

## 低场核磁共振技术在水泥基材料中的理论模型及应用

李文郁<sup>1</sup>, 尹健昊<sup>1</sup>, 王 健<sup>1</sup>, 杨海军<sup>2</sup>, 孔祥明<sup>1</sup>

(1. 清华大学土木工程系, 北京 100084; 2. 清华大学化学系, 北京 100084)

**摘 要:** 针对目前低场核磁共振技术在水泥基材料应用中普遍存在的数据可靠性、结果稳定性和模型与应用适配性等问题, 通过总结基本理论模型, 结合应用进行了综述。介绍了双组份快速交换模型、Korb 模型、信号幅度模型和 Gibbs-Thomson 模型 4 个理论模型, 及低场核磁在水泥基材料孔结构表征、物相定量和水分动力学研究中的应用, 指出了模型本征限制条件及其在应用中存在的常见误区。根据水泥基材料的特点, 总结了常用核磁脉冲序列, 提供了推荐参数, 并介绍了相关应用场景。总结了目前技术上的不足之处, 并展望了低场核磁共振技术在水泥基材料领域未来的研究方向。

**关键词:** 低场核磁共振; 水泥基材料; 理论模型; 孔径分布; 水泥水化

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2992-17

网络出版时间: 2022-10-11



## Principles and Applications of Low-Field Nuclear Magnetic Resonance in Cementitious Materials

LI Wenyu<sup>1</sup>, YIN Jianhao<sup>1</sup>, WANG Jian<sup>1</sup>, YANG Haijun<sup>2</sup>, KONG Xiangming<sup>1</sup>

(1. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The theoretical models for the application of low-field nuclear magnetic resonance (LF NMR) to the cementitious materials are reviewed, in response to the three common questions, namely the data reliability, result stability and model validity problems. The major applications, including the characterization of pores, the quantification of hydration products and the diffusion dynamics, are linked to four theoretical models, namely the two-fraction fast-exchange model, the Korb model, the amplitude model and the cryoporometry related Gibbs-Thomson model. In addition, the limitations in models as well as in instruments are pointed out. In particular, for the mentioned applications, most commonly used pulse sequences together with recommended parameters are provided. Based on the latest progress in the field, challenges and outlooks are discussed.

**Keywords:** low-field nuclear magnetic resonance; cementitious materials; theoretical models; pore size distribution; cement hydration

水泥基材料是典型的多相、多组分、多尺度复杂体系。以普通硅酸盐水泥浆体为例, 水化前包含硅酸三钙(C<sub>3</sub>S)、硅酸二钙(C<sub>2</sub>S)、铝酸三钙(C<sub>3</sub>A)、铁铝酸四钙(C<sub>4</sub>AF)以及石膏等矿物相, 这些矿物相遇水反应生成氢氧化钙(CH)、钙矾石(Aft)等晶相及大量的 C-S-H 凝胶相。除上述各种无机相之外, 又

可能包含水泥生产过程中加入的助磨剂、混凝土拌和过程中加入的减水剂、缓凝剂等多种有机物。若考虑加入水泥混合材以及混凝土掺合料中的硅灰、粉煤灰、矿渣等组分, 体系则更为复杂。以水化问题为例, 无损、定量、实时地表征不同反应阶段各物相含量, 对解析水化机理、关联材料宏观性能,

收稿日期: 2022-05-27。 修订日期: 2022-06-07。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978380)。

第一作者: 李文郁(1989—), 女, 博士。

通信作者: 孔祥明(1974—), 男, 教授。

Received date: 2022-05-27. Revised date: 2022-06-07.

First author: LI Wenyu (1989—), female, Ph.D.

E-mail: wenyuli@mail.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: KONG Xiangming (1974—), male, Professor.

E-mail: kxm@mail.tsinghua.edu.cn

大有裨益。

由于水泥浆拌和水量往往大于水化反应需水量，以及水泥水化后体积小于水化前矿物与反应水的体积之和，导致水泥浆在凝结硬化过程中形成从几纳米到几十微米的孔隙。同时，水化产物 C-S-H 凝胶相脱水后也产生更为细小的孔隙。因此，硬化水泥浆是典型的多孔材料，其孔隙率、孔径分布等孔结构性质决定着硬化水泥浆的强度、渗透性等诸多宏观性能。国际纯粹与应用化学联合会<sup>[1]</sup>基于孔径大小，将固体多孔材料中的孔划分为 3 大类，即微孔(小于 2 nm)、介孔(2~50 nm)与大孔(大于 50 nm)。该分类法普适于固体催化剂体系，但水泥基材料中的孔隙分类却与此不尽相同：例如，从孔径对强度的影响程度出发，可分为无害孔(小于 20nm)、少害孔(20~100 nm)、有害孔(100~200nm)、多害孔(大于 200 nm)<sup>[2]</sup>；从水化硅酸钙(C-S-H)的结构角度，基于 Powers 和 Brownyard<sup>[3]</sup>，Feldman 和 Sereda<sup>[4]</sup>及 Jennings<sup>[5-6]</sup>等的模型，又常分为 C-S-H 层间孔、凝胶间孔和毛细孔。之所以有此不同，其本质原因在于，水泥基材料中大量的“孔”，既非固定不变、也非刚性孔，而是随水化程度、湿度、压力等因素而改变，且与 C-S-H 的粘弹性特征息息相关。充分水化的水泥浆体中，C-S-H 质量占比可达 70%<sup>[2]</sup>。对水泥基材料孔结构的表征，是建立孔结构与性能关联的基础。

综上，对水泥基材料的物相变化与孔结构发展进行实时、原位跟踪是水泥基材料研究中的难题。低场核磁共振技术为上述两大问题提供了有效的解决方案。因其高效、无损、连续、非侵入<sup>[7-8]</sup>等优势，已逐步成为水泥基材料研究中的常用测试方法之一。针对水泥基材料物相分析，低场核磁既可测定结晶相的含量，与热重、X 射线衍射技术互为参照；更可提供非晶相如 C-S-H 凝胶的信息，与传统的基于晶相物相定量的 XRD 技术互为补充。针对孔结构的表征，低场核磁不仅可定性区分孔的种类，如 C-S-H 层间孔、凝胶孔、水化产物间孔及毛细孔等，又可定量提供孔径与孔分布信息<sup>[9]</sup>。此外，C-S-H 比表面积<sup>[10]</sup>也可通过计算获得。与压汞、氮吸附等方法相比，具有原位即时性的优势。近年来，低场核磁被广泛应用于诸多热点问题的研究中，如水泥水化程度定量<sup>[11]</sup>与水化动力学计算<sup>[12]</sup>，水泥基材料中水分分布与传输问题<sup>[13-18]</sup>，高吸水性树脂在水泥基材料中的作用机理<sup>[19]</sup>，冻融对孔结构的影响<sup>[20-21]</sup>等。而理解该技术的基本理论模型、了解相关技术

手段，既有助于在现有研究问题上的深入分析，更能够为拓展新的应用场景奠定基础。

本工作从核磁共振技术的理论基础出发，综述并简析了所涉及的相关理论模型；从研究的角度出发，总结了核磁共振测试技术所能够解决的水泥基材料中的研究难点；从实践的角度出发，针对常见的研究问题，总结了相关技术方法，并提供了应用实例。最后，基于所述模型和技术方法，指出了理论上尚存在的不足之处以及技术和硬件问题带来的短板，并根据近几年最新的研究进展，展望了未来的研究方向。

## 1 适用于水泥基材料的低场核磁原理

“低场”和“高场”是一对相对的概念，指代核磁技术中所用的磁场强度。高场核磁，是指由超导磁体提供强磁场的传统核磁技术；与之相对，利用永磁铁提供磁场则一般称为低场。场强的单位为特斯拉。<sup>1</sup>H 是核磁技术最常用的测试对象，其在磁场中的自旋进动频率，即 Larmor 频率(表 1)，与磁场强度成正比，因此核磁技术中也常用 <sup>1</sup>H 原子核的 Larmor 频率作为磁场强度的指标，单位是赫兹。用 <sup>1</sup>H 频率范围作划分，“高场”多为数百兆赫兹，高于千兆赫兹的，又称超高场；而“低场”一般低于 100 MHz<sup>[22]</sup>。

表 1 低场核磁理论模型常用物理量  
Table 1 Basic variable abbreviations for the fundamental LF-NMR theories

| Abbreviations                              | Descriptions of the variables                                                                                                                                             |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\gamma$                                   | Gyromagnetic ratio                                                                                                                                                        |
| $B_0$                                      | Magnitude of external magnetic field                                                                                                                                      |
| $\nu$                                      | Larmor frequency, $\nu=\gamma B_0/2\pi$                                                                                                                                   |
| $\mathbf{M}$                               | Macroscopic magnetization vector                                                                                                                                          |
| $\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z$ | Components of the magnetization vector                                                                                                                                    |
| $T_1$                                      | Longitudinal relaxation time constant, describes the build-up of macroscopic longitudinal magnetization $M_z$                                                             |
| $T_2$                                      | Transverse relaxation time constant, describes the decay of macroscopic transverse magnetization $M_{xy}$ , relates to the homogeneous decay of macroscopic magnetization |
| $T_2^*$                                    | Effective $T_2$ , takes into account inhomogeneous part in extra                                                                                                          |
| $T_s$                                      | Relaxation time constant of the surface, s refers to surface                                                                                                              |
| $T_b$                                      | Relaxation time constant of the bulk, b refers to bulk                                                                                                                    |
| SVR                                        | Surface to volume ratio, $S/V$                                                                                                                                            |

除基于场强的分类外,核磁中还常有基于数据采集与处理方式的分类法,例如基于频域信号采用傅里叶变换的核磁共振波谱学(FT NMR)和基于时域信号采用拉普拉斯反演的核磁共振弛豫法(TD NMR)等。此外,还可基于仪器硬件或测试目标等进行细分,如快速变场核磁(Fast field cycling, FFC)、地球磁场核磁共振(Earth's field NMR)、单侧核磁共振(Unilateral NMR)、低温冷冻核磁测孔法(NMR cryoporometry)等。不同分类方式下常有所重叠,例如广义上的低场核磁即可包括低场下的 FT NMR,又可进行 TD NMR。又如,FFC 通常采集时域信号,可视为弛豫法的一类,所获得的弛豫随场强变化信息可反映水分子活动性故而又常称为弛豫弥散法(Relaxation dispersion, NMRD),也因为可在低场下进行所以也可算作低场核磁。此外,可测原子核除  $^1\text{H}$  外,还有  $^{13}\text{C}$ 、 $^{23}\text{Na}$ 、 $^7\text{Li}$  等<sup>[22–23]</sup>。在水泥基材料的研究中,通常所说的“低场核磁”往往取其狭义,即针对性的指代采集时域数据的  $^1\text{H}$  核磁弛豫法。

下面就核磁弛豫法的两大基础问题,即何为弛豫,以及如何观测弛豫,进行简要说明。弛豫是核自旋回归热力学稳态的过程。弛豫过程可分为纵向和横向两大类,其中纵向弛豫指核自旋布居重回热稳态玻尔兹曼分布的过程;横向弛豫指核自旋相干衰退的过程。早期关于弛豫的核磁研究多基于  $\text{CaF}_2$  等无机晶体,是故纵向与横向弛豫又分别有自旋-晶格弛豫与自旋-自旋弛豫的称呼,并一直沿用至今,尽管现今很多研究体系中并不存在晶格。对于一组核自旋量子数 1/2 的孤立自旋,弛豫过程只需两个时间常数来描述,即  $T_1$  与  $T_2$ 。基于 Bloch 对弛豫过程的维象描述, $T_1$  与  $T_2$  分别表征了宏观磁化矢量  $\mathbf{M}$  在纵向的重建和在横向的消散。实际实验中,由于磁场不均匀性等原因加速了横向磁化矢量散相,实际测得的横向弛豫时间往往更短,称为  $T_2^*$ 。为避免干扰,获得  $T_2$ ,需采用回波方法,例如 Spin Echo 与 Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG)等,对非均匀作用进行重聚。核磁中常用物理量及其描述见表 1。

