

饱水水泥砂浆孔结构的低场磁共振测试分析

杨振丽, 周春圣

(哈尔滨工业大学土木工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 由于水化硅酸钙(C-S-H)凝胶干缩湿胀, 水泥基材料在干燥与含水状态下的孔结构差异显著且受干燥制度的影响, 干燥状态下测量所得孔结构特征及其演化规律的代表性和准确性存疑。为深入揭示孔结构随水灰比演化的基础规律, 以典型白水泥砂浆为研究对象, 利用低场磁共振和压汞法分别测试饱水和干燥时的孔结构特征, 同时测量得到水分渗透率。结果表明: 利用饱水时的离散孔径分布, 基于平行毛细管束假设的经典 Kozeny-Carman 模型, 可准确预测水分渗透率; 水灰比对饱水砂浆孔结构和水分渗透率的影响规律基本一致。压汞测试所得孔径分布离散性较大, 且难以反映水灰比影响规律, 干燥状态下测试所得孔结构特征及据此建立的孔径分级方式具有明显局限性。由于孔结构全面影响硬化水泥基材料宏观性能, 且低场磁共振技术能避免干燥预处理的显著影响, 利用该技术实现饱水状态孔结构的测试分析对水泥基材料科学研究具有重要价值。

关键词: 饱水水泥砂浆; 孔结构; 水灰比; 水分渗透率; 低场磁共振测试技术; 压汞法

中图分类号: TU528.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1391-10

网络出版时间: 2022-04-01



Pore Structure of Water-Saturated Cement Mortars by Low-Field Nuclear Magnetic Resonance

YANG Zhenli, ZHOU Chunsheng

(School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Calcium silicate hydrate (C-S-H) gels shrink upon drying and swell upon wetting due to the specific water sensitivity, making that the pore structure of cement-based material depends on its water content. The representativeness and accuracy of the pore structure characteristics and its development obtained in a totally dry state are questionable because of the influence of drying preconditioning. To explore the evolution of pore structure of cement-based materials with respect to water to cement (w/c) ratio, several typical white cement mortars were investigated by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and mercury intrusion porosimetry (MIP). Meanwhile, their permeability coefficients to water were also measured. The results show that the discrete pore size distribution (PSD) achieved by LF-NMR in a water-saturated state can be used to predict the water permeability through a classical Kozeny-Carman model based on the parallel cylindrical pores. The effect of w/c ratio on the pore structure of water-saturated mortars is consistent with that on the water permeability. However, the PSD curves measured by MIP scatter remarkably, which cannot reflect the effect of w/c ratio on the pore structure of mortars. As a result, the pore structural characteristics obtained in a dry state are limited, which makes the typical pore classifications questionable. Since the pore structure plays a fundamental role in interpreting almost all the properties of hardened cement-based materials, it is essential to detect the more relevant pore structure in a water-saturated state through LF-NMR to avoid the effect of drying preparation.

Keywords: water-saturated cement mortar; pore structure; water to cement ratio; water permeability; low-field nuclear magnetic resonance; mercury intrusion porosimetry

水泥基材料诸多性能都与其复杂孔隙结构紧密关联^[1], 单个孔隙的尺寸、形状、表面形貌等难以

描述, 整体孔隙网络的表征难度更大。选用适当方法测试并分析复杂孔隙结构的关键特征, 是开展水

收稿日期: 2021-08-11。 修订日期: 2021-11-12。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52078172)。

第一作者: 杨振丽(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 周春圣(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-11. Revised date: 2021-11-12.

First author: YANG Zhenli (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 20S033108@stu.hit.edu.cn

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

E-mail: C_S_Zhou@hit.edu.cn

泥基材料理论与试验研究的基础。从不同性能研究角度,通常关注孔隙率、孔径分布、比表面积、临界孔径和逾渗孔径等孔结构特征参数,多采用压汞法和气体吸附法等进行测试分析。相较于孔隙率和其它特征参数,孔径分布能更准确地区分不同尺寸孔隙影响的差异,有助于强度、渗透率、氯离子扩散系数等性能的定量分析^[2]。水泥基材料内部孔隙尺寸跨越从埃到毫米等多个尺度,依据孔径对孔隙进行合理分类,能准确揭示各类孔隙对宏观性能的影响规律,有利于定性或定量研究孔结构与材料性能间的关系,进而有效评估与调控水泥基材料的宏观性能。

在分析水泥基材料内部孔结构及相关性能时,常结合 C-S-H 凝胶微结构及孔隙网络的物理模型进行孔径分级。Powers 等^[3-6]对硬化水泥浆的水蒸气吸附等温线和化学结合水开展了大量试验研究,认为 C-S-H 凝胶由具有层状规则结构的颗粒随机堆积而成;他们将控制气体吸附行为的 C-S-H 凝胶内部层状孔称作凝胶孔(体积分数约 28%,层间距约 1.8 nm);将凝胶颗粒随机堆积形成的间隙称作毛细孔。Feldman 等^[7-8]提出的 C-S-H 凝胶模型认为,颗粒内部凝胶层呈随机无序排列并形成层间孔隙空间(孔径 $2r=0.5\sim 2.5$ nm),水分能可逆地自由出入层间孔,这与黏土矿物的层状微结构类似。Daimon 等^[9]对 Feldman-Sereda 模型进行了修正,将凝胶颗粒间的较大孔隙定义为凝胶间孔($r=3\sim 200$ nm),它可用高分辨率扫描电子显微镜进行观察;将扫描电子显微镜无法观测的凝胶内部较小孔隙定义为凝胶内孔($r=0.6\sim 1.6$ nm),它可细分成微晶间孔和类似于层间孔的微晶内孔,且微晶间孔接触水将膨胀。Wittmann 等^[10-12]提出的 Munich 模型认为,C-S-H 凝胶是由无定形胶体颗粒构成的三维网络状凝胶(Xerogel),胶体颗粒表面吸附有薄层水膜,颗粒随机堆积同样形成凝胶间孔;当相对湿度改变时,胶体颗粒的表面能和颗粒间存在的拆开压力发生变化并使 C-S-H 凝胶收缩或膨胀。利用小角度中子或 X 射线散射及气体吸附试验,Jennings 等^[13-16]对 C-S-H 凝胶进行了细致的分析与建模,认为它存在高密度和低密度 2 种不同状态,并将 C-S-H 凝胶内部孔隙细分成胶粒内孔($r<1$ nm)、小凝胶孔($r=1\sim 3$ nm)和大凝胶孔($r=3\sim 12$ nm),不同尺寸孔隙对气体吸附比表面积、干燥收缩和徐变等性能的影响存在显著差异。对水泥基材料来说,随着水泥颗粒逐渐水化,C-S-H 凝胶及氢氧化钙等水化产物占据的空间越来越多,未

消耗部分水分蒸发后留下的通道形成毛细孔和气孔等粗孔。由于 C-S-H 凝胶的微结构非常复杂且尚无公认模型,从微结构角度对水泥基材料内部孔隙进行分类还没有统一认识。

