

应用低场磁共振弛豫技术定量表征水泥基材料的研究进展

乔 晶¹, 张笑与¹, 张 昀¹, 余安明², 周春圣¹

(1. 哈尔滨工业大学土木工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘 要: 低场磁共振弛豫技术以水中的 ^1H 核为探针, 可原状、无损、快速、准确测试分析多孔介质内部水分含量及其所处物理约束状态, 在测试表征水泥基材料微米尺度微结构随时间动态变化特性时, 具有独特的技术优势。本文在介绍 ^1H 核的弛豫机制和常用弛豫测量方法基础上, 系统阐述了孔隙流体横向弛豫机制和横向弛豫数据的反演算法, 详细说明表面弛豫强度确定及将横向弛豫信号量、连续/离散型弛豫时间谱分别定量标定成含水量、连续/离散型孔径分布的方法, 并从定量表征水泥基材料的水化进程、饱和孔结构、非饱和孔隙水分布、水分空间分布成像、冻融损伤过程分析五个不同角度, 对低场磁共振弛豫技术的应用现状进行总结评述和展望, 以期促进该技术在水泥基材料领域的研发和应用。

关键词: 水泥基材料; 低场磁共振弛豫技术; 孔隙水含量; 孔径分布; 孔隙水分布

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1339-15

网络出版时间: 2024-11-21



水泥基材料由波特兰水泥与水反应生成的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等水化产物胶结而成。作为应用最为广泛的建筑材料, 水泥基材料的凝结硬化过程、硬化后的宏观物理力学性能、服役过程中的长期性能和耐久性能等, 均与水和孔密切相关。对水泥基材料的孔隙结构、所含水分的数量和受约束程度进行测试分析, 是水泥基材料理论与试验研究的重要基础。受水泥水化、C-S-H 凝胶无定形特性及表界面物理力学的显著影响, 水泥基材料内部含量丰富的纳米孔及孔隙水的准确表征面临诸多困难。由于水泥基材料的组成、结构和性能随时间动态变化, 能准确、无损、原状表征水泥基材料水分和孔隙结构特征的测试技术和方法, 对水泥基材料科学研究具有重要价值。

水泥基材料含水量、孔隙水分布和孔结构特征的测试方法众多, 在测量原理、精度和准度、易用性及可靠性等方面各不相同。作为一种无损检测方法, 低场磁共振弛豫技术以水中 ^1H 核为探针, 通过测试 ^1H 核的弛豫信号, 能够精准探测氢质子的含量及其与孔壁的相互作用等信息, 进而可以间接获得含水量、水分在不同尺寸孔隙中的

分配及孔隙尺寸分布等特征, 且可以追踪监测他们随时间和其他物理化学作用的变化历程。与称重法等含水量测试方法及压汞法(MIP)、氮气吸附法(NAS)等测孔方法相比, 低场磁共振弛豫技术无需干燥即可进行原状无损测试, 避免了干燥预处理对含量丰富的纳米孔结构造成破坏, 且测孔范围囊括对水泥基材料性能研究十分关键的纳米和微米尺度孔隙, 技术优势显著。正是由于低场磁共振弛豫技术具有原状、无损、准确等特点, 它在水泥基材料领域的应用越来越广泛, 尤其是在水泥水化、体积稳定性、干湿及冻融循环条件下的耐久性等与水和孔密切相关的研究方面, 发挥着越来越重要的作用。

为进一步推动低场磁共振弛豫技术在水泥基材料领域的应用, 本文在介绍低场磁共振弛豫技术基本原理的基础上, 阐释应用该技术进行测试、分析的关键点, 对可能出现的问题及其产生的原因和解决方法进行探讨, 并重点对该技术在水泥基材料的水化过程、孔结构表征、收缩和耐久性测试分析中的应用进展和未来发展进行总结分析和展望。

收稿日期: 2024-09-23。 修订日期: 2024-10-19。

基金项目: 国家自然科学基金(52078172)。

第一作者: 乔 晶(1997—), 女, 博士研究生。

通信作者: 周春圣(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-09-23. Revised date: 2024-10-19.

First author: QIAO Jing (1997—), female, Doctoral candidate.

E-mail: Qiao_Jing1997@163.com

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

E-mail: c_s_zhou@hit.edu.cn

1 低场磁共振弛豫测试原理

1.1 磁共振现象与弛豫过程

在没有外加磁场情况下， ^1H 核的自旋轴随机取向；当沿 z 轴外加恒定静磁场 $B_0(\text{T})$ 时，氢核将快速取向化并绕 B_0 进动，进动频率 $\omega(\text{MHz})$ 与静磁场强度 B_0 成正比，

$$\omega = \gamma B_0 \quad (1)$$

其中： $\gamma(\text{MHz/T})$ 为自旋核的旋磁比； ^1H 核的旋磁比为 42.58MHz/T 。宏观上，被磁化的自旋核系统将产生净磁化矢量 $M_0(\text{a.u.})$ ，此即低场磁共振弛豫技术观测的物理量，如图 1 所示。

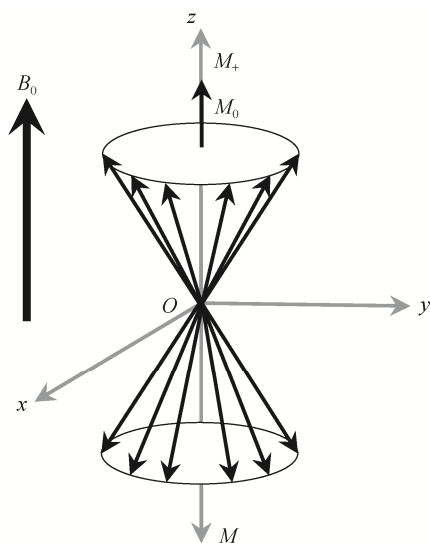


图 1 净磁化矢量 M 及其方向

Fig. 1 Net magnetization vector and its direction

在与外加静磁场 B_0 正交的方向上，施加频率 ω_1 恰好等于进动频率 ω 的交变电磁场 B_1 ，自旋核系统发生核磁共振。通过控制交变电磁场 B_1 的强度和作用时间，可将宏观磁化矢量 M 恰好扳转到 xy 平面或 $-z$ 轴方向，对应的电磁脉冲分别称作 90° 和 180° 脉冲。当撤去交变电磁场后，宏观磁化矢量 M 会逐渐恢复至其初始状态 M_0 ，该过程称为弛豫。具体来说，纵向弛豫指宏观磁化矢量的纵向分量 M_z 逐渐恢复至 M_0 的过程，而横向弛豫则指其横向分量 M_{xy} 逐渐衰减至 0 的过程，且横向和纵向分量均按指数规律恢复，

$$M_{xy} = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (2)$$

$$M_z = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)] \quad (3)$$

$$M_z = M_0 [1 - 2\exp(-t/T_1)] \quad (4)$$

其中： M_0 为初始净磁化矢量 M_0 的大小；也即弛豫总信号量； T_1 和 $T_2(\text{s})$ 分别为纵向弛豫时间和横向弛

豫时间。根据居里定律，净磁化矢量的大小 M_0 与自旋核系统所含氢质子数 $N(-)$ 成正比，

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0 \quad (5)$$

其中： $\hbar(\text{J}\cdot\text{s})$ 为约化 Planck 常数； $I = 1/2(-)$ 为 ^1H 核自旋量子数； $k_B(\text{J/K})$ 为 Boltzmann 常数； $T(\text{K})$ 为热力学温度。式(5)还说明，弛豫总信号量与静磁场强度 B_0 成正比，与温度 T 成反比。

1.2 常用弛豫测试方法

在发射 90° 脉冲后，宏观磁化矢量将被扳转到 xy 平面，随后其横向分量逐渐恢复至 0 的过程称作自由感应衰减(FID)。利用反复发射 90° 脉冲，观测横向磁化矢量恢复过程的方法即为 FID 测试。实际观测过程中，核磁共振仪器在切换发射和接收功能时需要等待一段时间，即探头死时间，这段时间内无法采集信号。此外，由于磁场不可避免存在一定非均匀性，自旋弛豫将显著加快，实际测量所得横向弛豫速率 $1/T_2^*$ 是待测试件横向弛豫速率 $1/T_2$ 与不均匀磁场导致的额外弛豫速率 $1/T_2^\#$ 的叠加，使得自旋核系统自身的弛豫时间 T_2 难以准确测试。通过应用多脉冲组合序列，可在一定程度上消除磁场不均匀性的影响。

