第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200223

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

谢恩慧，周春圣

(哈尔滨工业大学土木工程学院，哈尔滨 150090)

摘 要：为深入揭示水泥基材料渗透率与孔结构间的关系，以不同水灰比、不同温度水养的白水泥砂浆为研究对象，利用低场磁共振与压汞技术分别测试了砂浆在饱水与干燥状态下的孔径分布，并利用稳态渗透法测试其水分渗透率。结果表明：砂浆在饱水与干燥状态下的孔结构差异显著，临界孔径相差 1 个数量级左右，原因在于水化硅胶钙(C-S-H)凝胶具有显著的水敏性。经历 56 d 80 ℃热水养护后，由于 C-S-H 凝胶高温老化加速，饱水砂浆的孔隙率及临界孔径显著增大，孔结构明显粗化，水分渗透率增大，对耐久性不利。干燥预处理对压汞测试所得孔结构的影响可能远超高温老化，在分析孔结构变化时必须考虑水敏性的影响，否则可能得出错误结论。将孔隙视作不同大小的毛细管束，经典 Kozeny-Carman 模型可基于低场磁共振测试所得饱水孔径分布曲线来准确预测水分渗透率，将比例系数取为 1.09 所得理论值与实测值的相对误差在[–42.7%, 71.1%]范围内，预测精度接近极低渗透率测试的误差水平。

关键词：水泥砂浆；水分渗透率；孔结构；低场磁共振；水敏性
中图分类号：TU528.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1808–09
网络出版时间：2020–09–18

Prediction of Water Permeability for Cement-based Material from the Pore Size Distribution Achieved by Low-field Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Technique

XIE Enhui, *ZHOU Chunsheng*
(School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to clarify the relationship between the permeability of cement-based material and its pore structure, several mortars at different water to cement ratios and curing temperatures were investigated through the measurements of their pore structures by the low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and mercury intrusion porosimetry (MIP). Their permeability coefficients to water were also measured based on the Darcy law. The results show that the pore size distribution of water-saturated mortar is obviously different from that at totally dry state, whose critical diameter is larger by roughly 1 order of magnitude. This great gap is rooted to the essential water permeability for hydrated calcium silicate (C-S-H) and thus cement-based material, making their nanoscale pore structure highly depend on water contents. Furthermore, the total porosity and critical pore size both remarkably increase after curing in hot water of 80 ℃ for 56 d, which therefore increases the water permeability. These effects are brought by the chemical aging of C-S-H gels, which harms the durability performance of cement-based material. When investigating the evolution of pore structure through common MIP, the effect of drying preconditioning on pore structure should be taken into account because it is much greater than the effect of chemical aging at elevated temperature. If treating all the pores as bundles of capillary tubes, the classical Kozeny-Carman theory is able to predict the water permeability of mortars according to the pore structure achieved through LF-NMR at water-saturated state. The relative prediction error of the Kozeny-Carman theory with a linear coefficient of 1.09 is as low as within [–42.7%, 71.1%], which is similar to the experimental error of extremely low water permeability.

Keywords: cement mortar; water permeability; pore structure; low-field nuclear magnetic resonance; water sensitivity

收稿日期：2020–03–30。　修订日期：2020–04–14。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51578194)。
第一作者：谢恩慧(1994—)，男，硕士。
通信作者：周春圣(1983—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–03–30.　**Revised date:** 2020–04–14.
First author: XIE Enhui (1994–), male, Master.
E-mail: 1150682853@qq.com
Correspondent author: ZHOU Chunsheng (1983–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: c_s_zhou@hit.edu.cn

外部环境条件作用会导致混凝土结构的耐久性能逐渐退化。该过程与环境中的侵蚀介质向材料内部迁移的速率和进程密切相关，混凝土碳化和氯离子迁移导致钢筋锈蚀是最为典型的工况。对冻融环境下的耐久性问题来说，混凝土材料的冻融损伤过程往往与环境中的水分被逐渐吸入材料内部的过程高度相关[1]。尽管水、气体及水溶性离子等不同相态的物质在水泥基材料内部孔隙迁移的路径和机理不同[2–3]，但理论研究与工程实践均表明，几乎所有耐久性劣化问题均与混凝土材料的渗透性直接相关，水分渗透率可能是最重要的耐久性指标[4–5]。由于除水下结构外的混凝土结构材料普遍处于非饱和状态，侵蚀性气体、离子的迁移过程受含水率的影响非常显著，在量化分析二氧化碳和氯离子迁移等导致的耐久性能劣化过程时，通常须事先深入研究水分的传输过程及其空间分布，此时水分渗透率是最基础的传输性能指标之一。然而，由于现代混凝土材料的水灰比普遍较小，它的水分渗透率常低至 1×10^{-19}~1×10^{-22} m^2 量级，这比普通岩石材料的渗透率还要低 4~6 个数量级[6]。水泥基材料极低的水分渗透率使得它的试验测量非常困难。理论上，多孔材料的渗透率由孔结构唯一决定，深入研究水泥基材料的孔结构与水分渗透率的理论关系，进而通过孔结构快速测量来准确预测其水分渗透率，对混凝土结构的耐久性能分析普遍具有重要意义。