未受到干扰的自旋体系长期处于热力学稳定状态。为观测弛豫,测得弛豫时间常数,在核磁共振实验中需使用射频脉冲,使自旋体系偏离稳态,对于不同的测试目标,还需要使用不同的脉冲序列。水泥基材料的实验中, $T_1$  的常用测试手段为侧重结晶相的饱和恢复及侧重孔内水的反转恢复测试, $T_2$  则需采用回波测试,3 种测试中宏观磁化矢量幅度  $M$  与弛豫时间的关系可分别简写为式(1)~式(3)。弛

豫实验中通常所说的关键数字“63%”和“37%”,来自式(1)和式(3),即  $T_1$  和  $T_2$  并非回到热力学稳态所需的时间,而是指  $M_z$  升到平衡值  $M_{\text{eq}}$  的 63%和  $M_{xy}$  降至初始值 37%所对应的时间。定量测试中常说的“5 倍  $T_1$ ”也来源于式(1),即扫描间隔时长  $t$  需大于等于  $5T_1$ ,此时信号量达 99%以上( $M_z \geq 99\% M_{\text{eq}}$ ),满足定量条件。

$$M_z(t) = M_{\text{eq}}[1 - \exp(-t/T_1)] \quad (1)$$

$$M_z(t) = M_{\text{eq}}[1 - 2\exp(-t/T_1)] \quad (2)$$

$$M_{xy}(t) = M_{\text{eq}}\exp(-t/T_2) \quad (3)$$

Bloch 现象学描述式虽然在弛豫原理层面存在缺陷,但因其简明实用,在实际实验中最为常见。

低场核磁测试水泥基材料,本质上是利用含有  $^1\text{H}$  的水分子作为探针,通过解析各类水中  $^1\text{H}$  的弛豫特性,来表征孔结构,如孔径、分布、比表面积等;通过明确信号归属和对应信号量,来定量 CH、C–S–H 等水泥水化产物的含量。McDonald<sup>[24]</sup>将低场  $^1\text{H}$  核磁表征水泥基材料的技术优势总结为以下 3 点: 1) 样品无需额外处理,可避免因干燥、高压等制样过程对纳米结构的破坏; 2) 测试过程对样品无损害,可对同一样品进行重复测试及原位研究; 3) 硬件和软件双层面的“丰俭由人”,低场核磁仪器可大可小,测试模式与脉冲序列可繁可简,基础版简单易操作,进阶模式则可提供更丰富的信息。此外,尽管理论上核磁弛豫受磁场场强、仪器硬件等诸多外因的影响,但采用 12 台不同场强(2.5~23.5 MHz)、不同厂家、不同尺寸样品的测试结果表明,在硬件达标且参数合理的前提下,硬化水泥浆孔隙水  $T_2$  具有一定的可比性<sup>[24]</sup>。

在水泥基材料的低场核磁弛豫测试中,对于固定磁场强度的设备,测  $T_2$  是比  $T_1$  更好的选择<sup>[24]</sup>。主要原因有以下 3 点: 1) 从数据分析的角度,固相中的化学结合水(固相水)和自由水的  $T_1$  重合,但  $T_2$  可区分(图 1)<sup>[25]</sup>,因此测试  $T_2$  在数据处理和结果讨论层面更为直观。2) 从测试时长的角度, $T_2$  测试速度更快,信噪比更高,而  $T_1$  测试需要等待长时间以达到信号最大值,并且该等待时间往往需达到 5 倍  $T_1$  时长,才能获得有效测试数据用于拟合,这一过程往往需要数次测试,无法快速完成。3) 从仪器硬件的角度,获取有效  $T_1$  数据对仪器硬件的要求更高<sup>[24]</sup>。因此,尽管存在基于特殊脉冲序列<sup>[25]</sup>或基于变场核磁<sup>[26]</sup>的  $T_1$  测试手段,可将不同信号加以区分,考虑到硬件、操作难度、测试时长,目前仍不如  $T_2$  应用广泛。

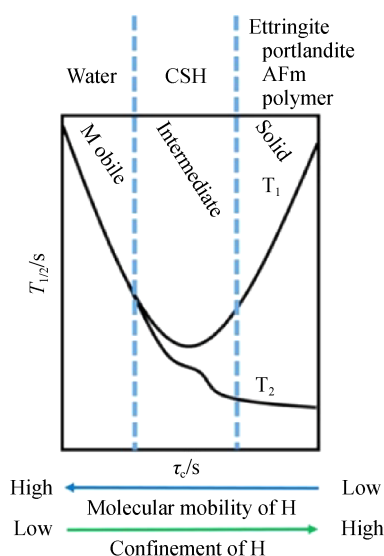


图 1 纵向弛豫时间  $T_1$  和横向弛豫时间  $T_2$  随  $^1\text{H}$  核运动性或受限度的变化规律示意图<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Evolution of longitudinal relaxation time  $T_1$  and transverse relaxation time  $T_2$  as a function of the correlation time  $\tau_c$ , which indicates the mobility of proton<sup>[25]</sup>

除孔隙内本体水的  $^1\text{H}$  弛豫外,水泥基材料孔隙水中  $^1\text{H}$  弛豫的主要贡献项还包括:孔壁固液交叉弛豫、孔表面水分子扩散弛豫与顺磁弛豫<sup>[27]</sup>。针对不同的弛豫源,结合研究重点,衍生出了快速交换模型、Korb 模型等。此外,还有不基于弛豫,而是基于信号量的信号幅度模型,以及基于冰点降低规律的吉布斯-汤姆逊模型(低温冷冻测孔)。本章将针对低场核磁在水泥基材料中所涉及的重要原理和理论模型进行总结与简析。

### 1.1 基于弛豫时间的快速交换模型

双组分快速交换模型是利用弛豫测试来表征孔结构最常用的理论模型。其理论基础主要由 Brownstein 和 Tarr<sup>[28-29]</sup>以及 Cohen 和 Mendelson<sup>[30]</sup>建立,描述了受限空间内水的弛豫行为。随后 Halperin<sup>[31]</sup>、Bhattacharja<sup>[32]</sup>和 Mendelson<sup>[33]</sup>等将其拓展并应用于水泥基材料中。

如图 2 所示,该模型认为,体系中包含本体弛豫与表面弛豫两“相”区域,水分子在两相之间存在相互扩散交换。在扩散速率极快时,仅能观测到呈单指数衰减的核磁信号,且对应的弛豫速率可视作表面弛豫与本体弛豫基于含水量的加权平均<sup>[28]</sup>。考虑到含水量与水分子所占体积成正比,该理论应用于包括水泥基材料在内的多孔材料时,常简化为实验测得的表观弛豫速率与表面积体积比成正比<sup>[34]</sup>。

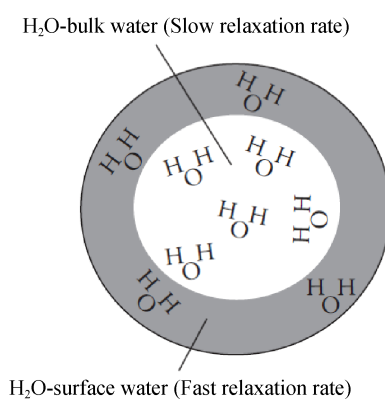


图 2 双组分快速交换模型示意图<sup>[35]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the two-fraction fast-exchange model<sup>[35]</sup>

基于该模型的计算主要涉及 2 个主要假设:表面弛豫速率  $1/T_s$  仅与孔表面极薄的、厚度为  $\delta$  的水分子层有关;水分子在该层与孔内本体间的扩散速率极快,因此所观测的表观弛豫速率表达式为式(4):

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{V - \delta S}{V} \cdot \frac{1}{T_{1b,2b}} + \frac{\delta S}{V} \cdot \frac{1}{T_{1s,2s}} \quad (4)$$

式(4)对  $T_1$  与  $T_2$  均适用,  $s$  与  $b$  分别指 surface 与 bulk, 参数详细释义见表 1。 $\delta$  是表面弛豫占据主导的作用距离,处于分子间距离的数量级、与  $^1\text{H}$  核间偶极-偶极作用力范围相当。考虑到偶极-偶极作用主导的弛豫率反比于距离的六次方,  $\delta$  可认为是单个或数个水分子层厚度。在文献中,常将  $\delta$  近似为单分子层,如  $3 \text{ \AA}$ <sup>[31]</sup>或  $3.8 \text{ \AA}$ <sup>[36]</sup>。当  $\delta S/V \ll 1$  时,上式可写为式(5):

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1b,2b}} + \rho_{1,2} \cdot \frac{S}{V}; \quad \rho_{1,2} = \frac{\delta}{T_{1s,2s}} \quad (5)$$

式中  $\rho$  为表面弛豫效率(surface relaxivity),与表面弛豫现象强度相关,是表面作用的特征参数。文献中常将  $\rho$  错认为表面弛豫速率(surface relaxation rate,  $1/T_s$ )。核磁中弛豫速率一般专指弛豫时间的倒数,因此表面弛豫速率与表面弛豫效率不是一个概念。 $\rho$  定义式中还包含了距离参数  $\delta$ ,即水分子  $^1\text{H}$  核自旋作用力在固液界面处的特征参数<sup>[32, 34]</sup>。考虑到体弛豫时间(秒级)常远大于表面弛豫时间(微秒级)<sup>[10]</sup>,式(5)又可简写为式(6):

$$\frac{1}{T_{1,2}} \approx \rho_{1,2} \cdot \frac{S}{V} \quad (6)$$

式(6)是低场核磁用于水泥基材料孔结构表征中最常用的公式,且一般写作  $T_2$  的对应形式。通过对孔的形状作出合理预设,可将式(6)与孔径关联。以层状孔为例,时间与孔径  $d$  的关系为  $T_2 \approx \rho_2^{-1} d / 2$ <sup>[19]</sup>。

因此式(6)中的主要未知项是表面弛豫效率  $\rho_2$ , 其数值可通过将样品干燥至仅有单层水分子覆盖时进行测试, 或通过 Ab-initio 理论计算获得。Bhattacharja 和 Halperin 等<sup>[32]</sup>认为  $\rho_2$  的范围约为  $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$  cm/ms, 且几乎不随水泥水化时间变化。Nagel 等<sup>[23]</sup>对多种建筑材料的  $\rho_2$  数值进行了总结, 例如 C-S-H 凝胶孔为 5.51  $\mu\text{m/s}$ , 干燥白水泥约为 3.73  $\mu\text{m/s}$ 。

至此, 对于单一孔型、均匀孔径的材料, 通过式(6)可得出孔的尺寸。然而水泥基材料是典型的非均匀孔体系, 因此本质上需获得的不是单一孔径值, 而是孔分布。为表征水泥浆体中的不同孔结构, Bhattacharja 等<sup>[32]</sup>使用双指数函数进行拟合, 获得了分别与凝胶孔和毛细孔对应的 2 个  $T_2$  时间, 并计算出相应孔径大小。随后, 1994 年 Halperin 等<sup>[31]</sup>使用了拉普拉斯反演(ILT)的数学处理, 获得了孔径分布图。Bhattacharja<sup>[32]</sup>和 Halperin<sup>[31]</sup>等基于扩散池模型<sup>[37]</sup>, 提出以下观点: 对于非均匀孔体系, 在 NMR 的时间尺度上, 并非所有水都在同步进行快速交换, 但可以认为局部的小区域内快速交换成立; 而宏观磁化矢量的衰减实际上是大量局部小区域的叠加, 其弛豫行为也由不同  $S/V$  对应的不同  $T_2$  组成, 因此呈现分布的形式, 通过反演可获得孔分布数据, 见式(7):

$$M(t) = M_0 \int P(a) \exp\left(-\frac{\delta}{T_{2s}} \cdot \frac{S}{V} \cdot t\right) da \quad (7)$$

其中:  $M_0$  为初始值, 对  $M(t)$  进行数值反演, 可得孔体积分布函数  $P(a)$ , 其中  $a$  为孔径参数。现今常用的低场仪器往往配备了具备反演功能的数据处理软件, 可从  $M(t)$  获得  $T_2$  分布(图 3), 从而计算出孔径分布。图 3 中, 按  $T_2$  时间从短到长, 信号分别为 C-S-H 层间水、C-S-H 凝胶水、水化产物间孔水和毛细孔水。考虑到 ILT 具有不适定性<sup>[38]</sup>, 在实际操作中往往需注意信噪比及反演参数的选择。