Hahn 自旋回波序列由一个 90° 脉冲和一个 180° 脉冲组成^[1]，可克服磁场非均匀性影响，有效测定自旋核系统的横向弛豫时间 T_2 。在发射 90° 脉冲后，横向磁化矢量逐渐散相；间隔 τ 时间再发射一个 180° 脉冲，横向磁化矢量的相位被扳转，散相较慢的矢量追赶散相较快的矢量，再经历 τ 时间后相位重聚，即可观测到回波信号。进一步地，CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)序列通过间隔一定时间(常用等回波间隔 $T_E(\text{s})$)反复发射 180° 脉冲，可使横向磁化矢量反复重聚，进而观测到系列回波信号^[2-3]。当自旋核系统的横向弛豫服从单指数衰减时，CPMG 序列测得的回波信号将按自旋核系统自身的横向弛豫速率 $1/T_2$ 衰减。

横向弛豫是自旋核系统磁化矢量横向分量的散相过程，纵向弛豫是自旋核系统能量释放并逐渐恢复低能态、磁化矢量回归极化态的过程，两者的弛豫机制和测试方法截然不同。这 2 种弛豫均可单独应用于水泥基材料的表征与分析，也有部分学者将两种弛豫信号结合起来共同解析。在当前水泥基材料的研究中，广泛利用横向弛豫进行定量分析，而基于纵向弛豫的相关研究较少，主要用于研究水泥的水化过程^[4-5]，且数据处理和分析方法与横向弛豫

相似。由于铁磁性物质干扰显著且纳米孔的弛豫信号难以完整采集, 结合 T_1 和 T_2 信号的相关研究也较少, 对水泥基材料的定量表征方法还不够成熟。例如, Yu 等^[6]测试了含 FeCl_3 的偏高岭土基聚物的 T_1 - T_2 联合谱, 通过比较不同 Fe^{3+} 浓度条件下地聚物的 T_1/T_2 , 发现含铁量大于 2.0 % 时, 孔隙尺寸明显增大。然而, 由于 CPMG 测试结果比反转恢复法更容易受到铁磁性物质增强内部磁场梯度的影响, 所以当 Fe^{3+} 浓度变化时, 任何样品的弛豫时间 T_1 和 T_2 分布都会受到不同程度的影响, 难以依据 T_1/T_2 对样品进行定量分析^[7]。因此本工作只讨论利用横向弛豫定量表征水泥基材料的相关研究。

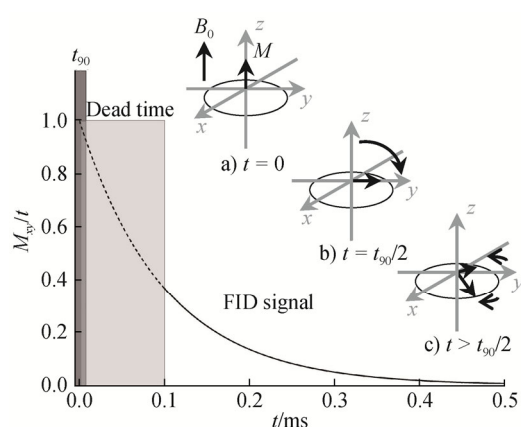


图 2 自由感应衰减序列示意图

Fig. 2 Schematic of free induction decay (FID) pulse sequence

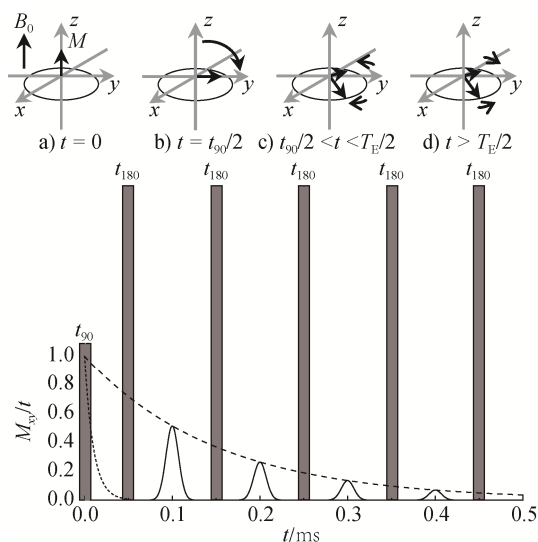


图 3 CPMG 序列示意图

Fig. 3 Schematics of CPMG pulse sequence

1.3 孔隙流体横向弛豫

通过观测流体所含 ^1H 核的弛豫行为, 可获得流体相关信息。当流体处于分子扩散不受任何限制的

自由空间时, 其所含 ^1H 核磁化矢量的恢复过程即为自由弛豫。自由流体的弛豫由 ^1H 核与附近原子核的相互作用导致, 其弛豫速率与流体黏度成正比, 并与温度成反比^[8-9]。当水中存在顺磁性离子时, 其附近的局部磁场不均匀性明显增强, ^1H 核弛豫速率将大幅提高。

与自由流体不同, 多孔介质内部流体的弛豫行为由自由弛豫、扩散弛豫和表面弛豫 3 种不同机制共同决定。流体中单个自旋核的弛豫速率满足叠加原理^[10],

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (6)$$

其中: $T_{2B}(\text{s})$ 为横向自由弛豫时间; $T_{2S}(\text{s})$ 为横向表面弛豫时间; $T_{2D}(\text{s})$ 为扩散弛豫时间。

孔隙流体的表面弛豫由流体分子与孔壁碰撞时 ^1H 核发生的散相导致, 其弛豫快慢和流体分子与孔壁碰撞的几率及孔壁表层材料的组成特征密切相关。表面弛豫速率 $1/T_{2S}$ 与孔隙的表面积 $S(\text{m}^2)$ 和体积 $V(\text{m}^3)$ 满足,

$$\frac{1}{T_{2S}} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (7)$$

其中, $\rho_2(\text{m/s})$ 是横向表面弛豫强度, 它反映 ^1H 核与孔壁相互作用的强度。

自旋核时刻进行 Brownian 运动, 当其扩散到磁场有所差异的临近区域时, 将引起额外的散相, 进而加快回波信号的衰减过程, 此即扩散弛豫。扩散弛豫率 $1/T_{2D}$ 可以写作

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{D(\gamma G T_E)^2}{12} \quad (8)$$

其中: $D(\text{m}^2/\text{s})$ 为流体的扩散系数; $G(\text{T/m})$ 为磁场梯度。由于固体骨架和孔隙流体的磁化系数存在差异, 孔隙介质内部会产生梯度磁场。当多孔介质含铁量较高时, 局部磁场梯度较大, 此时扩散弛豫的影响显著, 甚至使弛豫信号在死时间内就大幅度衰减, 导致部分快速弛豫信号无法采集。若回波间隔 T_E 足够短, 且磁场足够均匀, 扩散弛豫机制对孔隙流体横向弛豫的影响可忽略不计。

Brownstein 与 Tarr 认为^[10-11], 孔隙中的流体可分为表层流体和内部流体两部分(见图 4)。当流体分子扩散到固-液界面所需的时间短于自旋核的弛豫时间时, 两部分流体发生快速交换。在满足快速交换条件且扩散弛豫影响可忽略的情况下, 基于式(6)所示自旋核横向弛豫速率叠加原理, 孔隙流体的横向弛豫速率 $1/T_2$ 可按内部与表面流体横向弛豫速率

的体积加权平均计算,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{V - \lambda S}{V} \frac{1}{T_{2B}} + \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{2S}} \quad (9)$$