准确测试水泥基材料的孔结构是预测其水分渗透率的基础和前提条件。尽管测试多孔材料孔结构的技术多种多样，但大多数测试方法均需要在测试前对试件进行干燥预处理。对纳米孔结构非常脆弱的水泥基材料来说，几乎任何干燥作用均不可避免会使试件内部孔结构发生较大变化乃至产生微裂缝，这使得以压汞法和气体吸附法为代表的经典测孔技术测量所得孔结构特征受具体干燥预处理方法的影响非常显著[7–8]。换句话说，压汞法等孔结构测试技术实际测量得到的是多孔材料在干燥状态下的孔结构特征，干燥作用的影响无法从测量结果中解耦并剔除。更为重要的是，作者最近利用低场磁共振技术开展的试验研究成果表明[9–10]，水化硅酸钙凝胶的微观结构对失水作用特别敏感，干燥失水或异丙醇脱水作用均会使纳米层间孔塌陷，层间孔体积的显著减小将使附近凝胶孔等大孔孔径显著增大，进而使水泥基材料的整体孔结构显著粗化，临界孔径和逾渗孔径等特征孔径会增大 1 个数量级左右，这也是同种水泥基材料的气体渗透率要比其水分渗透率高 2~3 个数量级的本质原因[9]。相关试验研究很早就发现并广泛报道了气体与水分渗透率差异明显的异常现象[11–14]，但通常笼统地认为是由于气体渗透率测试前要求必须进行的干燥预处理导致微裂纹的产生使然。然而，即使采用惰性异丙醇溶液来置换掉原孔隙水并测量其异丙醇渗透率，同样发现它显著高于水分渗透率且非常接近于气体渗透率[9, 13]。由于此时试件没有经历干燥作用，显然微裂缝并非是渗透率差异显著的原因[9]，真实物理原因在于干燥失水/异丙醇置换脱水都会使 C-S-H 凝胶内部发生显著的干缩，进而使水泥基材料在干燥或脱水状态下的孔结构显著区别于饱水状态。作者发现这一重要现象并将之称作“水敏性”，它意味着水泥基材料的孔结构随含水量的变化发生显著变化。因此，基于压汞法等测量所得干燥状态下的孔结构无法准确预测水泥基材料的水分渗透率，这也是文献中大多数模型基于干燥孔结构进行预测所得水分渗透率通常比试验测量结果高 1~2 个数量级的根本原因[15–20]。尽管有部分研究尝试通过优化经典 Katz-Thompson 模型[21–22]参数来提高水分渗透率预测精度[20, 23]，但由于未能认识到水泥基材料在干燥与饱水状态下的孔结构存在显著差异，几乎所有基于压汞法等测试所得干燥孔结构特征的模型预测结果与实测水分渗透率依然差别显著[9]。此外，假设凝胶内外的孔隙呈双模态分布，利用广义有效介质理论可以大幅提高水分渗透率的预测精度[24]，但此时物理模型过于复杂，具体参数的物理意义不甚明确且难以确定其合理数值，适用性存在较大疑问。

考虑到水泥基材料具有显著水敏性，预测水泥基材料的水分渗透率要求准确测试它在原位饱水状态下的孔结构特征，此时可供选择的测孔技术有限。本工作尝试利用能够原位、无损、快速测量饱和水泥基材料孔结构的低场磁共振弛豫技术来探测其孔径分布，并依据描述孔结构与渗透率关系的经典模型来对其水分渗透率进行预测分析，进而支撑水泥基材料耐久性能的分析与评价。

1　低场磁共振弛豫测孔原理

1.1　磁共振弛豫现象

磁共振是指具有自旋磁矩的原子核在外磁场作用下吸收特定频率电磁波进而改变所处能量状态的现象。在外加静磁场 B_0 中，具有一定净磁矩和角动量的原子核会以 Larmor 频率 $F=\gamma B_0/2\pi$ 围绕静磁场方向进动，宏观上形成磁化矢量 M_0，其中 γ (Hz/T)

为磁性核的旋磁比[25]。当垂直于B_0施加频率为F的交变电磁场B_1时，自旋原子核将吸收电磁能量并产生磁共振现象，使宏观磁化矢量M_0的方向偏离外加静磁场B_0。控制电磁脉冲的能量使宏观磁化矢量M_0的偏转角恰好为90°时，宏观磁化矢量被扳转到与B_0正交的平面上。脉冲电磁场B_1关闭后，宏观磁化矢量M_0逐渐发生散相，它在与B_1正交平面上的分量M_{xy}按指数规律逐渐衰减[25]，

$$M_{xy} = M_0 \exp(-t / T_2) \tag{1}$$

其中：t(s)为衰减时间；T_2(s)为横向弛豫时间。宏观磁化矢量M_0在正交平面上分量的衰减过程称为横向弛豫，它与原子核的性质及其周边的物理化学环境密切相关。当外磁场强度B_0较低时，通过激发并跟踪多孔材料孔隙水中氢核的横向弛豫过程，可以有效探测多孔材料的孔结构等物理信息。

1.2 孔结构测试原理

当对孔隙内部充满水分或其它富含氢核液体的多孔材料进行磁共振弛豫测试时，氢核的横向弛豫速率$1/T_2$是自由弛豫、表面弛豫和扩散弛豫3种弛豫机理的线性叠加[26]，

$$\frac{1}{T_2} = \left(1 - \frac{\lambda S}{V}\right)\frac{1}{T_{2\mathrm{B}}} + \frac{\lambda S}{V}\frac{1}{T_{2\mathrm{S}}} + \frac{1}{T_{2\mathrm{D}}} \tag{2}$$

其中：V (m^3)是液体体积；S (m^2)是孔隙表面积；λ (m)是单层液膜厚度(水膜厚度λ=0.3 nm[27])；$T_{2\mathrm{B}}$ (s)是自由液体的横向弛豫时间；$T_{2\mathrm{D}}$ (s)是氢核扩散效应导致的扩散弛豫时间；$T_{2\mathrm{S}}$ (s)表示孔隙表层液膜的表面弛豫时间。通常，液体的自由弛豫时间$T_{2\mathrm{B}}$(自由水的$T_{2\mathrm{B}}$=2~3 s)通常比表面弛豫时间$T_{2\mathrm{S}}$ (水泥基材料内部水分的$T_{2\mathrm{S}}$通常为毫秒级)高好几个数量级，自由弛豫的贡献可忽略。同时，若能严格控制磁共振测试系统静磁场B_0的均匀程度，通过严格控制待测多孔材料试件内部铁磁性物质的含量来严格控制次生磁场的非均匀性，则扩散弛豫的贡献也可忽略不计。在利用CPMG脉冲序列来测试多孔介质内部水分的横向弛豫特性时，采用足够短的回波间隔有助于抑制扩散弛豫的贡献[28]。试件内部铁磁性物质导致的非均匀次生磁场也会增强扩散弛豫效应，使用较低的静磁场强度也有助于控制扩散弛豫的影响程度[29]。在严格控制磁共振测试仪器、待测试件及具体测试参数的条件下，自由弛豫和扩散弛豫的贡献均可以忽略，此时孔内液体的横向弛豫速率由多孔材料的比表面积决定，即