在物理模型基础上,部分学者还从孔隙对宏观性能的影响角度进行了孔径分级。Mehta 等^[17-18]全面研究了不同尺寸孔隙对强度和渗透率的影响程度,将孔隙分成微孔($2r<4.5$ nm)、小孔($2r=4.5\sim 50.0$ nm)、中孔($2r=50\sim 100$ nm)和大孔($2r>100$ nm)4 类。根据不同尺寸孔隙对强度的影响程度与规律,吴中伟^[19]将孔隙细分为无害孔($2r<20$ nm)、少害孔($2r=20\sim 50$ nm)、有害孔($2r=50\sim 200$ nm)和多害孔($2r>200$ nm)。Mehta 等和吴中伟提出的孔径分级方式已被广泛用于水泥基材料性能研究。随着混凝土材料科技进步,孔径分级方式仍在不断完善。

尽管孔径分级方式较多,但主要以气体吸附法和压汞法(MIP)的测试结果为基础,测试前或测试中都会对试件进行干燥。大量试验研究已表明,干燥作用必然导致 C-S-H 等水泥水化产物发生不可逆变化,从而显著改变孔结构^[20-21]。Zhou 等^[22-25]系统研究了饱和、干燥与部分含水状态下水泥砂浆的孔径分布及其变化过程与规律,结果表明 C-S-H 凝胶具有干缩湿胀的水敏性特征,它使得水泥基材料的孔结构随含水量变化,且干燥与饱水状态下的孔结构存在显著差异^[22]。气体吸附法和 MIP 等方法只能测量得到干燥状态下的孔结构特征。利用气体吸附法和压汞法测得的孔结构信息,可较准确地评估强度(受含水率影响较小)和气体渗透率等宏观性能^[26-28],但对水分渗透率等与水有关性能的预测误差通常在 1 个数量级以上^[28-34]。受干燥预处理的显著影响,在干燥状态下测量所得孔结构特征并不具有足够的代表性,在此基础上建立的孔径分级方式不一定普遍适用。由于实际服役水泥基材料绝大多数均处于部分含水状态,为更有效地研究实际服役混凝土的宏观性能,需要进一步探究水泥基材料在饱水状态下的孔结构特征。

考虑到低场磁共振技术(LF-NMR)能够原位、无损、快速准确测试饱水状态下的孔结构特征,且水灰比是显著影响水泥基材料孔结构及其抗压强度、渗透率等重要宏观性能的关键组成参数,本工作利用低场磁共振技术来探测不同水灰比砂浆材料的孔径分布,进而分析水灰比对水泥基材料饱水时孔结构的影响规律,以更全面地认识砂浆孔结构随水灰比变化的演化过程,这有助于精确调控和改善水泥基材料

与孔结构密切相关的体积稳定性和耐久性。

1 实验

1.1 制备

采用 52.5 级白色硅酸盐水泥(白度 ≥ 87 , 河北乾宝特种水泥有限公司生产, 具体化学组成见表 1)和 ISO 标准砂来制备砂浆材料, 灰砂比恒取作 1:3, 水灰比取 0.35、0.40、0.45、0.50 和 0.55。各组砂浆材料分别命名为 WM x , 其中 x 为水灰比乘 100 所得数值。

按照设计配合比称量原材料并搅拌均匀后, 将水泥砂浆浇筑在 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 300 mm 的模具中, 室温养护 24 h 后拆模, 再放入室温饱和石灰水中养护至 28 d。达到规定龄期后, 利用钻芯机在棱柱体中心部位钻取并切割成 $\phi 25$ mm $\times$ 50 mm 的圆柱试件。将试件置入真空干燥器, 抽真空至 2 kPa 以下并维持 2 h, 吸入饱和石灰水后继续抽 1 h 停泵, 在常压下浸泡 21 h 以上备用。

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	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O
62.60	21.71	4.59	2.34	2.30	0.48	0.41

w is mass fraction.

1.2 水分渗透率测试

砂浆试件的水分渗透率采用配备有准三轴压力室的稳态渗透仪进行测试。先在试件侧面施压略高于 7 MPa 的围压, 以密封圆柱试件的侧面; 再在试件底面施加 3 MPa 的恒定静水压力 p (MPa), 以驱动试件内部水分发生流动。由于水泥基材料非常密实, 故需要施加较高的静水压力; 为保证试件内部水分流动达到稳态, 单个试件持续测量 5~7 d, 直至试件内部的水分流量基本不变。通过对最后 6 h 累积进水量经时变化曲线进行线性拟合(相关系数 $R^2 > 0.99$), 可计算得到试件内部水分流动的稳态流量 Q (m³/s)。根据 Darcy 定律, 砂浆试件的水分渗透率 k_w (m²)为:

$$k_w = \mu_w \frac{QL}{Ap} \quad (1)$$

其中: L (m)和 A (m²)分别为圆柱试件的平均厚度和横截面积; μ_w (Pa·s)为液态水的动黏滞系数。当温度为 20 °C 时, $\mu_w = 1.010$ Pa·s。

1.3 孔结构测试

白水泥砂浆饱水状态下的孔结构可采用低场磁共振横向弛豫技术来进行准确测试。为对比起见, 同时采用经典压汞法来测试干燥状态下的孔结构。

1.3.1 饱水砂浆孔结构 饱水砂浆的孔结构采用北京青檬艾柯科技有限责任公司生产的 Lime-MRI-D2 型低场磁共振设备进行测试, 磁场强度为 0.047 T, 对应主频为 2 MHz。在完成水分渗透率测试后, 用拧干的毛巾快速擦除圆柱试件表面自由水并称量试件的饱水质量, 再用聚乙烯薄膜包裹严密后即可开展 LF-NMR 测试。利用 CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列测试孔隙水的横向弛豫过程, 相邻 2 次扫描的时间间隔取 15 s, 以使氢核完全极化且相邻 2 次扫描互不干扰; 为完整采集纳米级小孔内水分(弛豫极快, 弛豫时间在毫秒级)的弛豫信号并进一步抑制铁磁性物质的影响, 将关键的回波间隔 τ_e (s)参数设置为仪器允许的最小值 60 μ s; 为完整采集粗孔内部自由水(弛豫时间 2~3 s)的弛豫信号, 将回波个数 N 取为 30 000~80 000 个, 具体数值按弛豫信号衰减至噪声水平进行灵活调整; 扫描次数取 64 次, 以使信噪比高于 90。按以上设置参数进行 CPMG 测试, 得到脉冲回波序列 $M(t)(t=n\tau_e, n=1, 2, 3, \dots, N)$ 。若假设水泥基材料内部孔隙可细分为 J 组, 第 i ($i=1, 2, 3, \dots, J$)组孔隙内部水分的弛豫时间及其体积分数分别 T_{2i} (s)和 f_i (s), 利用多指数反演算法(MEF)可计算得到孔隙水的总信号量 M_0 (μ V)和各组孔隙水的离散型横向弛豫时间谱 $f_i(T_{2i})$ ^[35-36]。

