

硅酸盐水泥水化动力学模型与试验方法研究进展

赵凯月¹, 张 鹏¹, 孔祥明², 李好新³, 赵海涛⁴, 周春圣⁵

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 清华大学土木工程系, 建筑材料所, 北京 100084;
3. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092; 4. 河海大学土木与交通学院, 南京 210098;
5. 哈尔滨工业大学土木工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 水泥水化过程决定水泥基材料强度、耐久性等诸多性能, 深入理解水泥水化机理具有重要的科学意义和工程价值。本工作回顾了硅酸盐水泥水化动力学模型的最新研究进展, 评述了 GEMS 热力学计算、HymoStruc3D 和 CEMHY3D 等水化数值模拟方法及其局限性, 总结了准弹性中子散射和核磁共振等先进测试手段在研究水泥水化过程中水态演变和孔结构发展中的具体应用, 提出了该领域未来研究的趋势和挑战。

关键词: 水泥水化; 数值模拟; 水态演变; 准弹性中子散射; 核磁共振
中图分类号: TU528.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1728-34
网络出版时间: 2022-05-30



Recent Progress on Portland Cement Hydration Kinetic Models and Experimental Methods

ZHAO Kaiyue¹, ZHANG Peng¹, KONG Xiangming², LI Haoxin³, ZHAO Haitao⁴, ZHOU Chunsheng⁵

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong China; 2. Institute of Building Materials, Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China; 4. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing, 210098, China; 5. School of Civil Engineering, Harbin University of Technology, Harbin, 150090, China)

Abstract: Cement hydration is a key process to determine most properties of cementitious materials. Clarifying the mechanisms of cement hydration intersects both academic and practical interests. Recent research work on Portland cement hydration kinetic models was reviewed. The hydration simulation models, such as GEMS thermodynamic calculation, HymoStruc3D and CEMHY3D and other hydration simulation models and their limitations were discussed. The application of quasi-elastic neutron scattering and nuclear magnetic resonance methods in the evolution of water states and the development of pore structure during cement hydration process were summarized. In addition, this review also gave the future development and challenges in this field.

Keywords: cement hydration; numerical simulation; water state evolution; quasi-elastic neutron scattering; nuclear magnetic resonance

混凝土是当今世界上体积用量最大、应用最广泛的建筑材料。混凝土材料从流塑状态转变为坚固的结构材料主要归因于水泥的水化反应, 这一过程中, 混凝土微观结构发生剧烈演变, 力学性能迅速形成和发展。从混凝土流塑状态始, 在水化硬化阶段, 乃至整个混凝土的长期服役过程中, 水分一直

扮演着重要角色^[1-3]。水泥水化过程是决定水泥基材料力学性能、体积变形、渗透性及耐久性等各种宏观性能的重要环节^[4-5]。普通硅酸盐水泥是最常用的水泥种类, 由黏土、石灰石和铁矿石等为原材料烧制而成的水泥熟料, 添加石膏和水泥混合材粉磨而成。水泥熟料的主要成分包括硅酸三钙(C₃S)、硅酸

收稿日期: 2021-10-11。 修订日期: 2021-11-03。

基金项目: 国家自然科学基金(51922052、U1706222、51778309)资助。

第一作者: 赵凯月(1990—), 女, 博士研究生。

通信作者: 张 鹏(1981—), 男, 教授。

Received date: 2021-10-11. Revised date: 2021-11-03.

First author: ZHAO Kaiyue (1990—), female, Doctoral candidate.

E-mail: applekyzhao@163.com

Correspondent author: ZHANG Peng (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: peng.zhang@qut.edu.cn

二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF)^[6]。硅酸盐水泥的性能主要由其矿物的水化特征决定^[7]。在硅酸盐水泥水化初期, C_3S 的水化反应占据主导, 产物主要为水化硅酸钙凝胶($C-S-H$)^[8-9]及充填在胶体中的氢氧化钙晶体(CH); C_2S 的水化速度相较于 C_3S 很缓慢, 其主要产物为 $C-S-H$ 和少量 CH , 但该水化产物对 28 d 水泥强度的改善具有重要意义; C_3A 反应速率最高, 对水泥浆流变性能有显著影响, 其主产物为钙矾石(AFt)和单硫型硫铝酸盐(AFm); C_4AF 的反应活性远弱于 C_3A , 早期水化相对缓慢, 因此, 在早期水化过程中通常不予考虑^[10-11]。此外, 由于水化反应过程中不同熟料之间的相互作用及干扰, 导致水化过程异常复杂。不同矿物相的水化干扰的本质在于, 不同矿物相的溶解平衡常数和溶解速率存在差异。

$C-S-H$ 作为水泥胶凝能力的主要来源, 一直是水泥和混凝土科学研究的核心。目前, $C-S-H$ 理论层面的模型主要包括: Powers 和 Brownard^[12]、Feldman 和 Sereda^[13] 提出的层状结构模型, Wittmann^[14]、Jennings^[15-16] 提出的胶体结构模型。目前, Jennings 模型(JM 模型)被广泛接受, 结合中子散射和 X 射线测量的数据, 模型揭示了约 4 nm 大小的 $C-S-H$ 基本粒子的存在(图 1a), 提出 $C-S-H$ 由 4 nm 大小的 $C-S-H$ 砖聚集而成, 形成低密度和高密度 2 种形态。这些模型极大地促进了研究者们对 $C-S-H$ 凝胶的理解, 然而为了进一步了解 $C-S-H$ 凝胶的性质, 包括 $C-S-H$ 基本粒子的聚集状态, 通常需要粗颗粒模拟的帮助。粗粒度模拟假设 $C-S-H$ 凝胶结构是相互作用的 $C-S-H$ 粒子的集合, 该方法

具有足够的灵活性, 可以通过禁止或允许 $C-S-H$ 粒子的重叠来描述粒状或连续的 $C-S-H$ 网络^[17]。González-Teresa 等^[18]通过调整初始 $C-S-H$ 颗粒的大小和堆积因子, 构建了 $C-S-H$ 纳米砖堆积而成的 $C-S-H$ 结构, 这与 JM 模型描述的 $C-S-H$ 结构一致(图 1b)。近期, Chandler 等^[19]采用离散元法模拟了 3 种不同 $C-S-H$ 凝胶样品, 随后在这些虚拟 $C-S-H$ 试样上开展了虚拟纳米压痕试验, 通过比较虚拟纳米压痕数据和试验数据, 获得了 $C-S-H$ 粒子间相互作用力的有关信息。研究表明: 使用球形颗粒作为 $C-S-H$ 基本粒子, 将滚动阻力纳入非球形性质影响的重要性, 并进一步证明了 $C-S-H$ 砖为非球形的。这些由 $C-S-H$ 基本粒子聚集而成的 $C-S-H$ 凝胶, 初期呈球态(图 1c 左), 大多数情况都以箔态出现(图 1c 右)^[20], 这些 $C-S-H$ 箔态结构合并在一起, 形成在扫描电镜中常见的“纤维”或“针状”形态(图 1d)^[21]。目前已经确定, 在图 1d 所示的微观尺度上, $C-S-H$ 至少以 2 种不同的形式存在, 其主要分类包括: 内部产物和外部产物^[22-23]、中间产物和后期产物^[6, 24]、晶颗粒和基质^[25]、低密度和高密度^[16, 26]。其中, 内部产物和外部产物的说法已被广泛采用。透射电子显微镜(TEM)的应用, 促进了对 $C-S-H$ 形貌的进一步认识。Richardson 等研究发现, 硅酸盐水泥浆体中, 内部产物通常是由小球状颗粒组成, 外部产物通常呈纤维状^[27]。外部产物的形态受到矿渣掺量影响, 由纤维状向箔状转变, 箔状形态在填充孔隙空间方面比纤维形态更加有效, 而不会留下大的互相连通的毛细孔, 这在一定程度上可以解释复掺矿渣的水泥基材料体系耐久性得到改善的原因^[28]。

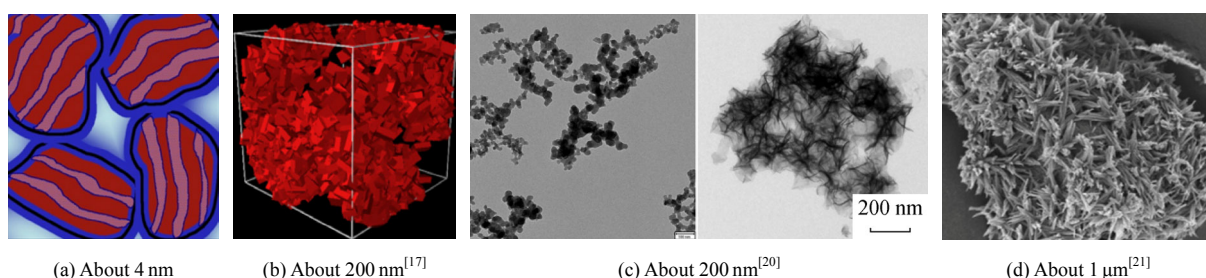


图 1 JM 模型 $C-S-H$ 粒子基本形态(约 4 nm)、粗粒度模拟的 $C-S-H$ 纳米砖聚集状态(约 200 nm)、 $C-S-H$ 凝胶初期球态和后期箔态(约 200 nm)^[20]和“纤维状”或“针状” $C-S-H$ (约 1 μm)^[21]

Fig. 1 $C-S-H$ nano particles in Jennings model (about 4 nm), assembly of fictitious interacting $C-S-H$ particles by coarse-grained simulations (about 200 nm)^[17], globular form and foil like morphology of $C-S-H$ (about 200 nm)^[20] and fibrous or needle like morphology of $C-S-H$ (about 1 μm)^[21]

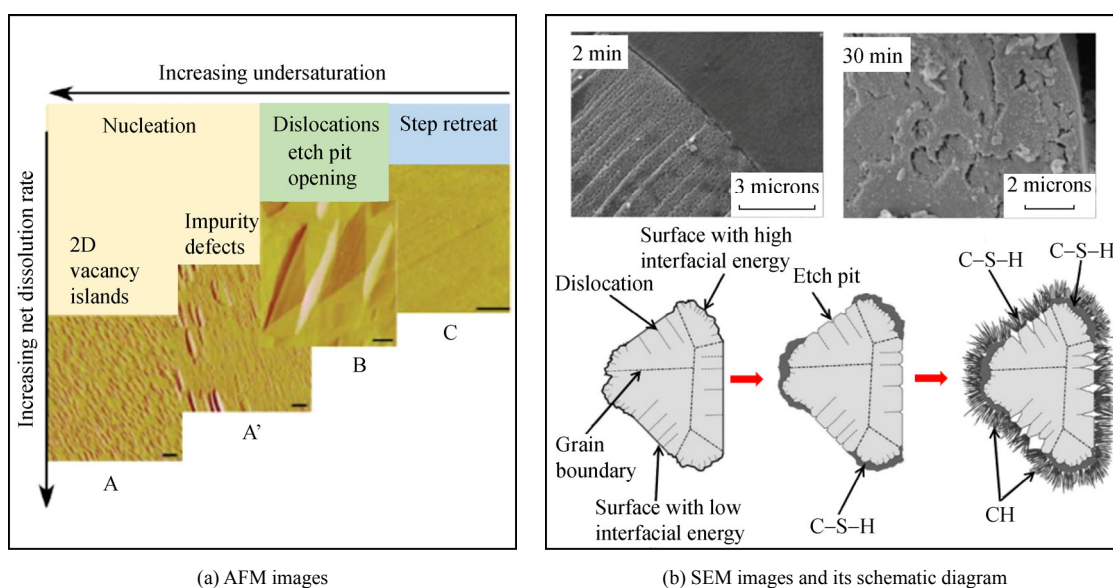
水化过程通常会伴随热量释放, 水分状态改变和微结构的发展。通常情况下, 由等温量热法获得

的典型放热曲线将水泥水化过程分为 5 个阶段: 溶解、诱导、加速、减速和平稳阶段。然而 Scrivener

等^[29]指出：不存在水化机制的突然变化，加速阶段和减速阶段的说法有些过于绝对，建议将量热曲线划分为 3 个阶段：I 直到诱导期结束前阶段；II 主水化峰阶段和 III 缓慢反应阶段。关于阶段 I 的主要争议在于诱导期的成因，目前主要的解释包括：

1) 由于在反应的 C_3S 晶粒表面上形成了亚稳态的阻隔产物(保护层理论)；2) 由于溶液中离子浓度增加而导致的 C_3S 溶解速率降低(溶解理论)。保护层理论最先由 Stein 等^[30]提出，后来 Gartner 和 Jennings^[31]关于溶液中离子浓度的研究为保护层理论提供了有力证据，在实验中发现了 2 种形式的 C-S-H，并假设最初形成的 C-S-H 与反应速率的降低有关，且最初形成的 C-S-H 逐步转换成“保护性”较低的 C-S-H (钙硅比约为 1.7)。关于保护层理论的进一步证据来自于 Rodgers 等^[32]关于 C_3S 水化过程中交叉极化核磁共振研究，发现单体水化硅酸盐形成于早期，而水化硅酸盐的二聚体仅在诱导期结束时检测到。目前尚未通过实验直接观察到这一保护层的存在，核磁共振技术虽然检测到了不同类型的水化产物，但无法提供这些产物的空间信息。然而，有学者认为，水泥颗粒表面形成的保护层抑制

进一步水化的理论与实验情况并不一致^[1]，而基于地球化学的溶解理论(溶解速率仅取决于溶液相中的不饱和度)则可以解释有关水泥水化诱导期的实验现象^[33]。早在 1956 年，Cabrera 和 Levine^[34]就将溶解过程简单描述为成核和生长过程的逆过程。Dove 等^[35–36]也发现，晶体生长理论可以解释许多矿物质(石英、长石、橄榄石、三水铝石、方解石等)甚至蛋白质的溶解行为，存在 2 种溶解状态：溶解速率较高，不饱和度较高，此时允许在错位处形成如图 2a 中区域 A 所示的蚀刻坑状态；溶解速率急剧下降，不饱和度较低，此时距离平衡状态还很远，形成如图 2a 中区域 B 所示的直边台阶状态。从现象学上进行分析，这种在矿物中溶解速率急剧下降的情况同样发生在 C_3S 的溶解过程中，基于此，Patrick 等^[33]进一步研究指出：溶解度理论可以解释水泥水化前期诱导阶段的形成，由图 2b 所示的 C_3S 水化前期 SEM 照片可以发现蚀刻坑的表面没有覆盖水化产物保护层，随着离子浓度逐渐增加，不饱和度降低，直到低于克服产生蚀刻坑所需的激活能时，溶解速率变慢，这标志着诱导期的出现。当 C_3S 与水接触时，刚开始生成的水化产物不会形成连续的保



Authors assume that some primary hydrates will precipitate but not as a continuous membrane.

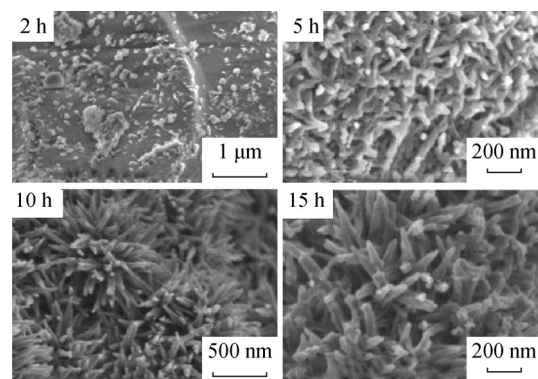
图 2 溶解度理论：(a)不同欠饱和度条件下石英表面的 AFM 图像：第 1 阶段浸泡于盐溶液中且欠饱和度为 1 时，表面覆盖着高密度的小坑或者较大较浅的平坑；第 2 阶段浸泡于水中且欠饱和度为 1 时，表面主要是带有倾斜侧面的大蚀刻坑并会聚于错源处；第 3 阶段浸泡于盐溶液中且欠饱和度为 0.9 时，表面仅显示直边台阶，没有点蚀迹象^[36]；(b)可用溶解度理论解释的 C_3S 浸入去离子水中 2 min 和 30 min 的 SEM 照片以及溶解度理论水化机制示意图面^[33]

Fig. 2 Solubility theory: (a) AFM images of quartz with various undersaturation conditions, on the first stage when immersed in salt solutions with unsaturation index of 1, a high density of small pits or larger and shallower flat pits can be observed on the surface, on the second stage when immersed in water with undersaturation index of 1, surface are dominated by large etch pits with sloping sides that converge at dislocation sources, on the third stage when immersed in salt solutions with undersaturation index of 0.9, surface shows only straight edge steps^[36]; (b) SEM images of C_3S immersed in deionized water during 2 min and 30 min supported solubility theory, and its schematic diagram of hydration scheme^[33]

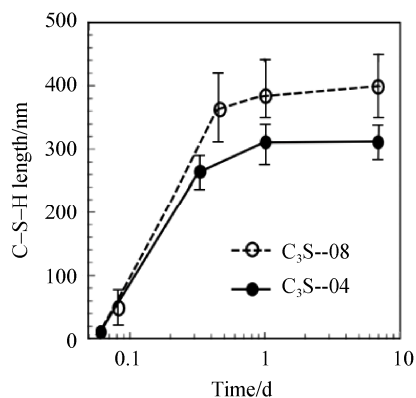
护层, 表面能较高的矿物表面会逐渐被水化产物 C-S-H 覆盖, 表面能较低的区域可能仅保持部分羟基化, 因此, 在位错点处会出现蚀刻点蚀; 最后 CH 和 C-S-H 的核开始稳定生长, 标志着诱导期结束和加速期开始。Bullard 等^[37]提出的经验速率定律可用于描述溶解速率对欠饱和度的依赖性, Zhang 等^[38]利用该公式清晰地描述了适用于各种饱和度条件的溶解动力学。Bullard 和 Flatt^[39]在模拟实验中发现, 基于不同的理论, 抑制 CH 沉淀生成对水化动力学的影响截然不同。基于溶解理论模拟水化过程, 出现了延长的诱导期, 而基于保护层理论的模拟则未观察到这种延迟现象。这是由于在溶解理论的情况下, 如果 CH 不能沉淀, 则钙离子和氢氧根离子没有沉淀, 溶液保持低欠饱和状态(相对于具有低溶解速率的 C₃S)。另一方面, 保护层理论依赖于亚稳态的 C-S-H 向更加稳定的 C-S-H 转换, 这种情况下, 抑制 CH 沉淀不会对该转换过程产生影响, 因此不会出现延迟现象。近期 Juilland 和 Gallucci^[40]、Marchon 等^[41]和 Nicoleau^[42]基于蔗糖、PCE 和乳胶的研究中, 均观察到了水化过程的明显延迟现象, 这些成果为溶解理论提供了有力证据。溶解理论作为解释诱导期的机制逐渐被广泛接受, 然而, 仍需要开展更多地工作描述溶液组成和早期水化产物的形成, 尤其是 C₃S 的反应表面, 包括其羟基化状态、蚀刻坑的形成、台阶后退和晶体缺陷等。

对于主水化峰阶段的动力学机制, 尤其是减速的成因尚存争议, 目前的解释包括: 1) 扩散层理论; 2) 冲击理论; 3) C-S-H 针状增长模型; 4) 修正的 BNG 模型和修正的 Jander 模型。扩散层理论是指水化过程中, C-S-H 沉淀在水泥颗粒表面, 并逐渐增厚到足以充当扩散壁垒。然而近期的研究发现, 水化峰值前后, 体系活化能并未出现变化, 说明不存在由初始的溶解理论机制到扩散机制的突然转变^[29]。此外, Bishnoi^[43]基于扩散层假设建模时发现, 对于不同细度的 C₃S 粉末, 其扩散系数在不同数量级上变化; 而对于性质完全相同的 C₃S 粉末, 仅由细度不同而引起扩散系数产生如此巨大的差异似乎是不合理的。冲击理论认为相邻颗粒间 C-S-H 的渐进冲击导致了该阶段从加速到减速的转变。Avrami^[44]提出了这一概念, Cahn^[45]和 Thomas^[46]进一步指出水化产物在水泥颗粒表面成核, 而非在空间均匀成核(BNG 模型)。虽然该理论可以较好地拟合动力学数据, 但是模型拟合的参数并无实质物理意义。反对冲击理论最有力的证据是灰比变化对

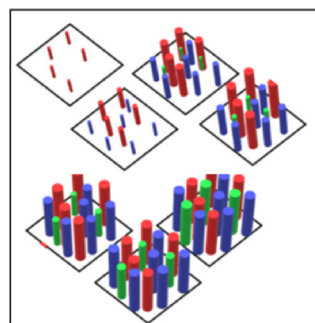
主水化峰的影响非常微弱; 如果用冲击理论解释从加速到减速的过渡, 与水灰比直接相关的粒子间距离应该会主水化峰产生影响, 这显然与事实不符。近期, Scrivener 等^[1, 29]提出了 C-S-H 针状增长模型。Berodier^[47]利用电镜观察了 C-S-H 早期形貌, 清楚展现了水化过程中 C-S-H 针状物增长照片(图 3a), 但作者并未建立 C-S-H 针状物增长和主放热峰阶段动力学机制的关联。Bazzoni^[48]的工作表明, 在加速期间, C-S-H(针)簇逐渐在水泥颗粒上成核, 并



(a) Morphology of C-S-H in early hydration period^[47]



(b) Evolution of C-S-H needle length^[48]



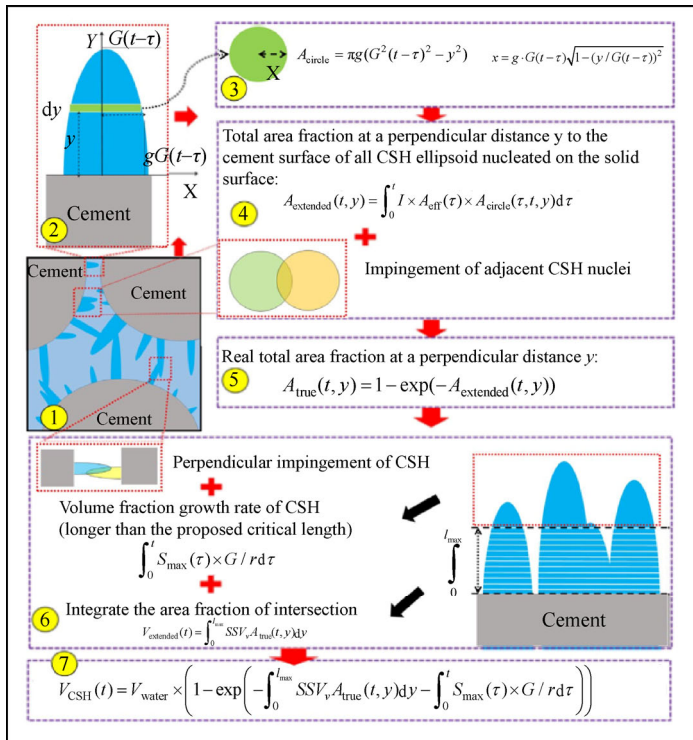
(c) Schematic illustration of C-S-H needle model algorithm^[51]

图 3 水化前期 C-S-H 形貌^[47]、C-S-H 针长度随时间的演变^[48]和 C-S-H 针状模型示意图^[51]