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V},\ \rho_2 = \lambda / T_{2\mathrm{S}} \tag{3}$$

其中，系数ρ_2 (m/s)是表征孔壁与表层液膜相互作用导致横向弛豫速率显著加快的表面弛豫速率，它由多孔材料的表面特性及孔隙流体种类决定。与常用的压汞测孔法类似，若同样采用圆柱形孔假设，则横向弛豫时间T_2与孔隙的等效半径r(m)之间近似满足线性关系，

$$r = 2\rho_2 T_2 \tag{4}$$

该式是利用氢核的横向弛豫机理来测试多孔介质在饱和状态下孔结构的基本表达式。

水泥基材料等多孔介质的孔结构非常复杂，其等效孔径通常在很大范围内均有分布，可将它表示为r_i (m)，则式(1)~式(4)中的横向弛豫时间T_2应替换成时间谱T_{2i} (s)。通常，可采用CPMG脉冲序列来测试孔隙液体的横向弛豫时间谱[30]，此时CPMG脉冲回波序列的幅值$M(t)$是横向弛豫时间各不相同的多个组分的线性叠加，

$$\begin{aligned} &M(t) = M_0 \sum_i f_i \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right), \\ &f_i = V_i / V, \sum_i f_i = 1 \end{aligned} \tag{5}$$

其中，V_i (m^3)和f_i分别为横向弛豫时间为T_{2i}的孔隙水所占的体积及体积分数。式(5)常采用逆拉普拉斯反演算法(ILT)进行数值求解[31]，计算得到核磁矩M_0及横向弛豫时间谱$f_i(T_{2i})$，进而依据式(4)可转换得到待测试件的孔径分布曲线$f_i(r_i)$。由于核磁矩M_0与试件内部液体所含氢核数量成正比，若已知单位体积液体的核磁矩，则可依据该线性关系计算得到待测试件所含液体体积V。利用CPMG脉冲序列进行实际测试时，总是不可避免地存在一定的噪声信号，此时式(5)成为病态方程，测试信号的信噪比通常需要达到一定要求才能采用ILT算法来计算得到较为准确的数值解[31]。

1.3 表面弛豫速率

从式(4)可见，在依据横向弛豫时间谱T_{2i}计算多孔材料的孔径分布时，表面弛豫速率ρ_2的取值至关重要，它与具体多孔材料孔壁的物理化学性质及孔隙流体的种类密切相关。将式(5)在t=0处展开并只保留第一项，则在$t\to 0$时近似有

$$M(t) \cong M_0\left(1 - \frac{t}{T_{2,\mathrm{Init}}}\right),\ T_{2,\mathrm{Init}}^{-1} = \sum_i f_i / T_{2i} \tag{6}$$

其中，$T_{2,\ \mathrm{Init}}$ (s)是$t\to 0$时的初始弛豫时间。由上式可知，在时间t足够小的初始弛豫阶段，脉冲回波幅值$M(t)$近似与t成正比，依据该特性可以确定初始弛豫时间。考虑到表面弛豫主要发生在固液接触

面上，对孔隙比表面积较大的水泥基材料来说，表面吸附单层水分子与内部水分之间通常满足快速交换条件[32–33]，此时有

$$\frac{1}{T_{2i}}=\frac{1}{T_{2\mathrm{B}}}+\lambda\left(\frac{1}{T_{2\mathrm{S}}}-\frac{1}{T_{2\mathrm{B}}}\right)\frac{S_i}{V_i} \tag{7}$$

将上式代入式(6)并整理可得：

$$T_{2,\mathrm{Init}}^{-1}=\frac{\lambda S_0}{V}\frac{1}{T_{2\mathrm{S}}}+\left(1-\frac{\lambda S_0}{V}\right)\frac{1}{T_{2\mathrm{B}}},\ S_0=\sum_i S_i \tag{8}$$

由该式可知，当水泥基材料试件的含水率逐渐降低到孔壁表面只吸附单层水分子膜时，上式等号右边第二项等于 0，使得此时的初始弛豫时间 $T_{2,\mathrm{Init}}$ 等于表面弛豫时间 $T_{2\mathrm{S}}$，将它代入式(3)即可确定对低场磁共振测孔非常关键的表面弛豫速率ρ_2。

2　实验

2.1　材料

为使低场磁共振测孔的结果具有良好的代表性并减少铁磁性物质的不确定性影响，采用 52.5 级白色硅酸盐水泥(河北乾宝特种水泥有限公司生产，白度高于 87)和 ISO 标准砂制备的砂浆作为试验研究对象，灰砂比恒定为 1:3，水灰比分别为 0.35 (WM35)、0.40 (WM40)、0.45 (WM45)、0.50 (WM50)和 0.55 (WM55)，不添加任何其它掺合料和外加剂。所用白色硅酸盐水泥的化学组成为：CaO (62.60%)，SiO_2 (21.70%)，Al_2O_3 (14.59%)，MgO (2.34%)，SO_3 (2.30%)，R_2O(0.41%)，Fe_2O_3(0.48%)，铁含量比普通硅酸盐水泥大约低 1 个数量级。

按设计配合比称量原材料并搅拌均匀后，将白水泥砂浆浇筑在 100 mm×100 mm×300 mm 塑料模具中，24 h 拆模并浸泡在恒温 20 ℃的饱和石灰水中养护至 28 d 龄期后，利用钻芯机在棱柱体中部取芯并切割出足够数量的直径 25 mm、高度分别为 25 mm 和 50 mm 的小圆柱体，真空饱水(抽真空至绝压 2 Pa 并维持 2 h，之后将饱和石灰水清液吸入并继续抽真空 1 h，关泵后常压浸泡 21 h 以上)后备用。

