali-activated concrete [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(6):596-603, 622. (in Chinese)
- [34] LIU C, XU Z H, CHEN G F, et al. Microscopic modelling of gas diffusivity in unsaturated cementitious materials considering multiple diffusion regimes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 192:122916.
- [35] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1972, 55(10): 534-535.
- [36] WANG Y, LI L Y, PAGE C L. A two-dimensional model of electrochemical chloride removal from concrete [J]. *Computational Materials Science*, 2001, 20(2):196-212.
- [37] LUPING T, NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(2):247-253.
- [38] SERGI G, YU S W, PAGE C L. Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment[J]. *Magazine of Concrete Research*, 1992, 44(158): 63-69.
- [39] LI L Y. A pore size distribution-based chloride transport model in concrete[J]. *Magazine of Concrete Research*, 2014, 66(17/18):937-947.
- [40] 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)
- [41] BENTZ D P, GARBOCZI E J. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model [J]. *Cement and Concrete Research*, 1991, 21(2/3):325-344.
- [42] 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.
- [43] MERCADO-MENDOZA H, LORENTE S, BOURBON X. Ionic aqueous diffusion through unsaturated cementitious materials-A comparative study [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 51:1-8.