Zhou 等^[22-23]前期开展的研究表明, 在严控铁磁性物质含量基础上, 采用前述低场磁共振设备和关键参数进行测试时, 能综合解决铁磁性物质对横向弛豫的干扰问题并完整采集砂浆试件内部所有可蒸发水的弛豫信号, 此时总信号量 M_0 与试件内可蒸发水含量成正比^[23, 37-39]。若采用相同方法对质量为 w (g)的纯水标样进行横向弛豫测试所得信号量为 M_w (μ V), 则砂浆试件内部可蒸发水的质量为 $m_0 = wM_0/M_w$ (g), 据此可快速确定试件的含水量及孔隙率。此外, 根据快速弛豫理论, 第 i 组孔隙的等效半径 $r_{i, \text{NMR}}$ (nm)与该组孔隙内部水分横向弛豫时间 T_{2i} 成正比:

$$r_{i, \text{NMR}} = \rho_2 T_{2i} \quad (2)$$

其中: ρ_2 (nm/ms)为表面弛豫速率, 可采用 Hahn 脉冲回波法进行测试^[23]。由于采用同种白水泥制备的砂浆具有相似的表面弛豫速率, 依据课题组前期开展的低场磁共振测试可知, 各组白水泥砂浆试件的表面弛豫速率 $\rho_2 = (1.69 \pm 0.26)$ nm/ms^[40-41]。在利用 MEF 算法计算得到离散型横向弛豫时间谱 $f_i(T_{2i})$ 后, 依据式(2)即可计算得到等效的离散孔径分布 $f_i(r_{i, \text{NMR}})$ 。

1.3.2 干燥砂浆孔结构 每组砂浆材料各取 2 个圆柱试件,用试件中间部分制备直径 5 mm 左右球形颗粒并冻干至质量恒定后,利用全自动压汞仪(美国 Micromeritics Auto Pore IV9500 型,最大进汞压力为 228 MPa)测试孔结构特征。若采用圆柱形孔假设,依据 Washborn 方程可确定与进汞压力 p (Pa)对应的孔隙半径 r_{MIP} (m)为:

$$r_{\text{MIP}} = -2\gamma \cos \theta / p \quad (3)$$

其中: γ (N/m)为汞的表面张力(可取 0.485 N/m); θ 为汞与孔壁间的接触角(可取 130°)。

此外,每组砂浆选用 2 个圆柱试件在 105°C 真空干燥至质量恒定。若忽略 AFt、AFm 等水泥水化产物高温脱水的影响,依据干燥前后的质量差可近似计算得到试件内部可蒸发水的体积,它与试件宏观体积之比约等于总孔隙率 ϕ 。

2 结果与讨论

2.1 水分渗透率

不同水灰比白水泥砂浆试件的水分渗透率实测结果见表 2。从表 2 可以看出,各组白水泥砂浆的水分渗透率分布在 $2.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \sim 10.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 范围内,数值非常小且随着水灰比的增大而增大(图 1),这与相关文献报道的变化规律一致^[42–45]。利用稳态水分渗透仪可准确测试极低的水分渗透率,由于砂浆试件尺寸较大且代表性足够,较长的测试时间能确保水分流动达到稳态,实测水分渗透率的离散性较小,规律性非常强。当水灰比(w/c)>0.5 时,受泌水等因素影响,砂浆试件的均质性相对较差,2 组试件渗透率实测数据的离散性相对较大。

表 2 砂浆试件水分渗透率 k_w 的实测值及 K–C 模型预测值
Table 2 Measured water permeability (k_w) and Kozeny–Carman(K–C) model predicted values of mortar specimens

Sample No.	$k_w \times 10^{20} / \text{m}^2$		Relative error/%
	Test	Predicted	
WM35-1	2.10	2.31	10.1
WM35-2	2.15	2.31	7.5
WM40-1	2.27	2.18	-4.1
WM40-2	2.22	4.62	108.3
WM45-1	3.50	4.75	35.6
WM45-2	3.59	2.91	-19.1
WM50-1	9.72	3.69	-62.1
WM50-2	4.94	9.03	82.7
WM55-1	5.47	3.62	-33.8
WM55-2	10.09	6.39	-36.6

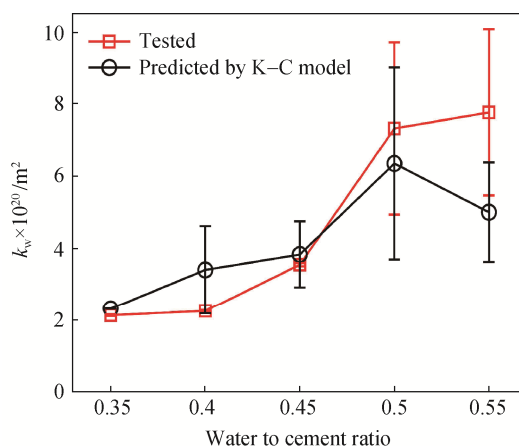


图 1 砂浆试件水分渗透率实测值及 K–C 模型预测值对比
Fig. 1 Measured and K–C model predicted water permeability for various mortars

2.2 孔径分布

图 2 为不同水灰比砂浆试件的孔径分布曲线。从图 2 可见,孔径在 2.8 nm(与最大进汞压力对应的可探测孔径下限)到 1 mm 之间的较宽范围内均有分布,且主要集中在 2.8 nm~20.0 nm 和 20 μm ~200 μm 两个较窄区间,临界孔径约为 4 nm~10 nm。对比同组砂浆材料的 2 个试件可知,在 1 μm 以上范围内,它们的孔径分布曲线基本重合;但在 1 μm 尤其是 10 nm 以下的小孔范围内,孔径分布曲线及临界孔径、孔隙含量等特征相差较大。总体来看,不同水灰比砂浆试件的临界孔径、逾渗孔径等特征孔径及对应的孔隙含量随水灰比变化的规律性不明显。图 3 为利用 MIP 测试所得砂浆材料的孔隙率。各组试件的孔隙率均在 10% 左右,远低于 105°C 真空干燥法的测试结果(这是由于 MIP 法无法探测孔径在 2.8 nm 以下的小孔),且随水灰比增大呈不规律变化。当 w/c 比为 0.35~0.45 时,孔隙率均在 9% 左右且基本保持不变;当 w/c 比 ≥ 0.5 时,孔隙率增大到 11% 左右且不随水灰比增大而增大。由于 MIP 测试所得孔径分布曲线及孔隙率测试结果离散性较大且规律性较差,依据 MIP 测试结果,很难对水灰比如何影响砂浆材料孔结构进行分析。