2.2　测试

将一半圆柱试件在 20 ℃温水中养护至 168 d 龄期，将另一半试件先在 80 ℃热水中养护 56 d 后再 20 ℃温水养护至相同龄期，热水养护的升温与降温速度控制在 10 ℃/h 以内。每个水灰比、不同养护温度下随机选取直径为 25 mm、高度为 25 mm 的圆柱体试件 2 块并统一编号，分别利用稳态渗透法和低场磁共振测试技术测试得到同一个试件的水分渗透率和饱水状态下的孔径分布。以 WM45-80C-2 为例，该编号表示水灰比为 0.45、80 ℃热水养护的第 2 块白水泥砂浆试件。此外，每组水灰比、不同养护温度下随机选取直径为 25 mm、高度为 50 mm 的试件 2 块用于低场磁共振脉冲回波测试以确定砂浆材料的表面弛豫速率ρ_2。

2.2.1　水分渗透率测试　　采用配备准三轴压力室的稳态渗透仪来测试砂浆试件ϕ25 mm×25 mm 的水分渗透率[13]，测量时围压控制在 6 MPa 以上，以密封试件侧面，上游进水压力的表压值 P (Pa)恒定为 3 MPa 的较高值以驱动试件内部孔隙水发生流动，下游出水口直接敞向大气。为使试件内部水分流动达稳态，水分渗透率测试持续 7 d，最终累积进水量与测试时间成良好的线性关系，通过线性拟合最后 6 h 的进水量数据可得试件内部的稳态流量 Q (m^3/s)，根据 Darcy 定律可计算得到水分渗透率 k_{W} (m^2)为

$$k_{\mathrm{w}}=\frac{Q}{\alpha}\frac{\mu_{\mathrm{w}}L}{P} \tag{9}$$

其中：α (mm^2)为试件横截面积；L (mm)为试件平均厚度；μ_{w} (Pa·s)为测试温度下水分的动黏度。

2.2.2　饱水孔结构测试　　在完成水分渗透率测试后，立即快速擦干试件表面自由水并称量其质量，再用聚乙烯薄膜包裹严密后，采用北京青檬艾柯(Limecho)科技有限公司生产的 2 MHz 磁共振分析仪 Lime-MRI-D2 来测试试件在饱和状态下的孔结构。该型号设备的磁场强度为 0.047 T，磁体温控精度可达±0.01 ℃(实际测试时设定为比室温略高的 30 ℃)，样品有效探测范围为ϕ25.4 mm×60 mm，在该范围内的磁场均匀度可达 150×10^{-6}；脉冲宽度的控制精度达 10 ns，最短回波间隔低至 60 μs，最大脉冲回波个数达 200 000。作者前期开展的试验研究表明[9–10]，该型号设备的关键性能参数达到国际领先水平，特别适合用于水泥基材料的测试分析。利用 CPMG 脉冲序列来测试饱水试件内部氢核的横向弛豫过程，回波间隔τ_{e} (s)采用最小值 60 μs，以采集弛豫时间非常短的 C-S-H 凝胶内部纳米孔隙水的弛豫信号；脉冲回波个数 n 采用 30 000~80 000 个，以采集得到弛豫时间很长的试件内大孔自由水的弛豫信号；扫描次数取 64 次，以使横向弛豫数据的信噪比高于 90；CPMG 脉冲扫描的等待时间取 15 s，以使氢核在扫描前完全极化且相邻 2 次扫描互不干扰，最终测量得到 CPMG 脉冲回波序列 $M(t=i\tau_{\mathrm{e}})$ $(i=1, 2, 3...n)$，利用 ILT 算法即可反演计算得到孔隙水的横向弛豫时间谱 $f_i(T_{2i})$。

在严格控制砂浆试件的铁磁性物质含量并按上述参数设置进行 CPMG 扫描时，ILT 反演所得核磁矩 M_0 与砂浆试件的 105 ℃可蒸发水含量始终成正比且误差很小[10]。也就是说，本试验采用的低场磁共振分析仪及测试方法能完整采集砂浆材料所有可蒸发水的弛豫信号，进而能完整测试其孔结构。

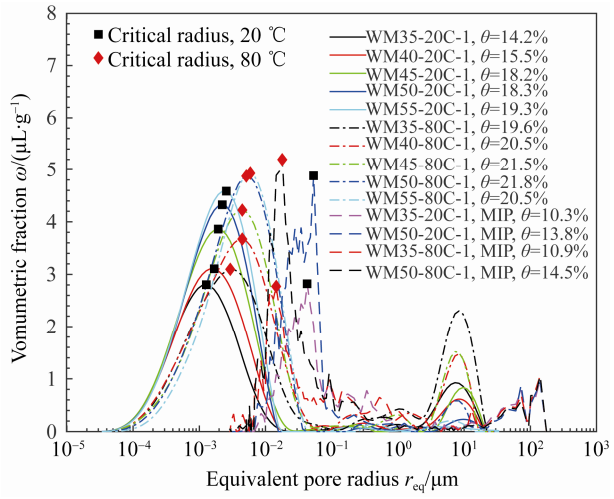
2.2.3 表面弛豫速率测试 由式(3)、式(6)和式(8)可知，对饱和孔结构测试特别关键的表面弛豫速率 ρ_2 由砂浆表面弛豫时间 T_{2S} 决定，它在数值上等于孔壁只吸附单层水分子时的初始弛豫时间 $T_{2,\,Init}$，后者可利用 Spin Echo 脉冲序列测量不同时刻 $t\to0$ 的回波幅值 $M(t)$并利用式(6)进行线性拟合得到。具体测试时，将ϕ50 mm×25 mm 砂浆试件放入下部装有过饱和醋酸钾溶液(平衡相对湿度为 23%)的密闭干燥器的上层空间，再一起放入 20 ℃恒温箱内进行等温脱附试验直至质量恒定(每周质量相对变化小于 0.1%)，此时可认为试件内部孔壁只吸附单层水分子[10]。将试件取出并用聚乙烯薄膜包裹严密后，利用 Hahn spin echo 脉冲序列测量 t=60、70、.....120 μs 时的回波幅值，采用较短等待时间 0.5 s、2 048 次扫描以获得信噪比较高的回波信号，据此最终计算得到表面弛豫速率ρ_2。