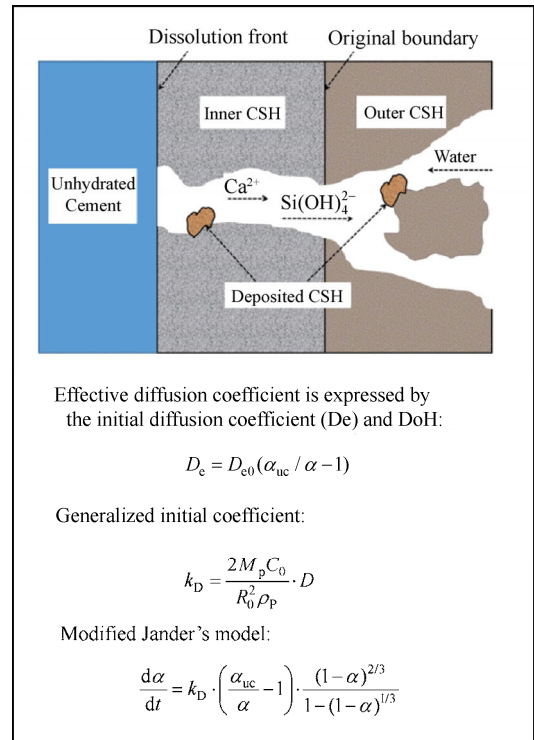
Fig. 3 Morphology of C-S-H in the early hydration period^[47], evolution of C-S-H needle length^[48] and schematic illustration of the C-S-H needle model algorithm^[51]

迅速生长到一定长度; 减速期对应于 C-S-H 生长速率的急剧减速, 此时覆盖了水泥颗粒的大部分表面 (图 3b)。这与 Han 等^[49]观察到的 CSH 的最大长度约为 200~500 nm 的结论相一致。发展这一假说的关键是 Li 和 Scrivener^[50]基于掺杂少量锌对 C₃S 水化动力学和微结构影响的研究, 发现相对于 C₃S 净浆, 掺杂 3% 锌的样品主放热峰强烈增强、C-S-H 针状物形态剧烈改变。Ouzia 和 Scrivener^[51]开发了一个新模型, 考虑了真实的颗粒形状(形状因子和表面粗糙度)和粒度分布, 以验证主放热峰阶段反应动力学机制主要由 C-S-H 针状物生长控制的假设。该模型将 C-S-H 的生长模拟为垂直于水泥颗粒表面的圆柱体(称为针), 并通过将所有颗粒上的单个针体积相加计算 C-S-H 的体积(图 3c)。针状物模型定量显示, 峰值与大多数针状物成核并处于快速生长状态的时间一致, 晶粒表面的逐渐覆盖和针生长的减缓共同解释了这种转变。然而需要指出的是, 虽然观察到 C-S-H 针状生长是主放热峰阶段的控制机制, 但具体控制 C-S-H 针状物生长的因素, 相关研究仍亟待开展。最近, Zhang 等^[52]建立了一个新的动力学模型来描述不同龄期水泥的水化行为, 通过引入 C-S-H 的临界长度对 BNG 模型进行了修正, 并指出当 C-S-H 的长度大于临界长度时, C-S-H

椭球体的生长速率降低; 通过考虑水泥反应式和水化产物的热力学性质, 将基于修正的 BNG 模型计算的 C-S-H 的体积分数转化为水泥的反应程度 DoH, 并进一步考虑了 DoH 对扩散系数的影响, 从而对 Jander 模型进行了修正。通过修正的 BNG 模型(图 4a)和修正的 Jander 模型(图 4b), Zhang 等^[52]描述了 C-S-H 的成核、生长和 C-S-H 层内自由水的扩散^[52]。此外, 还通过上述模型与实验数据的模拟拟合确定了水泥水化的动力学参数, 并给出了成核速率和生长速率与灰比之间的线性函数关系, 指出了 C-S-H 的临界长度约为 340 nm。随后, Zhang 等^[53]通过修改提出的水泥动力学模型^[52]中的一些参数来表征 SCMs 的物理效应。将 SCMs 的填充效应归因于“稀释效应”、“成核效应”和“加速溶解效应”。通过在动力学模型中引入实际灰比来考虑稀释效应, 通过对成核面积、成核速率和生长速率的修正来考虑成核效应和加速溶解效应。模拟拟合结果表明: SCMs 由于其填充效应对水泥早期水化的额外贡献有一个上限: 最多 20% 的额外成核面积、30% 的额外成核率和 40% 的额外 C-S-H 生长率^[53]。目前, 该团队仍在对该主题进行研究, 并将描述 SCMs 的反应以及 SCMs 对水泥水化的化学效应。



(a) Modified BNG model describing the nucleation and growth of hydration products



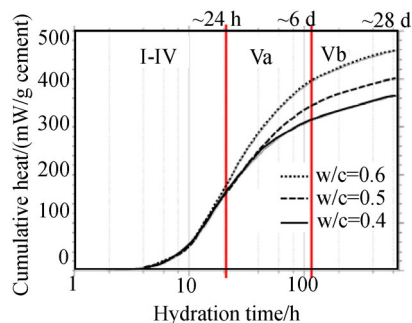
(b) Modified Jander model describing the diffusion of free water inside the C-S-H layer

图 4 Zhang 等提出的水泥水化模型^[52]

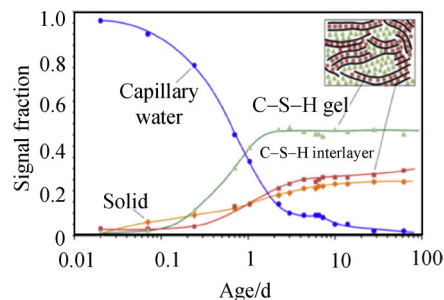
Fig. 4 Cement hydration model proposed by Zhang et al^[52]

对于影响阶段 III(长期或后期水化阶段)水化反应动力学机制的理解仍显匮乏^[5]。大多数观点认为,该阶段是由水和溶液中离子的扩散速率控制^[4, 54]。然而, Karen 等^[5]认为平稳阶段的水化速率不同于扩散控制的预期速率,该阶段动力学行为并非扩散控制。Powers^[55]最早明确了水化最终受空间限制的事实,并指出水灰比低于 0.38 时,水泥无法完全水化。Berodier^[47]研究表明:“空间不足”仅在几天后就开始影响水化动力学,进一步强调了水灰比于后期水化的重要性,并指出可能存在 2 种后期状态 V_a 和 V_b , 如图 5a 所示。在 V_a 阶段(1~6 d), 水化程度主要由水灰比和水化产物可填充空间决定; 在 V_b 阶段(大约 6 d 后), 所有水泥基材料体系均由相似的动力学机制控制。Muller 等^[56]基于 NMR 水态的研究, 提供了对水泥水化后期动力学, 尤其是 V_b 阶段(图 5b)的进一步见解: 随着 C-S-H 形成, 水化持续进行, 但不再形成凝胶孔, 随着体系接近完全水化, C-S-H 的密度从 $1.7 \sim 1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 增加到 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。相较于量热法, 化学收缩的方法本质是测量反应量的积累, 且不受缺水环境限制, 该方法更适于研究水泥基材料长期水化动力学行为^[57]。Berodier 等^[47]基于水泥基材料的化学收缩实验, 分析半对数图上数据(图 5c), 发现普通水泥体系和复掺矿渣体系, 6 d 后(V_b 阶段)曲线的斜率分别为 0.12 和 0.09, 该斜率是反应程度方程中的时间指数; 对于扩散控制的情况, 该时间指数为 0.5, 远高于上述数值, 表明后期水化动力学行为并非扩散控制。对于含有矿渣或者粉煤灰的复合水泥体系, 在较高的水化程度下达到的最小临界孔隙半径与普通硅酸盐水泥体系相似(约 8 nm), 水泥基材料后期水化反应可能因缺乏空间而受到抑制^[58]。上述研究表明: 水化产物可填充空间是制约水泥基材料后期水化动力学行为的主要因素^[5]。

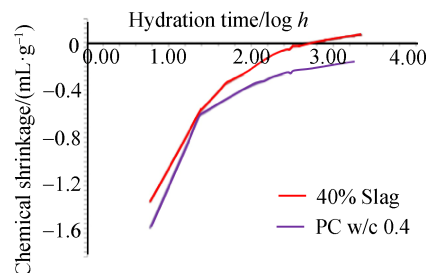
水态转变是水化反应的关键步骤之一, 随着水化反应进行, 自由水逐渐向化学结合水、物理吸附水和孔隙水转变。在水态转变的过程中, 混凝土强度逐渐增加, 体积收缩减小, 孔隙随之增多, 影响混凝土结构耐久性的物理化学过程都与孔隙及其内部的水分状态变化、迁移与分布密切相关^[59-62]。Powers 和 Brownyard^[55, 63]最早将水泥浆体中的水划分为结构水、凝胶水和毛细水。在准弹性中子散射(QENS)相关研究中(3.2 节), 水泥浆体中的水主要定义为自由水、约束水(受限水)和结构水^[64]。其中自由水是指毛细管中的水、约束水是指凝胶孔中的水



(a) Cumulative heat of hydration for a plain Portland cement at different water to cement ratios^[47]



(b) Evolution of states of water in a white cement paste^[56]



(c) Chemical shrinkage data for plain Portland cement and Portland cement with 40% substitution of slag^[47]

图 5 水泥基材料后期水化行为研究

Fig. 5 Investigation of long-term hydration behavior for cement-based materials

以及通过氢键吸附于孔表面的水、结构水则是指存在于 CH、C-S-H 和 AFt 的结晶态水。水泥的主要水化产物 C-S-H 一般有低密度和高密度 2 种形态约束水和结构水与 C-S-H 之间的关联在于: 约束水与低密度的 C-S-H 形成相关, 而结构水则同时存在于低密度和高密度的 C-S-H 之中。关于 QENS 的具体介绍参见 3.2 节。此外, 在近期的核磁共振(NMR)研究中, 有学者利用 Inverse Recovery(IR)和 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列联合分析, 提出了更细的分类: 化学强结合水、化学弱结合水、凝胶水、过渡孔中的水、毛细水^[56, 65-67]。Bligh 等^[68]的研究认为 C-S-H 层间水的形成参与了水化放热反应, 与 Thomas 等^[69]、Peterson 等^[70]早期的 QENS 研究取得的结论一致。然而, Wang 等^[71]认为 C-S-H

层间水不参与水化放热反应。因此, 仍需要开展相关的 QENS 和 NMR 研究, 探讨 C-S-H 层间水的化学和物理状态及其在水化放热反应中的作用。

水泥水化是影响水泥基材料物理性质、力学性质、体积稳定性和耐久性的根本原因, 宏观上则体现为水化过程中逐渐演变形成的孔隙结构, 其尺寸范围从纳米到毫米, 这些不同尺寸的孔隙不同程度地影响水泥硬化后的各项性能^[72]。现阶段对于孔隙的研究多以混凝土含气量、气泡间距、孔隙率、临界孔径等作为表征参数, 对于全时域、全尺度范围内的孔隙生成与发展、孔径分布、孔隙形貌及其变化规律等研究较为有限。借助先进测试手段, 对孔结构进行实时、动态、多尺度表征, 了解贯穿全尺度孔隙随时间的演化过程, 才能从根本上揭示混凝土性能劣化的规律, 丰富并完善目前已有的各种理论假说。目前, 孔结构表征技术包括 MIP^[73–74]、气体吸附^[75]、高分辨率显微镜技术^[76]、小角中子散射(SANS)^[77]和 NMR 等。在连续和非破坏性表征孔结构方面, SANS 和 NMR 的性能优于上述其它手段, 但相对较少的 SANS 光谱仪和复杂的数据处理限制了其在水泥基材料研究中的应用, 而 NMR 技术更有利于研究新拌水泥浆体的孔隙结构发展^[78–79]。

目前水泥水化的机理尚未得到完全的理解, 现有相关理论还不足以准确和完整解释包括初始溶解、诱导期、加速期和减速期在内的水泥早期水化阶段的主要现象^[80]。水泥基材料凝结和硬化过程中的化学和物理过程相互影响, 水泥各组分活性不尽相同, 辅助胶凝材料的反应程度和反应条件存在差异, 这使得水化过程与反应机理越来越复杂^[60]。因此, 理解水泥水化的动力学机理是当前亟需解决的一项重要基础课题, 对水泥基材料的实际应用至关重要。

本工作综述了当前水泥基材料水化研究中常用的模拟方法和试验方法, 总结了关于水泥水化基础研究的最新进展, 特别关注了先进测试手段在水泥水化过程中水态演变和孔结构发展中的具体应用, 为水泥水化研究提供参考。

1 水泥水化数值模拟

对水泥基材料的水化过程进行有效的模拟对深入理解其相关机理具有重要的作用。现有的水化模型主要分为连续法和离散化法。由于实际硬化水泥基材料的复杂性, 每个模型都基于某些假设, 这些

假设旨在简化实际水泥微结构及其相互作用的复杂性。连续方法的优点是无分辨率要求, 无需将微观结构的特征分成较小的元素。通常将粒子假定为球形, 这是由于与实际非规则形状相比, 在建模时需要较少的信息来描述球体粒子, 可以快速计算 2 个粒子之间的距离。集成粒子水化动力学模型(IPKM)^[81–84]和 HymoStruc^[85]是基于此方法的主要模型。离散化方法的原理类似于有限元法, 微观结构的整个体积都充满了较小的元素, 这些元素的表面相互接触, 通过一定的算法, 可以模拟水泥的水化和微观结构发展, CEMHYD3D^[86–87]是基于离散化方法的最著名模型。

1.1 GEMS 热力学计算

热力学平衡计算预测了在一定温度和压力下由液相、固相和气相组成的系统的组成。这种计算通常使用 2 种代码: 质量作用定律(LWA)方程; 系统 Gibbs 自由能最小化。前者的关键是使用 Newton–Raphson 迭代法求解质量和电荷平衡方程, 确定溶解度积 K , 常用于 PHREEQC^[88]和 EQ3^[89]等计算中。而 GEMS 热力学计算同时基于上述 2 种方法, 系统的 Gibbs 自由能处于最小值或者质量电荷平衡的状态时, 确定系统的平衡状态。通常情况下 LWA 方法可能计算时间稍快, 但 Gibbs 自由能最小化方法却无需对物相、固体溶解物、pH 和氧化还原电位等信息进行假设^[90]。

水泥基材料热力学模拟使用 GEMS 程序, 基于 Davis 方程^[91]和 Pitzer 理论^[92], 同时考虑固体、固溶体和水电解质的化学相互作用, 以及温度、压力和湿度的影响。通常, 在感兴趣的水化时间节点, 未反应的熟料仍然存在, 通过抑制未反应熟料与孔隙溶液的平衡, 可以观察水泥基材料在特定时间的反应程度。与试验手段相比, 热力学计算具有足够灵活和全面的优点, 可以充分考虑水泥系统的内在复杂性。然而, 水泥基体系热力学预测的准确性和可靠性需要丰富、准确的热力学数据库来保证。Babushkin 等^[93]首先提出了基于水泥体系的综合数据库, 随后众多学者的研究成果不断丰富和完善水泥体系数据库^[94–98]。上述数据库的缺点是仅适用于一般温度条件, 关于水泥水化过程中各矿物组分温度相关的数据尚不清楚。近年来, 为了能够进行与不同使用温度有关的预测模拟, Lothenbach 等^[99]和 Matschei 等^[100]已尝试建立新的数据库。

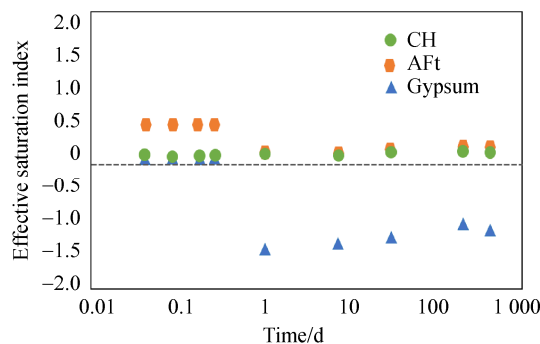
GEMS 热力学计算最常见的应用是计算水泥基材料水化较长时间后的热力学稳定相组成。基于热

力学计算, 学者们意识到方解石(石灰石的主要矿物成分)是一种反应相, 而非惰性填料^[101]。在方解石存在的情况下, 一元碳酸盐的稳定有助于稳定 AFt 相, 并防止其在持续的水化过程中分解为一元硫酸盐^[102], 增加了水化产物的总体积, 降低了孔隙率, 并可能提高其抗压强度^[103]。然而, 石灰石与硅酸盐水泥的混合物中, 只有相对少量的方解石可以生成一元碳酸盐。通过复掺粉煤灰^[104-105]或偏高岭土^[106-107]等辅助胶凝材料, 可以更加充分地利用方解石的活性潜力。相较于硅酸盐水泥, 除偏高岭土外, 大多数辅助胶凝材料反应较慢, 并且富铝和富硅的辅助胶凝材料不仅影响水化产物的数量和种类, 还会改变水化产物的组成^[107-109]。尽管通过 GEMS 热力学计算可以很好地观察到复掺胶凝材料体系水化过程中物相组合的变化, 但目前的热力学计算无法获知 C-S-H 对碱、铝、硫酸盐的吸收。近几年, 已有学者们陆续提出了描述 C-S-H 中铝、碱和硫酸盐吸收的模型^[110-112]。

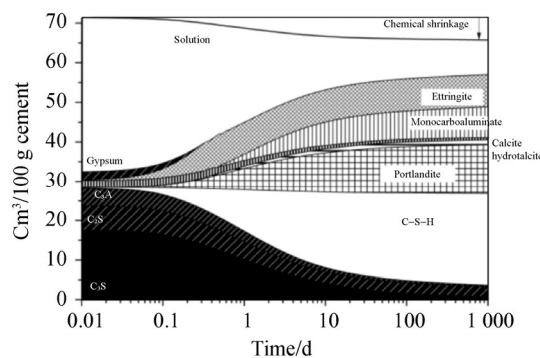
GEMS 计算的另一优势是可以考虑温度对长期水化过程中物相组成的影响。研究表明: 温度主要影响含氧化铝的水化产物, 而 CH 和 C-S-H 的组成和含量在 5~60 °C 的范围内基本没有变化^[99, 113-114]。目前的热力学模型无法观测到, C-S-H 中的凝胶水含量在较高温度下降低这一现象, 这受限于现有数据库, 无法考虑温度对 C-S-H 含量的影响^[115-116]。除了对稳定相的计算, GEMS 还可以计算孔隙溶液的组成变化, 间接反应水化产物等固相的演变。水化反应发生的实质在于水泥熟料和水化产物之间不同的溶解度, 前者的溶解度高于后者^[117]。当水化过程不同阶段的液相组成已知时, 可以计算不同固相的饱和度指数, 从而识别处于平衡状态(饱和度指数为 0)、溶解状态(饱和度指数小于 0)或可能沉淀状态(饱和度指数大于 0)的固相^[118-119]。如图 6a 所示, 硅酸盐水泥水化过程中溶液相对石膏是饱和的, 直到硫酸盐都被消耗, 石膏溶液开始变为欠饱和^[120], 而 CH、AFt 和 C-S-H 则通常处于饱和或略微过饱和状态。图 6b 则展示了基于 GEMS 计算得到的硅酸盐水泥水化过程中的各物相体积变化以及相应化学收缩。

过去的 10 年中, 得益于实验方法的进步、对影响反应动力学因素的进一步理解以及热力学数据的进一步更新, 热力学建模取得了重大进展。然而, 仍然存在许多问题和挑战。关于 C-S-H 和 M-S-H 对溶液中水、碱、阴离子和阳离子吸收的热力学相

关数据仍待进一步完善; 尽管对影响溶解和沉淀过程中的许多参数已开展了丰富研究, 但对于掺入石膏或石灰石的水泥基材料, 其在高 pH 条件下的动力学数据仍亟待完善; 此外, 静态 NMR 技术和离子选择电极 2 种方法, 可以直接跟踪溶液浓度随时间的变化, 结合热力学计算和量热数据, 将有助于更深入的理解水化过程。



(a) Effective saturation indices of gypsum, AFt and CH



(b) Volume changes as a function of hydration time

图 6 水化过程中 AFt、CH 和石膏的有效饱和度指数以及水化过程中各相的体积变化^[120]

Fig. 6 Effective saturation indices of gypsum, AFt and CH and volume changes as a function of hydration time^[120]

1.2 HymoStruc3D 模型

van Brugel^[85-86]、Koenders^[121]和 Ye^[122]使用类似于 Jennings 和 Johnson^[123]所倡导的矢量方法, 开发了微结构仿真模型 HymoStruc3D。在水化过程中, 水泥颗粒以同心方式碰撞, 产生内部和外部水化产物。该模型的动力学控制机制早期为相界控制, 后期为扩散控制。与 Jennings 和 Johnson 模型一样, HymoStruc3D 使用各种质量和体积平衡规则来适应各相溶解和沉淀引起的微观结构变化。该模型以统计方式处理整个微结构, 较好地模拟了硅酸盐水泥水化过程、微结构发展以及硬化水泥浆体的体积变化。利用有限元将微观结构的变化与时间和温度联系起来, 该模型核心公式如式(7)所示:

$$\frac{\Delta \delta_{in,i}}{\Delta t} = K_0 \times \Omega_1 \times \Omega_2 \times \Omega_3 \times F_1 \times F_2 \times \left(\frac{\delta_{tr}}{\delta_{x,j}} \right)^\lambda \quad (1)$$

式中： $\delta_{in,i}$ 为粒子任一时刻的水化产物增量深度； K_0 为与水泥熟料组分相关的速率因子； Ω 为与水有关的微结构变化与水泥转化率的关联因子； F_1 为与 Arrhenius 公式相关的温度影响因子； F_2 为与孔结构相关的温度影响因子； δ_{tr} 为水化产物阈值厚度，超过该值以后，体系的水化反应将由相界控制转化为扩散控制； λ 则为水化机制转化的控制因子^[124]。

HymoStruc3D 模型重点关注微结构形成和相应的整体性能，但限制了 CH 等产物的生成位置，只能形成于未反应水泥颗粒周围，而不能形成于孔隙溶液中^[125]，这样可以使模型在计算上易于处理，但无法获取诸如孔隙及其连通性的局部信息。文献[125]考虑了 CH 颗粒在孔隙溶液中的生长，并展

示了孔隙空间逐渐被 CH 颗粒充满的过程(图 7)。近期，文献[126]将模型扩展应用于模拟掺有高炉矿渣和粉煤灰硅酸盐水泥的水化和微结构发展，并将其称之为 HymoStruc3D-E。

图 8 为利用 HymoStruc3D-E 模拟的粉煤灰水二元体系的微结构发展。此外，HymoStruc3D-E 新增的模块可用于模拟 CH 粒子的成核和生长，并确定了孔隙结构的演变，包括凝胶孔隙对水泥浆体总孔隙度的贡献。HymoStruc3D-E 虽然相对于 HymoStruc 取得了显著进步，但仍有一些问题需要考虑：模拟 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度的准确性相对较低，孔隙溶液中进一步考虑水化产物的平衡仍需要进一步考虑；虽然 HymoStruc3D-E 区分了 C-S-H 和 CH，并模拟了 CH 颗粒在孔隙空间中的成核和生长，在进一步的研究中，建议模拟 AFt 和 AFm 颗粒在孔隙空间的成核和生长。