在快速交换模型下, 界面处水分子层具体因何原因造成快速弛豫, 并不影响模型的成立与应用, 因此式(6)的应用具有相当高的普适性。使用该模型, 真正值得注意的是模型成立的边界条件, 即存在适用的孔径范围。Brownstein 和 Tarr 认为, 弛豫速率与孔的大小和形状相关, 且模型中孔径上限约为数十微米, 否则快速交换的前提未必能满足<sup>[29]</sup>。另一方面, 当孔径在 1 nm 附近时, 尽管仍可观测到 C-S-H 层间水在 100  $\mu\text{s}$  附近的  $T_2$  信号, 但基于体与表的双组分划分实际上已不再成立<sup>[9-10]</sup>。Valori

等<sup>[10]</sup>认为, 比起体弛豫和表面弛豫两相, 此时称之为慢弛豫与快弛豫位点更为合适。因此, 尽管 Brownstein 和 Tarr<sup>[29]</sup>根据边界条件计算出快速交换模型适用范围为 1~30  $\mu\text{m}$ , 若仅从实验观测层面, 水泥基材料中低场核磁技术有效测试孔径范围可认为是 1 纳米至几十微米。

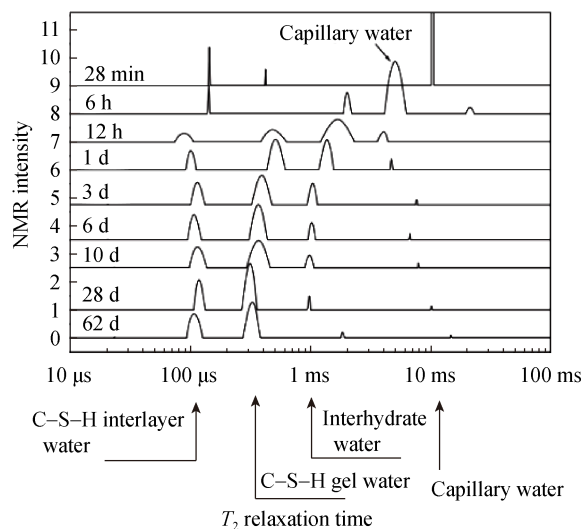


图 3 水灰比 0.4 的白水泥浆体  $T_2$  分布图<sup>[35]</sup>

Fig. 3 A typical  $T_2$  distribution of a white cement paste (w/c = 0.4)<sup>[35]</sup>

## 1.2 基于表面顺磁弛豫增强机理的 Korb 模型

快速交换模型的数学本质是结合了水分子扩散行为的 Bloch 方程, 该模型对于式(4)中表面弛豫项无需进行进一步的数学表达。而 Korb 模型则是在快速交换模型的基础上, 进一步考虑了表面弛豫的具体主导因素, 通过将 Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) 理论进行修正, 建立了详细的弛豫表达式。

Korb 等<sup>[39]</sup>认为, 水泥基材料中表面弛豫除了动力学因素外, 还需考虑表面所存在的顺磁中心, 尤其是  $\text{Fe}^{3+}$ 。靠近  $\text{Fe}^{3+}$  的  $^1\text{H}$ , 其弛豫速率被大幅增强。与快速交换模型不同, Korb 模型的主要应用之一是  $T_1$  的测试。前文提到, 固相水与自由水的  $T_1$  可能重叠, 但二者的  $T_2$  值差异明显, 因此  $T_2$  测试更为普遍。该结论主要针对固定磁场、单一拉莫尔频率的情况。当频率可变时, 固相水和自由水也可以通过  $T_1$  值来区分。此外, 通过观测  $^1\text{H}$  频率变化下的  $T_1$  变化(图 4), 还可获得孔分布、比表面积和水分子扩散动力学信息<sup>[26]</sup>。频率的改变在高场中常通过脉冲梯度场实现, 在低场核磁中则通过 FFC 仪器, 两者均为通过核磁技术研究扩散动力学的常用配置。商

业化 FFC 仪器的常见厂商为意大利 Stelar, 常见场强范围约为 10 kHz~10 MHz。

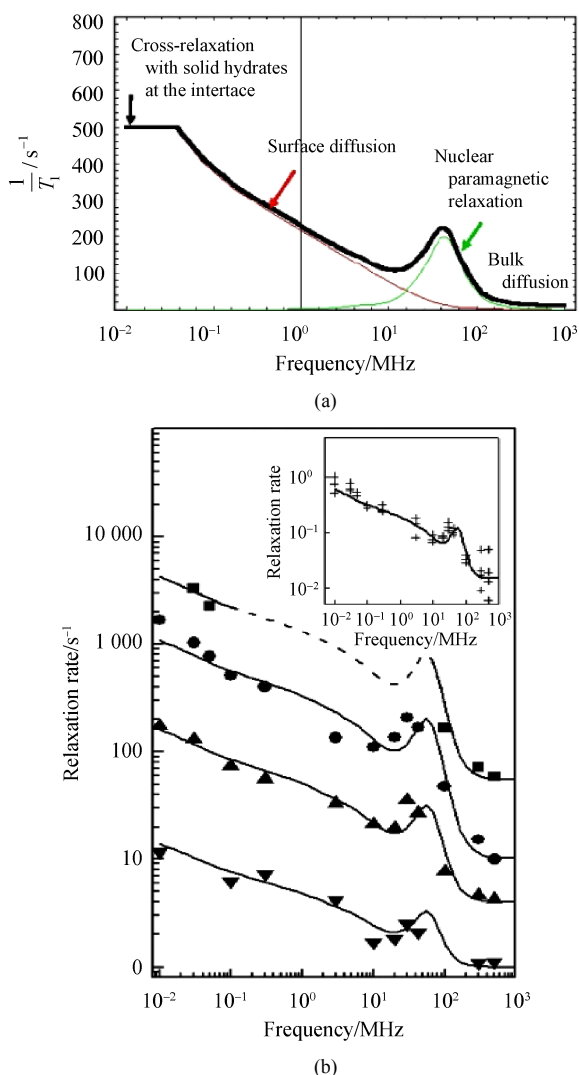


图 4 (a)根据 Korb 模型理论计算所得的纵向弛豫速率  $1/T_1$  随  $^1\text{H}$  频率变化示意图<sup>[27, 40]</sup>和(b)对水化 1 a 的  $\text{C}_3\text{S}$  样品进行变场实验所测数据<sup>[41]</sup>的比较

Fig. 4 Comparison between (a) the calculated  $1/T_1$  based on the Korb model<sup>[27, 40]</sup> and (b) the experimental data obtained from a  $\text{C}_3\text{S}$  sample aged for one year<sup>[41]</sup>

图 4a 为理论计算所得曲线, 其中加粗线为总纵向弛豫速率的变化, 1 MHz 与 100 MHz 附近的箭头所指的 2 条细线则分别对应表面扩散项和顺磁弛豫相关项。此外还有交叉弛豫与基体弛豫的贡献, 但在主体频区内, 非主要贡献项。图 4b 为实验数据图, 采集自水化 1 a 的  $\text{C}_3\text{S}$  样品, 根据 Korb 公式结合快速交换模型对数据拟合所得的 4 条曲线分别对应 1.8、7.0、50.0 nm 和 600.0 nm 的孔; 将 4 类贡献进行加和获得的归一化数据(图 4b 中小图), 与理论曲线高度一致<sup>[42]</sup>。

Korb 模型对纵向弛豫速率  $1/T_1$  的表达式<sup>[27, 42]</sup>如式(8), 其中  $\sigma_s$  是顺磁中心(水泥基材料中主要是  $\text{Fe}^{3+}$ )的表面密度,  $S$  是顺磁中心的自旋量子数( $\text{Fe}^{3+}$  是 5/2),  $\gamma_s$  和  $\gamma_l$  分别是电子和质子的磁旋比,  $\omega_s$  和  $\omega_l$  分别是电子和质子的 Larmor 频率,  $\hbar$  为约化普朗克常数。  $\rho_w$  是水的密度,  $x\varepsilon$  是表面水分子层厚度, 近似在 1 nm 左右, 其中  $\varepsilon$  为水分子大小 3.8 Å,  $x$  为分子层数。  $S_{p,\text{NMR}}$  为低 Larmor 频率(一般取  $\omega_l=10$  kHz)下 NMR 方法对应的比表面积,  $r_{ls}$  为  $^1\text{H}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的距离,  $n$  为  $\text{Fe}^{3+}$  结合的平均水分子个数,  $\tau_c$  为顺磁弛豫相关时间,  $\tau_m$  为二维平面孔模型下质子在孔表面的扩散相关时间。根据 Stokes-Einstein 方程, 通过  $\tau_m$  可获得孔表面的平动扩散系数( $D_{\text{surf}}=\varepsilon^2/4\tau_m$ ), 其结果与分子动力学计算相符<sup>[41]</sup>。

式(8)中的关键未知项为  $\sigma_s$ , 可通过电子顺磁共振半定量地获得。在获取  $\sigma_s$  后, 除可计算孔径之外, 还可根据式(9), 通过数据拟合, 获得比表面积  $S_{p,\text{NMR}}$ <sup>[41]</sup>。Barberon 等<sup>[27]</sup>通过观测  $S_{p,\text{NMR}}$  随水化时间的变化(图 5)发现, 水泥浆固液界面的比表面积在诱导期内近似恒定, 但约 6 h 后随着浆体的凝结快速增大。通过 Korb 模型下的变场核磁测水泥基材料的比表面积, 除无损、原位、可探测封闭孔等优点外, 还具有以下 2 点独特优势<sup>[27]</sup>: 1)在低频区域可获得孔隙表面水的动力学信息, 且该弛豫项直接与  $S_{p,\text{NMR}}$  相关; 2)孔隙表面水与化学结合水可以得到区分, 而这在常规测试中, 例如恒定磁场下的 CPMG 实验中, 无法分开。

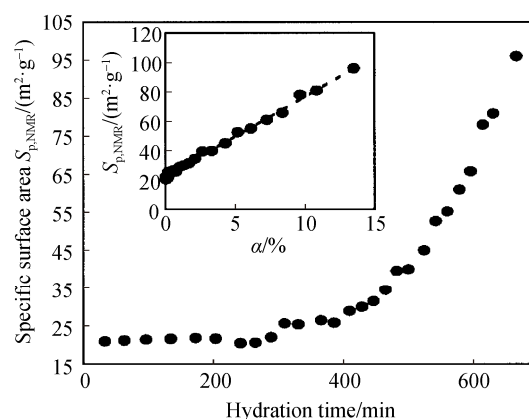


图 5 核磁所测得的白水泥浆体比表面积随水化时间和水化程度的变化<sup>[27]</sup>

Fig. 5 The change of NMR specific surface area  $S_{p,\text{NMR}}$  for a white cement paste, as a function of the hydration time and the hydration degree<sup>[27]</sup>

$$\frac{1}{T_1[(\omega_1, \omega_s)]} = \frac{1}{T_{1,b}} + \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{x\varepsilon}{60} \rho_w \sigma_s S_{p,NMR} (\gamma_s \gamma_1 \hbar)^2 S(S+1) \times \left\{ \frac{\pi}{\varepsilon^4} \tau_m \left[ 7 \ln \left( 1 + \frac{1}{\omega_s^2 \tau_m^2} \right) + 3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\omega_1^2 \tau_m^2} \right) \right] + \frac{8n\varepsilon^2}{r_{ls}^6} \tau_c \left[ \frac{7}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} + \frac{3}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \right] \right\} \quad (8)$$

$$S_{p,NMR} = \frac{1}{T_1} \cdot \left\{ \frac{x\varepsilon}{60} \rho_w \sigma_s (\gamma_s \gamma_1 \hbar)^2 S(S+1) \frac{\pi}{\varepsilon^4} \tau_m \left[ 7 \ln \left( 1 + \frac{1}{\omega_s^2 \tau_m^2} \right) + 3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\omega_1^2 \tau_m^2} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (9)$$

$$\frac{T_2^{\text{surface}}(\omega)}{T_1^{\text{surface}}(\omega)} = 2 \left[ \frac{3 \ln \left( \frac{1 + \omega_1^2 \tau_m^2}{\tau_m^2 + \omega_1^2 \tau_m^2} \right) + 7 \ln \left( \frac{1 + \omega_s^2 \tau_m^2}{\tau_m^2 + \omega_s^2 \tau_m^2} \right)}{4 \ln \left( \frac{\tau_s^2}{\tau_m^2} \right) + 3 \ln \left( \frac{1 + \omega_1^2 \tau_m^2}{\tau_m^2 + \omega_1^2 \tau_m^2} \right) + 13 \ln \left( \frac{1 + \omega_s^2 \tau_m^2}{\tau_m^2 + \omega_s^2 \tau_m^2} \right)} \right] \quad (10)$$