2.2.4 干燥孔结构测试 为了与低场磁共振测试所得饱水状态下的孔结构进行对比，试验额外选取 20 ℃温水和 80 ℃热水养护的 WM35 和 WM50 两组砂浆材料各 2 个试件作代表，先 80 ℃真空干燥至质量恒定再于 105 ℃烘 24 h[34–35]，接着采用压汞法测试它们在完全干燥状态下的孔径分布。压汞试验采用 Auto Pore® IV 9500 型全自动压汞仪进行测试，最高施加 228 MPa 的进汞压力，依据各级进汞压力下的进汞体积可换算得到孔径分布曲线，计算时汞的表面张力取 0.485 N/m，接触角取 130°，可探测的最小孔隙半径约为 2.8 nm。

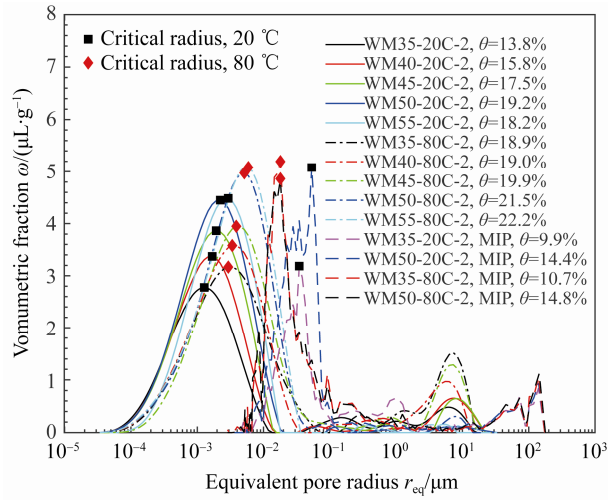
3 结果与讨论

3.1 孔结构特征分析

3.1.1 饱水状态 在将低场磁共振弛豫测试所得横向弛豫时间谱转换成孔径分布之前，应首先确定白水泥砂浆的表面弛豫速率ρ_2。由于ρ_2 由孔壁的物理化学性质与流体种类决定，可认为同种水泥制作而成的砂浆材料的孔壁有关性质保持一致，进而具有相同的表面弛豫速率ρ_2。共对 20 个不同水灰比砂浆试件开展 Hahn 脉冲回波测试，计算得到砂浆表面弛豫速率为(1.69±0.26) nm/ms，不同条件养护的试件无差异[36]。在此基础上，可将低场磁共振测试所得横向弛豫时间谱转换成等效孔径分布曲线，如图 1 所示。



(a) Group 1



(b) Group 2

图 1 砂浆试件的孔径分布曲线

Fig. 1 Pore size distribution curve of mortars

由图 1 可见，低场磁共振测试所得孔径分布曲线重现性很高且大致成双峰模式，左峰代表凝胶内部纳米级孔；由于 1 μm 以上孔隙水几乎处于自由状态，则右峰表示较大孔隙内的自由水。对比 2 峰的面积可见，砂浆绝大部分水分分布在凝胶内部纳米级孔隙内，自由水含量均很少。

由试件在 20 ℃与 80 ℃水中养护后的孔隙率θ结果可见，虽然热水养护显然会提高水泥水化程度，但同时也使砂浆试件的孔隙率显著增大。对比低场磁共振测试所得孔径分布曲线可知，20 ℃温水养护砂浆试件的纳米孔隙主要分布在 20 nm 以下，而

80 ℃热水养护试件的纳米孔隙主要分布在40 nm以下，临界孔径及代表纳米孔隙的左峰面积均明显增大。这说明，C-S-H 凝胶在高温养护条件下容易发生老化，凝胶内部的孔隙率显著增大且孔隙整体粗化，这与 Jennings 等对凝胶老化的试验分析结果相吻合[37–38]。低场磁共振技术能有效表征包括凝胶内部纳米孔隙的结构特征。

3.1.2　干燥状态　　采用经典压汞法测量所得 2 组代表性砂浆试件在干燥状态下的孔结构见图 1。整体上，压汞法测量所得孔结构大致也具有 2 个尖峰，右侧分布在 100 μm 左右的孔隙面积大致与低场磁共振测试所得结果的右峰相当但位置有所偏离，这是由两种测孔方法的原理不同导致。更重要的是，压汞结果的左峰显著偏离磁共振测试结果。无论是 20 ℃温水还是 80 ℃热水养护，压汞法测量所得临界特征孔径大致比低场磁共振法所得结果要高 1 个数量级，这是由 C-S-H 凝胶干燥后层间孔塌陷、凝胶孔增大使孔结构整体粗化所致，即作者前期研究发现并提出的水敏性概念[9–10]。水泥基材料的孔结构对干燥失水作用特别敏感，明显依赖于含水率。

由于压汞法无法探测一定孔径以下的小孔，它测量所得孔隙率显著偏小。更重要的是，当对比 20 ℃温水与 80 ℃热水养护试件的压汞孔结构可以发现，此时临界孔径在热水养护后反而明显减小，这与低场磁共振测试所得结果完全相反，从而容易得出热水养护提高水泥水化程度进而使孔结构整体细化的错误结论。最强有力的反证在于，根据实测所得水分渗透率可知，80 ℃热水养护后所有砂浆试件的水分渗透率均显著提高。由于水分渗透率是孔结构的综合反应，这充分说明砂浆材料的孔结构在热水养护之后应显著粗化。结合水敏性概念可知，压汞法测量所得孔径分布曲线只能在一定程度上代表干燥状态下的孔结构，它受干燥作用的影响非常显著。在利用压汞法来分析孔结构变化趋势时，如果忽略水敏性的显著影响，很可能得出错误结论。