其中, $\lambda(m)$ 为液体分子直径, 其数值等于表面单层分子液膜的厚度, 水分子直径可取 0.30 nm。

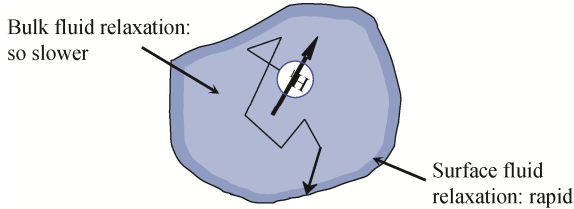


图4 孔隙内部液体的磁共振弛豫行为

Fig. 4 Nuclear relaxation behavior of liquid in a pore

在对含铁量较低的白水泥基材料进行低场磁共振测试时, 其内部磁场梯度较小, 扩散弛豫速率可以忽略不计。多孔介质孔隙流体的自由弛豫时间通常较长(如水的 $T_{2B} \approx 3$ s), 而表面弛豫通常较快(T_{2S} 通常在毫秒级)。此时, 自由弛豫对横向弛豫的影响可忽略, 结合式(7), 式(9)可简化为,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{2S}}, \quad \rho_2 = \frac{\lambda}{T_{2S}} \quad (10)$$

假设多孔介质的孔隙为圆柱形, 则 $S/V = 2/r$, 饱和孔隙的等效半径 $r(m)$ 可通过孔隙流体横向弛豫时间 T_2 进行计算

$$r = 2\rho_2 T_2 \quad (11)$$

1.4 弛豫时间谱反演算法

通常, 多孔介质包含尺寸和体积含量各异的多组孔隙, 孔隙水总的弛豫信号 $M(t)$ 为各组孔隙内部水分弛豫信号的叠加,

$$M(t) = \sum_{i=1}^n f_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right) + \varepsilon(t) \quad (12)$$

其中: $n(-)$ 为孔隙水组数; $f_i(-)$ 和 $T_{2i}(s)$ 分别为第 j 组孔隙水的信号量及其横向弛豫时间; $\varepsilon(t)$ 为实际测试时不可避免的噪声, 通常可假设为高斯白噪声。通过求解式(12)对实测弛豫信号进行反演, 可计算得到各组孔隙水的信号量 f_i 及横向弛豫时间 T_{2i} , 此即孔隙水的横向弛豫时间谱(T_2 谱), 经过严格标定后, 可进一步转换成孔径分布曲线(见图 5)。

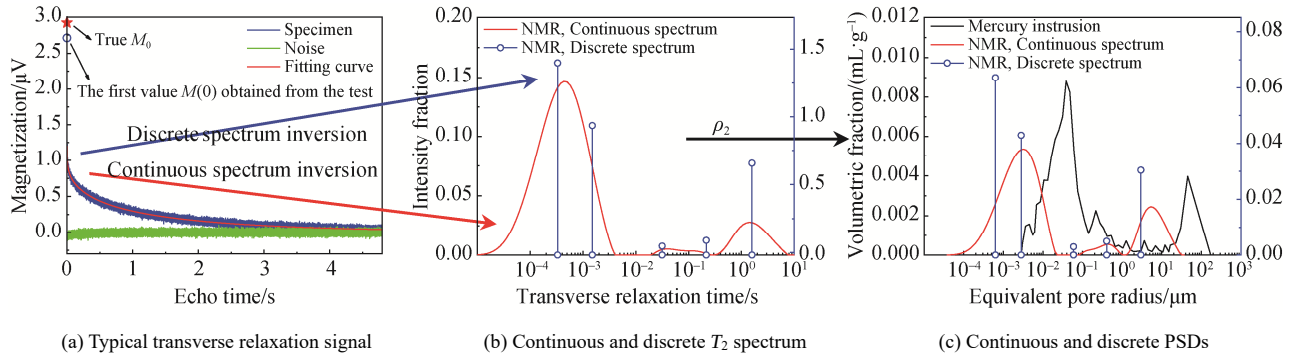


图5 反演分析典型水泥基材料横向弛豫信号所得横向弛豫时间谱及准确刻度所得孔径分布

Fig. 5 Inverse calculation of transverse relaxation time spectrum from representative transverse relaxation signal of a white cement-based material and pore size distribution after careful calibration

从数学角度看, 式(12)是第一类 Fredholm 积分方程的离散形式, 该方程严重病态, 即存在多个解满足该方程, 噪声的微小变化很可能导致数值解产生很大变化, 意味着数值解不稳定。尤其在信噪比较低时, 反演得到的弛豫谱可能差别很大。为克服式(12)不适定性的影响并提高反演结果的稳定性, 常通过正则化方法引入惩罚项。此时, 所得数值解与正则化方法及正则参数高度相关, 当正则参数取值越大时, 数值解的稳定性越高, 但对 $M(t)$ 的拟合精度降低; 当正则参数取值越小时, 拟合精度提高, 但数值解的稳定性降低。为提高反演结果的准确性并兼顾稳定性, 需合理确定正则参数, 常用 Akaike

信息准则^[12]及 Morozov 偏差原理^[13]等。

多孔介质的孔隙尺寸通常跨越多个尺度, 例如水泥基材料的孔径在纳米至毫米尺度均有分布。在求解式(12)时, 假设 T_2 在其可能的取值区间内连续分布, 对 T_2 进行对数均匀布点, 经拉普拉斯逆变换(ILT)后, 将式(12)的求解转化成计算与 T_{2i} 对应信号量 f_i 的线性拟合问题, 进而采用基于非负约束的模平滑方法(BRD)^[14]进行计算, 据此获得的典型连续谱如图 5b~图 5c 中红线所示。由于 BRD 算法具有明显的平滑效应, 计算所得弛豫时间连续谱峰可能较宽, 邻近组分的信号量 f_i 相互影响, 使得特定组分的信号量 f_i 难以准确计算, 无法对局部较小范围

的孔结构特征进行定量分析。

在概念上, 多孔介质的孔隙通常也可进行简单分组, 即便对多相非均质的水泥基材料, 由于 C-S-H 凝胶具有特定的微观结构特征, 其孔隙常分为层间孔、凝胶孔、毛细孔和气孔等少数几组^[15]。对应地, 在求解式(12)时, 可采用 L1 正则化等多指数算法进行非线性拟合, 计算得到少数几个组分的横向弛豫时间 T_{2i} 和信号量 f_i , 据此获得的典型离散谱如图 5b~图 5c 中蓝线所示。Zhou 等^[16]利用 Provencher 建立的多指数反演算法对白水泥砂浆的弛豫信号进行分析, 计算所得最优解通常含 2~5 个单指数弛豫组分。依据各组分的横向弛豫时间 T_{2i} , 可识别出层间孔及凝胶孔等, 结合其信号量 f_i , 可对层间孔和凝胶孔等关键特征孔进行定量分析。为提高反演结果的稳定性, 部分研究人员人为给各弛豫组分的 T_{2i} 先验设置额外约束, 例如 McDonald^[17]将水泥基材料弛豫最快的 3 个组分的 T_{2i} 之比设定为 1:3:9。由于引入的先验约束极可能与水泥基材料的孔结构特征不符, 计算所得信号量 f_i 等结果必然也发生畸变, 进而影响对弛豫时间离散谱和孔结构局部特征的解析, 使用这种方法时要格外小心。Zhang 等^[18]利用 L1 正则化方法趋向于得到稀疏解的特性, 同时优选关键的正则参数, 建立了准确性稍微损失但稳定性良好的多指数反演算法, 可用于对水泥基材料纳米尺度孔结构特征及其时变过程进行准确解析。

2 横向弛豫测试

2.1 弛豫信号量及其标定

由式(5)可知, 弛豫总信号量 M_0 也与含 ^1H 核的液体质量成正比, 通过补充测试质量为 m_{wb} (g) 的自由液体弛豫总信号量 M_{0b} , 可计算多孔介质内部液体(通常为水)含量 m_w (g),

$$m_w = \frac{m_{wb}}{M_{0b}(T)} M_0(T) \quad (13)$$

需要注意的是, 同种液体的弛豫总信号量 M_0 还与其所处温度的倒数 $1/T$ 成正比, 见式(5)。在室温条件下, 由于 $1/T$ 的数值差别很小, 可近似忽略实验室温度波动对信号量测量及标定的影响。但对于冻融等温度变化较大的情况, 须考虑温度 T 对弛豫总信号量的影响, 此时需对不同温度下自由液体弛豫总信号量 M_{0b} 进行测量, 才能依据该温度下的弛豫总信号量 M_0 和式(13)计算液体含量 m_w 。为简化计算, 可在不同温度 T 下多次测量自由液体弛豫总信号量 M_{0b} , 通过线性拟合 $M_{0b}(T)$ 与 $1/T$ 的相关性, 量