除  $T_1$  外, Korb 模型也给出了  $T_2$  的具体描述式<sup>[42, 44]</sup>(式 10), 其中引入了 2 个相关时间参数, 分别是表面扩散相关时间  $\tau_m$ , 与水分子在孔表面停留时间  $\tau_s$ (图 6)。式(10)主要用于  $T_1$ – $T_2$  与  $T_2$ – $T_2$  二维相关谱(图 7)的测试与解析。对于水泥基材料,  $\tau_m$  一般约为 1 ns; 20 MHz 场强下,  $T_1/T_2$  偏离 BPP 理论预测的比值 1, 白水泥接近 4, 而灰水泥约为 2, 与实验值相符<sup>[44]</sup>。 $T_1$ – $T_2$  二维相关谱(图 7a)除可将不同孔隙进行区分外, 出现在偏离对角线的信号与水分交换相关, 因此可获得水分迁移以及交换相关时间等动力学信息。在  $T_2$ – $T_2$  二维相关谱<sup>[45–46]</sup>中(图 7b), 对角线的信号对应了不同孔径的孔, 而对角线两侧对称信号的存在则对应了不同孔中水的交换。

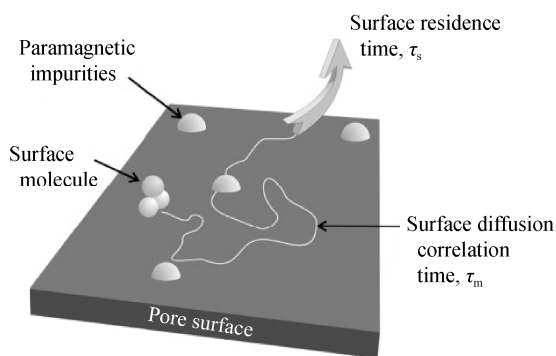
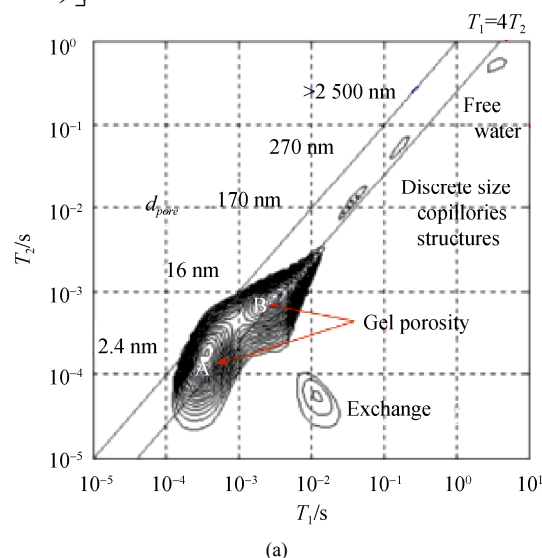


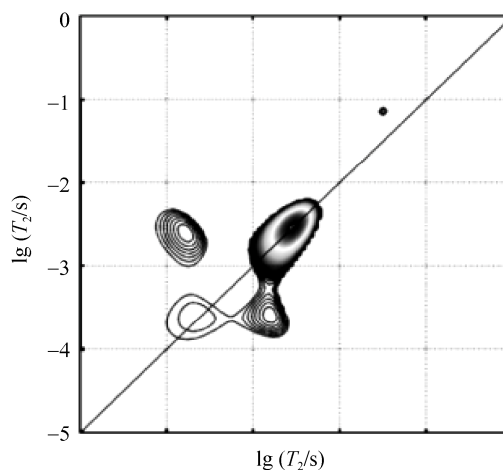
图 6 Korb 模型示意图, 其中  $\tau_m$  和  $\tau_s$  分别为表面扩散相关时间与水分子在孔表面的停留时间<sup>[27, 40]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of the Korb model with time constants  $\tau_m$  and  $\tau_s$ <sup>[27, 40]</sup>

Korb 模型在水泥基材料中的应用也存在限制条件。其中最重要的限制是顺磁中心浓度应极低, 且顺磁中心需均匀且稀疏分布。可近似认为  $\text{Fe}^{3+}$  之间的距离  $1/\sqrt{\sigma_s}$  最好应接近或大于孔径<sup>[48]</sup>。通



(a)



(b)

图 7 (a)水化 4 d 后的白水泥样品  $T_1$ – $T_2$ <sup>[47]</sup>与(b)水化 1 d 后的白水泥样品  $T_2$ – $T_2$ <sup>[46]</sup>二维相关谱

Fig. 7 (a)  $T_1$ – $T_2$  spectrum of white cement with hydration time of four days<sup>[47]</sup> and (b)  $T_2$ – $T_2$  spectrum of white cement with hydration time of one days<sup>[46]</sup>

过电子顺磁方法, Barberon 等<sup>[27]</sup>测得砂浆样品的  $\text{Fe}^{3+}$  含量为  $1.17 \times 10^{19} \text{ Fe}^{3+}/\text{g}$ , 对应表面密度为  $\sigma_s = 1.8 \times 10^{12} \text{ Fe}^{3+}/\text{cm}^2$ ; Monteilhet 等<sup>[46]</sup>测得顺磁白水泥中  $\sigma_s = 2.5 \times 10^{11} \text{ Fe}^{3+}/\text{cm}^2$ , 其误差约为 20%。以该白水泥数据为例,  $\text{Fe}^{3+}$  之间的距离约为 20 nm, 因此从理论上来说, 对凝胶孔、水化产物间孔的表征十分合适, 但对大毛细孔的适用性尚有待进一步讨论。

相较于快速交换模型的  $T_2$  弛豫法, 依赖 Korb 模型的变场  $T_1$  弛豫法和二维法具有以下优势: 可获得比表面积信息, 且不需要进行饱水或脱水、或低温冷冻等额外处理; 可以获得额外的动力学信息, 如孔隙连通性, 扩散系数等。该方法应用和推广主要的限制在于当前国内 FFC 仪器较少。

### 1.3 基于信号强度的信号幅度模型

与快速交换模型的应用相似, 信号幅度模型也常用于孔结构的表征。信号幅度模型, 顾名思义, 孔径信息主要通过测量信号量随样品干燥程度的变化来获得。尽管单从核磁技术的角度上, 信号幅度模型与快速交换模型中所涉及的核磁弛豫法并无本质区别, 但在理论模型及方法学的角度上, 却存在很大不同。在快速交换模型中, 为了将弛豫数据转换为孔径参数, 需获得表面弛豫效率  $\rho_2$ , 因而需要干燥以达到孔隙表面单分子层的覆盖条件。而信号幅度模型则不需要对表面弛豫效率  $\rho_2$  进行标定, 也不进行 ILT 获取  $T_2$  分布。其主要参数不再是  $T_2$  分布, 而是不同  $T_2$  所对应的信号幅度, 主要难点从获取  $\rho_2$  转移为信号拟合及反向外推到零时间点的问题。信号幅度模型所算得的孔隙率结果与快速交换模型下所得结果较为一致<sup>[49]</sup>。

信号幅度模型测孔的理论基础是信号幅度正比于试样中水的质量。在饱水状态下, 孔表面水分子与基体水分子快速交换, 无法将  $T_s$  与  $T_b$  分开, 弛豫时间呈现单一测量值。在逐渐干燥的过程中, 基体水的信号幅度降低; 同时, 属于表面水的弛豫时间也可逐渐区分开, 并且信号幅度逐渐增加, 最终可观测到属于基体水与表面水不同的信号。实际计算中, 需要结合 C-S-H 结构模型, 建立不同孔的表达式(例如层间孔与凝胶孔, 详见文献[49]), 且需要检测样品干燥过程中的失重。

除表征孔结构外, 信号幅度模型还可用于获得 CH、AFt 等晶相水化产物中水的定量信息, 其数据拟合可使用高斯函数与指数函数相结合, 或使用 Abragam 函数等。例如, Holthausen 和 McDonald<sup>[50]</sup>

利用包括石膏、CH、AFt、AFm、水化  $\text{C}_3\text{S}$  等一系列的水泥基材料中的常见固相进行分析, 建立了对各固相的信号衰减模型, 可用于多组分多相混合物的定量解析。

### 1.4 基于相变温度偏移的 Gibbs-Thomson 模型(冷冻测孔)

低温冷冻核磁测孔法的基本原理是通过测定孔隙内物质相变温度的变化, 来推算出孔径、分布等信息, 其适用孔径范围一般为  $2 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ <sup>[51]</sup>。孔中填充相有多种选择, 如有机溶剂环己烷、苯等。该方法应用于水泥基材料中, 常常通过测定水到冰的相变温度变化<sup>[52-53]</sup>来研究其孔结构。图 8 所示, 是典型的核磁冷冻测孔法的数据示意图。图 8a 为 NMR 信号随温度变化图, 孔隙内介质(水或环己烷等)冷冻凝固后的熔融曲线可分为 4 个阶段: 第 1 阶段对应不同孔径的孔隙介质固体逐步熔融; 第 2 阶段平台信号表明受到孔隙约束的介质固-液转化完成, 信号强度反映总孔体积; 第 3 阶段对应介质本体(不受孔隙约束的介质)的固-液相变, 对应的温度为固相介质的熔点; 第 4 阶段信号平台表明材料内部全部介质完成固-液转化, 信号强度反映材料内所含的总液体体积, 既包括受孔隙强约束的液体, 也包括孔隙约束作用可以忽略的本体介质。图 8b 为孔分布曲线, 对图 8a 进行数据处理后获得。

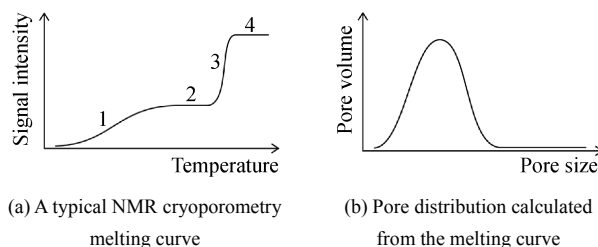


图 8 NMR 冷冻测孔法数据示意图<sup>[54]</sup>  
Fig. 8 Schematic diagram of NMR freezing borehole method data<sup>[54]</sup>

相变温度随孔径变化的基本理论依据是 Gibbs-Thomson 方程<sup>[55]</sup>。对于圆柱形孔洞, Jackson 和 McKenna<sup>[56]</sup>将该方程改写成式(11), 核磁测试中又常简写为式(12):

$$\Delta T_m = \frac{4\sigma_{sl}T_{m,s}}{\Delta H_f\rho_s} \cdot \frac{1}{r} \quad (11)$$

$$\Delta T_m = \frac{k}{r} \quad (12)$$

其中  $\Delta T_m$  为熔点下降值,  $r$  为孔径,  $k$  是常数。该常

数  $k$  与  $\sigma_{sl}$  固液界面能、 $T_{m,s}$  固体熔点、 $\Delta H_f$  基体熔化焓、 $\rho_s$  固相密度相关。Webber 等<sup>[57]</sup>进一步考虑了固液界面的接触角等因素, 给出了不限孔型的式(13)

$$\Delta T_m = k \frac{S}{V} = k_g \cdot k_l \cdot k_i \cdot \frac{S}{V} \quad (13)$$

其中  $k_g$  是与界面形状相关的几何参数,  $k_l$  是与结晶热力学过程相关的参数,  $k_i$  是与表面能相关的参数, 具体表达式可见文献<sup>[57–58]</sup>。简化的式(12)和(13)未考虑界面层的厚度(图 9), 因此主要适用于界面层远薄于孔内固体厚度, 即界面层厚度远小于孔径的情况<sup>[51]</sup>。如图 9a 所示, 冷冻测孔法需要首先将样品饱水, 使孔隙内被液体, 例如水, 完全填充; 冷冻后, 如图 9b 所示, 孔中基体部分发生固液相变, 例如水变为冰, 单孔壁内则仍有一层极薄的液体。