3.2　水分渗透率分析

3.2.1　试验结果　　利用稳态水分渗透仪直接测试砂浆材料的水分渗透率所得结果见表 1 和图 2。

由表 1 和图 2 可见，20 ℃温水养护砂浆材料的水分渗透率分布在 2.1×10^{-20}~10.1×10^{-20} m^2 范围内，大致随水灰比的增大而增大。当经历 80 ℃热水养护 56 d 后，砂浆材料的水分渗透率显著增大，主要分布在 3.7×10^{-20}~26.1×10^{-20} m^2 范围内，每组砂浆的水分渗透率均值是 20 ℃温水养护试件的 2.6~4.9 倍，且低水灰比砂浆的增大幅度更为明显，根本原因在于热水养护导致 C-S-H 凝胶老化且砂浆的孔结构明显粗化，这与前文孔结构分析所得结论相吻合。由于热水养护后不同水灰比砂浆材料的总孔隙率相差不大，此时水分渗透率随水灰比的增大而增大的趋势并不明显，水灰比为 0.35~0.45 砂浆的水分渗透率相差无几，水灰比在 0.50 以上 2 组砂浆的水分渗透率也差别不大，但依然比低水灰比砂浆的水分渗透率要高 1 倍左右。高温养护会显著提高水泥基材料的孔隙率和渗透率，对耐久性不利。

表 1　砂浆试件水分渗透率实测值与 KC 模型预测值

Table 1　Measured and predicted water permeability k_w of mortar specimens

Sample No.	$k_w\times10^{20}/m^2$		Sample No.	$k_w\times10^{20}/m^2$	
	Tested	Predicted		Tested	Predicted
WM35-20C-1	2.1	2.4	WM35-80C-1	9.3	12.2
WM35-20C-2	2.2	2.0	WM35-80C-2	11.3	11.6
WM40-20C-1	2.3	2.9	WM40-80C-1	14.0	11.9
WM40-20C-2	2.2	2.9	WM40-80C-2	3.7	9.9
WM45-20C-1	3.5	4.0	WM45-80C-1	11.2	14.9
WM45-20C-2	3.6	3.9	WM45-80C-2	9.5	20.6
WM50-20C-1	9.7	4.1	WM50-80C-1	26.1	16.7
WM50-20C-2	4.9	4.3	WM50-80C-2	18.4	13.3
WM55-20C-1	5.5	4.8	WM55-80C-1	25.8	21.6
WM55-20C-2	10.1	8.3	WM55-80C-2	14.0	14.0

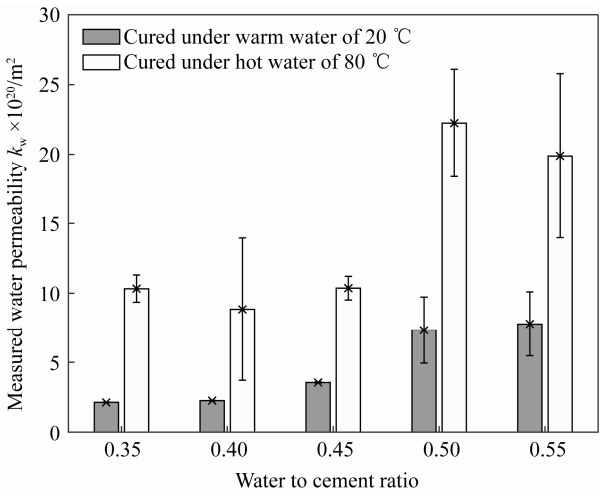


图 2　20 ℃与 80 ℃养护试件的实测水分渗透率

Fig. 2　Measured water permeability of mortars cured under water of 20 ℃ and 80 ℃

3.2.2　Kozeny-Carman 模型　　多孔材料的渗透率由其孔结构确定，相关研究已经提出多个依据孔径分布曲线或特征孔径来预测渗透率的数学模型，其

中 Kozeny-Carman(KC)模型是最简单的经典模型。对边长为 L (m)的固体多孔材料来说，该模型将内部孔隙等效成由 N 个长度为 L、半径为 r_i (m)的直毛细管束组成，则渗透率 k (m^2)为[15, 39]

$$k=\sum_{i=1}^{N}\frac{\pi r_i^4}{8L^2}=\frac{\pi N\left\langle r^4\right\rangle}{8L^2} \tag{10}$$

其中，〈 〉表示取平均。同时，体积孔隙率θ可写作

$$\theta=\sum_{i=1}^{N}\frac{\pi r_i^2 L}{L^3}=\frac{\pi N\left\langle r^2\right\rangle}{L^2} \tag{11}$$

单位总体积的比表面积 A (m^{-1})可表示为：

$$A=\sum_{i=1}^{N}\frac{2\pi r_i\ L}{L^3}=\frac{2\pi N\left\langle r\right\rangle}{L^2} \tag{12}$$

根据积分中值定理可知，必然存在系数 b 使得渗透率 k 可由孔隙率θ和比表面积 A 表示为[15, 39]

$$k=b\theta^3\ /\ A^2 \tag{13}$$

当所有毛细管半径均相等时，系数 b 的值为 0.5；当毛细管半径在[0, r_{max}]区间均匀分布时，系数 b 的值为 1.35/2。由于水泥基材料的孔径分布、孔隙连通性及曲折度非常复杂，系数 b 的数值很难确定。在利用低场磁共振测试得到连续孔径分布 $f_i(r_i)$后，若将水泥基材料的孔隙视作由体积分数为 f_i、等效半径为 r_i的毛细管束组成，则它的孔隙率θ和单位总体积的比表面积 A 可通过累加得到，在合理确定比例系数 b 的数值后，即可直接进行渗透率预测。