化温度 T 对弛豫总信号量的影响。部分研究^[19-22]通过线性拟合信号量与 T 的关系来考虑温度的影响, 据此外推得到的负温信号量可信度较低。

多孔介质孔隙结构复杂, 内部液体所处物理吸附等状态多样, 在利用式(13)进行标定时, 所测弛豫信号来自何种状态、多大尺寸孔隙内部的液体与测试参数密切相关, 确定弛豫信号的来源非常关键, 但通常无法依据测试参数来确定弛豫信号的来源。因此, 采集所有孔隙液体的弛豫信号是种切实可操作的办法。对于水泥基材料, 可蒸发水的概念明确, 且易于通过 105 °C 烘干的方法进行测量, 低场磁共振测试最好完整采集所有可蒸发水的弛豫信号。Zhou 等^[16]对不同含水量的白水泥砂浆进行测试, 发现在合理选择场强和回波间隔等关键参数条件下, 弛豫总信号量 M_0 与可蒸发水含量线性相关, 拟合直线经过原点且相关系数在 0.96 以上(见图 6)。更重要的是, 拟合所得系数 M_0/m_w 与自由水的 M_{0b}/m_b 相对差异仅约 1%, 这充分说明, 此时白水泥砂浆的弛豫总信号量 M_0 恰好来自全部可蒸发水。若提高横向弛豫信号的信噪比, 如达到 100 以上, 可进一步提高线性拟合的相关系数和可蒸发水含量的测试精度, 此时可利用横向弛豫技术来准确探测水泥基材料的可蒸发水含量^[23], 无需对试件进行 105 °C 破坏性干燥处理。

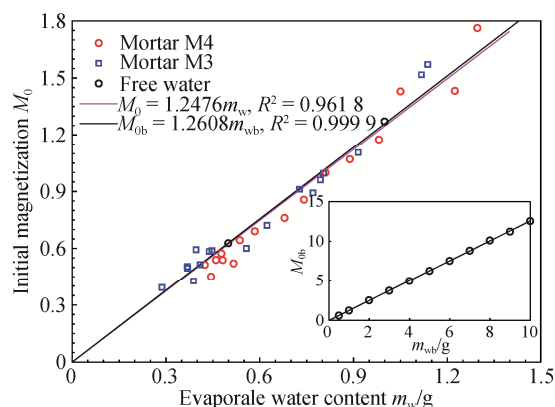


图 6 弛豫信号量与可蒸发水和自由水含量的相关性^[16]
Fig. 6 Relationship between initial magnetization and evaporable/bulk water contents^[16]

2.2 横向弛豫时间标定

由式(11)可知, 在将横向弛豫时间 T_{2i} 转换成等效半径 r_i 时, 表面弛豫强度 ρ_2 的确定极为关键。

利用其他测孔方法获得的孔结构信息, 可间接确定表面弛豫强度 ρ_2 。在岩石领域, 假设不同测孔方法测试所得孔结构完全一致, 将低场磁共振弛豫测试所

得孔隙累计曲线、孔径分布曲线或特征孔径等结果，强行与常用的压汞法或氮吸附法等所得结果匹配，依据匹配度最高原则，可确定表面弛豫强度 ρ_2 [24–26]。该方法也被简单借鉴用于水泥基材料 [6, 27–30]，测得的表面弛豫强度 ρ_2 典型结果如表 1 所示 [6, 16, 27–34]。从中可见，利用不同方法测试所得表面弛豫强度 ρ_2 差异很大，最大相差近 2 个数量级。这除了与所测材

料性质有关外，还因为利用压汞与氮吸附等方法进行测试前，需要对水泥基材料试件进行预干燥，而干燥状态下的孔结构与低场磁共振法测试饱水试件的孔结构存在显著差异 [35]。将基于不同测孔原理建立的不同测孔方法测试所得孔径分布等孔结构特征强行关联，难以获得准确的表面弛豫强度 ρ_2 。

表 1 不同测孔方法测量所得典型的表面弛豫强度 ρ_2

Table 1 List of surface relaxivity values ρ_2 determined through various methods

	Method	Material	Moisture condition	Resonance frequency /MHz	$T_{2S}/\mu s$	$\rho_2(\text{nm}\cdot\text{ms}^{-1})$	Reference
Indirect test	MIP	Cement asphalt mortar	oven drying	11.8		40.00	[27]
		Slag-fly ash-cement paste	80 °C drying	19.5		90.00	[28]
		Metakaolin-based geopolymers	40 °C drying	13.24		9.00–14.00	[6]
	NAS	Portland paste		18		5.39	[29]
	SEM	C ₃ S paste	40 °C drying	19.95		0.90	[30]
Direct test	CPMG	White paste	RH 3%	20	75	3.70	[31]
		White paste	Saturation 0.05	20	178	1.57	[32]
		Low-heat paste	Saturation 0.05	20	65	4.63	
		High-early-strength paste	Saturation 0.05	20	61	4.31	
	Hahn spin echo	C ₃ S paste		20	226	1.24	[33]
		White paste		30	40	7.00	[34]
		White mortar		2	160	1.88	[16]

根据式(10)可知，通过测试表面弛豫时间 T_{2S} ，可直接计算表面弛豫强度 ρ_2 。Gajewicz [31] 和 Kurihara 等 [32] 认为，当孔隙表面只吸附单层水分子时(分别与相对湿度 3% 和饱和度 0.05 对应)，采用 BRD 算法反演所得 T_2 谱中与最快弛豫峰对应的 T_2 值即为表面弛豫时间 T_{2S} ，进而据此确定 ρ_2 ，具体数值见表 1。Maruyama [33] 等则认为， T_2 谱中的最快弛豫峰为层间水峰，在逐渐干燥过程中，层间水峰 T_2 的最小值(相对湿度 11%~23%)即为表面弛豫时间 T_{2S} 。然而，受平滑效应影响，BRD 算法反演所得弛豫峰包含多个 T_2 值(如图 8 所示)，每个 T_2 值仅能反映液体所处某种物理吸附状态，难以反映孔隙液体整体的表面弛豫特征。此外，根据式(10)和式(11)易知，采用该方法同时隐含着，在饱和度很低时，层间孔的半径 $r = 2\lambda$ ，其内部包含 4 层水分子，层间孔孔径恒定为 1.2 nm，这与水泥基材料的实际特征不符，类似方法对水泥基材料是否适用有待商榷。

根据表面弛豫时间 T_{2S} 的定义，Halperin 等 [34] 认为，当孔壁表面单层吸附时，Hahn 自旋回波序列测试所得初始弛豫时间 $T_{2,init}(s)$ 约等于表面弛豫时间 T_{2S} 。试验研究进一步发现，当饱和度逐渐降低至 0.25 以下时，白水泥净浆初始弛豫时间 $T_{2,init}$ 逐渐减

小并收敛至某个特征值。Zhou 等 [16] 通过将式(2)中的指数项在 $t = 0$ 邻域进行泰勒展开并忽略高阶项，对 $T_{2,init}$ 最终收敛至 T_{2S} 进行了严格的理论证明，并建立了利用 Hahn 自旋回波测试 T_{2S} 的实用方法。利用该方法测试某白水泥砂浆的表面弛豫强度 ρ_2 并计算其孔径分布，据此可准确预测其水分渗透率 [36–37]。试验研究还发现，低场磁共振测试所得饱水状态下的孔径分布和特征孔径与完全干燥状态下压汞法的测试结果存在数量级差异(见图 5)，这是由于水泥基材料的纳米孔结构会随含水率变化发生显著改变，根源在于 C-S-H 凝胶具有干缩湿胀的水敏性特征 [38]。