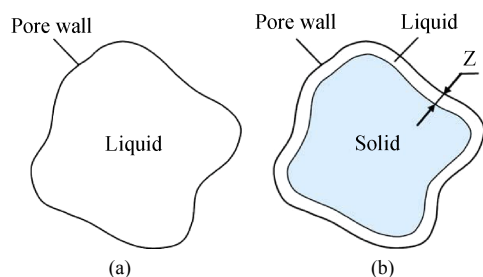


图 9 冷冻测孔法孔隙示意图<sup>[51]</sup>

Fig. 9 A schematic sketch of a pore filled with liquid for the cryoporometry method<sup>[51]</sup>

核磁冷冻低温测孔法应用于水泥基材料中, 早期主要来自于 Jehng 等人<sup>[59]</sup>在 Strange 等<sup>[60]</sup>基础上

的工作, 所对应的孔径分布表达式<sup>[59]</sup>为:

$$P(a) = \frac{dV}{da} = \frac{dV}{dT^*(a)} \cdot \frac{[T_m - T^*(a)]^2}{\kappa} \quad (14)$$

其中:  $T^*(a)$  为通过核磁方法测定的熔点, 根据 Gibbs–Thomson 方程可知是孔径  $a$  的函数, 而  $T_m$  是本体水的熔点。 $\Delta T$  是熔点偏移值,  $\Delta T = T_m - T^*(a)$ 。Jehng 等<sup>[59]</sup>发现约 160 nm 的毛细孔中水的相变温度为 271 K; 7.5 nm 孔中的水在 250 K 开始逐渐凝固, 且孔内液态水体积持续减少直至 200 K 时全部凝固; 对于 1~2 nm 的凝胶孔水, 孔内液态水体积当温度降至 220 K 以下时才开始减少。为保证凝胶孔内液态水的完全凝固, 至少需要降温至 200 K 乃至更低。Valckenborg 等<sup>[61]</sup>通过测试水化 1 a 的白水泥净浆发现, 毛细孔、水化产物间孔、凝胶孔、层间孔内的水对应的相变温度分别为 263、253、213 K 及 203 K。综上, 为有效表征硬化水泥浆体中的所有孔, 至少需降温至 203 K 以下(最好 173 K)以确保液态水完全凝固, 再逐步升温进行观测。

低温测孔法的主要优点是可测定非开放孔。先决条件是, 要求孔隙中的水达到一定的填充率。若填充率过低, 则所测的孔径可能存在较大偏差<sup>[54]</sup>。此外, 参数  $k$  需要通过同种液体在已知孔径的标样中实验获得<sup>[52–53, 61]</sup>。此外, 还可通过与气体吸附或压汞结果比照来计算, 但结果可能存在较大误差<sup>[51]</sup>。

### 1.5 基础理论模型总结

现将以上 4 种理论模型的优缺点及其主要适用研究对象总结于表 2。

表 2 基础理论模型及其总结  
Table 2 A brief summary of the theoretical models

| Models                           | Typical studied objects  | Techniques and methodologies                                                       | Key parameters                                                          | Special features or convenience                                                                              | Major limitations                                                                                                               |
|----------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Two-fraction fast exchange model | porosity                 | Relaxometry                                                                        | Surface relaxivity $\rho$                                               | Relatively easy and quick to start with                                                                      | Bulk and surface two-fraction assumption breaks at 1 nm C–S–H interlayer spacing                                                |
| Korb model                       | Porosity, water dynamics | NMRD, FFC, 2D correlation map                                                      | Surface density of paramagnetic species $\sigma$ , especially $Fe^{3+}$ | Massive information, able to distinguish aprotic and protic liquids, sensitive to both open and closed pores | High $Fe^{3+}$ content or heterogeneous distribution, limited availability of instruments in China, overestimates nanopore size |
| Amplitude model                  | Hydration products       | Relaxometry, also relies on C–S–H structure models and system of balance equations | Back extrapolated signal intensity at time zero                         | Quantification of solid phases                                                                               | Signal fitting and back extrapolating problems, instrument dead time limits                                                     |
| Gibbs–Thomson model              | porosity                 | Cryoporometry                                                                      | Liquid characteristic constant $k$                                      | Access to closed pores prefilled with water                                                                  | Possible freezing damage, especially for high w/c ratio cement pastes                                                           |

## 2 核磁技术在水泥基材料研究中的应用

低场核磁在水泥基材料的研究中应用广泛, 涉及的研究方向多种多样。但若从基本核磁原理的角度出发, 这些研究本质上可归属为 3 大类问题: 孔结构表征、物相的定量、以及水化反应动力学研究。这三类问题也分别对应了不同的核磁技术手段, 现简单归纳阐述如下。

### 2.1 孔结构表征

硬化水泥浆是典型的多孔材料, 其孔结构的表征包括测量孔径、分布、孔隙连通性以及比表面积等信息。以白水泥浆体为例, 硬化后主要存在 4 大类孔, 按孔径从小到大分别为 C-S-H 层间孔、C-S-H 凝胶孔、水化产物间孔以及毛细孔, 其对应的  $T_2$  范围如表 3 所示。其中, 水化产物间孔与毛细孔中的水一般认为是自由水; 也有文献将水化产物间孔水划分为小毛细孔水(表 3)。

表 3 硬化水泥浆孔分类、孔径大小, 及相关的低场核磁  $T_{1,2}$  信号范围<sup>[9-10, 23, 35, 64-66]</sup>

Table 3 Typical pore size ranges and the corresponding relaxation times in cements<sup>[9-10, 23, 35, 64-66]</sup>

| Type of pores     | Pore size/nm | $T_2$ /ms | $T_1$ /ms   |
|-------------------|--------------|-----------|-------------|
| C-S-H interlayer  | 0.85–1.00    | 0.08–0.12 | 0.32–0.48   |
| C-S-H gel pore    | 2–5          | 0.2–0.5   | 1–2         |
| Interhydrate pore | 8–20         | 0.8–1.0   | 4           |
| Capillary pore    | >500         | >10       | $\sim 10^3$ |

低场核磁表征孔结构中最常用的脉冲序列是 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)<sup>[62-63]</sup>。但由于水化产物中 CH 等晶相中  $^1\text{H}$  的  $T_2$  弛豫快(0.015~0.025 ms)<sup>[10]</sup>, 信号常在死时间内大量甚至全部衰减, 因此常规的 CPMG 虽然可测得与各类孔相关的信息, 却无法测出晶相水化产物的信号。结晶水的测试详见 2.2 节。系统死时间是核磁仪器硬件相关参数。尽管该参数的详细解析需要较多包括电路和信号处理在内的相关知识, 但应用于实践中, 可简单理解为是从射频脉冲发射后直到接收器可检测出无伪影信号之间的时间间隔。在死时间内, 无法检测有效信号, 但自由感应衰减信号 FID 却因弛豫等原因发生衰减, 因此死时间后检测出的信号量要小于真实信号量。低场核磁共振实验中, 死时间对于慢衰减的信号影响较小, 可忽略或者可通过拟合反推获得初始信号; 但对快衰减信号影响极大, 例如水泥基材料的结晶相如 CH、AFt, 以及含  $\text{Fe}^{3+}$  较多

的体系, 信号可能直接丢失, 反推也更为困难。

将  $T_2$  分布转化为孔径分布时, 根据快速交换模型中的公式(6), 需要获知表面弛豫效率  $\rho_2$ 。Nagel<sup>[23]</sup> 等对常见建筑材料的表面弛豫速率进行了总结, 其中部分水泥基材料的相关数据见表 4。

表 4 常见水泥基材料及水化产物的表面弛豫效率  $\rho_2$ <sup>[23]</sup>  
Table 4 Surface relaxivity  $\rho_2$  of typical cementitious materials<sup>[23]</sup>

| Cementitious materials or hydration products | Surface relaxivity $\rho_2/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| White Portland cement                        | 3.73                                                        |
| C-S-H gel                                    | 5.51                                                        |
| C-S-H interlayer                             | 0.9                                                         |
| Ettringite                                   | 39–44                                                       |
| Gypsum                                       | 6.2                                                         |
| Limestone                                    | 12–15                                                       |
| Cement asphalt mortar                        | 40                                                          |
| Floor screed                                 | 50                                                          |

NMR 冷冻法与弛豫法不同, 无需获知  $\rho_2$ 。虽然一般也需要借助 CPMG 脉冲序列, 但观测的是信号量随温度的变化。冷冻法中也有一个未知参数  $k$  需要通过在已知孔径的标样中实验等方式获得<sup>[52-53, 61]</sup>。图 10 将核磁方法与其他测试方法适用的孔径范围进行了横向对比, 其中 MIP、SAXS、SEM 分别指代压汞、小角衍射和扫描电镜技术。

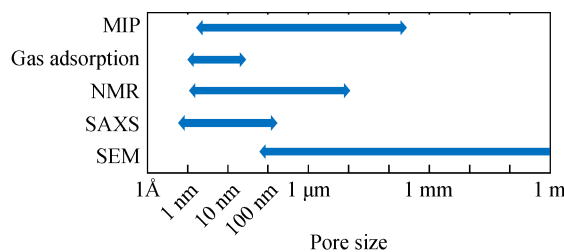


图 10 根据参考文献[9]和[64]绘制的各测试技术适用孔径范围汇总图

Fig. 10 Pore size range accessed by different analytical techniques, based on the reference [9] and [64]

除适用范围外, 还需根据测试原理考量所表征的孔隙结果。以压汞法(MIP)和 NMR 冷冻法为例, 两种方法所获得的孔径分布在大孔区与小孔区有明显差异<sup>[54]</sup>: 对 50 nm 及以上的较大孔隙, MIP 给出的孔体积结果高于 NMR; 而对小于 10 nm 的孔, NMR 估测的孔体积大于 MIP。其原因是, MIP 对

于小孔与非开放孔的测试有偏差；而如果水化过程使得孔隙内含水量极少，则 NMR 冷冻法的测试也会存在较大的误差。

此外，MIP 和 BET 等传统孔结构测试方法一般需要对样品进行预干燥、抽真空等处理，这些预处理步骤会对样品的孔结构产生影响，而常温下的低场核磁弛豫方法预处理较为温和(饱水操作)，测试过程对孔结构也不产生任何额外影响。因此从这一点来讲，NMR 是比 MIP 和 BET 更适合表征水泥基材料孔结构的方法，其最大程度地还原了样品真实的孔结构。当然实际测试中，还需要考虑适用孔径范围、样品含水量等多方面因素，具有优势并不代表 NMR 一定是对某一样品体系最准确的测试手段。

## 2.2 物相定量

水化产物中 CH、AFt 等晶相中  $^1\text{H}$  的  $T_2$  弛豫快 ( $0.015\sim0.025\text{ ms}$ )<sup>[10]</sup>，一般无法在 CPMG 中体现。因此晶相的定量测试一般需要使用其他脉冲序列，其中最简单的是 Solid echo<sup>[67]</sup>。

McDonald 等人<sup>[24, 49]</sup>率先将 Solid echo<sup>[67]</sup>脉冲序列引入到水泥基材料的低场核磁测试中，所测信号为固相水与液相自由水的总和。McDonald 等使用式 (15)，分别用指数函数部分拟合液相自由水的自由感应衰减信号(FID)，用高斯函数部分模拟固相水回波信号( $\sigma$ 可认为近似固相  $T_2$ )，拟合结果与实验结果吻合良好，同时也测得了 C-S-H 层间孔与凝胶孔的孔径，分别为 1.5 和 4.1nm。需注意的是，为获得固相真实信号量，数据处理中有一关键步骤，需将信号反向外推至  $\tau=0$ 。

$$I(t, \tau) = I_m(\tau) \exp\left[-\frac{(t + \tau)}{T_2^*}\right] + I_s(\tau) \exp\left[-\frac{(t - \tau)^2}{\sigma^2}\right] \quad (15)$$