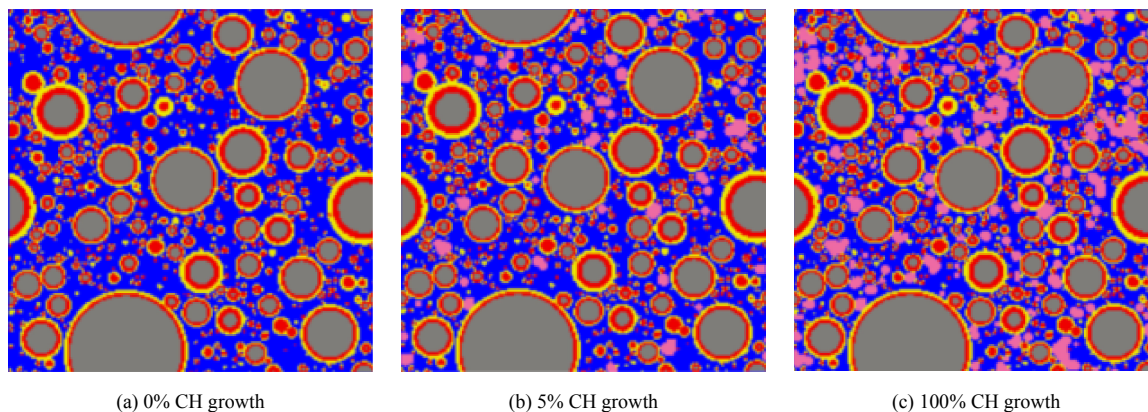


图 7 CH 颗粒生长过程的 HymoStruc 模拟^[125]

Fig. 7 HymoStruc3D simulations for the grow process of CH^[125]

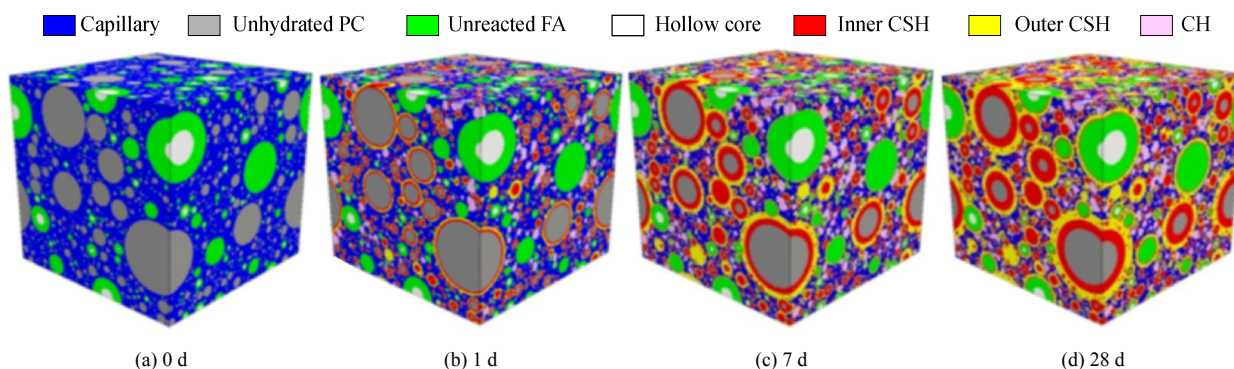


图 8 水化过程微结构发展的 HymoStruc3D 模拟^[126]

Fig. 8 HymoStruc3D simulations of microstructure development of Portland cement^[126]

1.3 CEMHYD3D 模型

CEMHYD3D 是使用离散化方法的著名水化模型，最早由 Garboczi 和 Bentz 提出并发展^[127]。该模型的特征是基于数字图像，模拟水泥基材料性能的

发展，如硬化水泥浆体的微结构发展，硅酸盐水泥和硅粉复合水泥浆体中氯离子的扩散性等。通过将 3D 水泥浆的微观结构数字化到一个均匀的立方体晶格上，并将该晶格的每个体积元素(或体素)分配

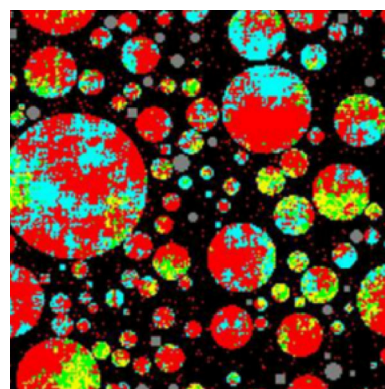
相应的材料特性(水填充的孔隙度, 胶体等), 进而对微观结构的变化进行模拟。模型基于随机游走算法模拟固体的溶解、物质的扩散以及水化产物的成核和生长^[124]。在水化前期, 水泥颗粒溶解破裂, 水泥颗粒的表面粗糙度增加, 每个模拟步的水化速率增加。随着未水化相的持续消耗以及水化产物在未水化相周围的积累, 导致未水化相和含水分的孔隙相碰撞机率降低从而反应速率降低。通过试验校准, 将模拟步骤与水化实时性关联, 可以研究微观结构演变过程。CEMHYD3D 模型中的水化作用是在溶解、扩散和反应的重复离散循环中进行的, 可以获得逼真的水泥浆微结构的外观, 且能够定量表征未水化水泥、水化产物和毛细孔的空间分布^[124, 128]。

大多数模型中都将水泥颗粒视为简化的球体, 然而水泥颗粒真实形状并非球形, 且研究证明水泥颗粒和骨料的形状对水泥基材料的和易性、力学性能有重要影响^[129-130]。因此, 准确描述和重建真实的不规则颗粒形状对于更好地理解水泥基材料的水化过程、微观结构演变和力学性能发展至关重要。Liu 等^[131]提出了一种新的中心生长模型和颗粒堆积算法, 用于生成形状不规则的水泥颗粒, 并重建硅酸盐水泥的初始三维微观结构。

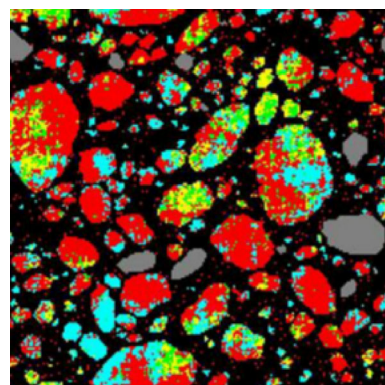
图 9 为基于 3 种不同类型的水泥颗粒形状, 利用 CEMHYD3D 模拟的硅酸盐水泥浆体微结构的 2D 切片。结果表明: 生成的不规则形状的颗粒在表面积、粒度分布和几何形状方面精确地再现了真实的水泥颗粒, 且颗粒形状对水化进程的影响显著, 但随着水灰比的降低, 这种影响变得不明显。目前, 在最新版本的 CEMHYD3D 模型中, 还包括了基于 X 射线断层扫描结果重建的不规则水泥颗粒的模拟^[130, 132]。

基于晶格的方法, 使得 CEMHYD3D 适于模拟不同相的空间分布并执行有效计算。此外, 采用离散元的形式, 易于和有限元法集成, 并随时可将微结构参数输入到有限元或有限差分模型中, 计算有效的直流电导率^[133]、交流阻抗谱^[134]、液体渗透率^[135]以及弹性模量等物理参数^[136]。该模型也可以用于研究微观结构和环境因素对水化动力学的影响^[137-139], 但仍存在一定的局限性, 主要在于缺少水化过程中的相应动力学信息, 因此需要极高的图片分辨率, 这极大地增加了体系计算时间; 同时, 仍需进一步考虑辅助胶凝材料的反应动力学^[140-142], 如辅助胶凝材料复掺水泥体系的水化的诱导期在该模型中未明确考虑, 也限制了该模型

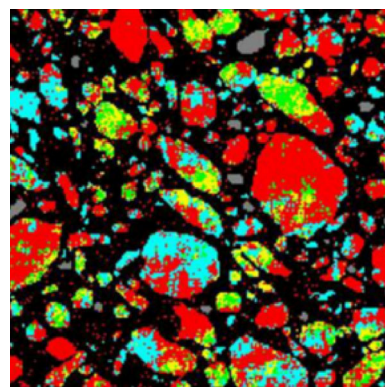
在预测混凝土早期性能方面的应用。Chen 等^[143]基于 CEMHYD3D 模型研究了矿渣水泥的水化过程和微观结构发展, 扩展了该模型在矿渣水泥水化中的应用。



(a) Spherical



(b) Intermediate



(c) Elongated-shaped

图 9 基于 3 种不同类型的水泥颗粒形状模拟的硅酸盐水泥浆体微结构 2D 切片^[131]

Fig. 9 2D slices extracted from segmented initial microstructure based on three types of irregular-shaped particles^[131]

1.4 其它数值模拟方法

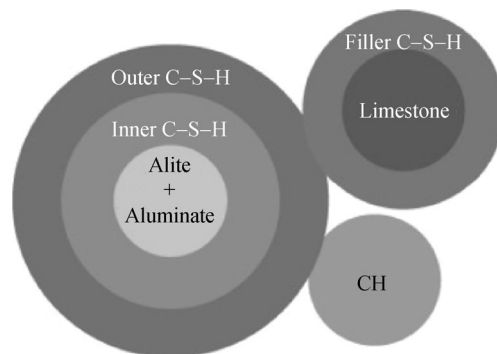
为了更精确表示硬化水泥浆体的微观结构, Navi 等^[81]提出了 IPKM 模型, 该模型基于以下假设: 通过 C-S-H 在 C_3S 表面的沉积模拟 C_3S 颗粒的水化

过程, CH 晶体则生长于孔隙中。基于此, IPKM 模型可以计算粒子之间的相互作用和单个粒子的演化, 从而能够对每个粒子的水化过程进行建模。但由于需要计算所有可能发生的相互作用, 模拟过程异常缓慢, 并且只能对相对较少数量(约为 20 000)的粒子进行模拟, 而在一般典型计算中, 实际粒子数目可能是数百万, 这限制了该模型对更细的水泥颗粒进行建模的可能性。

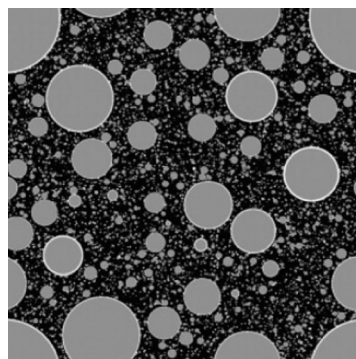
类似于 IPKM 的实现方法, Bishnoi 等^[144]在此基础上开发了 μic 平台模拟水泥水化过程, 该方法改善了连续性计算方法, 能够在可接受的时间内对数百万个粒子进行仿真模拟, 其主要特点在于用户可自定义水泥浆微结构发展的各种参数, 模拟产生的微结构信息可用于计算, 并对其他特性进行分析。如图 10a 所示, μic 可以将反应物和中间产物均定义为材料, 赋予相应材料性质后, 定义微结构反应机理, 如图 10b 所示, 即为在成核生长机理控制下 C_3S 水化 10 h 的微结构。通常, μic 非常适合微观尺度现象的研究, 如水化产物的分布、颗粒尺寸影响等, 其模拟结果可以直接与等温量热曲线等实验数据进行比较^[43]。由于含有大量的用户自定义信息, 新用户在使用时存在一定的难度, 但这种灵活性也使得 μic 成为研究各种水化机制及验证相关假设和模型的有效工具。

Schutter 等^[145]早在 1995 年就提出了用于硅酸盐水泥和高炉矿渣水泥的动态水化模型, 在其模型中, 高炉矿渣水泥的放热是通过水泥水化反应和矿渣反应的放热叠加获得, 并使用水化程度函数描述了早期混凝土力学性能的演变。随后开展了大量关于水泥基材料水化的研究^[146–150], 但该模型未考虑水泥水化产物(例如 CH)与矿物掺合料反应引起的 CH 的消耗。后来, Papadakis 团队^[151–155]提出了一种从化学反应的角度描述硅粉和粉煤灰活性的简化方案, 通过化学反应的化学计量和数学模型评估了辅助胶凝材料对混凝土抗碳化和抗氯化物侵蚀的作用。化学的稳态模型并非动力学模型, 火山灰反应的动力学, 如水泥水化作用产生的氢氧化钙和火山灰反应消耗的 CH, 也没有在该模型中体现。为此, Wang 等^[156–157]优化了相应的数值水化模型, 其基本水化公式由 Tomosawa 等^[158]提出的描述单个粒子水化作用的模型决定, 粉煤灰或矿渣掺混凝土的放热速率由水泥和矿物掺合料的反应共同决定, 其中粉煤灰和矿渣的总发热量为 $110 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $50 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$, 模型假定 CH 的量与水泥的水化程度

成正比, 并且考虑 CH 的存在使矿渣反应加速。基于该模型, 不同水灰比和矿物掺合料的试验结果和模拟预测结果吻合良好, 验证了模型的有效性。但改进的模型未考虑掺入矿物掺合料后多元体系的化学组成对体系反应化学计量的影响, 也未考虑水化产物相的分布和微观结构的发展。



(a) Example of materials definition in a μic simulation



(b) Simulated hydration at 10 h

图 10 基于 μic 定义的不同材料和颗粒类型的示意图^[144]并基于成核和生长机理的模拟水化进行到 10 h 时的二维图^[43]

Fig. 10 Example of materials definition in a μic simulation^[144] and simulated hydration at 10 h using the classical definition of nucleation and growth mechanism^[43]

Maekawa 等^[159–161]提出了耐久性混凝土模型 (DuCOM), 该模型可以评估硬化混凝土的早期特性(如水泥的水化热、孔结构的形成和水分平衡)以及混凝土的耐久性(例如氯离子迁移、碳化、钢筋腐蚀和钙离子浸出等)。该模型基于连续方法将球形水泥颗粒放于反应体系中研究水泥水化性能和孔结构影响, 不仅考虑了不同矿物相的影响, 还考虑了不同矿物相的水化产物的影响。

图 11 为 DuCOM 模型水化板块的示意图。旧版本的 DuCOM 模型可用于评估矿渣或粉煤灰混凝土的放热历程^[162], 最新更新的 DuCOM 模型还结合了石灰石粉和硅粉的多元反应^[163–164]。DuCOM 模型的

重点是考虑水泥不同矿物组分对水化反应动力学的影响, 却未考虑水泥颗粒的粒径分布, 而是将其看作是粒径均匀的球状颗粒。此外, 该模型也无法评

估硅粉或粉煤灰水泥复掺体系的化学组分和产物体积的演变, 这限制了其在水泥混合材早期水化研究方面的应用。

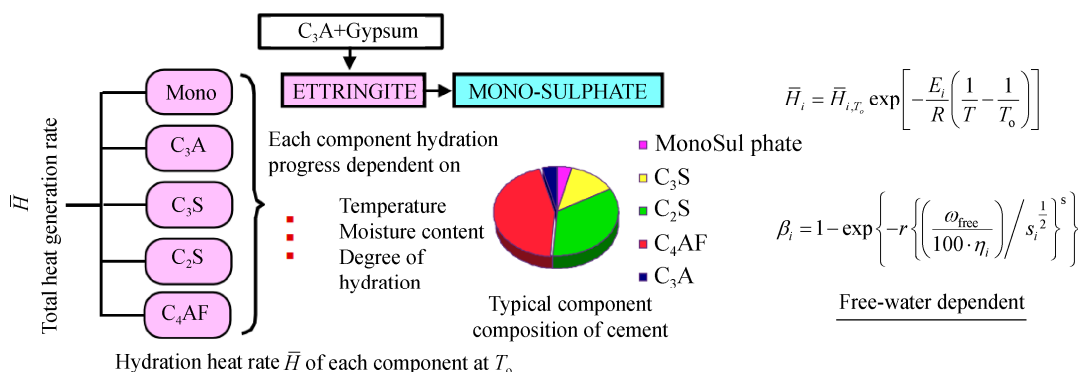


图 11 DuCOM 模型水化模块示意图^[159]

Fig. 11 Schematic diagram of hydration module in DuCOM^[159]

2 水泥水化试验方法

研究水泥水化进程的试验方法较多, 常规方法包括量热法、超声波检测等。其中量热法应用最为广泛, 通常情况下, 水泥水化伴随热量释放(水化热)^[165], 量热技术可以根据热流(等温量热)或温度(绝热量热)的发展情况判断水泥水化的动力学反应过程^[166-167], 可连续测量, 该技术极大促进了水泥基材料水化动力学的发展^[167-171]。热演化主要由水化相的溶解和沉淀过程决定^[172], 该技术无法直观表征水泥浆体水化过程中水分状态的变化。此外, 对于含有辅助胶凝材料混合体系, 量热法也受到一定限制, 原因在于火山灰反应一般发生在水化后期, 量热法监测长期热释放特征有一定难度^[167]。此外, 量热法只能给出一个整体判断, 无法知道水化过程中各个物相定量变化以及微结构的具体变化。

水泥浆体受到外力作用时, 会以介于弹性材料和黏性材料的中间方式对之进行响应, 随着水泥水化的进行, 这种黏弹性行为发生变化^[173-174], 为水泥水化过程的研究提供另外一种思路。Stepišnik 等^[175]将超声波反射技术首次应用于水泥基材料的水化研究。该方法随后被用来监测水泥基材料的凝结硬化行为^[176], 并预测其早期强度发展^[177]。Sun 等^[174]利用超声波反射法测量反射系数和相角, 将计算出的水泥浆黏度与阶梯流变测量的结果进行比较, 如图 12 所示。由图 12a 可以发现, 在相同水化时间下, 水灰比较低的样品黏度值较高, 这是由于较低的水灰比会使悬浮液致密, 从而降低了材料的流动性。黏度值并非随水化时间线性增加, 水化早期速度增

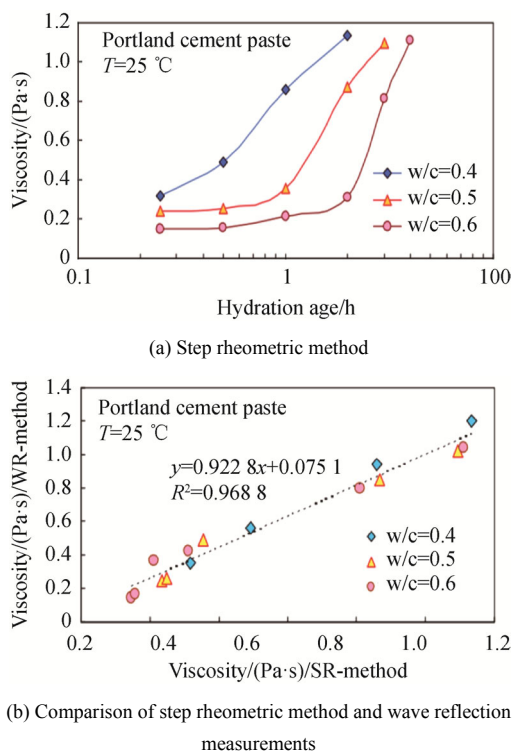


图 12 基于阶梯流变方法研究黏度以及阶梯流变法和波反射法测量黏度的比较^[174]

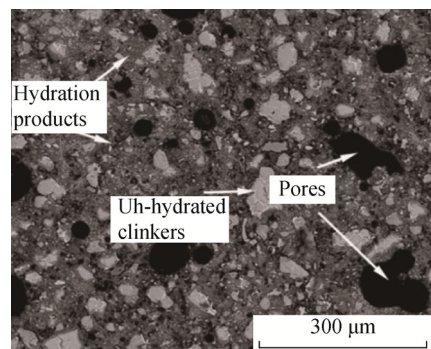
Fig. 12 Viscosity as a function of hydration time using step rheometric method, and comparison of the viscosity through the step rheometric method and wave reflection measurements^[174]

加非常缓慢, 这是由于水泥水化过程的休眠阶段引起。由图 12b 可以发现, 超声波反射法和阶梯流变测量的黏度值相似, 这一结果证实了超声波反射技术探究水泥浆体水化前期的黏弹性行为是可行的。最近, Kong 等^[178]采用微流变学的测试方法研究了

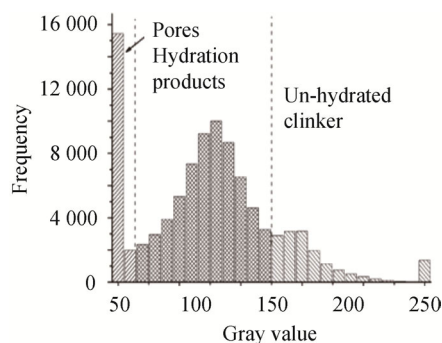
新拌水泥浆的黏弹性变化, 获得了包括弹性指数、宏观黏度指数、存储模量、损耗模量和麦克斯韦参数在内的各种参数, 并发现这些参数首先随着时间的推移逐渐增加, 然后保持稳定; 减水剂由于具有改善水泥颗粒分散和延缓水泥水化的作用, 可以明显削弱新拌水泥浆体的黏弹性, 在低水灰比的情况下削弱效果更为明显。该团队随后又进一步分析了普通型酯类聚羧酸减水剂(PC1)、普通型醚类聚羧酸减水剂(PC2)以及缓释型醚类聚羧酸减水剂(PC3) 3 种聚羧酸减水剂对水泥浆体黏弹性的影响规律及机理^[179]。与传统的流变测试方法相比, 微流变测试方法为非接触性原位测试方法, 不破坏样品结构, 可以得到黏弹性相关参数的时间演化规律, 这些参数的演化与水泥水化过程息息相关。因此, 采用微流变法研究水泥浆体黏弹性的演化过程, 可以分析水泥浆流变性能发展规律, 并有助于研究水泥浆体早期水化过程的微结构变化以及体系中颗粒的相互作用。

孔隙结构演化是水泥基材料水化过程中的一个重要微观结构特征, 决定着材料的力学性能和介质传输性能。Zhou 等^[180]提出了加压-减压循环压汞孔隙测定法(PDC-MIP), 可以检测每个孔的孔喉尺寸和墨水瓶孔的总体积。然而, 吸附和 MIP 试验的样品必须干燥, 干燥过程会导致孔结构的轻微变化。除了这样间接的方法, 还可以使用物理图像等直接方法来检查微观结构。背散射电子图像分析(BSE-IA)可用于深入了解水化过程中水化产物的发展以及孔隙结构的演化^[76, 181]。Zhang 等^[53]利用 BSE-IA 测量了水泥的水化程度, 并根据灰度分布曲线识别了不同水化阶段的水化产物和孔隙相分布。Yu 等^[182]利用 BSE-IA 研究了聚合物粉末对水泥水化的缓凝作用。Hadely 粒子是早期水化的象征, 由于聚合物膜阻止水分进入未水化水泥颗粒, 在养护 28d 的聚合物改性水泥浆体中仍可以观察到 Hadely 粒子。除了对于微结构的观察, 还利用背散射电子图像(图 13a), 确定孔、水化产物、和未水化水泥颗粒的灰度直方图(图 13b), 得到如(图 13c)所示的包含孔、水化产物和未水化水泥颗粒信息的伪彩图, 并通过对不同龄期的背散射电子图进行处理, 可以进一步分析水化过程中孔隙率的变化。近期, Ma 等^[183]还利用 BSE-IA 研究了碱激发粉煤灰的孔结构, 并指出由于显著的“墨水瓶”效应, MIP 分析的孔径比 BSE 分析确定的尺寸小 2 个数量级, 图像分析技术是测定碱激发材料中大孔的可靠技术。

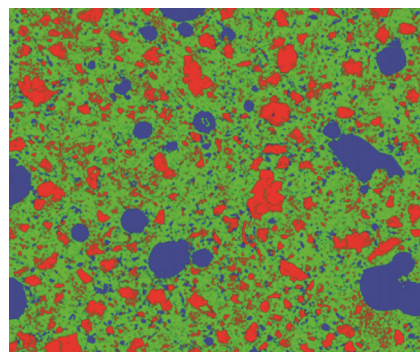
虽然 BSE-IA 在定性和定量研究水泥基材料微观结构方面具有巨大优势, 但 BSE-IA 样品制备相对复杂, 需要花费时间和精力(需要环氧树脂浸渍、研磨和抛光程序等), 并且需要大丰富的经验才能制备出完美的样品。



(a) Original BSE images



(b) Gray level distribution



(c) Image of phase distribution

Pores are in blue, un-hydrated particles are in red and all other phases are in green.