为进一步分析水灰比对砂浆材料孔结构特征的影响,利用 Mehta 等和吴中伟提出的孔径分级方式,将压汞测孔曲线转化成 4 组孔隙进行分析。通过累加不同孔径范围内的孔隙体积,可计算得到 4 组孔隙的体积分数如图 4 所示。由于压汞法不能探测 2.8 nm 以下的孔隙,微孔(Mehta 分级方式)及无害孔(吴中伟分级方式)的体积分数由 105°C 真空干燥法测量所得总孔隙体积扣除其它 3 级较粗孔隙的体积进行计算。

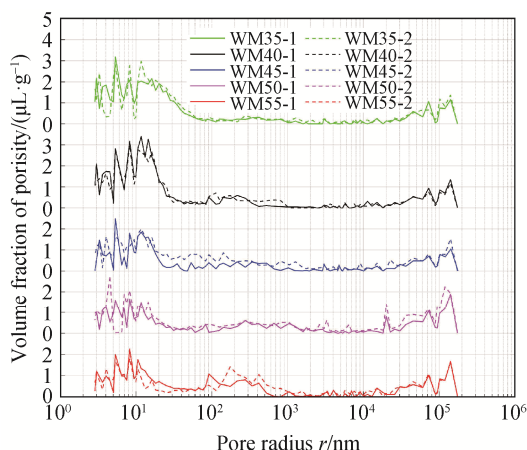
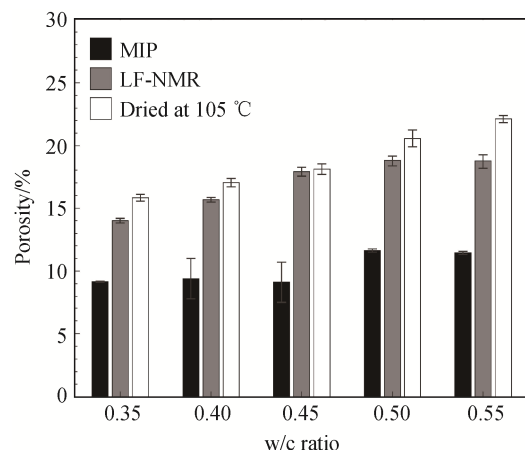


图 2 MIP 法测试所得不同水灰比砂浆试件孔径分布曲线

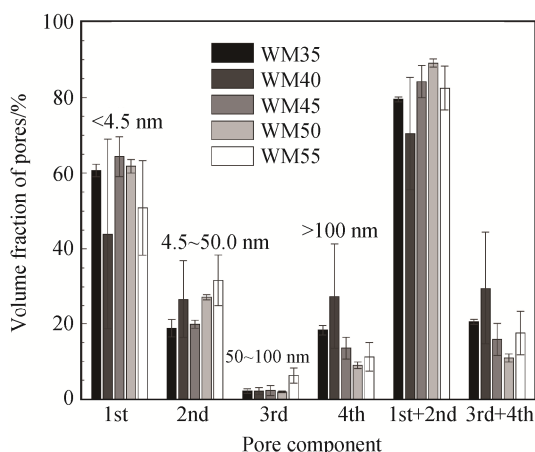
Fig. 2 Pore size distribution curves of mortars of various w/c measured through mercury intrusion porosimetry (MIP) technique



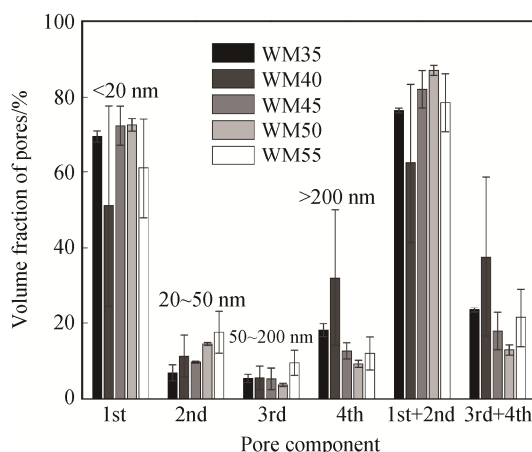
w/c ratio is water to cement (w/c) ratio; LF-NMR is low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR).

图 3 不同方法测量所得砂浆试件的孔隙率

Fig. 3 Porosity of various mortars by different methods



(a) Classified by Mehta method



(b) Classified by Wu method

图 4 不同水灰比砂浆试件各级孔隙的体积分数

Fig. 4 Volume fractions of four types pores in mortars of various w/c ratio

从图 4 可见, 按照 Mehta 的孔径分级方式, 微孔的体积分数最高, 占总孔隙体积的 43.8%~64.4%; 小孔体积分数略高于大孔, 中孔体积分数最低, 仅占 2.0%~6.3%, 且砂浆材料中的大多数孔隙空间由微孔和小孔组成(70.5%~89.1%); 各类孔隙随水灰比变化的规律性很差, 仅能看出小孔体积分数大致随水灰比增加, 大孔体积分数大致随水灰比减小, 并未呈现出明显的递增或递减规律。若按照吴中伟的孔径分级方式, 各类孔隙随水灰比变化的整体趋势与 Mehta 的分类结果基本一致, 各类孔隙的体积分数差异很小, 无害孔体积分数仅略高于微孔, 少害孔体积分数略低于小孔。这是因为, 吴中伟划分的无害孔包含 Mehta 划分的微孔和大部分小孔(见图 4), 其它几类孔径范围也有细微差异。综合 2 位学

者的孔径分级方式可知, 各类孔隙随水灰比的变化规律不明显且离散性较大, 利用它们难以有效探究各级孔隙随水灰比的演化情况。

2.3 孔隙率

由图 3 可见, LF-NMR 测试结果始终略低于 105 °C 真空干燥法, 这是由于 LF-NMR 法无法探测 105 °C 烘干时可能失去的部分结晶水。当 w/c 比为 0.35 时, 2 种方法测试所得孔隙率的绝对差值为 1.8%; 当 w/c 比为 0.45 时, 两者基本相等; 当 w/c 比为 0.55 时, 两者间的绝对差值达最大约 3.4%。从水灰比影响孔隙率的角度来看, LF-NMR 测试所得孔隙率随水灰比的增大而增大, 但当 w/c 比 ≥ 0.45 时, 孔隙率变化幅度较小, 这与真空干燥法测试所得规律有所差异。

在利用 MEF 算法对低场磁共振弛豫数据进行反演时, 由于该问题在数学上是个病态问题(受噪声影响, 弛豫信号的微小波动可能使反演结果发生显著变化), 难以计算得到精确解, 数值计算所得最优解可能包含 3~6 个不同组分。考虑 C-S-H 凝胶微结构及水泥基材料孔结构的关键特征, 与前述孔径分级方式中的孔级数目保持一致, 近似认为砂浆内部孔隙也可划分为 4 类, 并统一采用包含 4 个组分的反演结果, 如表 3 所示。从表 3 可见, 砂浆试