3.2.3 渗透率模型验证 由式(13)可见，KC 模型认为水分渗透率与表征孔结构的特征物理量 θ^3/A^2 成正比。为了验证该比例关系，依据低场磁共振测试所得孔结构计算特征物理量 θ^3/A^2，并绘图表示它与 20 ℃温水与 80 ℃热水养护试件的实测水分渗透率之间的关系如图 3 所示。尽管并没有区分砂浆材料的水灰比，但无论是 20 ℃温水还是 80 ℃热水养护，式(13)给出的线性关系均大致成立，线性拟合所得比例系数 b=1.09，相关系数约 0.81。这表明，如果采用低场磁共振测试所得饱水状态下的孔径分布曲线，KC 模型在预测水泥基材料水分渗透率时具有良好的适用性。

为了进一步分析 KC 模型对水分渗透率的预测能力，将比例系数取定 b=1.09，直接基于 20 ℃温水与 80 ℃热水养护砂浆试件在饱水状态下的孔结构信息来计算 KC 模型的预测值，它与水分渗透率实测值的对比如图 4 和图 5 所示。可见，对 20 ℃温水养护砂浆材料来说，KC 模型计算所得水分渗透率与实测值的相对误差在[–42.7%, 29.6%]较小范围内；KC 模型对 80 ℃热水养护砂浆的预测值与实测值的相对误差在[–32.7%, 71.1%]范围内，这与砂浆材料极低水分渗透率的测试精度有关。KC 模型预测结果的相对误差看似较大，但如果与相关文献利用压汞测试所得孔径分布曲线进行预测所得结果的误差动辄达 1~2 个数量级相比[15–20]，KC 模型的预测精度已大幅提高并接近极低水分渗透率的试验测量误差水平，理论预测误差可控制在 70%以内，并能准确反映水分渗透率随水灰比和孔隙率的变化趋势。在预测水泥基材料的水分渗透率时，基于饱水状态下的孔结构进行分析是确保预测精度的关键。

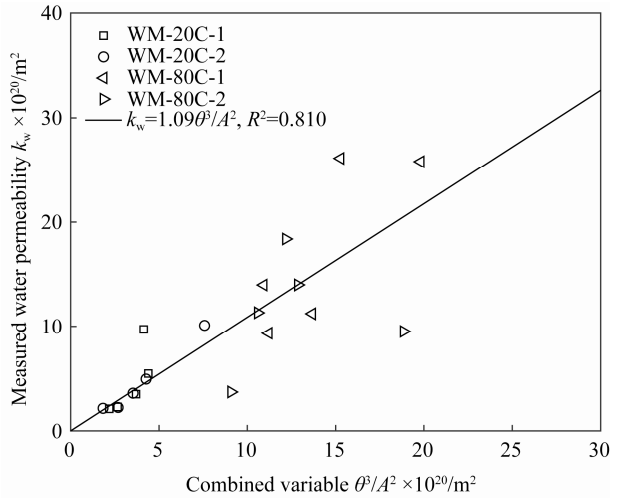


图 3 实测水分渗透率与砂浆孔结构特征变量的关系

Fig. 3 Relationship between measured water permeability and combined variable for pore structure of mortars

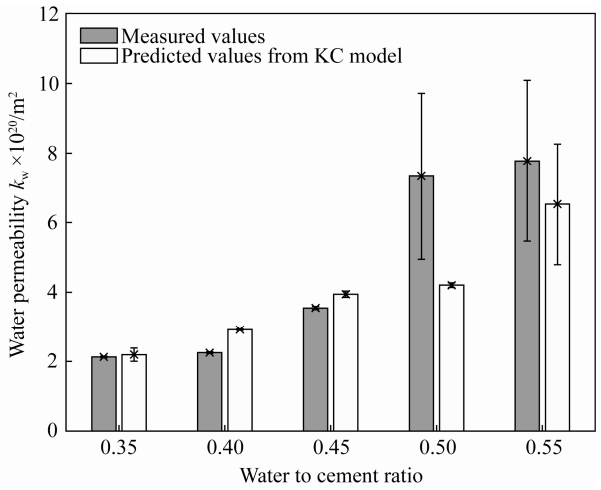


图 4 20 ℃温水养护试件水分渗透率的实测值与预测值

Fig. 4 Measured and predicted water permeability of mortars cured under warm water of 20 ℃

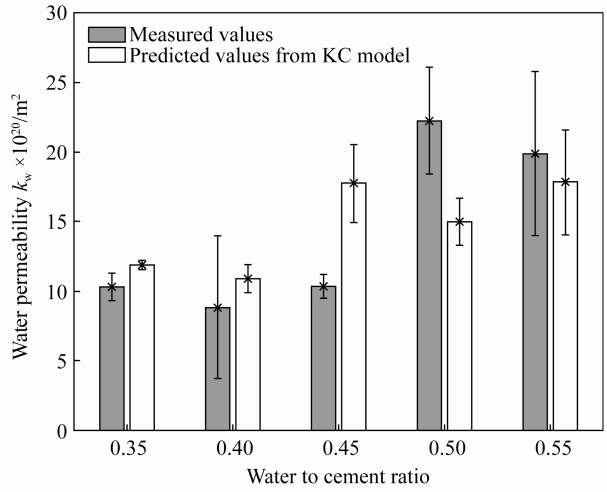


图 5　80 ℃温水养护试件水分渗透率的实测值与预测值

Fig. 5　Measured and predicted water permeability of mortars experiencing curing under hot water of 80 ℃

4　结论

1) 砂浆材料在饱水与干燥状态下的孔径分布曲线存在显著差异，临界孔径的差异约 1 个数量级。压汞法测试所得孔径分布曲线受干燥预处理的影响非常显著，这在分析水泥基材料孔结构演化时必须考虑，否则可能得出错误结论。

2) 在 80 ℃热水养护较长时间后，C-S-H 凝胶会发生显著老化，导致砂浆材料整体的孔结构明显粗化，水分渗透率也显著增大。

3) 基于低场磁共振弛豫技术测试所得饱水状态下的孔结构特征，即使将孔隙视作平行直毛细管束的简单 Kozeny-Carman 模型也可准确预测水泥基材料的水分渗透率，相对误差在[–42.7%, 71.1%]范围内。

参考文献:

[1] FAGERLUND G. The international cooperative test of the critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete[J]. Mater Struct, 1977, 10(58): 231–253.