表面弛豫强度 ρ_2 受其测试方法、材料组成及低场磁共振设备场强等影响，可能会在一定范围内波动，需要考虑测试对象的特征，合理选择正确的测试方法。部分研究直接依据经验来确定关键的表面弛豫强度 ρ_2 [39–42]，需要仔细推敲与验证。

3 水泥基材料应用现状

3.1 早龄期水泥水化过程表征

水泥水化是种复杂的多相化学反应过程，伴随热量的释放、水分含量及其约束状态的演化和微结

构的发展^[43]。低场磁共振技术以 ^1H 核为探针, 通过测试弛豫信号量及弛豫时间谱, 可实时无损监测水泥水化过程中的水分含量及其物理约束状态, 据此解析孔隙尤其是纳米孔的时变过程, 推断微结构发展历程, 实现水化过程的原状表征与分析。

3.1.1 基于弛豫总信号量 M_0 表征含水量变化 水泥水化过程中, 部分自由水逐渐转化为结晶水, 低场磁共振技术可探测的 ^1H 核数量减少, 对应的弛豫总信号量 M_0 逐渐降低。Nestle 等^[44]基于水化过程中 M_0 的变化, 结合单位质量水泥完全水化消耗水的质量, 建立了计算水泥水化程度的半经验模型。姚武等^[45-46]计算了水化过程中 M_0 随水化时间变化曲线的一阶微分, 所得微分曲线的变化特征与依据水化放热速率定义的初始反应期、诱导期等 5 个阶段相吻合, 说明水泥浆体的水分消耗速率与水泥水化放热速率相对应。She 等^[47]则计算了 M_0 随水化时间变化曲线的二阶微分, 根据零点将硫铝酸水泥划分为诱导期、加速期等 4 阶段。由此可知, 基于低场磁共振测试所得 M_0 , 可获得水泥水化程度及水化反应速率等早期关键信息。

监测 M_0 的变化过程也可推广用于研究各种原材料^[48]、掺合料^[49]、外加剂及养护温度^[50]等对水泥水化的影响。例如, She 等^[51]发现掺入纳米二氧化硅后, M_0 下降幅度更大, 说明水化耗水量增加, 水泥水化加速。当原材料或外加剂中含 ^1H 核的官能团或离子浓度较高时, 需考虑这些 ^1H 核对 M_0 的影响。Ma 等^[52-54]使用氧化镁和磷酸二氢铵制备了磷酸镁水泥浆体, 原材料中的 NH_4^+ 、 H^+ 及 OH^- 等离子溶解于水中, 测试得到的 M_0 为这些离子与水中 ^1H 核信号之和。研究发现, 此时 M_0 随水化时间先增大后减小(见图 7), 前期 M_0 增大由离子溶解主导,

后期 M_0 减小由水化消耗水主导。类似的, 碱激发材料的 M_0 部分来自激发剂所含 OH^- , 在讨论 M_0 的变化时需考虑 OH^- 的影响^[55]。

需要注意的是, M_0 单次测量可能需要几分钟甚至几十分钟, 测试所得 M_0 实际上是这段时间内 M_0 在某种意义上的平均值, 可能不适用于特别早期或快速水化阶段的研究, 应用时需要小心。

3.1.2 基于 T_2 特征值解析纳米孔结构演化 水泥水化过程消耗水分的同时, 也伴随着纳米孔的形成与演化。由式(11)可知, 弛豫时间 T_2 与等效半径 r 成正比, 水化过程中 T_2 值的变化可以反映纳米孔孔径的变化。实际上, 水泥基材料的孔结构十分复杂, 常利用 T_2 的几何平均值、对数平均值或特征峰值作为代表值, 表征纳米孔结构的整体变化。 T_2 代表值随水化时间逐渐减小的速率和程度^[56-58], 可以反映水化过程中孔结构逐渐细化的过程。Blinc^[59]研究发现, 根据 T_2 特征值的减小速率对水化过程进行阶段划分, 进而可将 T_2 特征值与水化程度相关联。Liu 等^[56]通过对比 T_2 的对数平均值与依据水化放热量计算的水化程度, 提出了基于 T_2 谱的水化程度半定量计算方法。通过合理选取 T_2 代表值^[60-62], 可对原材料或温湿度等条件如何影响水化进程和孔结构演变等进行研究。

3.1.3 基于 T_2 谱表征孔隙水变化过程 受低场磁共振设备的共振频率、信噪比及反演算法的影响, 反演所得 T_2 谱形状会有所不同, 通常包含数量不等、 T_2 值分布范围宽窄不同的若干个特征峰(如后文图 8 所示)。根据各特征峰 T_2 值的大小, 可将 T_2 谱峰进一步划分出层间水峰、凝胶水峰、凝胶间水峰、毛细水峰等孔隙水峰(T_2 值在微秒至毫秒级)及自由水峰(秒级)。通过分析不同孔隙水峰的 T_2 值及信号量变化, 可对局部特定孔隙的等效尺寸及其含量演变进行定量研究。需要注意的是, 当共振频率及信噪比较低或正则参数取值较大时, 受反演算法平滑效应等影响, 相邻 T_2 谱峰可能相互重叠且分峰数量减少(见图 5), 导致对局部特定孔隙的识别能力受限。

当相邻 T_2 谱峰相互重叠时, 只能大致将 T_2 谱划分为孔隙水峰和自由水峰, 可粗略表征孔结构的整体变化。随着水化进行, 孔隙水峰逐渐左移, 峰值逐渐降低^[55, 63-66], 说明孔隙水不断被消耗并分布更细小的孔中, 孔结构整体细化。

当 T_2 谱峰分峰明显时, 可将孔隙水峰进一步划分出层间水峰、凝胶水峰、凝胶间水峰和毛细水峰等(见图 8), 进而可用来表征局部特定孔结构的变

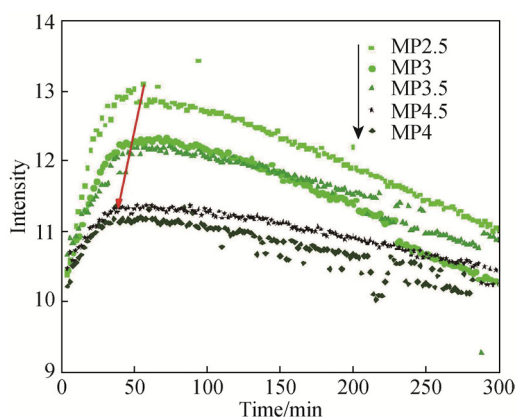


图 7 磷酸镁水泥水化过程中弛豫信号量的演化^[52]

Fig. 7 Evolution of relaxation signal during the hydration process of magnesium phosphate cement^[52]

化。Kurihara 等^[32]发现,在水化过程中,孔隙水在被消耗的同时会重分布,凝胶间水和毛细水含量逐渐降低,层间水和凝胶水含量逐渐增加,大孔被水化产物填充并逐渐向小孔转变。此外,层间水和凝胶水对应的 T_2 值逐渐减小至稳定,说明层间孔和凝胶孔也在逐渐细化,可间接反映水化过程中 C-S-H 凝胶的形成。依据各组分孔隙水 T_2 峰值和位置的变化,可研究硅灰、矿渣等辅助胶凝材料对水化的影响^[67–68]。Gajewicz 等^[69]认为, C-S-H 凝胶密度与各组分孔隙水含量、水化程度、结晶相含量及化学收缩等密切相关,据此计算得到 C-S-H 凝胶密度,且与小角度中子散射的测试结果非常接近。研究还发现, C-S-H 凝胶密度随养护温度的升高而增加,说明高温养护作用使 C-S-H 凝胶更加致密。然而,高温养护同时会导致毛细孔孔径增大,毛细水含量增加,造成整体孔结构粗化^[50, 70]。利用 T_2 谱可更细致地表征水化过程中局部特定孔结构的变化,这对于 C-S-H 凝胶的测试分析具有尤其重要的价值。