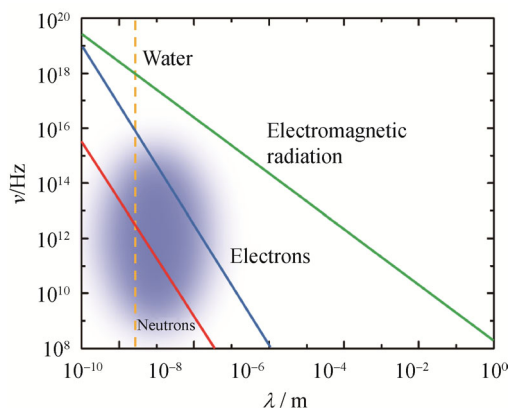
图 13 图像处理示意图^[182]

Fig. 13 Sketch of image process^[182]

2.1 准弹性中子散射(QENS)

中子具有与物质晶格常数相匹敌的波长, 同时其能量与晶格振动、原子分子的扩散能级相当, 因此, 可以通过 QENS 技术, 测量中子与样品间准弹性能量交换, 从而判断物质中原子的扩散或转动速度。QENS 已逐步发展为研究原子、分子平移或者

转动过程的有力工具, 并逐渐应用于物理、化学、生物及材料科学的研究中^[184]。在能量和动量空间, 中子和水的运动参数相当, 如图 14 所示, 因此, 可以测定水泥中水态变化^[80, 185-186], 该技术不仅可以测定水化过程中自由水的含量变化, 且能定量给出描述结合水、受限水状态的相关参数。



Blue shaded area refers to the range of QENS measurement.

图 14 电磁辐射、电子和中子的频率波长图^[80]

Fig. 14 Frequency-wavelength diagram for electromagnetic radiation, electrons and neutrons^[80]

当中子靠近原子核时会出现 3 种情况: 1) 中子与原子核发生核反应, 包括辐射俘获、放出带电粒子和核裂变等; 2) 中子被原子核散射, 当中子在散射过程中无能量交换时, 该过程称为弹性中子散射; 当散射过程中中子的运动方向与能量都发生改变时, 该过程称为非弹性中子散射(INS); 3) 中子既没有发生核反应, 也没有被散射, 发生透射。通过弹性中子散射可以获取物质晶体结构和磁结构等重要信息, 而通过非弹性中子散射可以获得原子的运动状态信息, 包括晶格振动、磁自旋波等^[187]。

准弹性中子散射(QENS)介于弹性与非弹性中子散射之间, 是以弹性散射峰为中心展开的能量幅度较宽的散射峰, 它对应的能量传递, 通常在 $\pm 2 \text{ meV}$ 范围内, 可以探测到水在 $10^{-9} \sim 10^{-13} \text{ s}$ 时间尺度的动态现象, 该尺度对应的主要是水的扩散运动, 包括平动和转动。INS 对应稍大的能量传递, 通常在 $3 \sim 100 \text{ meV}$ 范围内, 可以探测到水在 $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ s}$ 时间尺度的动态现象, 该尺度对应的主要是氢原子的振动形式。INS 和 QENS 均可以测量水泥基材料中氢的运动包括扩散运动和振动, 其中, 受限水和自由水主要发生扩散运动, 而 CH 中的结合水则为振动形式。水化反应的实质是将水中的氢结合到各种反应产物中, 因此, 追踪氢的运动, 是研

究水泥基材料水化的最直接方法。中子与氢核的非相干散射截面较其它元素原子核的大 10 到 20 倍, 所以含氢材料中的中子散射信号几乎全部来自氢。在水泥基材料中, 可以通过直接分析氢原子的性质来跟踪胶凝体系的水化过程。通过监测水泥基材料 QENS 信号, 可以研究水泥基材料中水分子的动态扩散行为^[80]。

2.1.1 QENS 谱分析模型 自 1974 年 QENS 谱首次应用于水泥研究后, 学者们陆续用不同的模型拟合分析水泥体系的 QENS 谱^[188-190]。结构信息只能由衍射数据获得, 而水泥基材料中水的动态信息则可以采用不同的分析模型提取不同的物理参数来获取, 从而多角度揭示水泥基材料水化过程中水动态信息^[191]。目前用于拟合 QENS 数据的理论模型主要有 3 种: 经验扩散模型(EDM)、弛豫盒子模型(RCM)、跳跃扩散和旋转扩散模型(JRM)。

表 1 为谱分析模型在水泥基材料中的应用情况。图 15 为基于不同模型进行 QENS 谱分析的示意图。

表 1 谱分析模型在水泥基材料中的应用

Table 1 Applications of spectrum analysis models in cement-based materials

Model	Composition	References
EDM	Delta + Lorentzian functions	1974 ^[189] 2001 ^[69] 1998 ^[192]
EDM	Gaussian + Lorentzian functions	1994 ^[193] 1998 ^[186]
EDM	Delta + 2 Lorentzian functions	2002 ^[185] 2018 ^[194] 2015 ^[195] 2016 ^[191]
EDM	Gaussian + 2 Lorentzian functions	2013 ^[196] 2006 ^[70]
EDM	Delta + 3 Lorentzian functions	2005 ^[197]
EDM	Gaussian + 3 Lorentzian functions	2004 ^[198]
RCM	Translation	2001 ^[190] 2012 ^[199] 2012 ^[200] 2014 ^[201]
JRM	Translation + Rotation	2006 ^[188] 2015 ^[202] 2016 ^[203] 2019 ^[204]

JRM 主要研究水分子的旋转运动和平移运动, EDM 主要研究水分子的旋转运动, RCM 主要研究水分子的平移运动。JRM 分析水分子的运动状态较为全面, RCM 通过耦合近似也可以研究水分子的旋转运动。考虑到数据中固有典型误差及其它近似导致的不可控复杂性, RCM 在耦合近似过程产生的 9% 误差在实践的可接受范围之内。此外, JRM 和 RCM 均可分析 $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ 对应的 QENS 谱数据, 并且均可以获得旋转动态相关的物理参数。EDM 中没有

明确旋转动态相关的物理参数,但对于区分几类不同的水如自由水、受限水和强受限水比较适用。

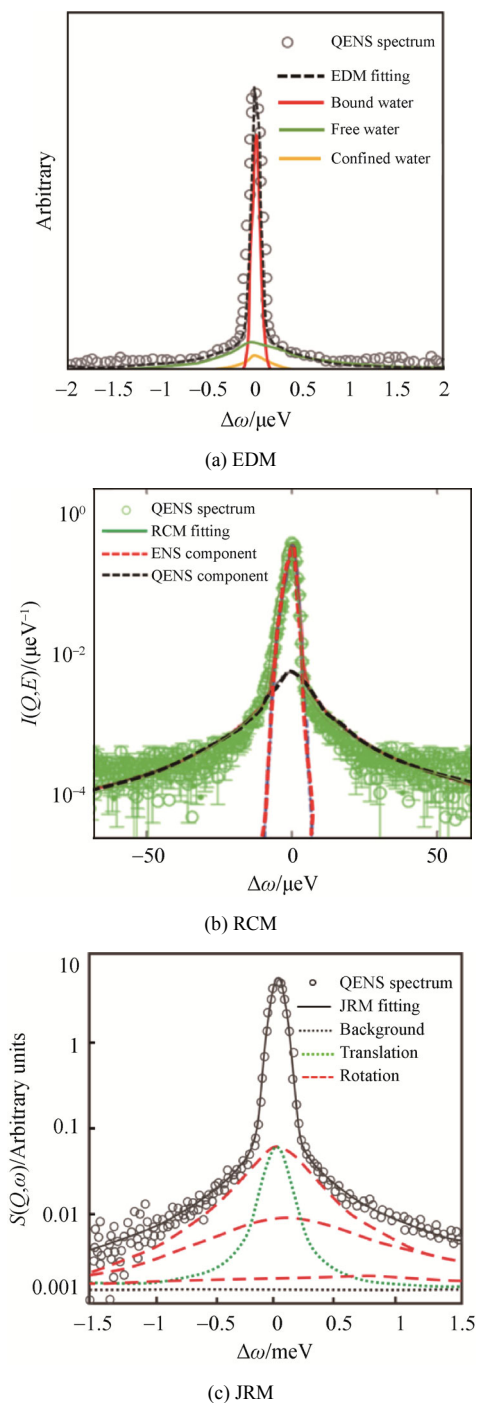


图 15 基于 EDM^[196]、RCM^[200]和 JRM^[188]的 QENS 谱分析模型

Fig. 15 QENS analytical spectrum based on EDM^[196], RCM^[200] and JRM^[188]

EDM 模型分 2 项描述不同水分信息,其中,用 Dirac delta 函数和 Lorentz 函数分别描述结合水和自由水如式(8)所示^[192],用 Gaussian 函数和 Lorentz 函数分别描述结合水和自由水如式(9)所示^[186, 193],即:

$$S(Q, E) = \left\{ A\delta(E) + B \left[\frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2 + E^2)} \right] \right\} \otimes R(Q, E) \quad (2)$$

$$S(Q, E) = \left\{ A \left[\frac{e^{-(1/2)(E/\sigma)^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \right] + B \left[\frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2 + E^2)} \right] \right\} \otimes R(Q, E) \quad (3)$$

式中: Q 为 neutron scattering vector; A 和 B 分别为结合水系数和自由水系数; $\delta(E)$ 为 Dirac delta 拉函数; Γ 为 Lorentz 函数的半高宽; $R(Q, E)$ 为谱仪的能量分辨率函数。通过该模型自由水指数(FWI)可表示为式(10)^[189]:

$$FWI = B / (A + B) \quad (4)$$

虽然 EDM 的 2 个分项一般能够拟合 OPC 样品,但 Thomas 等原位研究不同粒度分布对 C_3S 实时水化影响时发现,拟合得到的水泥样品的 Lorentz 函数部分不连续,而这种不连续是由拟合过程引起的,而非微观结构的变化。为解决该问题,改进了 EDM,同样用 Dirac delta 函数描述结合水,自由水和受限水则改用两个 Lorentz 函数表示,即式(11)^[69]:

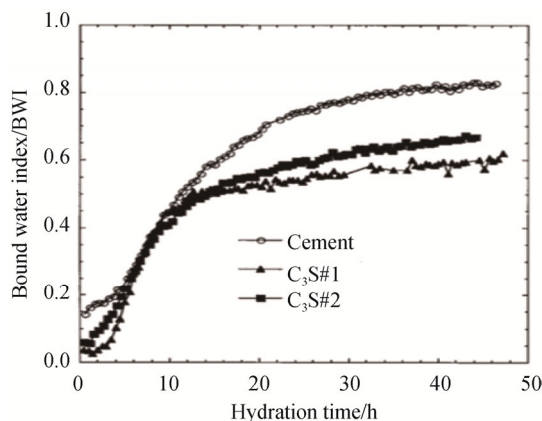
$$S(Q, E) = \left\{ A\delta(E) + B_1 \left[\frac{\Gamma_1}{\pi(\Gamma_1^2 + E^2)} \right] + B_2 \left[\frac{\Gamma_2}{\pi(\Gamma_2^2 + E^2)} \right] \right\} \otimes R(Q, E) \quad (5)$$

式中: A 为结合水系数; B_1 为自由水系数; B_2 为受限水系数。基于改进的 EDM,结合水指数(BWI)可表示为:

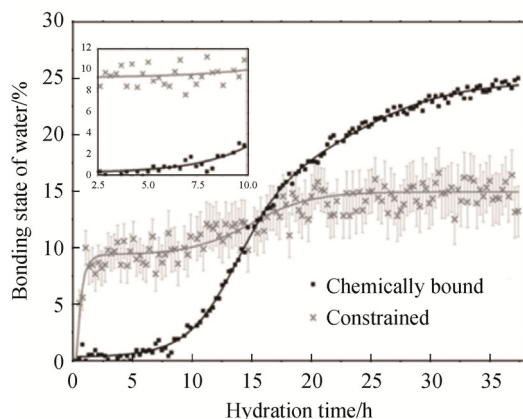
$$BWI = \frac{A + B_2}{A + B_1 + B_2} \quad (6)$$

2.1.2 水态演变 目前,已有学者采用 QENS 研究水泥基材料水化过程。FitzGerald 等^[192]用其研究了 C_3S 的水化。结果表明:在最初的 1~16 h 之间自由水含量变化较小,此后自由水含量呈指数减小。Thomas 等^[69]随后开展了水泥和 C_3S 最初 48 h 的水化动态研究,发现无论水化持续时间 10 min 或 48 h,水泥的结合水指数高于 C_3S 单矿的结合水指数,这表明水泥中铝酸盐反应产生的 AFt 和 AFm 比 C_3S 的水化产物结合了更多水分,如图 16a 所示。Peterson 等^[70, 197]研究了 C_3S 和 C_2S 不同混合形式对水化作用的影响,认为水泥的水化反应比单矿的简单线性水化反应更为复杂, C_3S 和 C_2S 水化反应并非独立发生,提高水泥中 C_2S 组分含量会降低水化速率和反应层渗透性,而提高水泥中 C_3S 组分含量则有利于提高反应速率,当 80%~95%的 C_3S 和 5%~20%的 C_2S 混合时,体系取得最佳强度。

Gutberlet 等^[196]研究了 C_3S 最初 36 h 的水化过程。结果表明: 诱导期开始时, 由于具有较大比表面积的早期 C-S-H 凝胶形成, 受限水量迅速增加, 而在随后的水化过程中, 由于早期亚稳态 C-S-H 总比表面积增加, 以及聚合过程减少了总比表面积 2 种效应的综合作用, 在成核生长期受限水量缓慢增加, 化学结合水迅速增加; 而进入扩散期后, 受限水量基本不增加, 化学结合水量持续增加, 如图 16b 所示, 与 Thomas 等^[69]取得的结论一致。



(a) w/s of 0.4 at 30 °C



(b) w/s of 0.48

图 16 C_3S 浆体在水灰比为 0.4 时的水分结合状态^[69]和水灰比为 0.48 时的水分结合状态^[196]

Fig. 16 Water bonding during the hydration of C_3S paste at w/s of 0.4 at 30 °C^[69] and w/s of 0.48^[196]

在 Harris 等^[189]最初应用 QENS 研究水泥水化的试验中, 得到的自由水与总水量之比远远低于常规失重测量中获得的比率。Livingston 等^[193]拟合 QENS 谱得到了扩散系数和结合水指数, 同时发现水泥水化 116 d 后, Lorentz 函数几乎恒定, 没有自由扩散。Bordallo 等^[188]证明在皮秒级范围内, 硬化水泥浆体中确实发生 2 种在时间范围内广泛分离的不同的随机扩散过程; 将试件加热至 105 °C 后再饱

水 12 h, 重新用 QENS 测量, 此时水分几乎全为自由水的形式, 未发现受限水, 造成补充水和原始水之间差异的原因是水分进入凝胶孔的速度极为缓慢, 在 12 h 时间内水分不足以重新占据凝胶空间。Li 等对 QENS 谱数据拟合分析, 得到了描述水泥样品中受限水动态相关信息的关键物理参数, 给出了表征水泥样品中微纳孔均匀性的形状因子^[200-201]、束水指数、旋转停留时间、均方位移、自由扩散系数和旋转扩散系数等参数^[202], 从而实现了水化过程中水态演变的动态定量追踪。

现有关于 QENS 的研究多集中于 C_3S 、 C_2S 或水泥水化方面, 基于不同的分析模型提取水泥基材料水化过程中水分动态变化的关键物理参数, 通过与传统量热法得到的热演化曲线对比分析, 证实结合水动态变化和热演化曲线保持一致; 通过与小角中子散射得到的比表面积数据对比分析, 证实了受限水动态变化和比表面积变化之间存在比例关系; 通过与 INS 结合分析可以检测到水泥基材料中氢的最大运动范围, 从而给出关于体系结构水的更丰富的信息。因此, 通过将 QENS 和其他分析手段的多角度结合, 丰富了研究层次, 深化了对水泥水化进程的理解, 是定量研究水泥水化过程中水分状态变化的有效技术手段。

2.2 核磁共振(NMR)

近 30 年来, 采用 NMR 技术开展水泥水化的研究越来越成熟, 主要有弛豫法^[205]和扩散法^[206-207]。前者可以在简单的 NMR 设备上开展水泥水化作用中水态变化的研究^[208]; 后者与水泥基材料的传输性能密切相关, 需要更复杂的 NMR 设备。对于弛豫法, 通常利用自旋晶格弛豫时间 T_1 和自旋-自旋弛豫时间 T_2 来描述核自旋磁化对共振激发的响应^[209]。 T_1 为自旋核与环境交换能量达到热平衡状态所需要的时间常数; T_2 为自旋核与另一个同类自旋核交换能量的过程, 其数学定义则是指横向磁化矢量衰减到最大值的 37% 时所需要的时间。这 2 个弛豫时间受 NMR 激发的 ^1H 核的键合状态的影响^[210]。 T_1 弛豫时间在反映水泥水化过程方面具有明显优势, 而 T_2 分布时间在表征水泥基材料的水态演化和孔结构发展方面更具优势。尽管 T_1 弛豫时间分布也可以定性描述孔径分布, 但其对应的纳米孔弛豫时间并不明显, 凝胶孔中的水信号也容易被其他峰覆盖。与 T_1 测量相比, T_2 测量的主要优点是随着水分子运动性的降低, 其数值呈下降趋势, 从而可以表征不同的水形态^[211]。

快速扩散模型(有时也称快速交换模型)被广泛用于水泥基材料 NMR 数据的孔径分析^[212]。该模型中横向弛豫 T_2 来自表面弛豫($1/T_2^{\text{surf}}$)、扩散弛豫($1/T_2^{\text{diff}}$)和流体本身弛豫($1/T_2^{\text{bulk}}$) 3 方面的贡献^[213], 如式(13)所示。当磁场强度均匀、回波时间足够小时, 式(13)右侧第 2 项可忽略; T_2^{bulk} 的数值通常在 2~3 s, 远大于 T_2 , 式(13)右侧第 3 项也可忽略, 该模型可以简化为式(14):

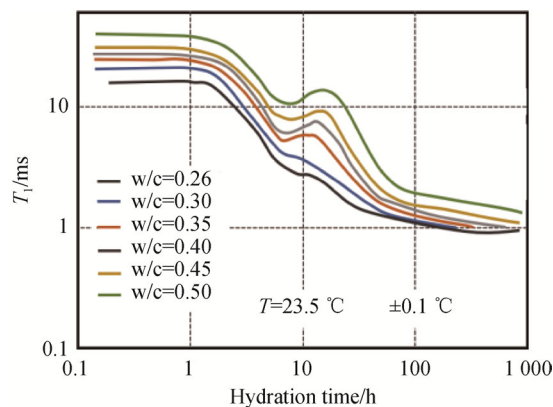
$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{\text{surf}}} + \frac{1}{T_2^{\text{diff}}} + \frac{1}{T_2^{\text{bulk}}} \quad (7)$$

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_2^{\text{surf}}} = \frac{S\varepsilon}{V} \times \frac{1}{T_2^{\text{surf}}} \approx \frac{S}{V} \times \rho \quad (8)$$

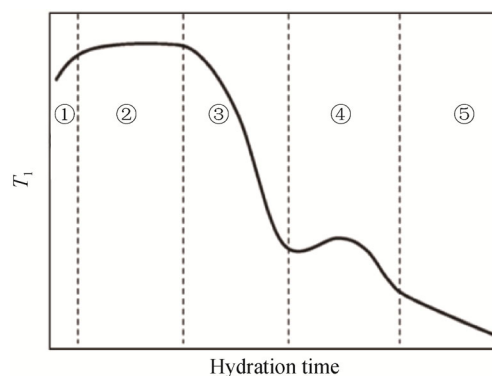
在上述 2 个等式中, T_2 可以用 T_1 代替。使用该模型, 可以建立孔的比表面积与弛豫时间的关系。表面弛豫性参数 ρ 是使用快速交换理论计算孔径相关参数(S/V)的关键参数。此外, 快速扩散还受到以下事实的限制: 水分子扩散的距离必须大于弛豫过程中的孔径, 确保水分子可以和孔表面持续接触^[214]。

对 NMR 原始数据进一步分析处理可以获取更多信息。Nestle^[215]提出了一种基于 NMR 磁化信号衰减曲线评价水泥水化程度的方法, 并采用半经验模型描述了水化过程中微观结构发展与水化程度的关系。此外, 在核磁共振处理中广泛使用的 Laplace 反演被认为是病态问题, 因此, 很难确定重建方法的稳定性和所得光谱的分辨率^[216]。Song 等^[216]提供了易于计算的近似分辨率范围, 并进一步提供了有关实验设计的指南, 以提高光谱分辨率。近年来, NMR 技术在水泥水化进程、水态演变和孔隙结构发展的相关研究中应用广泛。

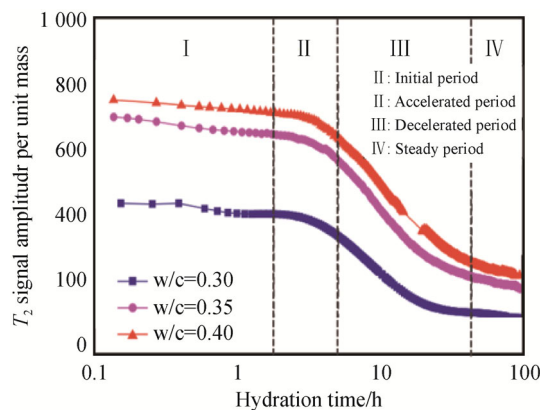
2.2.1 水泥水化进程 Schreiner 等^[217]首次采用 NMR 技术研究了不同水灰比硅酸盐水泥浆的水化过程, 结果如图 17a 所示, 随水化反应的进行, T_1 化分为 4 个时域。4 个时域通常与典型的水化阶段时间一致, 即: 诱导、加速、减速和平稳阶段。随后, Faure 等^[218]对水泥净浆水化过程进行了更详细的 T_1 实验, 将 T_1 较大值、 T_1 较小值分别称为 T_1 长组分、 T_1 短组分, 并得出结论, T_1 长组分随时间演化表现出与已知水化密切相关的 5 阶段行为, 如图 17b 所示: 1) 初始阶段的 T_1 短暂增加, 是由于松弛效应的降低, C_4AF 周围 AFt 的快速形成并进一步将水与杂质离子分离而造成的; 2) 诱导期对应于 T_1 平稳期; 3) 加速期伴随着 T_1 剧烈下降, 这时水泥浆体逐渐硬化, 孔隙结构开始形成; 4) 随着水化的持