件内部 4 组孔隙的等效孔径分别在 1、10、500 nm 和 5 000 nm 左右, 进而可将这 4 个组分依次识别为层间孔、凝胶孔、细毛细孔和粗毛细孔^[23, 46–49]。C-S-H 凝胶内部纳米级层间孔和凝胶孔的结构如图 5 所示, 前者可视作层状 C-S-H 凝胶颗粒内部孔隙, 后者可视作由凝胶颗粒空间堆积形成的较大孔隙。少数砂浆试件的等效孔径(尤其是细毛细孔和粗毛细孔)与其它试件相差较大, 这可能是因此时病态弛豫方程反演结果的鲁棒性较低。

表 3 饱水砂浆孔结构的多指数反演结果

Table 3 Discrete pore size distribution of water-saturated mortars obtained by multi-exponential fitting (MEF) method

Specimen	Components pore radius/nm				Components pore content/($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)						$\phi/\%$	$S\times 10^{-8}/\text{m}^{-1}$	r_c/nm
	1st	2nd	3rd	4th	1st	2nd	1st+2nd	3rd	4th	3rd+4th			
WM35-1	0.98	9.19	760.64	6 574.21	52.70	13.39	66.09	5.26	20.06	25.32	14.18	2.36	1.20
WM35-2	1.07	13.56	305.36	3 957.98	55.62	15.94	71.56	4.77	12.78	17.55	13.82	2.27	1.22
WM40-1	0.96	5.93	356.02	6 765.82	59.57	16.52	76.09	3.96	11.10	15.06	15.47	2.77	1.12
WM40-2	1.21	8.29	416.40	5 628.55	53.20	20.71	73.91	3.73	9.09	12.82	15.84	1.97	1.61
WM45-1	1.16	6.69	446.19	8 257.80	63.45	24.01	87.46	3.05	11.08	14.13	18.23	2.40	1.52
WM45-2	1.02	4.77	439.59	7 404.81	68.32	12.72	81.04	3.20	10.42	13.62	17.53	2.90	1.21
WM50-1	1.02	4.44	311.66	7 943.78	58.58	38.25	96.83	1.44	3.93	5.37	18.34	2.75	1.33
WM50-2	1.23	5.28	702.40	50 699.75	43.05	53.43	96.48	4.74	2.30	7.04	19.19	1.88	2.04
WM55-1	0.87	3.87	57.17	1 678.09	55.01	36.85	91.86	1.26	1.69	2.95	19.30	3.00	1.29
WM55-2	1.33	5.44	240.45	5 106.67	54.83	45.83	100.66	1.44	1.73	3.17	18.15	2.06	1.77

1st, 2nd, 3rd, and 4th components represent interlayer pores, gel pores, fine capillary pores and coarse capillary pores, respectively. ϕ is the porosity; S is the specific surface area (surface area per unit bulk volume), and r_c is the characteristic dimension of pore space, *i.e.* critical radius, and is equal to $2\phi/S$.

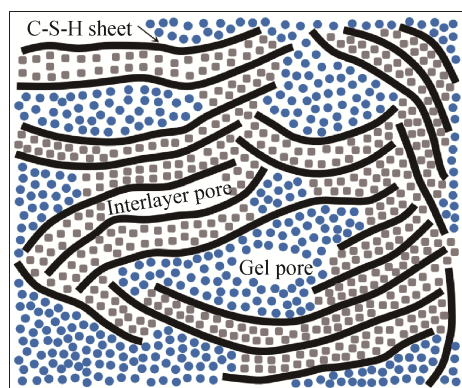


图 5 C-S-H 凝胶内部层间孔和凝胶孔结构示意图
Fig. 5 Structure of interlayer and gel pores in C-S-H gels

对比分析各组砂浆的离散孔结构特征可知, 层间孔体积含量始终最高(43.05~68.32 $\mu\text{L/g}$), 体积分数高达 51.2%~80.4%; 凝胶孔的体积含量次之, 体积分数为 7.7%~45.7%; 细毛细孔的体积含量始终最低($\leq 5.26 \mu\text{L/g}$), 体积分数仅 0.7%~4.8%, 如图 6 所示。若将 C-S-H 凝胶团内部孔隙视作由层间孔和凝胶孔组成, 从表 3 和图 6 可见, 凝胶内部孔隙的体积分数高达 85.9%~98.7%。尽管 C-S-H 凝胶内部

孔隙尺寸很小, 但由于它是最主要的水化产物且比表面积巨大, 它依然占据绝大多数孔隙空间。

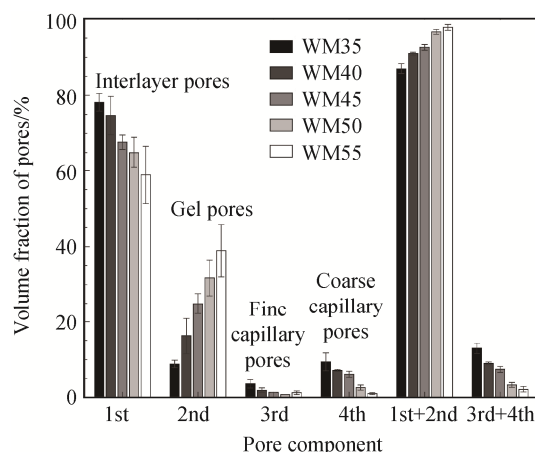


图 6 LF-NMR 技术测试所得不同水灰比砂浆试件孔隙的体积分数

Fig. 6 Volume fractions of various pores in mortars of various w/c ratios by LF-NMR technique

进一步分析水灰比对砂浆材料各级孔隙体积分数的影响规律(图 6)可知, 随着水灰比的增大, 虽然

层间孔体积分数逐渐降低, 但凝胶孔体积分数显著增大, 并使凝胶内部孔隙的体积分数也增大。这也就是说, 当水灰比越大时, C-S-H 凝胶将更疏松多孔, 主要原因在于 C-S-H 凝胶颗粒的堆积更加松散, 凝胶孔体积分数增加。此外, 毛细孔体积分数随水灰比的增大而减小, 并使凝胶外部孔隙体积占比减小, 这意味着松散堆积的 C-S-H 凝胶会侵占其外部孔隙空间。

除孔隙体积分数外, 水灰比对等效孔径也有一定影响。砂浆材料各级孔隙的等效孔径随水灰比的变化规律如图 7 所示。从图 7 可见, 层间孔的等效孔径几乎不随水灰比变化, 其值为 $(1.09 \pm 0.14) \text{ nm}$, 这与 Feldman 以及 Jennings 等学者基于水蒸气吸附等温线等提出的层间孔孔径非常接近^[7, 46]; 考虑到多指数反演很难准确计算体积分数很小的粗孔内部水分的弛豫时间及对应的等效孔径, 尽管少数试件的细毛细孔和粗毛细孔的等效孔径波动较大, 但总体上看, 它们受水灰比的影响较小。然而, 虽然凝胶孔的等效孔径明显随水灰比的增大而降低, 但此时凝胶孔的体积分数随之显著增大(图 6), 这意味着, 凝胶孔数量随水灰比增大而显著增加, 由 C-S-H 颗粒堆积成的凝胶团更为疏松多孔。