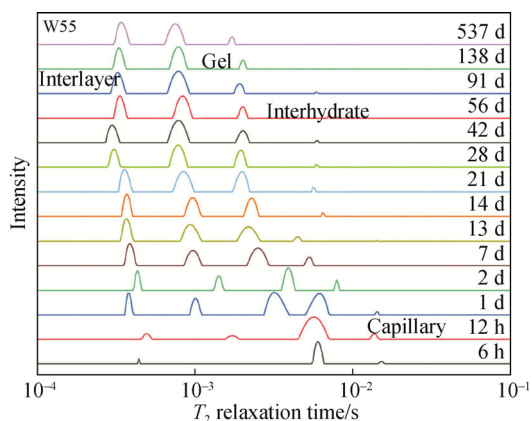


图 8 白水泥净浆水化过程中 T_2 谱的演化^[32]

Fig. 8 Evolution of T_2 spectra during the hydration process of white cement paste^[32]

除了孔结构的演变外, T_2 谱也可用于研究水化过程中自由水的迁移行为。在水泥水化过程中,自由水峰位置几乎不变,但峰值逐渐降低^[63–64],说明自由水逐渐被水化消耗并进入小孔中。Ji 等通过自由水峰(泌水峰)面积计算泌水率^[71–72]并评价泌水程度,进而定量评价减水剂的减水效果^[72]。类似地,超吸水树脂(SAP)等内养护剂吸收水的弛豫较慢,其弛豫谱峰常处于最右侧,可称为吸收水峰(entrained water),该峰强度的变化可反映内养护剂的吸水–释水行为^[73–75]。Nestle 等^[76]通过监测吸收水峰消失的时间,比较了不同粒径超吸水树脂的释水速度。Yang 等^[77–78]则基于吸收水峰的面积来定

量监测水泥浆不同粒径 SAP 的含水量,发现当 SAP 粒径越小时,吸水与释水速度越快。与此类似,根据吸收水峰强度的变化情况,也可定量研究其他内养护剂及轻骨料等材料在水泥水化过程中的水分吸收与释放过程^[79–81]。

3.2 硬化水泥基材料孔结构表征

水泥基材料的孔结构与强度、收缩和渗透性等密切相关,如第 2 节所述,依据弛豫信号量和 T_2 谱可获得孔隙率及孔径分布等孔结构信息,进而能够更加深入地研究材料微结构与宏观性能的关系。

由式(13)可知,弛豫测试所得 M_0 可直接标定成含水量,再结合试件总体积,即可计算得到孔隙率。杨振丽等^[37]的试验结果表明,低场磁共振法所测得的孔隙率显著高于压汞法,但与 105℃ 烘干法的测试结果非常接近,说明低场磁共振法可以探测水泥基材料所有孔隙。经历高温老化及冻融循环等环境作用后,孔隙率会发生变化,利用低场磁共振法对孔隙率连续进行长时间的无损测试,可有效追踪孔隙率变化过程^[82–83]。

孔隙率只能提供孔隙多寡的整体信息,难以支撑微观孔径分布相关研究。根据 2.2 节所述,低场磁共振测试所得弛豫时间谱可标定并转换为孔径分布。Zhou 等^[84]发现,低场磁共振法测得的饱水状态孔径分布与压汞法测试所得干燥状态孔径分布相差悬殊,如图 5 所示。谢恩慧等^[36]基于低场磁共振所测孔径分布曲线,并利用经典模型预测白水泥砂浆的水分渗透率,无需对经典模型及参数进行调整,预测结果与实测值的相对误差可达极低水分渗透率的测量误差水平,进一步证实了低场磁共振测得饱水状态孔径分布曲线的有效性。

经严格标定后的孔径分布曲线,可用于研究掺入外加剂、矿物掺合料等水泥基材料改性技术以及环境条件作用导致的孔结构变化。Wang 等^[85]发现,纳米材料的掺入会导致混凝土孔径分布曲线左移,说明掺纳米材料可使孔结构细化。Ren 等^[86]对饱和碳化砂浆试件进行测试分析,发现碳化作用导致砂浆孔径分布曲线左移,同样说明碳化使砂浆孔隙减小。Xie 等^[83]对较长龄期砂浆试件在高温水浴过程中的孔结构进行连续测试,发现砂浆孔径分布曲线右移,说明高温水浴会使砂浆孔隙粗化,根源在于 C-S-H 凝胶加速老化。

水泥基材料内部孔结构复杂,利用连续型孔径分布曲线,难以准确揭示局部孔结构特征对宏观性能的影响规律。根据孔隙对抗压强度、渗透性等宏

观性能的影响,对孔隙进行合理分类,有利于定性和定量研究孔结构与宏观性能间的构效关系。在抗压强度研究方面,张博文等^[87]以 20、50 nm 和 200 nm 为特征半径,将净浆孔隙细分为微孔、小孔、中孔和大孔,发现较粗的中孔、大孔与强度的关系更为密切。其他学者利用不同的孔径分级方法,探究孔结构与强度间的关系^[27, 88-89]。在抗冻性研究方面,Zha 等^[90]认为大于 100 nm 的孔为有害孔,掺入离子螯合剂后有害孔体积分数明显降低,表明离子螯合剂提高了砂浆的密实度。文献[82, 91]也依据孔径分布曲线对孔径进行分级,发现冻融循环作用后,小孔信号量降低且大孔信号量提高,说明混凝土逐渐出现损伤和劣化。

不同组成的水泥基材料孔径分布不同,各级孔隙的孔径界限也不同,依据固定的孔径界限进行孔隙分级,所得结果的代表性存疑。此时,依据 T_2 离散谱或分峰明显的 T_2 连续谱进行孔隙分级,可对各级孔隙的尺寸及含量进行定量分析,对探究各级孔隙对宏观性能的影响非常有利。研究发现,随水灰比增大,等效半径约 10 nm 的凝胶孔增多,同时毛细孔连通程度也提高,导致水分渗透率显著增大^[37]。Wyrzykowski 等^[92]发现,当温度在 20 °C 与 38 °C 之间变化时,凝胶水(孔)与层间水(孔)会相互转化,这推翻了微观结构延迟水传输是导致宏观结构延迟热变形的假设(如图 9 所示)。据此有理由认为,水泥基材料纳米尺度孔结构会随温度变化(尤其是正负温交替)而发生改变,这动摇了核磁共振冷冻法和热孔计法测试孔结构时默认采用的前提假设^[26, 93],原因在于这两种方法均假设在冻融过程中孔结构保持不变。在研究水泥基材料饱和孔隙水分布(孔结构)演化时,基于离散或分峰明显的 T_2 谱的孔隙分级

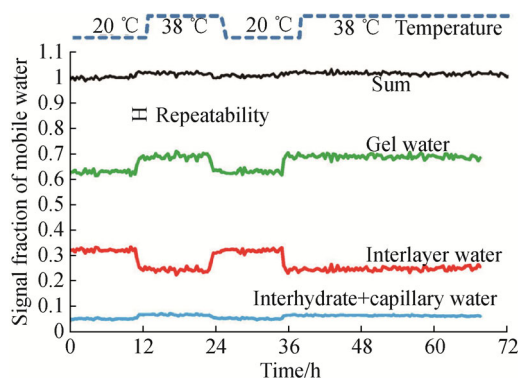


图 9 温度变化对水泥净浆孔隙水重分布的影响^[92]

Fig. 9 Effect of changing temperature on pore-scale redistribution of pore water populations^[92]

方式具有重要的应用价值,同时也适用于非饱和孔隙水分布状态的测试分析。

3.3 硬化水泥基材料非饱和孔隙水分布

由于水泥基材料极为密实,硬化后往往处于非饱和状态,且水分在孔隙中的分布并不均匀。含水量变化及非饱和孔隙水分布的演化过程,与水泥基材料的体积稳定性和耐久性关系密切。低场磁共振技术直接以孔隙水中 ^1H 核为探针,无需对试件进行任何预处理,即可实时、连续监测水泥基材料的原状孔隙水分布。低场磁共振技术通过监测非饱和条件下水分在不同尺寸孔隙中的分布,对研究水泥基材料湿度收缩等宏观性能具有重要的支撑作用。