(a) T_1 values as a function of hydration time for cement pastes with various w/c ratios^[217]



(b) Typical time evolution of the long component of T_1 and its associated five hydration stages^[218]



(c) T_2 signal amplitude as a function of hydration time for cement pastes with various w/c ratios^[225]

图 17 利用 NMR 技术研究水泥浆体的水化进程
Fig. 17 Cement hydration process investigated by NMR

续进行, T_1 不再增加, 出现了“肩颈效应”, 这一现象在其他文献中也曾发现^[219–222], 该阶段的出现与 AFt 向 AFm 转变过程中引起的基体收缩有关; 此外, C_3A 的溶解导致离子浓度突然升高也产生重要影响^[219]; 5) 终凝后, T_1 缓慢下降, 水化反应缓慢进行。上述水化阶段与 Apih 等^[223]、She 等^[224]使用 T_1 表征水化过程的研究结果一致。Zhao 等^[225–226]、

She 等^[227]研究认为, T_2 信号的演变同样可以表征水化作用的不同阶段, 并以 T_2 信号强度特征也观察到了水化过程的 4 阶段模式, 如图 17c 所示。Li 等^[228]证实了使用 T_2 组分演化来表征水化动力学的有效性, 也将水化分为 4 个阶段。综上所述, T_1 和 T_2 测试都可以描述水化进程, T_2 测试比 T_1 测试需要的时间更少, 但它受顺磁性杂质的影响更大, 应合理选择弛豫时间对水泥水化进程进行表征。

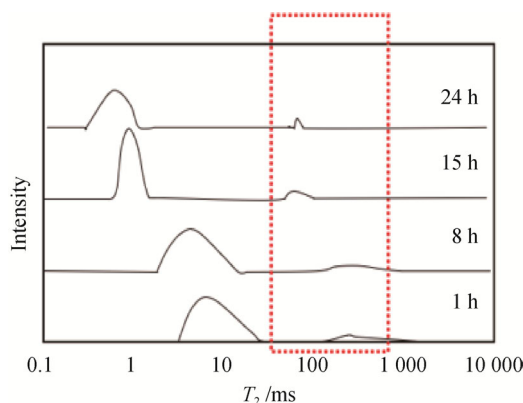
近年来, 由于在生产过程中低 CO_2 排放、低 pH 值以及在核废料固化中的应用, MgO 基水泥逐渐受到关注^[229]。Martini 等^[230]开展了 MgO 基水泥浆的 NMR 弛豫实验并指出, 与硅酸盐水泥相比, MgO 基水泥在成核和生长过程中表现出较短的诱导期和较慢的耗水量; 同时还发现了缓慢且不太显著的孔结构发展。Pipilikaki 等^[231]使用 NMR 技术研究了水泥与石灰石、天然火山灰和粉煤灰混合体系的水化过程, 结果表明了混合体系的显著特征是水化反应的延迟, 这是由于混合体系中熟料相对较少所致。同样存在 3 个明显的水化阶段, 包括诱导期, 加速期和减速期。Gussoni 等^[232]还应用 NMR 技术研究了有机成分对水泥水化过程的影响。结果表明: 在有机物存在的情况下, 诱导期被显著延迟, 存在甲醇的情况下, 诱导期可延长至 4 d。

2.2.2 水态演变 水态演变是水泥水化进程的重要组成部分^[233-235]。尽管可以通过质量损失、中子成像^[236-237]和 QENS^[80, 238-239]等方法研究水泥基材料中的水态演化, 但相对比较, NMR 技术可以提供原位和实时测量, 并能够检测与化学和物理环境有关的氢质子的状态, 成本相对较低, 仪器获取较容易, 同时, NMR 仪器的广泛使用也促进了来自世界各地的研究人员的数据比较和分析, 为水泥水化研究提供了进一步的理解^[215, 218, 240]。

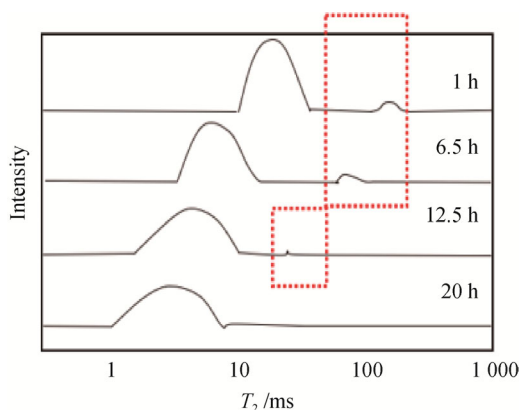
在 Bohris 等^[241]的早期论文中, 提出了 3 组分 T_2 , 分别对应于毛细水、凝胶水和化学结合水, 并指出, 梯度回波成像可用于识别毛细水, 该结论与 Ectors 等^[210]和 Bortolotti 等^[242]的研究一致。Muller 等^[56]也利用 NMR 区分了更丰富的水态信息: 1) T_2 弛豫时间约为 10 μs 的化学结合水; 2) T_2 弛豫时间为 80–120 μs 的 C–S–H 层间水; 3) T_2 弛豫时间为 300–500 μs 的凝胶孔水; 4) C–S–H 凝胶簇间的过渡水; 5) T_2 弛豫时间为 5–10 ms 的毛细水。这种水态分配也与 Holly 等^[243]的研究结论一致。除了传统的 NMR 实验外, 双量子过滤 NMR 实验也可以研究水

泥浆中的水态^[244], 该实验对高度各向异性的环境中的水特别敏感。

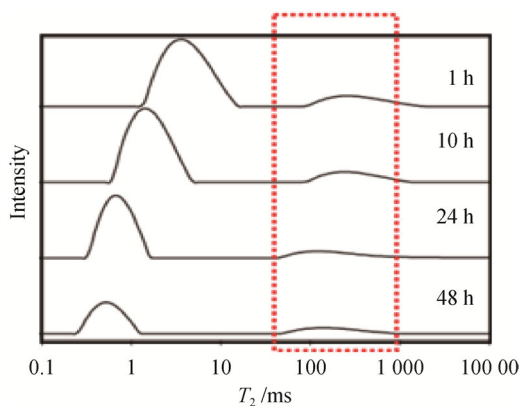
内养护是将吸水性材料拌入到水泥基材料中, 利用其吸水 and 释水特性, 调节水泥基材料内部湿度, 缓解内部干燥导致的体积收缩等问题, 内养护一般通过添加含水的高吸水性树脂(SAP)或通过用含水的轻质骨料(LWA)代替传统骨料来实现^[245-246]。在水泥水化过程中, 水泥基体和内养护材料之间会发生水分迁移, Nestle 等^[247]通过 NMR 研究了 SAP 和新拌水泥浆体之间的水分迁移。如图 18a 所示, 在 T_2 弛豫时间分布中观察到大约 30 和 300 ms 的 2 个不同的水形态, 分别对应于水泥浆体的水分和 SAP 的水分。这种弛豫时间的差异可能归因于水泥和 SAP 界面处的“边壁松弛”效应, 这使得二者之间的水几乎不发生扩散或交换。此外, 水泥浆体弛豫时间持续左移并且减小, 形成了致密的纳米孔结构, 说明了内养护过程改善了浆体微结构。Friedemann 等^[248]对藻酸盐球(一种内养护剂, 内含水分 98%)和新拌水泥浆体之间的水分迁移也开展了类似研究, 在图 18b 的结果中显示 2 个明显的 T_2 弛豫时间, 分别代表水泥基体和藻酸盐球中的水, 这与 Nestle 等^[247]的结论基本一致。随后, Friedemann 等^[249]又应用 NMR 弛豫法研究了 LWA 和水泥浆之间的水迁移行为, 并发现水泥基体和 LWA 中存在 2 个明显的水峰, 如图 18c 所示。水从 LWA 向水泥基体的迁移主要发生在水化加速阶段, 而在高效减水剂存在的情况下, LWA 在水化初始阶段消耗了 15% 的自由水。此外, 中子射线照相技术也用于研究水从 LWA 到水泥浆的迁移行为^[250]。中子射线照相技术和 NMR 技术的结合可以为水泥基体和内养护剂之间的水分迁移行为提供更为深入的理解。Fourmentin 等^[251]进一步利用 NMR 技术研究了水泥基体和与其接触的多孔介质之间的水转移, 如图 19 所示, 进一步验证了该技术可用于确定水泥基体和多孔介质中的水含量。最初干燥的多孔介质可以从水泥基体中快速吸收水, 随着水化的进行, 基体逐渐将水吸回。水泥基体从多孔介质中抽出的水量似乎可以平衡因形成含氢水化产物而耗水引起的体积损失。Huang 等^[252]观察了自愈过程中水从裂缝向基体的迁移行为, 并使用 NMR 技术对裂缝表面附近的水泥样品的含水量进行了量化, 裂纹附近所有孔的 NMR 信号均显示出先增大后减小的趋势, 这种下降趋势主要是由早期未水化水泥颗粒的水化作用所致。



(a) SAPs



(b) Alginate spheres



(c) LWA

Rectangle area represents the T_2 corresponding relaxation peak for water in the internal curing agents.

图 18 水化过程中添加 SAPs^[247]、藻酸盐球^[248]和 LWA^[249]的样品 T_2 弛豫时间分布

Fig. 18 T_2 relaxation time distribution of cement paste adding SAPs^[247], alginate spheres^[248] and LWA^[249] as hydration reaction proceeds

除了常用的 CPMG 序列和 IR 序列, SPI 序列也被 Faure 等用于研究修复混凝土时新旧基体过渡区域的水分迁移行为^[253], 如图 20 所示, 水由新混凝土迁移到干燥的旧混凝土中。SPI 技术提供了研究修复混凝土水分迁移行为的一种可能方法, 随后,

Faure 等^[254]还利用该技术测定了水泥浆体在干燥过程中的水分含量变化, 研究了干燥机理, 表明了该方法对研究水泥基材料的干燥过程具有良好可行性和潜力。

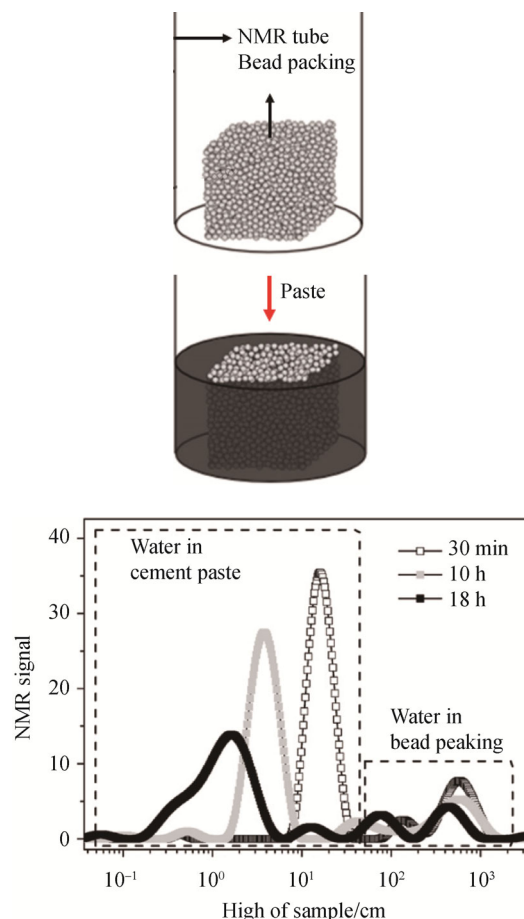


图 19 内含多孔介质的水灰比为 0.4 的水泥浆体 T_1 弛豫时间分布^[251]

Fig. 19 T_1 relaxation time distribution for a cement paste with a water to cement ratio of 0.4 in the presence of a bead packing^[251]

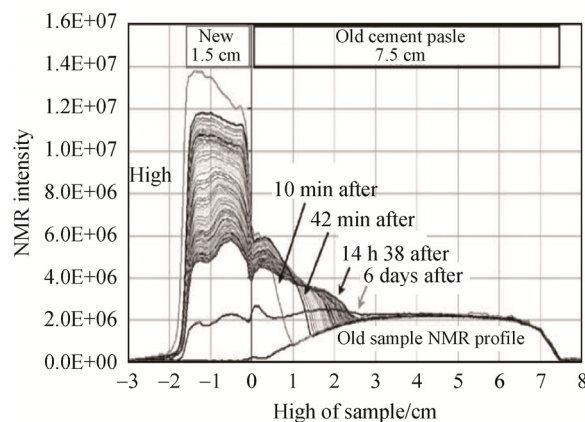


图 20 SPI 序列在修复混凝土水分迁移研究中的应用^[253]
Fig. 20 Application of SPI profiles to the water migration behavior of concrete reparation^[253]

在外部温湿度变化的情况下,水泥基材料中的水发生重分布。Gajewicz 等^[255]研究了硬化泥浆体在干燥和润湿过程中水态的分布演变,水在凝胶孔和层间空间中的重新分布如图 21 所示。结果表明:再润湿 12 h 后的水量略超过强烈干燥过程中损失的水量,约 1 周后水的分布恢复原先状态,水的重分布程度和速度与干燥的严重程度相关。Maruyama 等^[256]研究后则认为,C-S-H 层间水和凝胶孔隙水信号的不同变化很大程度上是由于层间和凝胶孔共享可移动的 C-S-H 薄片,这些 C-S-H 薄片在干燥过程中很容易改变间距,然后可以将其从凝胶孔转换为层间空间。近几年,Gajewicz 等^[257]应用 NMR、X 射线衍射和热重分析相结合的方法表征了 10 °C 至 60 °C 条件下硬化水泥浆体的水态变化,研究发现,随着温度升高,毛细水含量和过渡水含量增加,凝胶孔隙水含量降低,这主要是由于 C-S-H 固体密度和堆积密度的增加引起。空间分辨的 GARField NMR 是另一种用于观察润湿过程中胶结体系中水在纳米尺度上重新分布的技术,Fischer 等^[258]研究发现,1 d 后毛细孔吸收的水量超过了干燥前的量,但即使在随后的 7 d 持续保持外部水分供应,毛细水量也会减少,这证明了 C-S-H 吸水后会在干燥的

水泥砂浆样品中溶胀的推测;在该团队近期有关水泥浆体异常吸水率的研究中,也回应指出,在溶胀模型被广泛接受之前,还存在一些问题和不同看法需要解决^[259]。

热负荷也会引起水泥浆体中水分的重新分配,Wyrzykowski 等^[260]报道了孔隙内水态随温度而发生的变化,如图 22 所示,解释了随温度升高层间水减少而凝胶水增加这一现象。主要存在 2 个机制,即水分迁移机制:加热时相对湿度发生变化,层间水变为凝胶孔水(图 22b);凝胶孔重排机制:凝胶孔重新排列,部分层间水变为凝胶孔中的水(图 22c)。这 2 种机制可能同时作用,但需要进一步解释水信号重新分布的微观结构机理。该团队随后围绕荷载对水泥浆体水状态的影响开展了类似的 NMR 实验^[261],证实了外部力学荷载会导致内部水的重新分配,如图 23 所示,水分会扩散到外部较大空间中,在受压情况下,最短的 T_2 弛豫时间信号强度也会增强,尽管其对应于 C-S-H 层间水,但认为该信号分数的增强并非源于层间实际水分增加,而是由于小凝胶孔的细化而产生的,这些细凝胶孔的大小与中间层空间的相关 T_2 弛豫时间的大小相似。这一发现与砂浆样品在单轴压缩下的宏观测量结果一致^[262-263]。

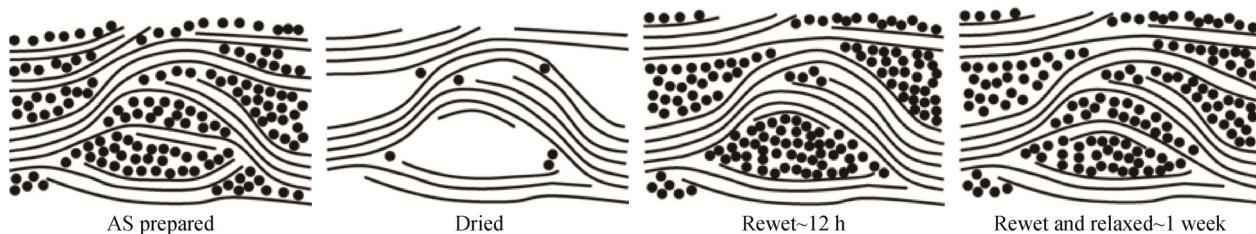
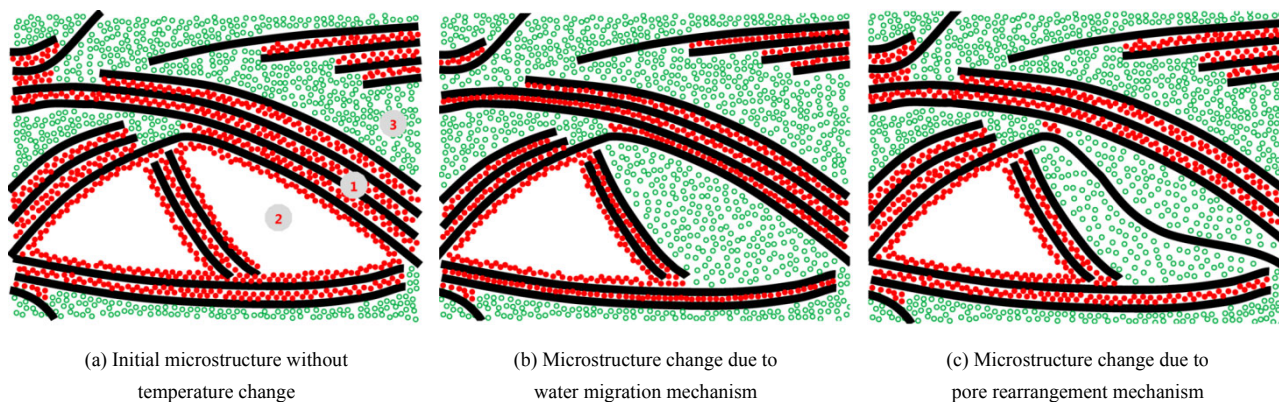


图 21 干燥和再润湿后水在层间空间和凝胶孔中的再分布示意图^[255]

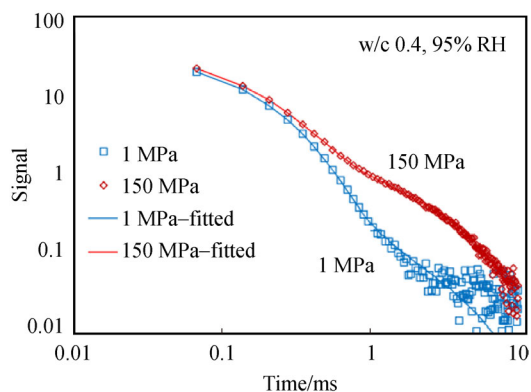
Fig. 21 Schematic diagram of water redistribution in the interlayer spaces and gel pores after drying and rewetting^[255]



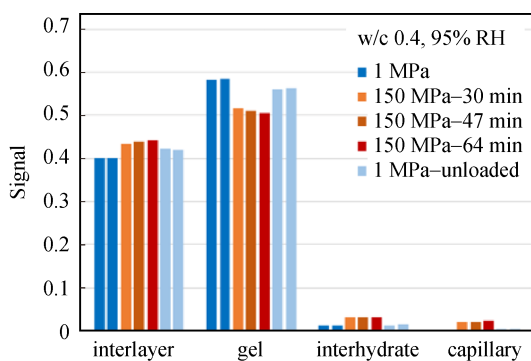
① refers to the interlayer spaces, ② to larger gel pores empty of water and ③ to smaller gel pores full of water.