以上基于 Solid echo 脉冲序列的方法，数据处理过程中假设固相水信号主要来自于 CH 相，而将同为固相的 AFt、AFm 中的水并入了与 C-S-H 类似的平面孔中水，因此未将其定量。在此基础上，为了对固相进行细分，Holthausen 等<sup>[50]</sup>使用了  $T_1$ - $T_2$ Q saturation solid echo 序列，其信号拟合见式(16)~式(19)。总信号包含  $T_1$  恢复部分  $f_{t_1}$ (式 17)、 $T_2$  弛豫部分  $f_{t_2}$ (式 18)、Abragam 函数形式的回波波形函数部分  $s$ (式 19)、及幅度因子  $A$ 。式(18)中  $\alpha$  为扩展型指数函数的 Kohlrausch 因子，取值范围是 1 到 2， $\alpha$  取 1 和 2 时分别对应单指数函数与高斯函数。式(19)中  $\varphi$  为经验形参数，取值范围是 0 到 1， $\varphi$  取 0 和 1

时分别对应 sinc 函数与高斯函数； $\sigma$  是和偶极-偶极相互作用相关的因子，对于水泥基材料的固相信号而言取值范围较窄  $10\sim30\text{ }\mu\text{s}$ 。

$$I(\tau_{\text{sat}}, \tau_Q, \tau) = \sum_i^n A_i \cdot f_{t_1}(\tau_{\text{sat}}, T_1^i) \cdot f_{t_2}(t, T_2^i, \alpha_i) \cdot s(t, \tau_Q, \sigma_i, \varphi_i) \quad (16)$$

$$f_{t_1}(\tau_{\text{sat}}, T_1) = 1 - \exp\left[-\frac{\tau_{\text{sat}}}{T_1}\right] \quad (17)$$

$$f_{t_2}(t, T_2, \alpha) = \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2}\right)^\alpha\right] \quad (18)$$

$$s(t, \tau_Q, \sigma, \varphi) = \exp\left[-\varphi \frac{(t - 2\tau_Q)^2}{\sigma^2}\right] \cdot \text{sinc}\left[\sqrt{\sigma(1-\varphi)} \frac{(t - 2\tau_Q)}{\sigma}\right] \quad (19)$$

Holthausen 等<sup>[50]</sup>通过对 CH、AFt、AFm、石膏等物相分别进行试验，建立了各组分指纹图数据库，得出了每一物相的适用拟合参数。随后，Holthausen 等基于所得参数，对简单固相混合体系，以及固相与水的简单混合体系，进行了定量分析，效果较好。但该方法针对水化  $\text{C}_3\text{S}$  与硬化水泥浆体的定量(图 11)，存在一定偏差，尤其是 CH 相核磁所得定量结果，大幅高于热重与 XRD 的结果，主要原因是水泥中的 CH 弛豫行为比纯 CH 的更为复杂。图 11 中 W、CH、CAS、MCA 分别代表水、氢氧化钙、钙矾石以及碳铝酸钙。

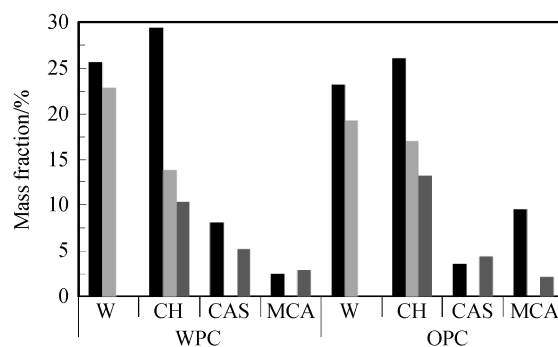


图 11 白水泥浆体(WPC)和灰水泥浆体(OPC)的NMR(黑色)、TGA(浅灰色)与XRD(深灰色)定量分析结果比较<sup>[50]</sup>

Fig. 11 The quantification results for the white and ordinary Portland cement paste, based on the NMR, the TGA and the XRD techniques<sup>[50]</sup>

Jansen 等<sup>[25]</sup>使用了  $T_2$ -加权的  $T_1$  法，同时结合原位 XRD 测试结果，不仅定量区分了 CH、AFt、AFm、C-S-H 等水化产物，还可将白水泥-聚合物膜混合体系中的聚合物信号加以区分和定量。

除 Solid echo 以及  $T_1$ - $T_{2Q}$  saturation solid echo 脉冲序列外, 应用于定量表征的脉冲序列还有 SE-CPMG 方法<sup>[68]</sup>和 MSE-CPMG 方法<sup>[69]</sup>等, 本质上是将测试固相的脉冲段与 CPMG 相集合, 从而同步获得固相与液相的双重信息, 其数据计算也可视为两段结合。

综上, 使用合适的脉冲序列结合数学模型, 可对水泥基材料样品进行分组分的定量表征。考虑到对于硬化水泥浆体而言, CH 相定量偏差较大, 实际操作中, 还需要结合 XRD、TG 等方法综合分析。此外, 还需注意数据拟合方面的可行性以及仪器条件的限制。对于固相定量, 尤其要求仪器死时间较短、且 90 度强脉冲时间也较短, 否则难以定量捕捉到晶相  $^1\text{H}$  信号。相比而言, 用于测试孔隙水的 CPMG 脉冲序列要求相对宽松, 主要的关键在于回波时间  $\tau$  的选择。 $\tau$  选择过短, 会检测到固相信号 FID 末端; 但如果  $\tau$  过长, 无法测得或无法有效检出 C-S-H 层间水信号。

### 2.3 扩散动力学

FCC 是低场核磁研究扩散动力学的常用手段。通过 FCC 所获得的 NMRD 数据, 可提取分子动力学信息, 如将不同运动速率的质子区分开来。具体到水泥基材料中, 可区分快速布朗运动的基体水分子, 慢速扩散过程的水分子, 以及孔隙表面运动受限的水分子等<sup>[70]</sup>。

Korb 等<sup>[41]</sup>通过变场核磁所获得的表面扩散系数  $D_{\text{surface}}$ , 与针对水分子在托勃莫来石表面的分子动力学计算结果<sup>[71]</sup>吻合良好。针对低场核磁的 Stokes-Einstein 方程可简化为式(20)<sup>[41]</sup>, 其中  $\varepsilon$  近似为水分子层厚度, 可通过核磁数据拟合得出约为 1 ns。

$$D_{\text{surface}} = \frac{\varepsilon^2}{\tau_m} \quad (20)$$

基于变场技术的 NMRD 方法可用于研究水分子在孔隙表面的扩散动力学, 而基于二维相关谱的核磁方法, 则可更直观地表征凝胶孔与毛细孔间的水分交换行为(图 7)。此外, 水分传输的动力学信息还可通过核磁成像技术获取。例如, Bohris 等<sup>[72]</sup>基于梯度回波成像(STRAFI)计算毛细吸水的扩散系数; McDonald 等<sup>[13]</sup>通过 STRAFI 基础上分辨率更为优化的 GARField<sup>[73]</sup>测得了硬化白水泥浆干燥和吸水过程中的动态孔隙率, 并计算了毛细吸水过程中的水分传输系数。

### 2.4 常用脉冲序列及技术要点总结

为满足水泥基材料中的基本测试需要, 所用低场核磁仪器一般需要满足以下要求<sup>[24]</sup>: 磁场强度在 0.2~0.5 T 较为合适, 场强过低导致信噪比不足, 过高则需要额外考量样品磁化率不均匀性所引起的磁场不均匀性; 磁场均匀度较好, 相当于质子  $T_2^*$  约 3 ms; 90 度脉宽为数微秒, 脉宽加死时间应小于 15  $\mu\text{s}$ , 对固相定量而言最好为 10~12  $\mu\text{s}$ ; 以 CPMG 为例, 所得数据信噪比应大于 500。此外, 考虑到样品直径与仪器探头尺寸的适配性(填充因子问题), 制样时, 水泥净浆样品一般应在 1 cm 左右, 砂浆在 2~3 cm, 骨料尺寸 8~16 mm 的混凝土试块为 3~5 cm。以上指标并不绝对, 实践中可根据样品的实际情况和测试需求进行选择。例如对含铁量不低的样品, 可适度选择较低磁场强度; 对于快速、原位测试需求, 可适当降低信噪比要求。

实验中, 具体的测试参数的选择也往往取决于具体样品。以常规 CPMG 测试为例, 常见步骤为, 校准、90 度脉冲测试、选择脉冲序列 CPMG、开始参数优化。需优化的参数有, 重复时间、回波时间、回波个数、扫描次数等。此外, 还需注意磁体及样品温度的稳定性、磁场均匀区内样品尺寸、以及探头死时间是否与当前测试方法及目的相匹配等。实践中的制样、注意事项以及常用参数, 可参照《水泥基材料微结构分析方法》<sup>[35]</sup>一书第七章, 及 McDonald 等所著手册<sup>[24]</sup>。本文结合经验, 将除 FID 采集外的常用脉冲序列及该序列所采集信号的主要信息量总结于表 5, 将常用技术方法及主要应用总结于表 6。

表 5 常用脉冲序列及主要数据信息量  
Table 5 Typical pulse sequences and the main information obtained from the measurements.

| Pulse sequences                        | Main information                                |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Spin echo                              | Pore water, free water                          |
| CPMG                                   | $T_2$ profile, pore water, free water           |
| Solid echo                             | Total solid water                               |
| Inversion recovery (IR)                | $T_1$                                           |
| Saturation recovery (SR)               | $T_1$ , for solid phases SR is favorable        |
| Magic sandwich echo (MSE)              | Alternative version of solid echo               |
| $T_1$ - $T_{2Q}$ saturation solid echo | Solid water in different phases                 |
| SE-CPMG or MSE-CPMG                    | Combined information of solid echo/MSE and CPMG |

表 6 常用技术及常规研究问题  
Table 6 Typical NMR methodologies and the applications

| Application                                                         | Relaxometry | Cryoporometry | FFC | 2D correlation spectrum | MRI |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|---------------|-----|-------------------------|-----|
| Porosity                                                            | +           | +             | +   | +                       | +   |
| Surface area                                                        | +           | +             | +   | -                       | -   |
| Water exchange and dynamics                                         | -           | -             | +   | +                       | +   |
| Hydration product quantification and hydration degree determination | +           | -             | -   | -                       | -   |

+ is common application; - is non-primary application.

表 5 中列举了诸多回波方法, spin echo 可重聚非均匀作用, 例如一定的磁场不均匀度、双自旋偶极-偶极相互作用等, 但无法重聚多自旋相干性作用; 而 solid echo 与 magic sandwich echo 可重聚多自旋相干性作用, 因此固体定量测试中常用 SE 或 MSE, 其中 MSE 对多自旋偶极-偶极相互作用重聚效果稍优于 SE。实际使用中, 适用的脉冲序列往往也并不唯一, 需根据样品体系进行选择与优化。

## 2.5 低场核磁在水泥基材料中的应用举例

低场核磁应用于水泥基材料的具体研究中, 往往是孔结构表征、物相定量及水分扩散动力学等问题的综合。常见的应用方向有水泥水化研究, 温度、湿度、压力等环境参数变化条件下的硬化水泥浆微结构和孔分布的变化, 及其与力学性能变化的耦合等。

在水泥水化问题的研究中, 低场核磁不仅适用于单矿或白水泥体系, 还可用于分析掺杂硅灰、粉煤灰等矿物掺合料, 或加入减水剂、内养护剂等化学外加剂条件下的水化过程研究。例如, Ectors<sup>[68]</sup>和 Jansen<sup>[74]</sup>等对 C<sub>3</sub>S 和水泥水化过程中的水化产物进行了原位定量表征, 结果与原位 XRD 和热重结果相符, 且通过与水化热数据比照, 可分析出不同水化阶段孔隙结构的演变趋势。Liu 等<sup>[11]</sup>对水泥水化程度进行了半定量的公式化表征。Muller 等<sup>[75]</sup>使用低场核磁研究了硅灰的加入对水泥水化过程和水泥浆微结构的影响, 发现加入粉煤灰后, 毛细孔、凝胶孔和层间孔的孔径无明显改变, 但凝胶水/层间水的比例变大。Xie 和 Zhou 等<sup>[17-18]</sup>基于低场核磁表征的孔分布, 对水分渗透率进行了预测。Ji 等<sup>[76]</sup>研究了水泥浆泌水过程中微结构的变化, 以及聚羧酸减水剂(PCE)对泌水的影响<sup>[77]</sup>。Yang 等<sup>[19]</sup>通过低场核磁观测了高吸水树脂在水泥浆、碱激发矿渣以及水玻璃激发矿渣中吸水与释水行为, 发现在水泥浆中的吸水率较矿渣中低, 释水更快。Kazemi-Kamyab