Maruyama 等^[94]将水泥净浆的 T_2 谱峰细分为层间水峰、凝胶水峰、凝胶间水峰及毛细水峰,进而对干燥过程进行精细测试分析,发现毛细水和凝胶间水先被排空,凝胶水逐渐减少,而层间水先持续增加直至到达峰值,之后才逐渐减少。据此进而认为,高湿度条件干燥时,层间孔尺寸不变,层间水的增加来源于凝胶孔向层间孔转化;低湿度条件干燥时,C-S-H 凝胶的层间距会发生改变,凝胶孔和层间孔可相互转化。C-S-H 凝胶微观结构的演化可能与宏观干燥收缩之间具有密切联系。

Gajewicz 等^[35]利用 T_2 连续谱分峰研究了水泥净浆在先干燥再润湿过程中不同组分孔隙水的演变,结果如图 10 所示。试验研究发现,经过 60 °C 干燥后,除层间水外,其他组分孔隙水均消失;再吸水润湿后,凝胶间孔和毛细孔等粗孔的含水量迅速增加,此后会缓慢减少,但 12 d 后仍高于干燥前的含水量,这说明干燥会导致粗孔发生明显粗化;与此同时,层间孔和凝胶孔等细孔含水量缓慢增加,说明 C-S-H 凝胶的微结构会随湿润时间及含水率发生变化,且只有部分细孔的变化可逆。

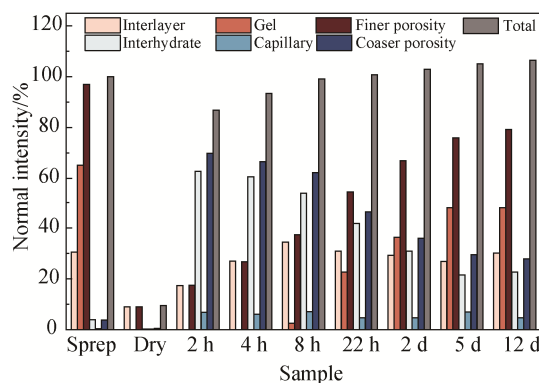


图 10 干燥和湿润过程中水泥浆各组分孔隙水的演化^[35]

Fig. 10 Evolution of water components of a cement paste during drying and wetting^[35]

在干燥过程中,水泥基材料纳米尺度孔隙结构会发生显著变化,这是宏观干燥收缩的重要微观机制;再次润湿后孔结构的部分变化不可逆,宏观上表现为不可逆收缩。Maruyama 等^[95]认为不可逆收缩可以用 C-S-H 凝胶在干燥过程下的体积收缩来解释。张笑与等^[96]利用离散谱确定了净浆中层间孔及凝胶孔的孔径及含量,研究发现,在相对湿度高达 80% 的干燥过程中,净浆的层间孔和凝胶孔的孔径都发生显著压缩,层间孔和凝胶孔的体积变与干燥收缩正相关,二者对总体收缩的贡献比例约为 1:3。经历干湿循环后, C-S-H 凝胶内部结构重组,部分层间孔塌陷,且塌陷的空间转化为凝胶孔。Yin^[97]等人通过对连续谱分峰确定了净浆中不同孔的孔径及含量,结合多孔介质力学理论对干燥收缩进行计算,量化分析了 3 次干湿循环过程中的不可逆收缩,据此将干燥过程分为 3 个阶段,相对湿度在 100%~69% 时,收缩机制主要是 C-S-H 结构的重新排列;相对湿度在 69%~11% 时,收缩的主要驱动力为弯液面导致的毛细张力;相对湿度在 11%~4% 时,主要驱动力为固体表面能。充分利用低场磁共振对非饱和孔隙水分布的测试和解析潜力,有助于发掘干燥收缩等体积稳定性的细微观物理机制。

此外,梁华明等^[98]利用水化过程中相对质量变化和核磁共振弛豫测试所得可蒸发水量及孔隙水分布,可协助定量计算化学结合水的变化,发现掺硫铝酸盐型和氧化镁型膨胀剂可明显提高净浆化学结合水的增量,量化单位化学结合水变化所导致的膨胀变形,同时还能计算高硫型水化硫铝酸钙结晶水含量的变化等等,技术优势独特。

3.4 水分空间分布成像

前文 3.3 节所述孔隙水分布是整个试件的体积平均,而一维甚至高维成像理论上可以获取试件不同位置实时的孔隙水分布。在利用低场磁共振技术进行成像测试时,一般通过频率编码或相位编码两种方式确定成像的空间位置信息。频率编码是通过在磁共振信号采集过程中施加线性变化的磁场梯度,使不同位置的 ^1H 核在磁场梯度耦合作用下具有不同的共振频率,从而根据共振频率的差异来确定像素点在频率编码方向上的位置。相位编码是通过在磁共振信号采集前施加特定强度和作用时间的磁场梯度,使得不同位置的 ^1H 核在磁场梯度下积累不同的相位差,从而根据相位差的差异来确定像素在相位编码方向上的位置。相位编码与频率编码共同作用,可以确定图像中每个像素的位置信息,从而

构建出完整的磁共振图像。Zhao 等^[99]采用一维频率编码序列研究水泥基材料吸水过程中的水分传输问题。根据孔隙水分布曲线计算试件吸水高度,发现在吸水初期吸水高度增长速度很快,之后逐渐放缓并最终稳定。

需要注意的是,受低场磁共振成像系统的硬件限制,成像测试时回波间隔的最小值均明显高于弛豫测试,若该值在 $100\ \mu\text{s}$ 以上,则依据采样定理可知,理论上成像时只能采集到弛豫时间大于 $200\ \mu\text{s}$ 的弛豫信号,部分小孔的弛豫信号将丢失,且无法确定哪部分孔隙水的信号被丢失以及丢失多少。也就是说,目前的磁共振成像技术只能采集到部分孔隙水的空间分布,无法对所有可蒸发水进行成像测试。由于层间孔和凝胶孔的孔径和体积会随含水量和温度发生变化,成像测试结果只能部分反应实际孔隙水分布,无法有效追踪空间不同位置处纳米孔含水量及 C-S-H 凝胶微结构的演化。

为克服频率或相位编码成像时回波间隔比较大带来的影响, Pel 等利用步进电机来控制试件在磁体内部垂直移动来实现选层,通过激发并测试特定位置所选薄层的弛豫信号,来获取不同位置的水分含量及其弛豫时间谱^[100]。Snoke 等^[101]利用该技术研究发现,在干湿循环的干燥期, SAP 中仍有大量吸收水,可促进裂缝愈合。Huang 等^[102]利用该技术检测了水泥二次水化自愈合过程中水从裂缝向浆体内部的迁移过程(见图 11),定量分析了裂缝附近浆体的含水量和水分分布的变化。

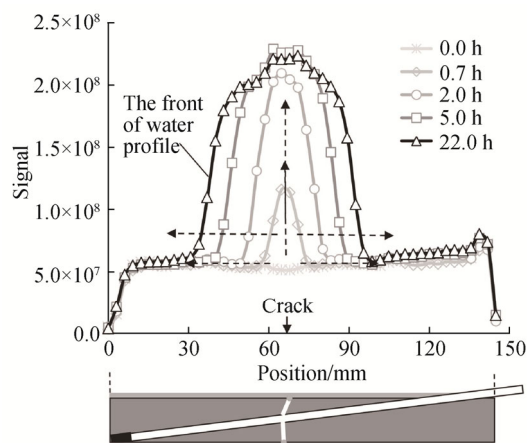


图 11 外加水促进自愈合过程中的核磁共振信号分布^[102]
Fig. 11 NMR signal profiles after the supply of extra water for autogenous self-healing for different time^[102]