图 22 加热后的 C-S-H 微结构的示意图^[260]

Fig. 22 Schematic diagram of the C-S-H microstructure upon heating^[260]



(a) NMR signal decay



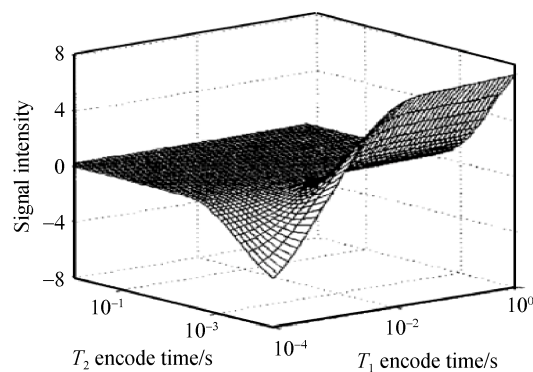
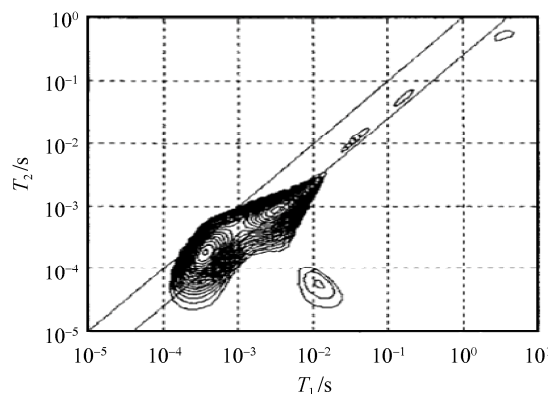
(b) Deconvolution results of the NMR signal

图 23 水泥浆体的 NMR 信号衰减及其去卷积结果^[261]
Fig. 23 NMR signal decay of cement paste and its deconvolution results^[261]

除了水分迁移、温湿度及荷载作用引起水分重分布,水泥浆体中不同大小的孔之间还会发生水分交换,这可以通过二维 NMR 试验测定。McDonald 等^[264]通过分析组合的逆 IR 和 CPMG 脉冲序列,由 T_1 - T_2 谱图中的非对角峰(图 24a)表明了毛细水和凝胶孔之间存在水交换,其中凝胶孔和层间孔之间水交换以毫秒为单位。质子-氘核化学交换实验验证了凝胶孔和毛细孔的连通性^[265],随后,McDonald 等^[266]和 Mitchell 等^[267]在水泥基材料中进行了另一系列的二维 T_1 - T_2 实验,证实了先前结果的有效性。Valori 等^[214]也研究认为,通过不同孔径之间的交换可以解释 T_1 - T_2 谱,而 Fe^{3+} 浓度解释 T_1 - T_2 谱是不合适的,同时还发现水分交换行为发生在几纳米和几十纳米的孔之间。

与 T_1 - T_2 谱相比, T_2 - T_2 谱并不常见,尽管 Lee 等很早就提出该概念^[268]。通过在 T_2 编码周期之间添加磁化存储周期可以开展 T_2 - T_2 实验^[269],与多孔水泥基材料的 T_1 - T_2 实验相比,该实验具有明显优势。一方面,其非对角峰传达了正在进行的水分交换的明确信息;另一方面,可以估计孔隙结构内水

的扩散率,同时可以将获得的结果与分子动力学模拟的结果相比较。在针对白水泥浆体的 T_2 - T_2 实验中,Monteilhet 等^[269]发现,由于凝胶结构的存在,不同大小的孔(1.0~1.7 nm 和 7~30 nm)之间存在水分交换,其中较小的孔与内部水化产物有关,较大的孔与外部水化产物有关。

(a) Initial T_1 - T_2 spectrum(b) 2D ILT of the initial T_1 - T_2 spectrum图 24 水泥浆体的 T_1 - T_2 谱^[264]Fig. 24 T_1 - T_2 spectrum of the cement paste^[264]

2.2.3 孔结构发展 相较于其它方法,NMR 技术更适于研究水泥浆体的孔结构发展^[78-79]。水泥基材料内部孔结构可以通过低场核磁共振(LF-NMR)技术,使用快速交换理论^[270]或者干燥过程中信号幅值变化^[240]确定。孔的大小跨越多个数量级^[271],但通常可以将孔分为 2 大类^[254]: 1) 较大和较小尺寸的毛细孔;2) 3 种类型的凝胶孔(外部水化产物内的孔,内部水化产物内的微孔和层间微孔)。

Muller 等^[65]应用上述 2 种方法计算了水泥基材料的孔径分布。通过快速交换理论测得凝胶孔直径为 3.1 nm,层间间距为 0.94 nm,而使用干燥过程中幅值变化方法计算的凝胶孔和层间间距分别为 3.4 nm 和 1.6 nm。后一种方法获得的值与逐渐干燥

的水泥浆体数值基本一致^[240], 分别是 4.1 nm 和 1.5 nm。干燥模型中获得相对较大值的原因可能是孔隙破裂所致。进一步研究了硅粉对水泥浆体孔结构的影响, 发现纯水泥浆体和掺入硅粉的水泥浆体之间的孔径分布非常相似, 尽管后者中极高比表面积的硅灰成核作用显著加速了水泥水化过程^[66]。

对于新拌水泥浆体, 诱导期后, 凝胶孔隙迅速增加, 持续至 2~3 d; 层间孔隙持续增长, C-S-H 凝胶之间空间逐渐减小至零, 表明 C-S-H 从低密度向高密度过渡, 致密的水化产物逐渐填充于过渡孔中^[211]。对于再湿润过程中干燥的硬化水泥浆体, 总孔隙率有所增加, 具体表现为细孔(小于 10 nm)增加而粗孔(大于 10 nm)急剧减少^[255]。当水重新渗入硬化浆体时, 最初出现在较大孔隙中; 随后, 由于表面力和弯曲应力之间平衡的变化, 初始微结构几乎恢复。Maruyama 等^[256]也得到相似的结论, 水分饱和度的变化在很大程度上影响孔径的演变。Faure 等^[254]认为, 在低于大气压下, 化学反应的速度减慢, 这可能是干燥暴露过程中毛细和凝胶孔发生变化的主要原因。相较水分填充干燥样品, 通过环己烷和乙醇填充干燥水泥浆体, 观察到 C-S-H 内孔、C-S-H 凝胶之间的孔和毛细孔之间可以更好地分离, 如图 25 所示^[272]。

还有其他类型的 NMR 技术可用于表征孔径分布, NMR 低温测量法是其中之一, 该方法通过观察被限制于不同孔隙中的水的熔点变化来确定孔径分布^[273-276]。该技术有助于确定 2 nm~1 μm 尺寸的孔径^[274]。另外, 通过 NMR 低温法获得的结果与气体吸附、SANS、MIP 和 DSC 热孔隙率法相当^[274]。还有其他技术可以保持自然的孔结构, 即高压冷冻技术^[277-278]。结合低温 FIB 和高分辨率低温 SEM, 低温方法被证明是研究新拌水泥浆体原始微观结构的最有价值的方法^[278]。Pop 等^[279]应用具有可变回波时间的 CPMG 序列, 在未知表面弛豫特性的情况下, 探究了水泥基材料的孔径演变过程, 并发现水化过程中升温会使得孔径尺寸略有提高。Zhou 等^[280-281]首次使用 ^{129}Xe NMR 探测了新拌水泥浆体的孔结构, 指出 NMR 图谱中可较为清晰地分辨中孔和较大空隙的 Xe 信号。

结合分形理论, NMR 可以研究硬化后水泥浆体的孔结构^[282]。Ji 等^[283]根据 NMR 数据计算分形维数并分析发现, 新拌水泥浆体的中孔的粗糙度不仅可以用 T_2 弛豫时间来表示, 而且还具有分形特征, 如图 26 所示: 具备分形特征的微孔区域 A 和区域 B

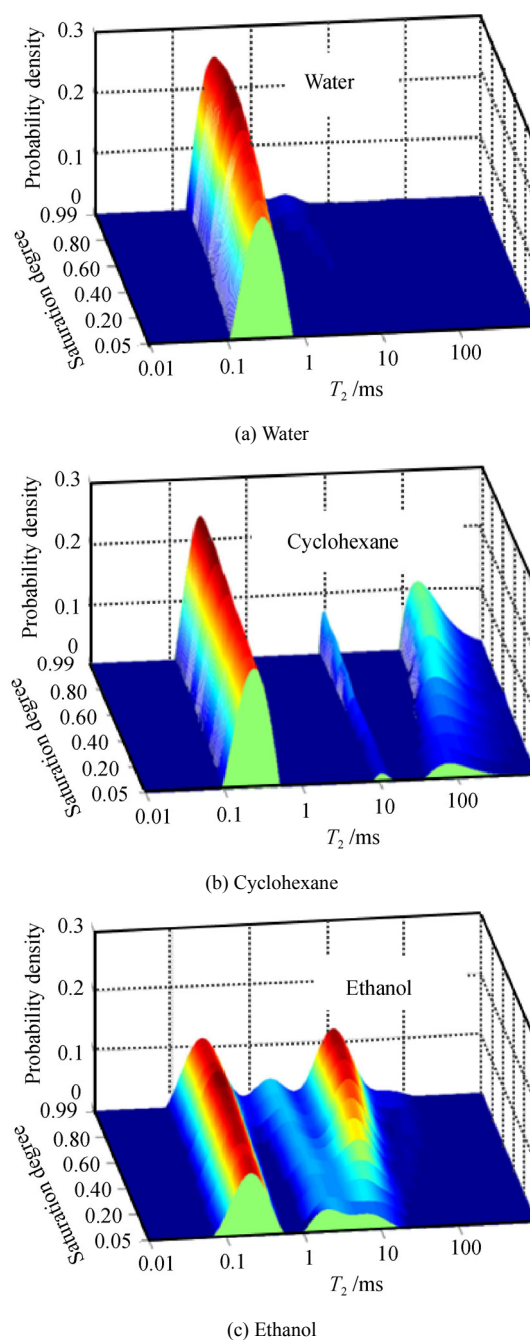


图 25 用 3 种不同的填充液在不同饱和度下水泥浆体中的 T_2 分布^[272]

Fig. 25 T_2 distributions in cement paste at different saturation degrees with three different filling liquids^[272]

及不具备分形特征的大孔区域 C。在这 3 个区域中, 区域 B 由外部水化产物组成, 其表面分形维数为 2.6 和 3, 具有明显的分形特征, 该区域的孔占新拌水泥样品中总孔隙率的 40%~50%。Porteneuve 等^[284]利用 LF-NMR 研究了活性粉末混凝土的孔径分布, 结果表明表面分形维数与 C-S-H 含量密切相关, 并利用 ^{29}Si NMR 建立了 C-S-H 与该表面分形维数之间的关系。研究老化或浸出现象时, ^1H NMR 和 ^{29}Si

NMR 可以互相补充。随后,该团队提出了另一种基于高分辨率 NMR 和 NMRD 的方法来研究 C_3S 浆体的孔结构^[285],提供了对化学键合质子和孔中移动质子的明确评估。结果表明, C_3S 浆体的孔径分布逐渐符合幂函数分布,且表面分形维数为 2.6。在最近的一篇论文中, Bogner 等^[286]使用 NMR 和 SAXS 技术将表面分形维数与微观结构演变联系起来,图 27 表明:水化过程中分形特征变得更加明显,这与长 T_2 组分随着水化进行而减少呈反比关系。但这并不表明所有水泥颗粒都具有分形表面,而是分形逐渐占据主导地位,这种逐渐增加的分形特性与 Allen 等^[77]和 Häußler 等^[287]获得的早期数据相吻合。

尽管可以从一维 NMR 弛豫实验中获得孔结构的几何特征,但尚不能准确反映孔的连通性。随着连通性的增加,水分子在测试时间内进行交换,先前分离良好的孔信号将合并,直到其显示为一个平均大小的孔^[288]。二维 NMR 实验提供了孔之间的附加交换信息,这对于表征孔的连通性非常有价

值^[289]。但是,在多孔体系中存在孔隙耦合作用,这可能会影响二维 NMR 数据的准确推导^[290]。

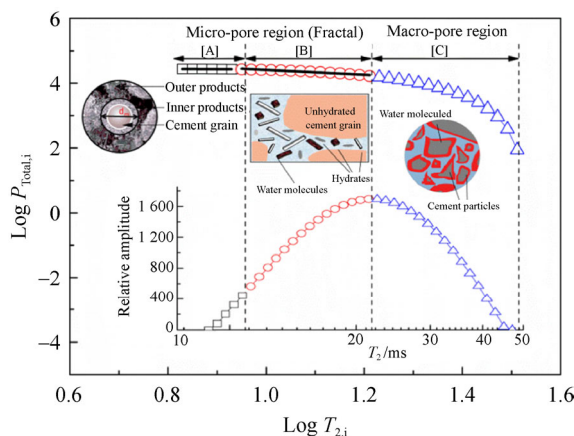
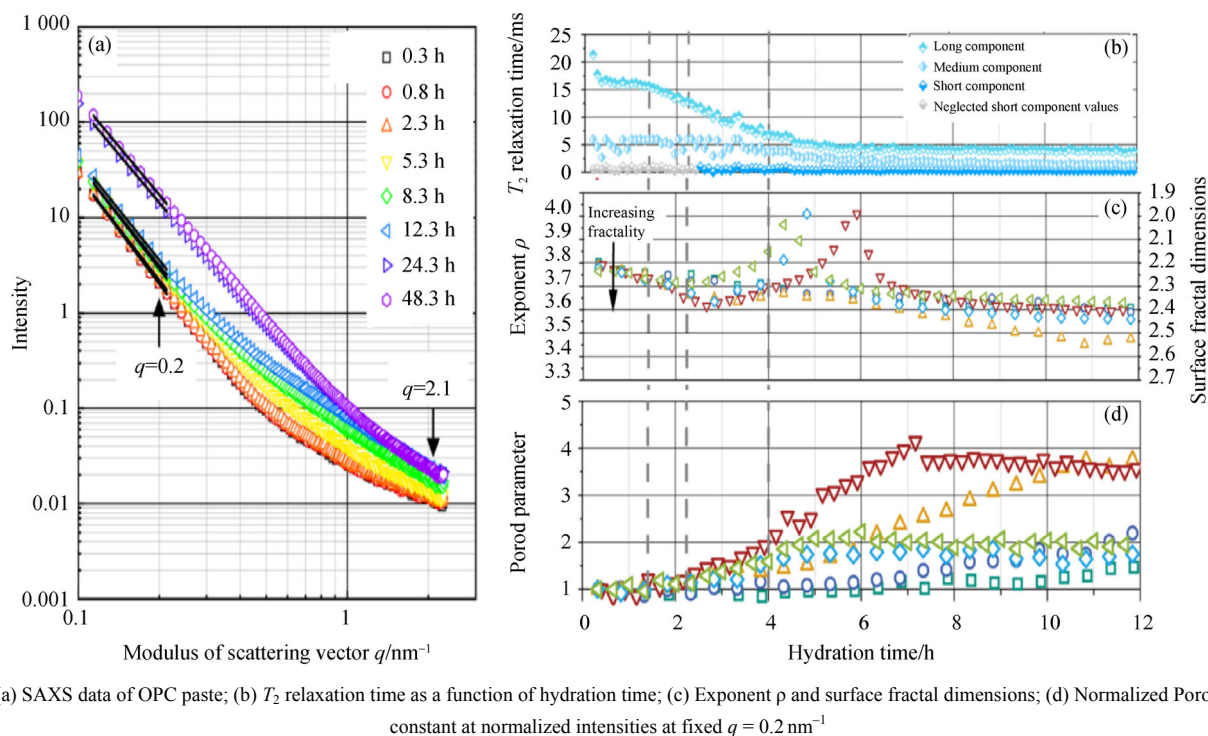


图 26 在 60 min 的水化时间下水灰比为 0.5 的水泥浆体的质子磁化分数与弛豫时间 T_2 的对数图^[283]

Fig. 26 Logarithmic diagram of the proton magnetization fraction as a function of the relaxation time T_2 for the cement paste with w/c of 0.5 at hydration time of 60 min^[283]



(a) SAXS data of OPC paste; (b) T_2 relaxation time as a function of hydration time; (c) Exponent ρ and surface fractal dimensions; (d) Normalized Porod constant at normalized intensities at fixed $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$

图 27 SAXS 和 NMR 联合研究普通硅酸盐浆体的微结构发展^[286]

Fig. 27 Investigation of microstructure for an OPC paste by means of SAXS and NMR^[286]

图 28 为在完全耦合的极端情况下,信号从多峰系统变为单峰系统,孔结构信息可能会丢失。这些发现与异质介质中孔隙耦合效应的另一项研究结果一致^[291]。Fleury 等^[290]在多孔黏土上开展了 T_2 -存储- T_2 实验,以研究孔隙耦合效应。孔隙耦合现象可由

非对角峰证明,并通过与水扩散率相关的耦合因子量化不同孔隙的耦合程度。Grunewald 等^[291]进一步研究指出,耦合作用易受到铁含量的影响,与铁含量较低的样品相比,铁含量较高时的耦合作用较低,这是因为高含量的铁提高了质子弛豫率并减小了扩

散距离, 导致耦合效应降低, 从而在一定程度上提高了孔结构表征的准确性。

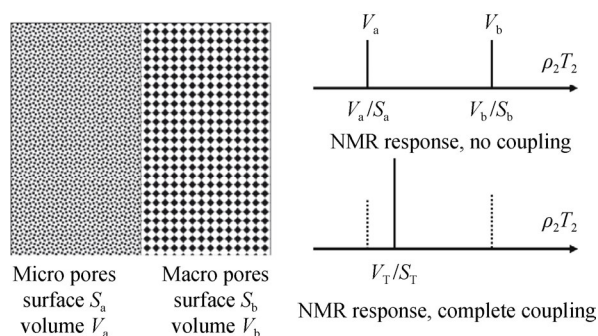


图 28 孔隙耦合对弛豫时间分布的影响示意图^[290]

Fig. 28 Schematic of the pore coupling effect on relaxation time distributions^[290]

通过探测不同结合状态的水分子的质子信号, 核磁共振技术可以用来研究水化过程中水状态的转变^[292-293], 但水泥中铁等顺磁性物质会对核磁信号产生干扰, 难以高精度地表征水分扩散过程, 在精确检测较大毛细孔尺寸上也存在一定难度^[294]。此外, Laplace 逆变换(ILT)的不适定性质和低信噪比, 可能会导致初始幅度出现明显偏差, 并进一步降低该技术测定水分的准确性^[295]。二维 NMR 实验可以提供有关水分交换的更多信息, 但 2D-ILT 分布受参数影响较大, 限制了其对水分交换信息的准确解释^[208]。二维测试的另一个问题是负交换峰的存在^[296-297], 这在一定程度上妨碍了非对角峰到孔隙水交换的准确分配^[264, 266, 269]。

3 结论与展望

水泥的水化包括溶解阶段、主水化峰阶段和缓慢反应阶段。目前广泛接受的溶解理论可以解释水泥水化前期诱导阶段的形成。对于主水化峰阶段, Scrivener 等提出 C-S-H 针状生长是主放热峰阶段的控制机制, 但具体控制 C-S-H 针状物生长的因素, 相关研究仍亟待开展; Zhang 等提出修正 BNG 模型和修正 Jander 模型可以解释 C-S-H 的成核、生长和 C-S-H 层内自由水的扩散。此外, 对于缓慢反应阶段的水化反应动力学机制理解仍显匮乏, 大多数观点认为, 该阶段是由水和溶液中离子的扩散速率控制, 部分学者认为水化产物可填充空间是制约水泥基材料后期水化动力学行为的主要因素。

基于 GEMS 热力学计算和 HymoStruc3D、CEMHY3D 等水化模型, 可减少实验研究中繁琐的重复过程, 有助于解释水泥水化过程中发生的现象,

从而更好地理解水泥水化反应的复杂过程。然而, 现有模型仍存在一定局限性: 1) GEMS 热力学计算未考虑有机外加剂, 及硫铝酸盐水泥和复合水泥体系, 也未考虑复杂的外部条件, 一定程度上限制了其对水泥水化反应的进一步分析; C-S-H 和 M-S-H 对溶液中水、碱、阴离子和阳离子吸收的热力学相关数据仍待完善; 对于掺入石膏或石灰石的水泥基材料, 其在高 pH 条件下的动力学数据仍亟待完善; 2) HymoStruc3D 水化模型主要关注于微观层次, 可尝试导入分子动力学原子尺度的信息, 建立全尺度模拟; 该模型目前尚不能模拟碱激发体系的水化过程, 仍需进一步研究碱激发体系水化机理, 完善其水化模拟范围; 3) CEMHY3D 水化模型适于模拟不同相的空间分布, 但该模型缺少水化过程中相应动力学的信息, 因此在需要极高图片分辨率的同时, 大大增加了体系的计算时间; 同时, 辅助胶凝材料复掺水泥体系的水化诱导期在该模型中未明确考虑, 也限制了该模型在预测混凝土早期性能方面的应用。现存的水泥水化模型较多, 每种模型都有其优势和局限性, 应根据研究需要选择合适的水泥水化模型。

QENS 已逐步发展为定量表征水泥水化过程中水分状态变化的有力技术, 利用水分子中氢原子的高非相干中子散射截面, 通过观测准弹性散射峰的宽度变化, 了解水分子在某一位置的存在时间, 进而了解水的迁移及其状态改变情况。然而, 目前具有足够分辨率和强度的 QENS 谱仪数量较少, 在我国水泥基材料领域的应用几近空白, 国外也是在 2000 年后才逐渐开始研究。随着高性能、高强度的先进谱仪持续研发, 基于其独特优势, QENS 技术将会成为水泥基材料领域极有价值的工具。目前, 我国已经先后建成 2 个反应堆中子源, 包括北京中国先进研究堆(CARR)和四川绵阳研究堆(CMRR), 及一个散裂源: 中国散裂源(CSNS)。预计 2022 年底完成验收的高能直接几何非弹性中子散射飞行时间谱仪(高能非弹谱仪)将是国内第一台飞行时间谱仪。为了使 QENS 技术能够更有效地应用于水泥水化研究中, 有一些问题需要提前考虑: 1) 中子散射实验数据庞大, 分析数据需要拟合不同模型, 其拟合程度的高低直接决定了从中提取的表征水泥水化关键物理参数的准确性; 应在加深对现有模型理解的基础上, 提出更适于水泥基材料的 QENS 谱分析模型; 2) QENS 样品多为水泥浆体薄片, 但微观结构发展的某些方面取决于骨料的存在, 应在防止多

重散射的基础上, 制备含骨料的样品。QENS 技术可以和 NMR 技术或者分子动力学模拟等手段相结合, QENS 获取不同运动状态的氢原子信息, NMR 突出不同环境的氢原子信息, 二者互为补充, 从而得到更为全面的氢原子信息; QENS 测量的时间范围为 10^{-13} s 到 10^{-9} s, 长度范围为 0.1~3.0 nm, 相当于原子和分子尺度, 其涵盖的时间及空间范围和分子动力学模拟的时空范围重叠, 两者在研究中也可为互相补充。

NMR 技术是研究水泥水化过程中水态演变和孔隙结构发展的多功能工具, 可从多角度理解水泥水化过程: 1) 水泥水化过程可通过 NMR 弛豫时间表征, 弛豫时间的演变显示出典型的 4 阶段或 5 阶段模式, 与典型的放热曲线对应的水化阶段一致; T_1 和 T_2 测试均能够描述水化进程, T_2 测试比 T_1 测试需要的时间更少, 但受顺磁性杂质的影响更大, 应合理选择弛豫时间对水泥水化进程进行表征; 2) 水态演变是水泥水化进程的主要组成部分, 水泥浆体中分布有 3~5 个水态, 在外部温湿度变化的情况下, 水泥基材料中的水发生重分布; 不同大小的孔之间也会发生水扩散和水交换, 前者通常用场梯度 NMR 试验确定, 后者通常用二维 NMR 试验确定; 3) 孔结构是影响水泥基材料力学性能和传输性能的关键, 通过快速交换理论或振幅变化能够计算孔径分布信息; 4) 便携式 NMR 传感器的发展展示了将实验室 NMR 技术扩展到原位测试的潜力; 此外, 开发具有更低滞回时间的 NMR 硬件仍然是获取更多试验信息的优先事项。NMR 技术为研究人员和工程师提供了系统研究多孔材料水泥水化进程的可行性, 随着该技术软硬件的不断发展, 有望在这些研究中取得更大的突破。

参考文献:

- [1] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J. Advances in understanding hydration of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78(12): 38–56.
- [2] NEVILLE A M. Properties of concrete[M]. London: Longman, 1995.
- [3] BARNES P, BENSTED J. Structure and performance of cements[M]. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [4] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 274–281.
KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 274–281.
- [5] SCRIVENER K L, NONAT A. Hydration of cementitious materials, present and future[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(7): 651–665.
- [6] TAYLOR H F W. Cement Chemistry (second edition)[M]. London: Thomas Telford Publishing, 1997.
- [7] SCRIVENER K L. The development of microstructure during the hydration of Portland cement[D]. London: Imperial College, 1984.
- [8] 李博, 陈伟. CSH 凝胶分子结构研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(8): 1095–1100.
LI Bo, CHEN Wei. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1095–1100.
- [9] 欧阳小伟, 许世达, 马玉玮, 等. 集料化学特性对 C–S–H 成核和生长的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(5): 972–979.
OUYANG Xiaowei, XU Shida, MA Yuwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(5): 972–979.
- [10] KURDOWSKI W. Cement and Concrete Chemistry (2014 edition)[M]. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2014.
- [11] 阎培渝, 郑峰. 水泥水化反应与混凝土自收缩的动力学模型[J]. *铁道科学与工程学报*, 2006, 3(1): 56–59.
YAN Peiyu, ZHENG Feng. J Railway Sci Eng(in Chinese), 2006, 3(1): 56–59.
- [12] POWERS T C, BROWNYARD T L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste[J]. *ACI J Proceed*, 1946, 43(9): 249–336.
- [13] FELDMAN R, SEREDA P. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications[J]. *Eng J*, 1970, 53(8–9): 53–59.
- [14] WITTMANN F. Grundlagen eines modells zur beschreibung charakteristischer eigenschaften des betons[M]. Berlin: Wilhelm Ernst & Sohn, 1978: 42–101.
- [15] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of CSH in cement: CM–II[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(3): 275–289.
- [16] JENNINGS H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(1): 101–116.
- [17] DOLADO J S, VAN BREUGEL K. Recent advances in modeling for cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(7): 711–726.
- [18] GONZALEZ–TERESA R, MORALES–FLOREZ V, MANZANO H, et al. Structural models of randomly packed Tobermorite-like spherical particles: A simple computational approach[J]. *Mater d Constr*, 2010, 60(298): 7–15.
- [19] CHANDLER M Q, PETERS J F, PELESSONE D. Modeling nanoindentation of calcium silicate hydrate[J]. *Trans Res Record*, 2010, 2142(1): 67–74.
- [20] KUMAR A, WALDER B J, KUNHI MOHAMED A, et al. The atomic-level structure of cementitious calcium silicate hydrate[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(32): 17188–17196.
- [21] OUZIA A R C W C. Modeling the kinetics of the main peak and later age of alite hydration[D]. Lausanne: EPFL, 2019.
- [22] RICHARDSON I G. The nature of C–S–H in hardened cements[J]. *Cem Concr Res* 1999, 29(8): 1131–1147.
- [23] TAPLIN J. A method for following the hydration reaction in portland cement paste[J]. *Au J Appl Sci*, 1959, 10: 329–345.
- [24] SCRIVENER K L, PATEL H, PRATT P, et al. Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermogravimetric analysis[J]. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1986: 85–67.