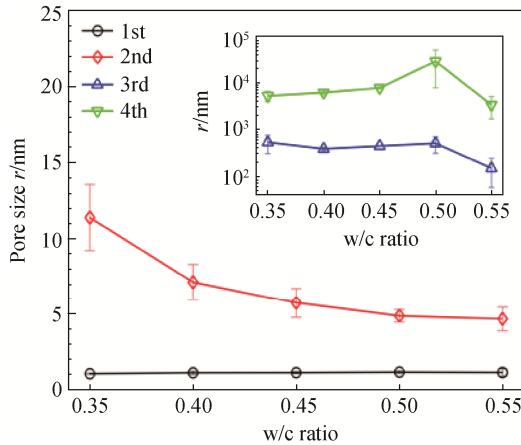


图 7 不同水灰比饱水砂浆试件各组孔隙的等效孔径

Fig. 7 Equivalent pore radius of each component for water-saturated mortars of various w/c ratios

3 孔结构与渗透率的相关性

3.1 经典 Kozeny-Carman 模型

作为重要的物质传输性能指标, 渗透率与水泥基材料耐久性能的关系非常密切^[50], 理论上, 它由多孔材料的孔结构唯一决定。若将多孔材料视作均匀连续介质, 其渗透率 k 在概念上可表示为^[28-29]:

$$k = \tau \cdot \phi \cdot r_c^2 \quad (4)$$

其中: τ 为孔结构连通度和曲折度的影响; r_c 为特征孔径。具体量化描述孔结构关键特征及其与渗透率 k 间关系的理论模型众多, 其中以采用平行毛细管束假设的 K-C 模型最为简单。假设多孔材料内部孔隙由孔径不同、长度相等且相互平行的直毛细管束组成, 依据描述毛细管内液体流动的 Poiseuille 方程和 Darcy 定律^[28-29], K-C 模型将该多孔材料的渗透率 k 表示为:

$$k = \sum_{i=1}^N \frac{\pi r_i^4 L}{8L^3} = \sum_{i=1}^N \frac{V_i r_i^2}{8V} \quad (5)$$

其中: $V(\text{m}^3)$ 为多孔材料的体积; $r_i(\text{m})$ 和 $V_i(\text{m}^3)$ 分别为第 i 根毛细管的孔径与体积。由于单根毛细管的渗透率与孔径的平方成正比。对孔径分布范围极广的水泥基材料来说, 直接应用式(5)进行计算所得渗透率 k 将由少数大孔所控制, 这与实际情况不符。考虑到水泥基材料内部真实孔隙(尤其是大孔)不可能像假设的平行毛细管束那样贯穿整个试件, 为使 K-C 模型能更好地反映整体孔结构对渗透率的影响, 将式(5)改成由表征多孔材料整体性质的孔隙率 ϕ 和体积比表面积 $S(\text{m}^{-1})$ 来表示^[51], 此时 K-C 模型可写作:

$$k = \beta \cdot \frac{\phi^3}{S^2} = \beta \cdot \phi \cdot \left(\frac{\phi}{S} \right)^2 \quad (6)$$

其中: 系数 β 与水泥基材料孔径分布、孔径曲折度和连通度等参数高度相关。对式(6)与式(4), 并结合毛细孔体积与其表面积间的关系可知, K-C 模型给出的特征孔径 r_c 及系数 τ 分别为:

$$r_c = \frac{2\phi}{S}, \tau = \frac{\beta}{4} \quad (7)$$

结合低场磁共振测试所得离散型孔径分布 $f(r_{i,\text{NMR}})$ 可知, 砂浆材料的体积比表面积 S 可写作:

$$S = \rho_s \cdot (1 - \phi) \sum_{i=1}^4 2f_i / r_{i,\text{NMR}} \quad (8)$$

其中: $\rho_s(\text{kg}/\text{m}^3)$ 为砂浆固相的真密度。若已知试件的总质量 m 和总体积 V , 在利用 LF-NMR 测得试件内可蒸发水含量 m_0 后, 则真密度 ρ_s 为:

$$\rho_s = (m - m_0) / (V - m_0 / \rho_w) \quad (9)$$

其中: $\rho_w(\text{kg}/\text{m}^3)$ 为水的密度。

根据式(6)可知, K-C 模型认为渗透率 k 与表征孔结构特征的组合变量 ϕ^3/S^2 成正比, 后者可利用 LF-NMR 技术进行快速测试并计算得到。

3.2 K-C 模型预测结果

在饱水状态下, 根据 LF-NMR 测试结果计算 K-C 模型中的组合变量 ϕ^3/S^2 , 对它与实测水分渗透率 k 进行线性拟合可得比例系数 $\beta = 0.452$, 该值与

平行毛细管束具有相同孔径时的理论值 0.5 非常接近^[29], 线性拟合效果见图 8, 相关系数 $R^2=0.412$ 。将拟合系数 β 代入式(6), 可计算得到 K-C 模型预测所得水分渗透率 k , 具体数值见表 2。

从图 8 可见, 虽然线性拟合的相关度不高且数据点的离散性较大, 但 K-C 模型认为水分渗透率 k 与组合变量 ϕ^3/S^2 间的线性关系近似成立。K-C 模型预测的水分渗透率分布在 $2.18 \times 10^{-20} \sim 9.03 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 范围, 它与实测水分渗透率的相对误差为 $[-62.1\%, 108.3\%]$ 。该相对误差看似较高, 但与文献[29–33]中动辄相差达 1 个数量级左右的预测精度相比, 已经接近极低水分渗透率的试验测量误差。依据表 2 和图 1 所示结果可知, K-C 模型预测所得渗透率与实测值非常接近, 且随水灰比的变化趋势与实测结果保持一致。只是当 $w/c \geq 0.5$ 时, 实测水分渗透率及 K-C 模型预测值的离散性均显著增大。从离散孔径分布测试结果的可重复性、随水灰比变化的规律性及对渗透率的预测精度来看, 利用 LF-NMR 测试所得饱水时的孔径分布具有重要价值。

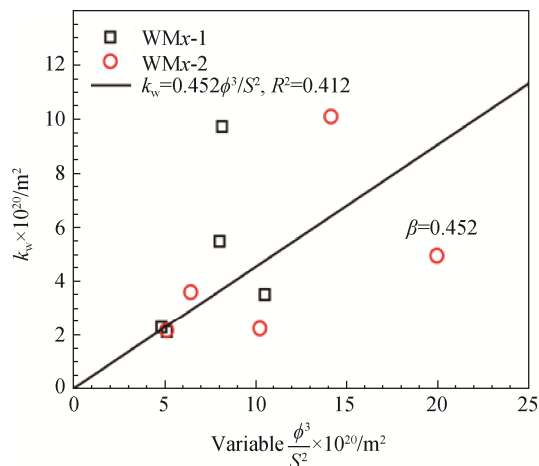


图 8 水分渗透率与 K-C 模型组合变量 ϕ^3/S^2 的相关性
Fig. 8 Relationship between measured water permeability and combined variable ϕ^3/S^2 in K-C model