等<sup>[78]</sup>对于低水灰比下高性能纤维增强混凝土(UHPFRC)的水化过程进行了研究, 发现 UHPFRC 水化过程中毛细孔水消耗更为迅速, 凝胶孔水的消耗早在 8 h 已经开始, 且后续水化过程主要是硅灰与凝胶孔水反应生成 C-S-H, 而该反应也与抗压强度的进一步增加有关。Bogner 等<sup>[79]</sup>使用低场核磁与振荡流变、等温量热、电导、小角 X 射线散射(SAXS)等技术相结合, 研究了新拌水泥浆的流变行为, 认为屈服应力和粘度的增大与 C-S-H 的形成有关。Radebe 等<sup>[69]</sup>则使用了 Rheo-NMR 仪器, 同步完成了核磁与流变的测试。

核磁技术对于干湿或冻融循环下孔分布的变化与 C-S-H 可逆或不可逆形变的研究, 也具有重要意义。Gajewicz 等<sup>[66]</sup>使用低场核磁研究了干湿循环下孔分布的变化, 发现 10 nm 以下和以上的孔发生了重分布。Zhou 等<sup>[80]</sup>发现水蒸汽的吸附并不是简单的从细孔到粗孔逐步填充的过程, 而是伴随着 C-S-H 凝胶的动态吸水扩张。Wang<sup>[21]</sup>和 Xie<sup>[20]</sup>研究了冻融循环对孔结构的影响, 发现冻融过程主要对砂浆中数百纳米的孔影响较大, 而凝胶孔几乎不发生改变。此外, Wyrzykowski 等<sup>[14]</sup>研究了荷载作用下水泥浆体中水分的重分布与扩散现象, 发现压缩过程中, 凝胶水减少且凝胶孔孔隙分布发生了重分布。

## 2.6 低场核磁在水泥基材料应用中的常见问题

低场核磁在水泥基材料应用中的常见问题, 主要体现在数据可靠性、结果稳定性、模型与应用关联性 3 大方面。其根本原因, 可分为实验及理论 2 大类(表 7)。

从实验角度出发, 除样品处理方式的差异外, 仪器硬件的限制及测试参数的选择是常见的问题来源。例如使用死时间和脉冲时间较长的设备进行固相结晶水的测试, 虽然测试过程可顺利进行, 但结果并不可靠。又如定量处理中, 常需要进行  $\tau=0$  的外推获取真实信号量, 若死时间及回波时间较长, 则该数学处理可靠性存疑。此外, 还需考虑到测试

后数据处理中的常见问题，例如：因信噪比不足导致的结果不稳定，以及反演参数选择不合适。从理论角度出发，则需充分考虑不同理论模型适用的样

品类型及孔径范围，例如相变温度偏移模型并不适用于含水量较少的样品，快速交换模型理论上并不适用于 C-S-H 层间孔测试等。

表 7 低场核磁应用中的常见问题及主要原因

Table 7 Typical sources of errors for the application of LF-NMR in cementitious materials

| Sources of errors | Experimental reasons                                                                                                                                                                                                                                           | Theoretical limitations                                                                                                                       |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Data reliability  | Signal to noise ratio insufficient for reliable ILT, dead time and pulse length too long to achieve reliable back extrapolation for quantification of solid phases, missing instrument calibrations, inappropriate measurement or processing parameters        | Intrinsic pore size difference between NMR and other techniques such as MIP and gas adsorption, suitable pore size range for different models |
| Result stability  | Magnetic field and temperature stability, experimental parameters consistency, sample representativeness, consistency of sample preparation and curing conditions                                                                                              | ILT is ill-posed, certain fitting errors inevitable for amplitude model                                                                       |
| Model validity    | High $\text{Fe}^{3+}$ content and magnetic field inhomogeneity problem, applicability of freeze thaw cycle to the fine porosity without causing freezing damage to the coarse pores, compatibility between the interested molecular dynamics and NMR timescale |                                                                                                                                               |

### 3 不足与展望

低场核磁技术应用于水泥基材料中目前存在的最大问题是顺磁物质，尤其是  $\text{Fe}^{3+}$  的干扰。顺磁物质对弛豫的加速和信号量的削弱，从磁共振的原理上基本无解，在现今技术下也只能通过改变场强等手段有限地降低其影响程度。因此，更好的解决方案是从样品处理上，直接使用白水泥等含铁量少的材料。但这也意味着，对于高掺量钢渣、粉煤灰等体系，核磁技术的应用难度较大，且表征效果大大削减。

此外，目前的几大理论模型，尚存在不同的局限性。例如现今的孔隙解析与比表面积分析，主要依赖于快速交换模型。然而快速交换模型的基本前提是基体与表面两相的明确划分，数学模型上也需满足  $\delta S/V \ll 1$ 。尽管实验中可观测到 CSH 层间孔水的弛豫信号，但孔径的计算结果上存在偏差且一般偏大<sup>[10]</sup>，且模型本身是否成立也仍有待商榷，因此需从原理上做进一步的研究与补充。其次，目前的研究主要基于单一表面弛豫效率。这一假设对于硬化水泥浆体而言适用，但对于水化初期与外加剂作用下的早期水泥浆体，是否可使用单一表面弛豫效率也需要进一步确认。其原因是，水化诱导期结束后加速期内水化产物的生成大大增加了孔隙比表面积，有可能出现孔体积与孔径变化不大但因比表面积剧增<sup>[26]</sup>导致  $T_2$  变化， $S/V$  也可能并不等于当前孔径。另外，Korb 模型中关于  $\text{Fe}^{3+}$  均匀而稀疏分布于孔表面的假设，在掺入矿渣、硅灰、粉煤灰、钢渣等的体系中，即便是在较低掺量，因为铁相的生成，理论上也不符合均匀分布的前提。

尽管针对某些体系存在一定的不足之处，现有的理论模型总体上仍适用于绝大多数水泥基材料的研究。当前低场核磁在水泥基材料中的主要发展趋势，也更倾向于应用层面。一方面，从水泥基材料的特色出发，结合传统养护方法、力学性能检测手段，通过设计改进，增加仪器联用端口，如建立变温<sup>[81]</sup>、加压区块<sup>[14]</sup>，湿度控制区块，以及同时测量流变性能与核磁数据的联用模式<sup>[69, 79, 82]</sup>等。另一方面从磁共振技术的角度，可通过换探头或者增加调谐范围的模式，测得除  $^1\text{H}$  以外的信号，如  $^{31}\text{P}$ 、 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{27}\text{Al}$  等，拓展到非硅酸盐水泥如铝酸盐水泥、磷铝酸盐水泥、地聚物等其他胶凝材料体系。从核磁理论及技术革新层面，新的发展方向包括使用单边核磁仪<sup>[73, 83-86]</sup>，便携式低成本离线核磁仪<sup>[87]</sup>，或引入新的脉冲序列的测试方法等。

### 4 结语

近二十年来，低场核磁共振凭借其快速、无损、原位等技术优势，已逐步成为水泥基材料研究中的常见手段。低场核磁共振可提供孔径、孔分布、比表面积及水化产物定量等多种信息，从而适配水泥基材料中水化进程解析、服役过程孔隙结构演变、外加剂作用原理、温度或压力对水化与孔结构的影响等多种研究需求。随着近年来的学科交叉与技术革新，水泥基材料研究中的低场核磁共振仪器一方面向多功能联用趋势发展，另一方面向更便携或更适应极端条件方向进步。此外，理论模型的补充与脉冲序列的新建也有很大的发展空间。未来的二十年，低场核磁共振技术在水泥基材料中的应用前景也必将充满机遇与挑战。

## 参考文献:

- [1] BURWELL JR. R L. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry[J]. Pure Appl Chem, 1976, 46(1): 71–90.
- [2] 吴中伟, 廖慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.
- [3] POWERS T C, BROWNYARD T L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste[J]. J Proc, 1946, 43(9): 469–504.
- [4] FELDMAN P J, SEREDA R F. A New model for hydrated Portland cement and its practical implications[J]. Eng J (Canada), 1970, 53(8/9): 53–59.
- [5] JENNINGS H M. Colloid model of C–S–H and implications to the problem of creep and shrinkage[J]. Mater Struct, 2004, 37(1): 59–70.
- [6] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM–II[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 275–289.
- [7] 孙振平, 俞洋, 庞敏, 等. 低场核磁共振技术在水泥基材料研究中的应用及展望[J]. 材料导报, 2011, 25(7): 110–113.  
SUN Zhenping, YU Yang, PANG Min, et al. Mater Rev (in Chinses), 2011, 25(7): 110–113.
- [8] 李春景, 孙振平, 李奇, 等. 低场核磁共振技术在水泥基材料中的应用[J]. 材料导报, 2016, 30(13): 133–138.  
LI Chunjing, SUN Zhenping, LI qi, et al. Mater Rev (in Chinses), 2016, 30(13): 133–138.
- [9] MULLER A C A. Characterization of porosity & C–S–H in cement pastes by  $^1\text{H}$  NMR[D]. Lausanne: EPFL, 2014.
- [10] VALORI A, MCDONALD P J, SCRIVENER K L. The morphology of C–S–H: Lessons from  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance relaxometry[J]. Cem Concr Res, 2013, 49: 65–81.
- [11] LIU H, SUN Z, YANG J, et al. A novel method for semi-quantitative analysis of hydration degree of cement by  $^1\text{H}$  low-field NMR[J]. Cem Concr Res, 2021, 141: 106329.
- [12] ZOU C, LONG G, ZENG X, et al. Water evolution and hydration kinetics of cement paste under steam-curing condition based on low-field NMR method[J]. Constr Build Mater, 2021, 271(15): 121583.
- [13] MCDONALD P J, ISTOK O, JANOTA M, et al. Sorption, anomalous water transport and dynamic porosity in cement paste: A spatially localised  $^1\text{H}$  NMR relaxation study and a proposed mechanism[J]. Cem Concr Res, 2020, 133: 106045.
- [14] WYRZYKOWSKI M, GAJEWICZ-JAROMIN A M, MCDONALD P J, et al. Water redistribution-microdiffusion in cement paste under mechanical loading evidenced by  $^1\text{H}$  NMR[J]. J Phys Chem C, 2019, 123(26): 16153–16163.
- [15] REN F, ZHOU C, ZENG Q, et al. Quantifying the anomalous water absorption behavior of cement mortar in view of its physical sensitivity to water[J]. Cem Concr Res, 2021, 143: 106395.
- [16] XIE E, ZHOU C, SONG Q, et al. The effect of chemical aging on water permeability of white cement mortars in the context of sol-gel science[J]. Cem Concr Compos, 2020, 114: 103812.
- [17] ZHOU C, REN F, WANG Z, et al. Why permeability to water is anomalously lower than that to many other fluids for cement-based material?[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 373–384.
- [18] 谢恩慧, 周春圣. 利用低场磁共振弛豫测孔技术预测水泥基材料的水分渗透率[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1808–1816.
- XIE Enhui, ZHOU Chunsheng. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1808–1816.
- [19] YANG J, SNOECK D, DE BELIE N, et al. Comparison of liquid absorption-release of superabsorbent polymers in alkali-activated slag and Portland cement systems: An NMR study combined with additional methods[J]. Cem Concr Res, 2021, 142: 106369.
- [20] 谢恩慧. 水泥基材料孔结构温度敏感性的低场磁共振研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2019.  
XIE Enhui. Investigation on the temperature effect of pore structure for cement-based materials through low-field nuclear magnetic resonance technique. (in Chinese, dissention). Harbin: Harbin Institute of Technology.
- [21] WANG Y, YANG W, GE Y, et al. Analysis of freeze-thaw damage and pore structure deterioration of mortar by low-field NMR[J]. Constr Build Mater, 2022, 319: 126097.
- [22] BLÜMICH B. Low-field and benchtop NMR[J]. J Magn Reson, 2019, 306: 27–35.
- [23] NAGEL S M, STRANGFELD C, KRUSCHWITZ S. Application of  $^1\text{H}$  proton NMR relaxometry to building materials – A review[J]. J Magn Reson, 2021(6/7): 100012.
- [24] MCDONALD P J, GAJEWICZ A M, MORRELL R. The characterisation of cement based materials using  $T_2$   $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance relaxation analysis.[EB/OL]. (2017–03)
- [25] JANSEN D, ECTORS D, KONG X, et al. Synchronous monitoring of cement hydration and polymer film formation using  $^1\text{H}$ -time-domain-NMR with  $T_2$  time-weighted  $T_1$  time evaluation: A nondestructive practicable benchtop method[J]. ACS Omega, 2021, 6(11): 7499–7511.
- [26] ARDELEAN I. Field-cycling NMR Relaxometry.[M] Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018: 462–489.
- [27] BARBERON F, KORB J P, PETIT D, et al. Probing the surface area of a cement-based material by nuclear magnetic relaxation dispersion[J]. Phy Rev Let, 2003, 90(11): 116103.
- [28] BROWNSTEIN K R, TARR C E. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion[J]. J Magn Reson, 1977, 26(1): 17–24.
- [29] BROWNSTEIN K R, TARR C E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells[J]. Phy Rev A, 1979, 19(6): 2446–2453.
- [30] COHEN M H, MENDELSON K S. Nuclear magnetic relaxation and the internal geometry of sedimentary rocks[J]. J App Phy, 1982, 53(2): 1127–1135.
- [31] HALPERIN W P, JEHNG J Y, SONG Y Q. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste[J]. Magn Reson Imag, 1994, 12(2): 169–173.
- [32] BHATTACHARJA S, MOUKWA M, D’ORAZIO F, et al. Microstructure determination of cement pastes by NMR and conventional techniques[J]. Adv Cem Based Mater, 1993, 1(2): 67–76.
- [33] MENDELSON K S, HALPERIN W P, JEHNG J Y, et al. Surface magnetic relaxation in cement pastes[J]. Magn Reson Imag, 1994, 12(2): 207–208.
- [34] SONG Y Q. Magnetic Resonance of Porous Media (MRPM): A perspective[J]. J Magn Reson, 2013, 229: 12–24.
- [35] SCRIVENER K, SNEELLINGS R, LOTHENBACH B[著]; 孔祥明,