- [25] DIAMOND S, BONEN D. Microstructure of hardened cement paste—a new interpretation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(12): 2993–2999.
- [26] 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.
- [27] RICHARDSON I. Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1733–1777.
- [28] RICHARDSON I G. The nature of CSH in hardened cements[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(8): 1131–47.
- [29] SCRIVENER K, OUZIA A, JUILLAND P, et al. Advances in understanding cement hydration mechanisms[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 124(10): 105823.
- [30] STEIN H, STEVELS J. Influence of silica on the hydration of 3 CaO, SiO₂[J]. *J Appl Chem*, 1964, 14(8): 338–346.
- [31] GARTNER E M, JENNINGS H M. Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions[J]. *J Am Ceram Soc*, 1987, 70(10): 743–749.
- [32] RODGER S A, GROVES G W, CLAYDEN N J, et al. Hydration of tricalcium silicate followed by ²⁹Si NMR with cross-polarization[J]. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71(2): 91–96.
- [33] JUILLAND P, GALLUCCI E, FLATT R, et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(6): 831–844.
- [34] CABRERA N, LEVINE M. On the dislocation theory of evaporation of crystals[J]. *Philos Mag*, 1956, 1(5): 450–458.
- [35] DOVE P M, HAN N, DE YOREO J J. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior[J]. *Proc Nat Acad Sci*, 2005, 102(43): 15357–15362.
- [36] DOVE P M, HAN N. Kinetics of mineral dissolution and growth as reciprocal microscopic surface processes across chemical driving force[C]//AIP Conference Proceedings by American Institute of Physics, United States: 2007, 916(1): 215–234.
- [37] BULLARD J W, SCHERER G W, THOMAS J J. Time dependent driving forces and the kinetics of tricalcium silicate hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 74(8): 26–34.
- [38] ZHANG Z, HAN F, YAN P. Modelling the dissolution and precipitation process of the early hydration of C3S[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 136(10): 106174.
- [39] BULLARD J W, FLATT R J. New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(7): 1894–1903.
- [40] JUILLAND P, GALLUCCI E. Hindered calcium hydroxide nucleation and growth as mechanism responsible for tricalcium silicate retardation in presence of sucrose[J]. *ACI Symposium Publication*. 2018, 329: 143–154.
- [41] MARCHON D, JUILLAND P, GALLUCCI E, et al. Molecular and submolecular scale effects of comb - copolymers on tri - calcium silicate reactivity: Toward molecular design[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(3): 817–841.
- [42] NICOLEAU L. Interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment au cours de l'hydratation[D]. Dijon: University of Burgundy, 2004.
- [43] BISHNOI S, SCRIVENER K L. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 39(10): 849–860.
- [44] AVRAMI M. Kinetics of phase change. I General theory[J]. *J Chem Phys*, 1939, 7(12): 1103–1112.
- [45] CAHN J W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions[J]. *Acta Met*, 1956, 4(5): 449–459.
- [46] THOMAS J J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(10): 3282–3288.
- [47] BERODIER E M J. Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration[D]. Lausanne: EPFL, 2015.
- [48] BAZZONI A. Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy[D]. Lausanne: EPFL, 2014.
- [49] HAN S, YAN P, LIU R. Study on the hydration product of cement in early age using TEM[J]. *Sci China Technol Sci*, 2012, 55(8): 2284–2290.
- [50] BAZZONI A, MA S, WANG Q, et al. The effect of magnesium and zinc ions on the hydration kinetics of C3S[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(11): 3684–3693.
- [51] OUZIA A, SCRIVENER K. The needle model: a new model for the main hydration peak of alite[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115(1): 339–360.
- [52] ZHANG Z, LIU Y, HUANG L, et al. A new hydration kinetics model of composite cementitious materials, part 1: Hydration kinetic model of Portland cement[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(3): 1970–1991.
- [53] ZHANG Z, CHEN W, HAN F, et al. A new hydration kinetics model of composite cementitious materials, Part 2: Physical effect of SCMs[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(6): 3880–3895.
- [54] KRSTULOVIĆ R, DABIĆ P. A conceptual model of the cement hydration process[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(5): 693–698.
- [55] POWERS T C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste[J]. *J Am Ceram Soc*, 1958, 41(1): 1–6.
- [56] MULLER A C A, SCRIVENER K L, GAJEWICZ A M, et al. Densification of C–S–H measured by ¹H NMR relaxometry[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(1): 403–412.
- [57] GEIKER M. Characterisation of development of cement hydration using chemical shrinkage, in book *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2015: 75–106.
- [58] BERODIER E, SCRIVENER K. Evolution of pore structure in blended systems[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73(7): 25–35.
- [59] FRIAS M, CABRERA J. Pore size distribution and degree of

- hydration of metakaolin-cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(4): 561–569.
- [60] YAN P Y, ZHANG F. Dynamic models of hydration reaction of Portland cement and autogenous shrinkage of concrete[J]. *J Railway Sci Eng*, 2006, 3(1): 56–59.
- [61] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1208–1223.
- [62] XU W B, LI Q B, HU Y. Water content variations in the process of concrete setting[J]. *J Hydr Eng*, 2017, 36(7): 92–103.
- [63] POWERS T C, BROWNYARD T. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste[J]. *J Proceedings*, 1946, 43(9): 469–504.
- [64] ZHAO K, ZHANG P, XUE S, et al. Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS) and its application for investigating the hydration of cement-based materials: State-of-the-art[J]. *Mater Charact*, 2021, 172(2): 110890.
- [65] MULLER A C A, SCRIVENER K L, GAJEWICZ A M, et al. Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C–S–H in cement paste[J]. *Microp Mesop Mater*, 2013, 178(9): 99–103.
- [66] MULLER A C A, SCRIVENER K L, SKIBSTED J, et al. Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from ^1H NMR relaxometry[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 74(8): 116–125.
- [67] MULLER A C A, SCRIVENER K L. A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ^1H NMR relaxometry[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100(10): 350–360.
- [68] BLIGH M W, D'EURYDICE M N, LLOYD R R, et al. Investigation of early hydration dynamics and microstructural development in ordinary Portland cement using ^1H NMR relaxometry and isothermal calorimetry[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 83(5): 131–139.
- [69] THOMAS J J, FITZGERALD S A, NEUMANN D A, et al. State of water in hydrating tricalcium silicate and Portland cement pastes as measured by quasi-elastic neutron scattering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(8): 1811–1816.
- [70] PETERSON V K, DAN A N, LIVINGSTON R A. Hydration of cement: The application of quasielastic and inelastic neutron scattering[J]. *Phys B Phys Cond Matter*, 2006, 385–386(22): 481–486.
- [71] WANG B, FAURE P, THIÉRY M, et al. ^1H NMR relaxometry as an indicator of setting and water depletion during cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 45(3): 1–14.
- [72] JENNINGS H M, BULLARD J W, THOMAS J J, et al. Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties[J]. *J Adv Concr Technol*, 2008, 6(1): 5–29.
- [73] BRAKEL J V, MODRY S, SVATA M. Mercury porosimetry: state of the art[J]. *Powder Technol*, 1981, 29(1): 1–12.
- [74] XUE S B, ZHANG P, WANG J J, et al. Influences of thermal damage on water transport in heat-treated cement mortar: experimental and theoretical analyses[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 288(6): 123100.
- [75] ZHANG Q, YE G, KOENDERS E. Investigation of the structure of heated Portland cement paste by using various techniques[J]. *Constr Building Mater*, 2013, 38(1): 1040–1050.
- [76] SCRIVENER K L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification[J]. *Cem Concr Compos*, 2004, 26(8): 935–945.
- [77] ALLEN A J, THOMAS J J. Analysis of C–S–H gel and cement paste by small-angle neutron scattering[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(3): 319–324.
- [78] SONG Y Q. Novel NMR techniques for porous media research[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(3): 325–8.
- [79] ZHAO H, QIN X, LIU J, et al. Pore structure characterization of early-age cement pastes blended with high-volume fly ash[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 189(11): 934–946.
- [80] ECKOLD G, NAGLER S E. Studying kinetics with neutrons: prospects for time-resolved neutron scattering[M]. Berlin: Springer, 2010: 20–73.
- [81] NAVI P, PIGNAT C. Simulation of cement hydration and the connectivity of the capillary pore space[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1996, 4(2): 58–67.
- [82] NAVI P, PIGNAT C. Three-dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(4): 507–514.
- [83] NAVI P, PIGNAT C. Effects of cement size distribution on capillary pore structure of the simulated cement paste[J]. *Comput Mater Sci*, 1999, 16(1–4): 285–293.
- [84] PIGNAT C, NAVI P, SCRIVENER K. Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability determination[J]. *Mater Struct*, 2005, 38(4): 459–466.
- [85] VAN BREUGEL K. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) theory[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(2): 319–331.
- [86] BENTZ D P. Three-dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(1): 3–21.
- [87] BENTZ D P. Modelling cement microstructure: pixels, particles, and property prediction[J]. *Mater Struct*, 1999, 32(3): 187–195.
- [88] PARKHURST D L, APPELO C. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[R]. US Geological Survey Techniques and Methods 6-A43, Washington: USGS, 2013: 497.
- [89] WOLERY T: Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States), 2010.
- [90] LOTHENBACH B, ZAJAC M. Application of thermodynamic modelling to hydrated cements[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 123(9): 105779.
- [91] NORDSTROM D K, MUNOZ J L. Geochemical thermodynamics[M]. Boston: Blackwell Scientific Publications, 1988.

- [92] ELIZALDE M, APARICIO J. Current theories in the calculation of activity coefficients—II. Specific interaction theories applied to some equilibria studies in solution chemistry[J]. *Talanta*, 1995, 42(3): 395–400.
- [93] BABUSHKIN V, MATVEEV G, MCHEDLOV-PETROSYAN O. Thermodynamics of silicates[M]. Berlin, New York: Springer-Verlag, 1972.
- [94] BARRET P, BERTRANDIE D, BEAU D. Calcium hydrocarboaluminate, carbonate, alumina gel and hydrated aluminates solubility diagram calculated in equilibrium with CO_2g and with Na^+aq ions[J]. *Cem Concr Res*, 1983, 13(6): 789–800.
- [95] BENNETT D, READ D, ATKINS M, et al. A thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies[J]. *J Nucl Mater*, 1992, 190(8): 315–325.
- [96] DAMIDOT D, STRONACH S, KINDNESS A, et al. Thermodynamic investigation of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ closed system at 25°C and the influence of Na_2O [J]. *Cem Concr Res*, 1994, 24(3): 563–72.
- [97] REARDON E J. Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems[J]. *Waste Manag*, 1992, 12(2/3): 221–339.
- [98] NEALL F B. Modelling of the near-field chemistry of the SMA repository at the Wellenberg site[R]. PSI Bericht 94-18, Villigen, Switzerland: PSI, 1994.
- [99] LOTHENBACH B, MATSCHEI T, MÖSCHNER G, et al. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(1): 1–18.
- [100] MATSCHEI T, LOTHENBACH B, GLASSER F P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(10): 1379–1410.
- [101] MATSCHEI T, LOTHENBACH B, GLASSER F P. The role of calcium carbonate in cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(4): 551–558.
- [102] LOTHENBACH B, LE SAOUT G, GALLUCCI E, et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(6): 848–860.
- [103] DAMIDOT D, LOTHENBACH B, HERFORT D, et al. Thermodynamics and cement science[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(7): 679–695.
- [104] SCHÖLER A, LOTHENBACH B, WINNEFELD F, et al. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder[J]. *Cem Conc Comp*, 2015, 55(1): 374–382.
- [105] DE WEERDT K, HAHM M B, LE SAOUT G, et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(3): 279–291.
- [106] ANTONI M, ROSSEN J, MARTIRENA F, et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(12): 1579–1589.
- [107] ZAJAC M, DURDZINSKI P, STABLER C, et al. Influence of calcium and magnesium carbonates on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of metakaolin containing composite cements[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 106(4): 91–102.
- [108] KOCABA V, GALLUCCI E, SCRIVENER K L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(3): 511–525.
- [109] ADU-AMANKWAH S, ZAJAC M, STABLER C, et al. Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100(10): 96–109.
- [110] MYERS R J, LOTHENBACH B, BERNAL S A, et al. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements[J]. *Appl Geochem*, 2015, 61(10): 233–247.
- [111] HAAS J, NONAT A. From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68(2): 124–138.
- [112] LOTHENBACH B, NONAT A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78(12): 57–70.
- [113] MACHNER A, ZAJAC M, HAHM M B, et al. Limitations of the hydrotalcite formation in Portland composite cement pastes containing dolomite and metakaolin[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 105(3): 1–17.
- [114] DESCHNER F, LOTHENBACH B, WINNEFELD F, et al. Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 52(10): 169–181.
- [115] GALLUCCI E, ZHANG X, SCRIVENER K. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (CSH)[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 53(11): 185–195.
- [116] BAHAFID S, GHABEZLOO S, DUC M, et al. Effect of the hydration temperature on the microstructure of Class G cement: CSH composition and density[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 95(5): 270–281.
- [117] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115(1): 472–506.
- [118] LOTHENBACH B, WINNEFELD F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(2): 209–226.
- [119] MATSCHEI T, LOTHENBACH B, GLASSER F. The AFm phase in Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(2): 118–130.
- [120] LOTHENBACH B, DAMIDOT D, MATSCHEI T, et al. Thermodynamic modelling: state of knowledge and challenges[J]. *Adv Cem Res*, 2010, 22(4): 211–223.
- [121] KOENDERS E, VAN BREUGEL K. Numerical modelling of autogenous shrinkage of hardening cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 1997, 27(10): 1489–1499.
- [122] YE G. Experimental study and numerical simulation of the development of the microstructure and permeability of cementitious

- materials[D]. Delft: Delft University of Technology, 2003.
- [123] JENNINGS H M, JOHNSON S K. Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound[J]. *J Am Ceram Soc*, 1986, 69(11): 790–795.
- [124] THOMAS J J, BIERNACKI J J, BULLARD J W, et al. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1257–1278.
- [125] GALLUCCI E, SCRIVENER K. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(4): 492–501.
- [126] GAO P. Simulation of hydration and microstructure development of blended cements[D]. Delft: Delft University of Technology, 2018.
- [127] GARBOCZI E, BENTZ D. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials[J]. *J Mater Sci*, 1992, 27(8): 2083–2092.
- [128] BENTZ D P. Quantitative comparison of real and CEMHYD3D model microstructures using correlation functions[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(2): 259–263.
- [129] LIU L, SHEN D, CHEN H, et al. Aggregate shape effect on the diffusivity of mortar: a 3D numerical investigation by random packing models of ellipsoidal particles and of convex polyhedral particles[J]. *Comp Struct*, 2014, 144(11): 40–51.
- [130] BULLARD J W, GARBOCZI E J. A model investigation of the influence of particle shape on portland cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(6): 1007–1015.
- [131] LIU C, HUANG R, ZHANG Y, et al. Modelling of irregular-shaped cement particles and microstructural development of Portland cement[J]. *Constr Building Mater*, 2018, 168(4): 362–378.
- [132] GARBOCZI E J, BULLARD J W. Shape analysis of a reference cement[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(10): 1933–1937.
- [133] BENTZ D P, JENSEN O M, COATS A, et al. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials: I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(6): 953–962.
- [134] TORRENTS J, MASON T O, GARBOCZI E J. Impedance spectra of fiber-reinforced cement-based composites: a modeling approach[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(4): 585–592.
- [135] SNYDER K A, BULLARD J W. Effect of continued hydration on the transport properties of cracks through Portland cement pastes in a saturated environment: A microstructural model study[R]. NISTIR 7265, Washington DC, 2005: 8–23.
- [136] HAECKER C J, GARBOCZI E, BULLARD J, et al. Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(10): 1948–1960.
- [137] BENTZ D P, HAECKER C J. An argument for using coarse cements in high-performance concretes[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(4): 615–618.
- [138] BENTZ D P, GARBOCZI E J, HAECKER C J, et al. Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(10): 1663–1671.
- [139] BENTZ D P, JENSEN O M, HANSEN K K, et al. Influence of cement particle-size distribution on early age autogenous strains and stresses in cement-based materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(1): 129–135.
- [140] RICHARDSON J M, BIERNACKI J J, STUTZMAN P E, et al. Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(4): 947–953.
- [141] BIERNACKI J, RICHARDSON J, STUTZMAN P, et al. Kinetics of slag hydration in the presence of calcium hydroxide[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(9): 2261–2267.
- [142] BENTZ D P. A three-dimensional cement hydration and microstructure program: I. hydration rate, heat of hydration, and chemical shrinkage[M]. Gaithersburg: National Institute of Technology, 1995.
- [143] CHEN W, BROUWERS H. Mitigating the effects of system resolution on computer simulation of Portland cement hydration[J]. *Cem Concr Comp*, 2008, 30(9): 779–787.
- [144] BISHNOI S, SCRIVENER K L. μic : A new platform for modelling the hydration of cements[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 39(4): 266–274.
- [145] DE SCHUTTER G, TAERWE L. General hydration model for Portland cement and blast furnace slag cement[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(3): 593–604.
- [146] DE SCHUTTER G, TAERWE L. Degree of hydration-based description of mechanical properties of early age concrete[J]. *Mater Struct*, 1996, 29(6): 335–344.
- [147] DE SCHUTTER G, TAERWE L. Towards a more fundamental non-linear basic creep model for early age concrete[J]. *Magaz Concr Res*, 1997, 49(180): 195–200.
- [148] DE SCHUTTER G. Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(1): 143–149.
- [149] DE SCHUTTER G. Finite element simulation of thermal cracking in massive hardening concrete elements using degree of hydration based material laws[J]. *Comp Struct*, 2002, 80(27–30): 2035–2042.
- [150] POPPE A M, DE SCHUTTER G. Cement hydration in the presence of high filler contents[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(12): 2290–2299.
- [151] PAPADAKIS V G. Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(1): 79–86.
- [152] PAPADAKIS V G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(2): 291–299.
- [153] PAPADAKIS V G. Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(11): 1727–1736.
- [154] PAPADAKIS V G. Effect of fly ash on Portland cement systems: Part II. High-calcium fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(10): 1647–54.
- [155] PAPADAKIS V G, VAYENAS C G, FARDIS M N. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete[J]. *Mater*

- J, 1991, 88(2): 186–196.
- [156] WANG X Y, LEE H S. Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(7): 984–996.
- [157] WANG X Y, LEE H S, PARK K B, et al. A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends[J]. *Cem Concr Comp*, 2010, 32(6): 468–477.
- [158] TOMOSAWA F, NOGUCHI T, HYEON C. Simulation model for temperature rise and evolution of thermal stress in concrete based on kinetic hydration model of cement[C]//10th international congress chemistry of cement, Sweden: 1997: 72–75.
- [159] MAEKAWA K, ISHIDA T, KISHI T. Multi-scale modeling of concrete performance integrated material and structural mechanics[J]. *J Adv Conc Technol*, 2003, 1(2): 91–126.
- [160] MAEKAWA K. Multi-scale modeling of structural concrete[M]. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [161] MAEKAWA K, ISHIDA T. Modeling of structural performances under coupled environmental and weather actions[J]. *Mater Struct*, 2002, 35(10): 591–602.
- [162] MAEKAWA K, CHAUBE R, KISHI T. Modeling of Concrete Performance: Hydration, Microstructure Formation and Mass Transport[M]. London: Routledge, 1998.
- [163] WANG X Y, LUAN Y. Modeling of hydration, strength development, and optimum combinations of cement–slag–limestone ternary concrete[J]. *Inter J Concr Struct Mater*, 2018, 12(1): 1–13.
- [164] ISHIDA T, MAEKAWA K, KISHI T. Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(4): 565–78.
- [165] 刘晓, 白夏冰, 何锐, 等. 水化热调控材料的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(5): 980–987.
- LIU Xiao, BAI Xiabing, HE Rui, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(5): 980–987.
- [166] BOHÁČ M, NOVOTNÝ R. Rheological and calorimetric characterization of the role of CaCl_2 on Portland cement early hydration[J]. *Mater Sci Forum*, 2016, 865: 17–21.
- [167] PANE I, HANSEN W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(6): 1155–1164.
- [168] DE ROJAS M S, FRÍAS M. The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(2): 203–213.
- [169] HAN F, ZHANG Z, WANG D, et al. Hydration heat evolution and kinetics of blended cement containing steel slag at different temperatures[J]. *Thermochim Acta*, 2015, 605(4): 43–51.
- [170] ZHANG Y, SUN W, LIU S. Study on the hydration heat of binder paste in high-performance concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(9): 1483–1488.
- [171] KADRI E H, DUVAL R. Hydration heat kinetics of concrete with silica fume[J]. *Constr Building Mater*, 2009, 23(11): 3388–3392.
- [172] LANGAN B W, WENG K, WARD M A. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(7): 1045–1051.
- [173] MEHTA P K, MONTEIRO P J. Concrete: microstructure, properties, and materials[M]. New York: McGraw–Hill Education, 2014.
- [174] SUN Z, VOIGT T, SHAH S P. Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(2): 278–287.
- [175] STEPISNIK J, LUKAC M, KOCUVAN I. Measurement of cement hydration by ultrasonics[J]. *Ceram Bull*, 1981, 60(4): 481.
- [176] ÖZTÜRK T, RAPOPORT J, POPVICS J S, et al. Monitoring the setting and hardening of cement-based materials with ultrasound[J]. *Concr Sci Eng*, 1999, 1(2): 83–91.
- [177] VOIGT T, AKKAYA Y, SHAH S P. Determination of early age mortar and concrete strength by ultrasonic wave reflections[J]. *J Mater Civil Eng*, 2003, 15(3): 247–54.
- [178] ZHANG Y, KONG X, GAO L, et al. *In-situ* measurement of viscoelastic properties of fresh cement paste by a microrheology analyzer[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79(1): 291–300.
- [179] 张力冉, 苗霞, 孔祥明, 等. 聚羧酸减水剂对水泥浆黏弹性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1355–1365.
- ZHANG Liran, MIAO Xia, KONG Xiangming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(10): 1355–1365.
- [180] ZHOU J, YE G, VAN BREUGEL K. Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization-depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC–MIP)[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(7): 1120–1128.
- [181] LYU K, SHE W, MIAO C, et al. Quantitative characterization of pore morphology in hardened cement paste via SEM–BSE image analysis[J]. *Constr Building Mater*, 2019, 202(3): 589–602.
- [182] PENG Y, ZENG Q, XU S, et al. BSE-IA reveals retardation mechanisms of polymer powders on cement hydration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(5): 3373–3389.
- [183] MA Y, WANG G, YE G, et al. A comparative study on the pore structure of alkali-activated fly ash evaluated by mercury intrusion porosimetry, N_2 adsorption and image analysis[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53(8): 5958–5972.
- [184] BÉ M. Quasielastic neutron scattering[M]. Bristol: Adam Hilger, 1988.
- [185] FITZGERALD S A, THOMAS J J, NEUMANN D A, et al. A neutron scattering study of the role of diffusion in the hydration of tricalcium silicate[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(3): 409–413.
- [186] BERLINER R, POPOVICI M, HERWIG K W, et al. Quasielastic neutron scattering study of the effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate[J]. *Cem Concr Res*, 1998, 28(2): 231–243.
- [187] FURRER A, MESOT J, STRÄSSE T. Neutron Scattering in Condensed Matter Physics[M]. Singapore: WSPC, 2009.
- [188] BORDALLO H N, ALDRIDGE L P, DESMEDT A. Water dynamics in hardened ordinary Portland cement paste or concrete: from quasielastic neutron scattering[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(36): 1757–1764.