依据 LF-NMR 测得的饱水砂浆材料孔径分布, 由式(7)可计算得到决定水分渗透率的特征孔径 r_c , 结果见表 3。简单对比可知, 特征孔径 r_c 位于层间孔与凝胶孔等效孔径之间, 且与层间孔等效孔径更为接近。这就是说, 水泥砂浆材料的水分渗透率主要由 C-S-H 凝胶内部的孔隙结构决定。LF-NMR 技术能测量包括 C-S-H 凝胶内部孔隙在内的所有孔隙特征, 基于它测量所得饱水砂浆孔结构特征, 即便利用最简单的平行毛细管束模型, 也可较准确地预测关键的水分渗透率指标。若依据压汞法测试所得干燥状态下的孔径分布曲线进行计算, K-C 模型预

测所得水分渗透率将比实测结果大 2~3 个数量级。尽管部分研究尝试优化模型参数取值或提出其它更复杂的数学模型, 但只要利用压汞法等测试所得干燥状态下的孔径分布进行预测, 模型预测所得水分渗透率与实测结果间的差异均在 1 个数量级以上^[29–34]。这同样说明, 压汞法测试所得干燥状态下的孔径分布并不具有代表性。受干燥预处理的影响, 水泥砂浆在干燥状态下的孔结构明显区别于饱水状态, 根源在于 C-S-H 凝胶具有显著的水敏性^[22–25]。

4 孔结构特征

依据前文的分析可知, 低场磁共振技术测试所得饱水砂浆孔结构特征随水灰比变化的规律性明显高于压汞法。基于饱水砂浆孔结构特征, 即便利用最简单的平行毛细管束模型即可准确预测砂浆试件的水分渗透率, 这从侧面进一步证明低场磁共振测孔结果可靠且代表性良好。受 C-S-H 凝胶水敏性影响, 干燥状态孔结构及水蒸气吸附等温线测试结果的代表性存疑, 使得对孔结构的经典认识具有一定局限性。

4.1 水灰比对孔结构特征的影响

通常认为, C-S-H 凝胶的微结构随水灰比的变化较小, 水灰比增大使孔隙率增加且孔结构粗化, 原因在于未水化水分含量增加, 被它占据的几十到几百纳米范围内的毛细孔增多, 同时伴随着临界孔径和逾渗孔径的增大^[28, 42, 50, 52–53]。但依据低场磁共振测试所得饱水砂浆孔结构来看, 水灰比主要影响 C-S-H 凝胶颗粒的空间堆积状态, 由未被水化消耗的水分占据的毛细孔体积占比很低, 它随水灰比的变化很小。水灰比增大主要使等效孔径约 10 nm 的凝胶孔数量增多且体积分数增大, 它受影响的程度显著高于毛细孔。

从水分渗透率等传输性能角度, 通常认为 C-S-H 凝胶对内部水分的约束较强, 在压力梯度驱动下, 水分主要在凝胶外部孔隙中流动。当水灰比增大时, 正是由于毛细孔增多增大, 才使宏观渗透率增加^[28, 42, 50]。但是, 依据低场磁共振测试结果可知, 在饱水状态下, C-S-H 凝胶外部的毛细孔体积分数较小, 水泥基材料的水分渗透率主要由凝胶内部孔隙决定。随着水灰比增大, 孔结构的变化主要体现在等效孔径约 10 nm 的凝胶孔增多, 同时也使毛细孔的连通程度增加, 这才是水分渗透率显著增大的主要原因。水泥基材料的水分渗透率通常在 $10^{-18} \text{ m}^2 \sim 10^{-21} \text{ m}^2$ 范围内, 由于它与某特征孔径的平方成正

比, 简单计算可知, 决定水分渗透率的特征孔径 r_c 在几个纳米尺度, 恰处于 C-S-H 凝胶内部孔隙的尺寸范围。因此, 水灰比增大导致 C-S-H 凝胶孔演化是砂浆材料水分渗透率增大的主要原因。

4.2 孔径分级方式

从各种微结构特征及宏观性能的不同角度, 可提出不同的孔径分级方式, 但通常主要结合比表面积、强度、干缩徐变和渗透率等关键性能进行分级。作为典型代表, Mehta 等和吴中伟提出的孔径分级方式均融合了不同大小孔隙对强度和渗透性等的影响^[17-19, 54]。遗憾的是, 由于水泥基材料的孔结构非常复杂, 通常仅能定性、唯象地分析不同大小孔隙对关键性能的影响规律, 无法进行定量的准确分析, 这使得孔径分级方法众多且信服力不强。更重要的是, 受 C-S-H 凝胶水敏性的影响, 在干燥状态下测量所得孔结构的代表性较差, 这进一步削弱了经典孔径分析方式的有效性。

在饱水状态下, 受空间分辨率及病态方程反演精度的限制, 低场磁共振弛豫测试技术只能大致地给出层间孔、凝胶孔及毛细孔特征, 无法识别出更细微的孔结构特征。尽管如此, 多指数反演计算所得各级孔隙的等效孔径及体积分数均符合预期, 不但能准确反映水灰比影响孔结构的规律性, 还能定量地准确预测水分渗透率。因此, 结合普遍认可的 C-S-H 凝胶颗粒的层状结构及颗粒堆积特征, 基于低场磁共振测试结果, 将水泥基材料内部孔隙划分为层间孔、凝胶孔及尺寸更大的多级毛细孔, 可作为一种有效的孔径分级方式。它对分析水泥基材料基本组成影响微结构和渗透率具有显著意义, 在比表面积、强度和干缩徐变等关键性能分析方面的理论与应用价值还有待挖掘。

5 结论

1) 在饱水状态下, 低场磁共振测试反演所得离散型孔结构能有效反映水泥砂浆的层间孔、凝胶孔、细毛细孔、粗毛细孔的尺寸和体积分数, 且等效半径分别约为 1 nm 和 10 nm 的层间孔和凝胶孔占据绝大部分孔隙空间。基于饱水砂浆的离散型孔径分布, 利用 Kozeny-Carman 模型能准确预测其宏观水分渗透率, 模型预测结果的相对误差仅为[-62.1%, 108.3%]。

2) 水灰比主要影响 C-S-H 凝胶颗粒空间堆积的紧密程度, 且等效半径约 10 nm 的凝胶孔受水灰比影响的程度显著高于毛细孔。若水灰比增大, 凝胶孔显著增多且体积增加, 这是砂浆水分渗透率增

大的主要原因。

3) 由于 C-S-H 凝胶具有干缩湿胀特性, 且干燥预处理对水泥基材料孔结构的影响非常显著, 采用干燥状态下的孔径分布可能无法有效分析孔结构和宏观性能的演化规律。在此基础上建立起来的孔径分级方法和对水泥基材料孔结构特征、水灰比影响等经典认识存在一定局限性。低场磁共振技术可原位、无损测试饱水状态下的孔结构特征并避免干燥作用的影响, 依据该技术测试所得离散型饱水孔结构特征, 可对水泥基材料内部孔隙进行有效分级。