- 李克非, 阎培渝[译]. 水泥基材料微结构分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- [36] GODEFROY S, KORB J P, FLEURY M, et al. Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media[J]. *Phy Rev E*, 2001, 64(2): 021605.
- [37] TARCZON J C, BHATTACHARJA S, D'ORAZIO F, et al. Magnetic Resonance Relaxation Analysis of Porous Media[M]//KLAFTER J, DRAKE J M. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*. New York: John Wiley & Sons, 1989: 311.
- [38] SONG Y Q. Magnetic Resonance of Porous Media (MRPM): A perspective[J]. *J Magn Reson*, 2013, 229: 12–24.
- [39] KORB J P. NMR and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials[J]. *Curr Opin Colloid Inter Sci*, 2009, 14(3): 192–202.
- [40] KORB J P. Microstructure and texture of cementitious porous materials[J]. *Magn Reson Imag*, 2007, 25(4): 466–469.
- [41] KORB J P, MONTEILHET L, MCDONALD P J, et al. Microstructure and texture of hydrated cement-based materials: A proton field cycling relaxometry approach[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(3): 295–302.
- [42] KORB J P. Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement[J]. *Prog Nucl Mag Res Sp*, 2018, 104: 12–55.
- [43] 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]. *Phy Rev E*, 2005, 72(1): 011409.
- [44] MCDONALD P J, MITCHELL J, MULHERON M, et al. Two-dimensional correlation relaxation studies of cement pastes[J]. *Magn Reson Imaging*, 2007, 25(4): 470–473.
- [45] VALORI A, RODIN V, MCDONALD P J. On the interpretation of  $^1\text{H}$  2-dimensional NMR relaxation exchange spectra in cements: Is there exchange between pores with two characteristic sizes or  $\text{Fe}^{3+}$  concentrations?[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(9): 1375–1377.
- [46] 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]. *Phy Rev E*, 2006, 74(6): 061404.
- [47] KORB J P. Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media[J]. *New J Phy*, 2011, 13(3): 035016.
- [48] KORB J P, WHALEY-HODGES M, BRYANT R G. Translational diffusion of liquids at surfaces of microporous materials: Theoretical analysis of field-cycling magnetic relaxation measurements[J]. *Phy Rev E*, 1997, 56(2): 1934–1945.
- [49] 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.
- [50] SCHULTE HOLTHAUSEN R, MCDONALD P J. On the quantification of solid phases in hydrated cement paste by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance relaxometry[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 135: 106095.
- [51] PETROV O V, FURÓ I. NMR cryoporometry: Principles, applications and potential[J]. *Progress in Nuclear Magn Reson Spec*, 2009, 54(2): 97–122.
- [52] 王中平, 黄晨明, 王弢. 核磁共振冷冻测孔法测量水泥基材料孔径分布研究[J]. *建筑材料学报*, 2012, 15(1): 6–10.
- WANG Zhongping, HUANG Chenming, WANG Tao. *J Build Mater (in Chinese)*, 2012, 15(1): 6–10.
- [53] 王中平, 王弢. 简述核磁共振冷冻测孔法的原理及应用[J]. *材料导报*, 2013, 27(1): 129–133.
- WANG Zhongping, WANG Tao. *Mater Rev (in Chinese)* 2013, 27(01): 129–133.
- [54] MITCHELL J, WEBBER J B W, STRANGE J H. Nuclear magnetic resonance cryoporometry[J]. *Physics Reports*, 2008, 461(1): 1–36.
- [55] THOMSON W. L. X. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid[J]. *The London, Edinburgh, Dublin Philosophical Magazine and J Sci*, 1871, 42: 448–452.
- [56] JACKSON C L, MCKENNA G B. The melting behavior of organic materials confined in porous solids[J]. *J Chem Phys*, 1990, 93(12): 9002–9011.
- [57] WEBBER J B W, DORE J C, STRANGE J H, et al. Plastic ice in confined geometry: The evidence from neutron diffraction and NMR relaxation[J]. *J Phy: Condens Matter*, 2007, 19(41): 415117.
- [58] WEBBER J. A generalisation of the thermoporosimetry Gibbs-Thomson equation for arbitrary pore geometry[J]. *Magn. Reson. Imaging*, 2003, 21: 428.
- [59] JEHNG J Y, SPRAGUE D T, HALPERIN W P. Pore structure of hydrating cement paste by magnetic resonance relaxation analysis and freezing[J]. *Magn. Reson Imaging*, 1996, 14(7): 785–791.
- [60] STRANGE J H, MITCHELL J, WEBBER J B W. Pore surface exploration by NMR[J]. *Magn. Reson Imaging*, 2003, 21(3): 221–226.
- [61] VALCKENBORG R, PEL L, KOPINGA K. Combined NMR cryoporometry and relaxometry[J]. *J Phy D: Appl Phy*, 2002, 35: 249.
- [62] GAJEWICZ A M. Characterisation of Cement Microstructure and Pore-Water Interaction by  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry[D]//Ph.D. Thesis. 2014.
- [63] MULLER A C A, SCRIVENER K L, GAJEWICZ A M, et al. Densification of C-S-H Measured by  $^1\text{H}$  NMR Relaxometry[J]. *J Phy Chem C*, 2013, 117(1): 403–412.
- [64] GAJEWICZ A M, GARTNER E, KANG K, et al. A  $^1\text{H}$  NMR relaxometry investigation of gel-pore drying shrinkage in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 86: 12–19.
- [65] CARR H Y, PURCELL E M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments[J]. *Phy Rev*, 1954, 94(3): 630–638.
- [66] MEIBOOM S, GILL D. Modified spin - echo method for measuring nuclear relaxation times[J]. *Rev Sci Instr*, 1958, 29(8): 688–691.
- [67] POWLES J G, STRANGE J H. Zero time resolution nuclear magnetic resonance transient in solids[J]. *Proc Phy Soc*, 1963, 82(1): 6–15.
- [68] ECTORS D, GOETZ-NEUNHOEFFER F, HERGETH W D, et al. *In situ*  $^1\text{H}$ -TD-NMR: Quantification and microstructure development during the early hydration of alite and OPC[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 366–372.
- [69] RADEBE N W, RATZSCH K F, KLEIN C O, et al. Use of Combined Rheo-NMR to Investigate the Relationship Between the Molecular and Mechanical Properties of Early Cement Paste Hydration[C]//MECHTCHERINE V, KHAYAT K, SECRIERU E. *Rheology and Processing of Construction Materials*. Cham: Springer International

- Publishing, 2020: 256–265.
- [70] KORB J P. NMR and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials[J]. *Curr Opin Colloid In*, 2009, 14(3): 192–202.
- [71] KORB J P, MCDONALD P J, MONTEILHET L, et al. Comparison of proton field-cycling relaxometry and molecular dynamics simulations for proton–water surface dynamics in cement–based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(3): 348–350.
- [72] 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]. *Magn. Reson Imag*, 1998, 16(5): 455–461.
- [73] APTAKER P S, MCDONALD P J, MITCHELL J. Surface GARField: A novel one-sided NMR magnet and RF probe[J]. *Magn. Reson Imag*, 2007, 25(4): 548.
- [74] JANSEN D, NABER Ch, ECTORS D, et al. The early hydration of OPC investigated by *in-situ* XRD, heat flow calorimetry, pore water analysis and  $^1\text{H}$  NMR: Learning about adsorbed ions from a complete mass balance approach[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 109: 230–242.
- [75] MULLER A C A, SCRIVENER K L, SKIBSTED J, et al. Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from  $^1\text{H}$  NMR relaxometry[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 74: 116–125.
- [76] JI Y, PEL L, SUN Z, et al. NMR study on the pore structure development of cement paste with bleeding during hydration[J]. *J Mater Civil Eng*, 2020, 32(12): 04020365.
- [77] JI Y, SUN Z, YANG J, et al. NMR study on bleeding properties of the fresh cement pastes mixed with polycarboxylate (PCE) superplasticizers[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 240: 117938.
- [78] KAZEMI-KAMYAB H, MULLER A C A, DENARIÉ E, et al. Kinetics of mixing–water repartition in UHPFRC paste and its effect on hydration and microstructural development[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 124: 105784.
- [79] BOGNER A, LINK J, BAUM M, et al. Early hydration and microstructure formation of Portland cement paste studied by oscillation rheology, isothermal calorimetry,  $^1\text{H}$  NMR relaxometry, conductance and SAXS[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 130: 105977.
- [80] ZHOU C, REN F, ZENG Q, et al. Pore-size resolved water vapor adsorption kinetics of white cement mortars as viewed from proton NMR relaxation[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 105: 31–43.
- [81] WYRZYKOWSKI M, MCDONALD P J, SCRIVENER K L, et al. Water redistribution within the microstructure of cementitious materials due to temperature changes studied with  $^1\text{H}$  NMR[J]. *J Phy Chem C*, 2017, 121(50): 27950–27962.
- [82] RATZSCH K F, FRIEDRICH C, WILHELM M. Low-field rheo-NMR: A novel combination of NMR relaxometry with high end shear rheology[J]. *J Rheol*, 2017, 61(5): 905–917.
- [83] MCDONALD P J, APTAKER P S, MITCHELL J, et al. A unilateral NMR magnet for sub-structure analysis in the built environment: The surface GARField[J]. *J Magn Reson*, 2007, 185(1): 1–11.
- [84] SCHULTE HOLTHAUSEN R, RAUPACH M. Monitoring the internal swelling in cementitious mortars with single-sided  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 111: 138–146.
- [85] SCHULTE HOLTHAUSEN R, RAUPACH M. A phenomenological approach on the influence of paramagnetic iron in cement stone on 2D  $T_1$ – $T_2$  relaxation in single-sided  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 120: 279–293.
- [86] SCHULTE HOLTHAUSEN R, RAUPACH M. Influence of fresh concrete pressure on cover porosity investigated by single-sided proton nuclear magnetic resonance[J]. *Maga of Concr Res*, 2021, 73(1): 45–54.
- [87] SONG Y Q, UTSUZAWA S, TANG Y. Low fields but high impact: *Ex-situ* NMR and MRI[J]. *J Magn Reson*, 2019, 306: 109–111.