- 17966–17976.
- [189] HARRIS D H C, WINDSOR C G, LAWRENCE C D. Free and bound water in cement pastes[J]. *Magz Concr Res*, 1974, 26(87): 65–72.
- [190] FRATINI E, CHEN S H, BAGLIONI P, et al. Age-dependent dynamics of water in hydrated cement paste[J]. *Phys Rev E Stat Nonlinear Soft Matter Phys*, 2001, 64(1): 020201.
- [191] YI Z, DENG P N, ZHANG L L, et al. Dynamic behaviors of water contained in calcium–silicate–hydrate gel at different temperatures studied by quasi-elastic neutron scattering spectroscopy[J]. *Chin Phys B*, 2016, 25(10): 271–278.
- [192] FITZGERALD S A, NEUMANN D A, RUSH J J, et al. *In situ* quasi-elastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate[J]. *Chem Mater*, 1998, 10(1): 397–402.
- [193] LIVINGSTON R A, NEUMANN D A, ALLEN A, et al. Application of neutron scattering methods to cementitious materials[J]. *MrS Proceed*, 1994, 376: 459.
- [194] SUN X, FARAONE A, Q.L. DAI, et al. A new approach of quantitatively analyzing water states by neutron scattering in hardened cement paste[J]. *Mater Charact*, 2018, 136(2): 134–143.
- [195] YI Z, ZHANG L L, LI H. Spectral analysis of water dynamics in cement paste by quasi-elastic neutron scattering[J]. *Acta Phys Sin*, 2015, 64(5): 328–334.
- [196] GUTBERLET T, HILBIG H, BEDDOE R E, et al. New insights into water bonding during early tricalcium silicate hydration with quasielastic neutron scattering[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 51(51): 104–108.
- [197] VANESSA K. PETERSON, A. NEUMANN D, LIVINGSTON§ R A. Hydration of tricalcium and dicalcium silicate mixtures studied using quasielastic neutron scattering[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(30): 14449–14453.
- [198] VANESSA K. PETERSON, A. NEUMANN D, LIVINGSTON§ R A. Interactions of hydrating tricalcium and dicalcium silicate using time-resolved quasielastic neutron scattering[J]. *MrS Proc*, 2004, 840: Q2.2.1–Q2.2.6.
- [199] LI H, CHIANG W S, FRATINI E, et al. Dynamic crossover in hydration water of curing cement paste: the effect of superplasticizer[J]. *J Phys–Cond Matter*, 2012, 24(6): 1–7.
- [200] LI H, FRATINI E, CHIANG W S, et al. Dynamic behavior of hydration water in calcium–silicate–hydrate gel: a quasielastic neutron scattering spectroscopy investigation[J]. *Phys Rev E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics*, 2012, 86(6): 061505.
- [201] 李华, 张丽丽, 易洲. 准弹性中子散射(QENS)在受限水动态研究中的应用[J]. *核技术*, 2014, 37(2): 71–82.
- LI Hua, ZHANG Lili, YI Zhou. *Nucl Technol* (In Chinese), 2014, 37(2): 71–82.
- [202] LI H, ZHANG L L, YI Z, et al. Translational and rotational dynamics of water contained in aged Portland cement pastes studied by quasi-elastic neutron scattering[J]. *J Colloid Inter Sci*, 2015, 452(8): 1–7.
- [203] DENG P N, YI Z, ZHANG L L, et al. Analysis of the dynamics of water confined in hydrated calcium silica(C–S–H) based on the quasi-elastic neutron scattering spectra[J]. *Acta Phys Sin*, 2016, 65(10): 231–236.
- [204] LIU X H, DENG P N, LI H. Analysis of the dynamics of water confined in cement based on the quasi-elastic neutron scattering spectra[J]. *Nucl Technol*, 2019, 42(6): 60–68.
- [205] COHEN M H, MENDELSON K S. Nuclear magnetic relaxation and the internal geometry of sedimentary rocks[J]. *J Appl Phys*, 1982, 53(2): 1127–1135.
- [206] WOESSNER D E. NMR spin-echo self-diffusion measurements on fluids undergoing restricted diffusion[J]. *J Phys Chem*, 1963, 67(6): 1365–1367.
- [207] CALLAGHAN P T, COY A, MACGOWAN D, et al. Diffraction-like effects in NMR diffusion studies of fluids in porous solids[J]. *Nature*, 1991, 351(6326): 467–469.
- [208] HOLTHAUSEN R S, RAUPACH M. A phenomenological approach on the influence of paramagnetic iron in cement stone on 2D T_1 – T_2 relaxation in single-sided 1H nuclear magnetic resonance[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 120(6): 279–293.
- [209] JANSEN D, WOLF J J, FOBBE N. The hydration of nearly pure ye'elimite with a sulfate carrier in a stoichiometric ettringite binder system. Implications for the hydration process based on *in-situ* XRD, 1H–TD–NMR, pore solution analysis, and thermodynamic modeling[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 127(1): 105923.
- [210] ECTORS D, GOETZ–NEUNHOEFFER F, HERGETH W D, et al. *In situ* 1H–TD–NMR: Quantification and microstructure development during the early hydration of alite and OPC[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79(1): 366–372.
- [211] VALORI A, MCDONALD P J, SCRIVENER K L. The morphology of C–S–H lessons from H–I nuclear magnetic resonance relaxometry[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 49(7): 65–81.
- [212] BROWNSTEIN K R, TARR C E. Importance of classical diffusion in Nmr-studies of water in biological cells[J]. *Phys Rev A*, 1979, 19(6): 2446–2453.
- [213] SENTURIA S D, ROBINSON J D. Nuclear spin-lattice relaxation of liquids confined in porous solids[J]. *Soc Petr Eng J*, 1970, 10(3): 237–244.
- [214] VALORI A, RODIN V, MCDONALD P J. On the interpretation of 1H 2-dimensional NMR relaxation exchange spectra in cements: Is there exchange between pores with two characteristic sizes or Fe3+ concentrations?[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(9): 1375–1377.
- [215] NESTLE N. A simple semiempiric model for NMR relaxometry data of hydrating cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(3): 447–454.
- [216] SONG Y Q, VENKATARAMANAN L, BURCAW L. Determining the resolution of Laplace inversion spectrum[J]. *J Chem Phys*, 2005, 122(10): 104104.
- [217] SCHREINER L J, MACTAVISH J C, MILJKOVIC L, et al. NMR Line shape-spin-lattice relaxation correlation study of Portland cement hydration[J]. *J Am Ceram Soc*, 1985, 68(1): 10–16.

- [218] FAURE P, RODTS S. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes[J]. *Mag Res Mag*, 2008, 26(8): 1183–1196.
- [219] NESTLE N, ZIMMERMANN C, DAKKOURI M, et al. Transient high concentrations of chain anions in hydrating cement—indications from proton spin relaxation measurements[J]. *J Phys D Appl Phys* 2002, 35(2): 166–171.
- [220] TRITT-GOC J, PIŚLEWSKI N, KOŚCIELSKI S, et al. The influence of the superplasticizer on the hydration and freezing processes in white cement studied by ^1H spin-lattice relaxation time and single point imaging[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(6): 931–936.
- [221] RUMM R, HARANCZYK H, PEEMOELLER H, et al. Proton free induction decay evolution during hydration of white synthetic cement[J]. *Cem Concr Res*, 1991, 21(2/3): 391–393.
- [222] KUDRYAVTSEV A B, KOUZNETSOVA T V, LINERT W, et al. A study of the hydration of aluminate minerals based on the measurements of the mean and the variance of the proton magnetic resonance relaxation rate[J]. *Chem Phys*, 1997, 215(3): 419–427.
- [223] APIH T, LAHAJNAR G, SEPE A, et al. Proton spin-lattice relaxation study of the hydration of self-stressed expansive cement[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(2): 263–269.
- [224] SHE A, YAO W. *In-situ* monitoring of hydration kinetics of cement pastes by low-field NMR[J]. *J Wuhan Univ Technol*, 2010, 25(4): 692–695.
- [225] ZHAO H, WAN Y, XIE J, et al. Effects of Nano- SiO_2 and SAP on Hydration Process of Early-Age Cement Paste Using LF-NMR[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2020, 2020(3): 1–9.
- [226] ZHAO H, SUN G, YU L, et al. Hydration of early age cement paste with nano- CaCO_3 and SAP by LF-NMR spectroscopy: mechanism and prediction[J]. *Mod Sim Engg*, 2019, 2019(3): 1–10.
- [227] SHE A, YAO W. Research on hydration of cement at early age by proton NMR[J]. *J Building Mater*, 2010, 13(3): 376–379.
- [228] LI X, LIN B, ZHAI C, et al. Relaxation study of cement based grouting material using nuclear magnetic resonance[J]. *Inter J Min Sc Technol*, 2012, 22(6): 821–824.
- [229] WALLING S A, PROVIS J L. Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future?[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [230] MARTINI F, BORSACCHI S, GEPII M, et al. Monitoring the hydration of MgO-based cement and its mixtures with Portland cement by ^1H NMR relaxometry[J]. *Micr Mes Mater*, 2018, 269(10): 26–30.
- [231] PIPILIKAKI P, KATSIOTI M. Study of the hydration process of quaternary blended cements and durability of the produced mortars and concretes[J]. *Constr Building Mater*, 2009, 23(6): 2246–2250.
- [232] GUSSONI M, GRECO F, BONAZZI F, et al. ^1H NMR spin-spin relaxation and imaging in porous systems: an application to the morphological study of white portland cement during hydration in the presence of organics[J]. *Mag Res Imag*, 2004, 22(6): 877–889.
- [233] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78(12): 38–56.
- [234] WANG Y R, CAO Y B, ZHANG P, et al. Water absorption and chloride diffusivity of concrete under the coupling effect of uniaxial compressive load and freeze-thaw cycles[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 209(6): 566–576.
- [235] BAO J W, LI S G, ZHANG P, et al. Influence of the incorporation of recycled coarse aggregate on water absorption and chloride penetration into concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 239(4): 117845.
- [236] ZHANG P, WITTMANN F H, VOGEL M, et al. Influence of freeze-thaw cycles on capillary absorption and chloride penetration into concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100(10): 60–67.
- [237] ZHANG P, WITTMANN F H, LURA P, et al. Application of neutron imaging to investigate fundamental aspects of durability of cement-based materials: A review[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 108(6): 152–166.
- [238] LE P S, E. FRATINI, CHEN S H. Hydration-dependent dynamics of water in calcium-silicate-hydrate: A QENS study by global model[J]. *Colloids Surf B Bioint*, 2018, 168(8): 187–192.
- [239] LE P S, FRATINI E, ZHANG L, et al. Quasi-elastic neutron scattering study of hydration water in synthetic cement: an improved analysis method based on a new global model[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(23): 12826–12833.
- [240] 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.
- [241] BOHRIS A J, GOERKE U, MCDONALD P J, et al. A broad line NMR and MRI study of water and water transport in Portland cement pastes[J]. *Mag Res Imag*, 1998, 16(5–6): 455–461.
- [242] BORTOLOTTI V, FANTAZZINI P, MONGIORGI R, et al. Hydration kinetics of cements by time-domain nuclear magnetic resonance: application to portland-cement-derived endodontic pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(3): 577–582.
- [243] 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.
- [244] RODIN V, VALORI A, MCDONALD P J. A ^1H double-quantum-filtered NMR study of water in cement pastes[J]. *New J Phys*, 2011, 13(3): 035017.
- [245] WEBER S, REINHARDT H W. A new generation of high performance concrete: concrete with autogenous curing[J]. *Adv Ment Based Mater*, 1997, 6(2): 59–68.
- [246] KOVLER K, SOUSLIKOV A, BENTUR A. Pre-soaked lightweight aggregates as additives for internal curing of high-strength concretes[J]. *Cem Concr Aggr*, 2004, 26(2): 1–8.
- [247] NESTLE N, KÜHN A, FRIEDEMANN K, et al. Water balance and pore structure development in cementitious materials in internal curing with modified superabsorbent polymer studied by NMR[J]. *Micr Mes Mater*, 2009, 125(1–2): 51–57.

- [248] FRIEDEMANN K, STALLMACH F, KÄRGER J. NMR diffusion and relaxation studies during cement hydration—A non-destructive approach for clarification of the mechanism of internal post curing of cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(5): 817–826.
- [249] FRIEDEMANN K, SCHNFELDER W, STALLMACH F, et al. NMR relaxometry during internal curing of Portland cements by lightweight aggregates[J]. *Mater Struct*, 2008, 41(12): 1647–1655.
- [250] MARUYAMA I, KANEMATSU M, NOGUCHI T, et al. Evaluation of water transfer from saturated lightweight aggregate to cement paste matrix by neutron radiography[J]. *Nucl Instr Methods Phys Res*, 2009, 605(1): 159–162.
- [251] FOURMENTIN M, FAURE P, RODTS S, et al. NMR observation of water transfer between a cement paste and a porous medium[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 95(5): 56–64.
- [252] HUANG H, YE G, PEL L. New insights into autogenous self-healing in cement paste based on nuclear magnetic resonance (NMR) tests[J]. *Mater Str*, 2016, 49(7): 2509–2524.
- [253] FAURE P, CARÉ S, PO C, et al. An MRI–SPI and NMR relaxation study of drying–hydration coupling effect on microstructure of cement-based materials at early age[J]. *Mag Res Imag*, 2005, 23(2): 311–314.
- [254] FAURE P, CARE S, MAGAT J, et al. Drying effect on cement paste porosity at early age observed by NMR methods[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 29(4): 496–503.
- [255] GAJEWICZ A M, GARTNER E, KANG K, et al. A ^1H NMR relaxometry investigation of gel-pore drying shrinkage in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 86(8): 12–19.
- [256] MARUYAMA I, OHKUBO T, HAJI T, et al. Dynamic microstructural evolution of hardened cement paste during first drying monitored by ^1H NMR relaxometry[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 122(8): 107–117.
- [257] GAJEWICZ–JAROMIN A M, MCDONALD P J, MULLER A C A, et al. Influence of curing temperature on cement paste microstructure measured by ^1H NMR relaxometry[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 122(8): 147–156.
- [258] FISCHER N, HAERDTL R, MCDONALD P J. Observation of the redistribution of nanoscale water filled porosity in cement based materials during wetting[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68(2): 148–155.
- [259] MCDONALD P J, ISTOK O, JANOTA M, et al. Sorption, anomalous water transport and dynamic porosity in cement paste: A spatially localised ^1H NMR relaxation study and a proposed mechanism[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 133(6): 106045.
- [260] WYRZYKOWSKI M, MCDONALD P J, SCRIVENER K, et al. Water redistribution within the microstructure of cementitious materials due to temperature changes studied with ^1H NMR[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(50): 27950–27962.
- [261] WYRZYKOWSKI M, GAJEWICZ–JAROMIN A M, MCDONALD P J, et al. Water redistribution- microdiffusion in cement paste under mechanical loading evidenced by ^1H NMR[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(26): 16153–16163.
- [262] WYRZYKOWSKI M, LURA P. The effect of external load on internal relative humidity in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 65(11): 58–63.
- [263] WYRZYKOWSKI M, LURA P. RH Dependence upon Applied Load: Experimental Study on Water Redistribution in the Microstructure at Loading[C]//10th International Conference on Mechanics and Physics of Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete and Concrete Structures, Vienna: 2015: 339–347.
- [264] MCDONALD P J, KORB J P, MITCHELL J, et al. Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study[J]. *Phys Rev E Stat Nonl Soft Matter Phys*, 2005, 72(1): 011409.
- [265] KOWALCZYK R, GAJEWICZ A, MCDONALD P. The mechanism of water-isopropanol exchange in cement pastes evidenced by NMR relaxometry[J]. *Rsc Adv*, 2014, 4(40): 20709–20715.
- [266] MCDONALD P J, MITCHELL J, MULHERON M, et al. Two-dimensional correlation relaxometry studies of cement pastes performed using a new one-sided NMR magnet[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(3): 303–309.
- [267] MITCHELL J, GRIFFITH J D, COLLINS J H P, et al. Validation of NMR relaxation exchange time measurements in porous media[J]. *J Chem Phys*, 2007, 127(23): 234701.
- [268] LEE J H, LABADIE C, SPRINGER C S, et al. Two-dimensional inverse Laplace transform NMR: altered relaxation times allow detection of exchange correlation[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(17): 7761–7764.
- [269] MONTEILHET L, KORB J P, MITCHELL J, et al. Observation of exchange of micropore water in cement pastes by two-dimensional T_2 – T_2 nuclear magnetic resonance relaxometry[J]. *Phys Rev E*, 2006, 74(6): 061404.
- [270] D’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 Condens Matter*, 1990, 42(16): 9810–9818.
- [271] CARÉ S. Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(7): 1021–1028.
- [272] BEDE A, SCURTU A, ARDELEAN I. NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 89(11): 56–62.
- [273] VALCKENBORG R M E, PEL L, KOPINGA K. Combined NMR cryoporometry and relaxometry[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2002, 35(3): 249–256.
- [274] MITCHELL J, WEBBER J B W, STRANGE J H. Nuclear magnetic resonance cryoporometry[J]. *Phys Rep*, 2008, 461(1): 1–36.
- [275] HOLLY R, TRITT–GOC J, PISLEWSKI N, et al. Magnetic resonance microimaging of pore freezing in cement: Effect of corrosion inhibitor[J]. *J Appl Phys*, 2000, 88(12): 7339–7345.
- [276] PETROV O V, FURÓ I. A joint use of melting and freezing data in NMR cryoporometry[J]. *Micr Mes Mater*, 2010, 136(1–3): 83–91.
- [277] OHKUBO T, IBARAKI M, TACHI Y, et al. Pore distribution of

- water-saturated compacted clay using NMR relaxometry and freezing temperature depression; effects of density and salt concentration[J]. Appl Clay Sci, 2016, 123(4): 148–155.
- [278] ZINGG A, HOLZER L, KAECH A, et al. The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes — New insight by cryo-microscopy[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(4): 522–529.
- [279] POP A, ARDELEAN I. Monitoring the size evolution of capillary pores in cement paste during the early hydration via diffusion in internal gradients[J]. Cem Concr Res, 2015, 77(11): 76–81.
- [280] ZHOU B, KOMULAINEN S, VAARA J, et al. Characterization of pore structures of hydrated cements and natural shales by Xe-129 NMR spectroscopy[J]. Micr Mes Mater, 2017, 253(11): 49–54.
- [281] JAVED M A, KOMULAINEN S, DAIGLE H, et al. Determination of pore structures and dynamics of fluids in hydrated cements and natural shales by various ^1H and ^{129}Xe NMR methods[J]. Micropr Mesopor Mater, 2019, 281(6): 66–74.
- [282] A C P, B J P K, B D P, et al. Structure-texture correlation in ultra-high-performance concrete: A nuclear magnetic resonance study[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(1): 97–101.
- [283] JI Y, SUN Z, JIANG X, et al. Fractal characterization on pore structure and analysis of fluidity and bleeding of fresh cement paste based on ^1H low-field NMR[J]. Constr Build Mater, 2017, 140(6): 445–453.
- [284] PORTENEUVE C, KORB J P, D.PETIT, et al. Structure-texture correlation in ultra-high-performance concrete A nuclear magnetic resonance study[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(1): 97–101.
- [285] PLASSAIS A, POMIÈS M P, LEQUEUX N, et al. Microstructure evolution of hydrated cement pastes[J]. Phys Rev E Stat Non Soft Matter Phys, 2005, 72(4): 041401.
- [286] BOGNER A, LINK J, BAUM M, et al. Early hydration and microstructure formation of Portland cement paste studied by oscillation rheology, isothermal calorimetry, ^1H NMR relaxometry, conductance and SAXS[J]. Cem Concr Res, 2020, 130(8): 105977.
- [287] HaÜBLER F, TRITTHART J, AMENITSCH H, et al. Time-resolved combined SAXS and WAXS studies on hydrating tricalcium silicate and cement[J]. Adv Cem Res, 2009, 21(3): 101–111.
- [288] SONG Y Q, ZIELINKSI L, RYU S. Two-dimensional NMR of diffusion systems[J]. Phys Rev Letters, 2008, 100(24): 248002.
- [289] ANAND V, HIRASAKI G J, FLEURY M. NMR diffusional coupling: effects of temperature and clay distribution1[J]. Petrophysics, 2008, 49(4): 362.
- [290] FLEURY M, SOUALEM J. Quantitative analysis of diffusional pore coupling from T_2 -store- T_2 NMR experiments[J]. J Colloid Interf Sci, 2009, 336(1): 250–259.
- [291] GRUNEWALD E, KNIGHT R. A laboratory study of NMR relaxation times and pore coupling in heterogeneous media[J]. Geophysics, 2011, 76(76): 73–83.
- [292] NESTLE N. NMR relaxometry study of cement hydration in the presence of different oxidic fine fraction materials[J]. Solid State Nucl Mag Res, 2004, 25(1): 80–83.
- [293] FAURE P F, STÉPHANE R. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes[J]. Mag Res Imag, 2008, 26(8): 1183–1196.
- [294] 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(3): 31–43.
- [295] EDELMANN M, ZIBOLD T, GRUNEWALD J. Generalised NMR-moisture correlation function of building materials based on a capillary bundle model[J]. Cem Concr Res, 2019, 119(5): 126–131.
- [296] BYTCHENKOFF D, RODTS S. Structure of the two-dimensional relaxation spectra seen within the eigenmode perturbation theory and the two-site exchange model[J]. J Mag Res, 2011, 208(1): 4–19.
- [297] SONG Y Q, CARNEISO G, SCHWARTZ L M, et al. Experimental identification of diffusive coupling using 2D NMR[J]. Phys Rev Lett, 2014, 113(23): 235503.