参考文献:

- [1] ALIGIZAKI K K. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements[M]. London: CRC Press, 2006.
- [2] KUMAR R, BHATTACHARJEE B. Assessment of permeation quality of concrete through mercury intrusion porosimetry[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(2): 321-328.
- [3] POWERS T C. Structure and physical properties of hardened portland cement paste[J]. J Am Ceram Soc, 1958, 41(1): 1-6.
- [4] POWERS T C. Physical properties of cement paste [C]//Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington, DC, US, 1960: 577-613.
- [5] POWERS T C, BROWNYARD T L. Studies of the physical properties of hardened portland cement paste[J]. ACI J Proceedings, 1946, 43(9): 101-132.
- [6] POWERS T C. The physical structure and engineering properties of concrete [J]. J PCA Res Dev Lab, 1958, 90: 1-28.
- [7] FELDMAN R, SEREDA P. A new model for hydrated portland cement and its practical implications[J]. Eng J, 1970, 53(8/9): 53-59.
- [8] SEREDA P J, FELDMAN R F, RAMACHANDRAN V S. Structure formation and development in hardened cement pastes[C]//Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement, Paris, France, 1980: VI-1/3
- [9] DAIMON M, ABO-EL-ENEIN S A, ROSARA G, et al. Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate[J]. J Am Ceram Soc, 1977, 60(3/4): 110-114.
- [10] FERRARIS C F, WITTMANN F H. Shrinkage mechanisms of hardened cement paste[J]. Cem Concr Res, 1987, 17(3): 453-464.
- [11] SETZER M J, WITTMANN F H. Surface energy and mechanical behaviour of hardened cement paste[J]. Appl Phys, 1974, 3(5): 403-409.
- [12] WITTMANN F H. Interaction of hardened cement paste and water[J]. J Am Ceram Soc, 1973, 56(8): 409-415.
- [13] TENNIS P D, JENNINGS H M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(6): 855-863.
- [14] 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.
- [15] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 275-289.
- [16] JENNINGS H. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. Cem Concr Res, 2000, 30: 101-116.
- [17] MONTEIRO P, MEHTA P. Concrete: Microstructure, Properties and Materials[M]. New York: McGraw-Hill, 2006.

- [18] MEHTA P K. Studies on blended Portland cements containing Santorin earth[J]. *Cem Concr Res*, 1981, 11(4): 507–518.
- [19] 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.
- [20] GALLÉ 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.
- [21] 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.
- [22] ZHOU C, REN F, WANG Z, et al. Why permeability to water is anomalously lower than that to many other fluids for cement-based materials?[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 373–384.
- [23] 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.
- [24] ZHOU C, ZHANG X, WANG Z. A discussion of the paper “Dynamic microstructural evolution of hardened cement paste during first drying monitored by ¹H NMR relaxometry by I. Maruyama, T. Ohkubo, T. Haji et al”[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 128: 105928.
- [25] ZHOU C, ZHANG X, WANG Z, et al. Water sensitivity of cement-based materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(9): 4279–4296.
- [26] KUMAR R, BHATTACHARJEE B. Porosity, pore size distribution and *in situ* strength of concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(1): 155–164.
- [27] BAROGHEL-BOUNY V, WANG X, THIERY M, et al. Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(9): 1207–1224.
- [28] REINHARDT H W, GABER K. From pore size distribution to an equivalent pore size of cement mortar[J]. *Mater Struct*, 1990, 23(1): 3–15.
- [29] GARBOCZI E J. Permeability, diffusivity and micro-structural parameters: A critical review[J]. *Cem Concr Res*, 1990, 20(4): 591–601.
- [30] NOKKEN M R, HOOTON R D. Using pore parameter to estimate permeability or conductivity of concrete[J]. *Mater Struct*, 2008, 41(1): 1–16.
- [31] 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 poro-simetry data[J]. *Cem Concr Res*, 1994, 24(3): 443–455.
- [32] 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.
- [33] BAGEL L, ŽIVICA 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.
- [34] 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.
- [35] PROVENCHER S W. An eigenfunction expansion method for the analysis of exponential decay curves[J]. *J Chem Phys*, 1976, 64(7): 2772–2777.
- [36] PROVENCHER S W. A Fourier method for the analysis of exponential decay curves[J]. *Biophys J*, 1976, 16(1): 27–41.
- [37] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [38] HALPERIN W P, JEHN 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.
- [39] JEHN J Y, SPRAGUE D T, BHATTACHARJA S, et al. Pore Structure Evolution and State of Pore Water in Hydrating Cement Paste at Cryogenic Temperatures[M]//Stewart W J ed. *Engineering, Construction, and Operations in Space V*. New York: Amer Society of Civil Engineers, 1996: 600–607.
- [40] XIE E, ZHOU C, SONG Q, et al. The effect of chemical aing on water permeability of white cement mortars in the context of sol-gel science[J]. *Cem Concr Comp*, 2020, 114: 103812.
- [41] 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.
- [42] GOTO S, ROY D M. The effect of w/c ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 1981, 11(4): 575–579.
- [43] PHUNG Q T, MAES N, DE SCHUTTER G, et al. Determination of water permeability of cementitious materials using a controlled constant flow method[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 47: 1488–496.
- [44] GUANG Y. Experimental study and numerical simulation of the development of the microstructure and permeability of cementitious materials[D]. Netherlands: TU Delft, 2003.
- [45] POWERS T C, COPELAND L E, HAYES J C, et al. Permeability of Portland cement paste[J]. *ACI J Proc*, 1954, 51(11): 285–298.
- [46] JENNINGS H M, KUMAR A, SANT G. Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 76: 27–36.
- [47] MCDONALD P J, RODIN V, VALORI A. Characterisation of intra- and inter-C–S–H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(12): 1656–1663.
- [48] BHATTACHARJA S, MOUKWA M, D’ORAZIO F, et al. Microstructure determination of cement pastes by NMR and conventional techniques[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1993, 1(2): 67–76.
- [49] HOLLY R, REARDON E J, HANSSON C M, et al. Proton spin-spin relaxation study of the effect of temperature on white cement hydration [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(2): 570–577.
- [50] REINHARDT H. Penetration and Permeability of Concrete-Barriers to Organic and Contaminating Liquids[M]. Stuttgart: CRC Press, 1997.
- [51] 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): 1–5.
- [52] CHEN X, WU S. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 38: 804–812.
- [53] HALAMICKOVA P, DETWILER R J, BENTZ D P, et al. Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: Relationship to sand content and critical pore diameter[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(4): 790–802.
- [54] 吴中伟. 混凝土的耐久性问题[J]. *混凝土及建筑构件*, 1982(2): 2–10.
WU Zhongwei. *Concrete (in Chinese)*, 1982(2): 2–10.