[2] CERNY R, ROVNANIKOVA P. Transport Processes in Concrete[M]. Spon Press, London and New York, 2002.

[3] AFGC (French Association of Civil Engineering). Concrete design for a given structure service life, state-of-the-art and guide for the implementation of a predictive performance approach based upon durability indicators[R]. AFGC Scientific and Technical Documents, Paris, 2007.

[4] MEHTA P K. Durability of concrete--fifty years of progress?[J]. ACI Spec Publ, 1991, 126: 1–32.

[5] FELDMAN R F. Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability[C]//Proceedings of the Eighth International Congress on the Chemistry of Cement Rio de Janeiro, Brazil, 1986: 337–356.

[6] POWERS T C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste[J]. J Am Ceram Soc, 1958, 41(1): 1–6.

[7] ZHANG J, SCHERER G W. Comparison of methods for arresting hydration of cement[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(10): 1024–1036.

[8] ZHANG Z, SCHERER G W. Supercritical drying of cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2017, 99: 137–154.

[9] ZHOU C, REN F, WANG Z, 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.

[10] ZHOU C, REN F, 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.

[11] BAMFORTH P B. The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gas[J]. Mag Concr Res, 1987, 39(138): 3–11.

[12] HEARN N, Comparison of water and propan-2-ol permeability in mortar specimens[J]. Adv Cem Res, 1996, 8(30): 81–86.

[13] LOOSVELDT H, LAFHAJ Z, SKOCZYLAS F, Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(9): 1357–1363.

[14] WANG W, LIU J, AGOSTINI F et al., Durability of an ultra high performance fiber reinforced concrete (UHPFRC) under progressive aging[J]. Cem Concr Res, 2014, 55: 1–13.

[15] GARBOCZI E J. Permeability, diffusivity and microstructural parameters: A critical review[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(4): 591–601.

[16] EL-DIEB A S, HOOTON R D. Evaluation of the Katz-Thompson model for estimating the water permeability of cement-based materials from mercury intrusion porosimetry data[J]. Cem Concr Res, 1994, 24(3): 443–455.

[17] CHRISTENSEN B J, MASON T O, JENNINGS H M. Comparison of measured and calculated permeabilities for hardened cement pastes[J]. Cem Concr Res, 1996, 26(9): 1325–1334.

[18] TUMIDAJSKI P J, LIN B. On the validity of the Katz-Thompson equation for permeabilities in concrete[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(5): 643–647.

[19] BAROGHEL-BOUNY V, MAINGUY M, COUSSY O. Isothermal drying process in weakly permeable cementitious materials—Assessment of water permeability[C]//Materials science of concrete, Special volume: Ion and mass transport in cement-based materials, American Ceramic Society, 2011: 59–80.

[20] NOKKEN M R, HOOTON R D. Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete[J]. Mater Struct, 2008, 41(1): 1–16.

[21] KATZ A J, THOMPSON A H. Quantitative prediction of permeability in porous rock[J]. Phys Rev B, 1986, 34(11): 8179–8181.

[22] KATZ A J, THOMPSON A H. Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements[J]. J Geophys Res-Sol Ea, 1987, 92(B1): 599–607.

[23] BAGEL L, ZIVICA V. Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: on the choice of effective pore structure parameter[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(8): 1225–1235.

[24] CUI L, CAHYADI H J. Permeability and pore structure of OPC paste[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(2): 277–282.

[25] COATES G, 肖立志, PRAMMER M 著, 孟繁莹译. 核磁共振测井原理与应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2007.
COATES G, XIAO L Z, PRAMMER M, NMR logging principles and

applications[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007.

[26] BROWNSTEIN K R, TARR C E. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion[J]. J Magn Reson, 1977, 26(1): 17–24.

[27] ORAZIO F, BHATTACHARJA S, HALPERIN W P, et al. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass[J]. Phys Rev B, 1990, 42(16): 9810–9818.

[28] LOWDEN B D, PORTER M J, POWRIE L S. T2 relaxation time versus mercury injection capillary pressure: Implications for NMR logging and reservoir characterization[C]//European Petroleum Conference. Society of Petroleum Engineers, 1998.

[29] KLEINBERG R L, FAROOQUI S A, HORSFIELD M A. T1/T2 ratio and frequency dependence of NMR relaxation in porous sedimentary rocks[J]. J Colloid Interface Sci, 1993, 158(1): 195–198.

[30] MEIBOOM S, GILL D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times[J]. Rev Sci Instrum, 1958, 29(8): 688–691.

[31] VENKATARAMANAN L, SONG Y Q, HURLIMANN M D. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions[J]. IEEE Trans Signal Process, 2002, 50(5): 1017–1026.

[32] HALPERIN W P, BHATTACHARJA S, D'ORAZIO F. Relaxation and dynamical properties of water in partially filled porous materials using NMR techniques[J]. Magn Reson Imaging, 1991, 9(5): 733–737.

[33] MENDELSON K S, HALPERIN W P, JEHNG J Y, et al. Surface magnetic relaxation in cement pastes[J]. Magn Reson Imaging, 1994, 12(2): 207–208.

[34] MARSH B K, DAY R L, BONNER D G. Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash[J]. Cem Concr Res, 1985, 15(6): 1027–1038.

[35] 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.

[36] XIE E, ZHOU C, SONG Q, et al., The effect of chemical aging on water permeability of white cement mortars in the context of sol-gel science[J]. Cem Concr Comp, 2020, 114: 103812.

[37] JENNINGS H M. Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage[J]. Mater Struct, 2004, 37(1): 59–70.

[38] THOMAS J J, JENNINGS H M. A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(1): 30–38.

[39] COSTA A. Permeability-porosity relationship: a reexamination of the Kozeny-Carman equation based on a fractal pore-space geometry assumption[J]. Geophys Res Lett, 2006, 33(2): L02318.