3.5 冻融损伤过程测试分析

根据 2.1 节所述,低场磁共振横向弛豫技术能

监测到可蒸发水中 ^1H 核的信号,无法探测冰和氢氧化钙等固相中 ^1H 核的弛豫信号,因此可用来探测水结冰的相变过程。随着温度降低和部分孔隙水结冰,测试所得 T_2 谱左移且信号量减小^[103],但这部分信号量的减小不仅源于冰中 ^1H 核的弛豫信号无法检测,还同时受温度的影响。根据式(4)可知,水的弛豫信号量与热力学温度成反比,通过测量正温区单位质量自由水的弛豫信号量与热力学温度的关系,可以推测负温区单位质量孔隙水的弛豫信号量,进而标定冻融循环过程中不同温度下孔隙水的信号量。只有排除温度变化对孔隙水信号量的影响后,才可准确计算孔隙水的结冰量^[104]。此外,还需注意温度对纳米尺度孔隙水重分布的影响。当温度改变时,层间水与凝胶水会相互转化,纳米孔结构也会相应地发生变化。

程鹏宇等^[105]采用离散谱反演算法来分析不同正负温条件下白水泥浆孔隙水的弛豫信号,发现当温度由 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时,凝胶水减少而层间水增加,说明水分从凝胶孔向层间孔迁移,这与图9所示测量结果一致;当温度低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时,层间水减少而凝胶水增加,说明层间孔中的水迁移回凝胶孔中;当温度降到 $-3\text{ }^\circ\text{C}$ 时,凝胶间孔、细毛细孔及粗毛细孔所含水分已失去信号,说明他们已结冰;层间水和凝胶水在温度降到 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 时仍有信号,说明纳米孔中仍有大量未冻水。刘淑钰等^[104]根据弛豫信号强度的变化,计算了混凝土内部未冻孔隙水含量,发现未冻水在低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生突变,在 $0\sim-5\text{ }^\circ\text{C}$ 快速下降,在 $-5\sim-20\text{ }^\circ\text{C}$ 缓慢下降。

低场磁共振弛豫技术适合用来表征含水量、水分分布处于稳定状态下的水泥基材料。这样一来,该技术适合对恒温恒湿状态下的试件进行表征。而在冻融循环变温过程中,若单次磁共振弛豫测试时间内的温度变化较明显,则测试所得弛豫信号是不同温度下弛豫信号在某种意义上的平均,此时变温速率会带来一定影响,变温速率过快可能导致测试结果不够准确且解析困难。利用低场磁共振弛豫技术,可无损、定量探测孔隙水的相变过程,但在解析弛豫数据时应小心谨慎。

4 结论与展望

低场磁共振弛豫技术以孔隙流体中的 ^1H 核为探针,特别适用于表征对温、湿度变化敏感的水泥基材料水化进程、服役过程孔隙结构演变及水分微观分布等。在合理选取硬件平台、测试方法、测

试参数、反演算法并准确标定弛豫信号量、横向弛豫时间的基础上,低场磁共振弛豫技术可原状、无损、准确测试水泥基材料的水化程度、孔径分布及非饱和孔隙水分布等多种与孔结构、孔隙水密切相关的重要信息,以及它们随时间、温度、湿度等的变化历程,具有独特的技术优势。

受铁磁性物质的影响,当前精细的测试分析均主要并建议采用白水泥作为研究对象。未来还需充分考虑铁磁性物质对纵横向弛豫的影响,建立适用于普通波特兰水泥基材料的低场磁共振弛豫测试方法,同时提高弛豫信号的信噪比、降低探头死时间并开发精度和准度俱佳的反演算法,在此基础上提高探头直径(样品室尺寸),以支撑混凝土材料的测试分析。

由于水泥基材料体积稳定性和耐久性等多数关键性能均与孔和水密切相关,作为无需预处理便能原状、无损探测水泥基材料多尺度孔结构及非饱和孔隙水分布等关键信息的少数测试技术之一,低场磁共振弛豫技术有望像磁共振成像推动医学影像临床检测技术突破一样,推动现代混凝土科学技术的发展与进步。

参考文献:

- [1] HAHN E L. Spin echoes[J]. Phys Rev, 1950, 80(4): 580–594.
- [2] CARR H Y, PURCELL E M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments[J]. Phys Rev, 1954, 94(3): 630–638.
- [3] MEIBOOM S, GILL D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times[J]. Rev Sci Instrum, 1958, 29(8): 688–691.
- [4] FAURE P F, RODTS S. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes[J]. Magn Reson Imaging, 2008, 26(8): 1183–1196.
- [5] FARDIS M, PAPAVALASSILIOU G, ABULNASR L, et al. Effect of clay minerals on the hydration of cement An NMR study[J]. Adv Cem Based Mater, 1994, 1(6): 243–247.
- [6] YU Z Y, DE OLIVEIRA-SILVA R, PONTIKES Y, et al. Low-field ^1H NMR study on geopolymers: The effect of paramagnetic Fe(III)[J]. Cem Concr Res, 2023, 166: 107116.
- [7] ZHOU C S, ZHANG Z H, QIAO J. A discussion of the paper “Low-field ^1H NMR study on geopolymers: The effect of paramagnetic Fe(III)” by Z. Yu, R. de Oliveira-Silva, Y. Pontikes, and D. Sakellariou[J]. Cement Concrete Res, 2024, 181: 107529.
- [8] KLEINBERG R, VINEGAR H. NMR properties of reservoir fluids[J]. Log Anal, 1996, 37: 20–32.
- [9] MORRIS C, ROSSINI D, STRALEY C, et al. Core analysis by low-field NMR [J]. Log Analyst, 38(02): SPWLA-1997-v38n2a3.
- [10] BROWNSTEIN K R, TARR C E. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion[J]. J Magn Reson 1969, 1977, 26(1): 17–24.
- [11] 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.
- [12] AKAIKE H. Information theory and an extension of the maximum

- likelihood principle[M]//PARZEN E, TANABE K, KITAGAWA G, eds. Springer Series in Statistics. New York, NY: Springer New York, 1998: 199–213.
- [13] MOROZOV V A J D M. On the solution of functional equations by the method of regularization[J]. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1966, 167(3): 510.
- [14] BUTLER J P, REEDS J A, DAWSON S V. Estimating solutions of first kind integral equations with nonnegative constraints and optimal smoothing[J]. SIAM J Numer Anal, 1981, 18(3): 381–397.
- [15] SIDNEY MINDESS J F Y, DAVID D. Concrete 2nd Ed[M]. Technical Documents.
- [16] ZHOU C S, REN F Z, 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.
- [17] 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: 106045.
- [18] ZHANG X Y, ZHOU C S, QIAO J, et al. Multi-exponential inversion of the relaxometry data of low-field nuclear magnetic resonance for cement-based materials[J]. J Adv Concr Technol, 2024, 22(1): 33–46.
- [19] 刘波, 高荣, 何艳清, 等. 冻融作用下水泥改良土未冻水含量及孔隙特征试验研究[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(6): 791–802.
- LIU Bo, GAO Rong, HE Yanqing, et al. J Min Sci Technol, 2023, 8(6): 791–802.
- [20] 谭龙, 韦昌富, 田慧会, 等. 冻土未冻水含量的低场核磁共振试验研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(6): 1566–1572.
- TAN Long, WEI Changfu, TIAN Huihui, et al. Rock Soil Mech, 2015, 36(6): 1566–1572.
- [21] WEI Z N, YANG W, ZHAI C, et al. Freezing characteristics and microstructural damage evolution of granular materials in cold regions under freezing–thawing cycles[J]. Environ Earth Sci, 2023, 82(7): 191.
- [22] TICE A R, ANDERSON D M, STERRETT K F. Unfrozen water contents of submarine permafrost determined by nuclear magnetic resonance[M]//Developments in Geotechnical Engineering. Amsterdam: Elsevier, 1982: 135–146.
- [23] ZHOU C S, ZHANG X Y, QIAO J, et al. The deformation of C S H gels and its link with dynamic length change of cement pastes upon drying and resaturation[J]. Cem Concr Res, 2025, 187: 107693.
- [24] KLEINBERG R L. Utility of NMR T_2 distributions, connection with capillary pressure, clay effect, and determination of the surface relaxivity parameter ρ_2 [J]. Magn Reson Imaging, 1996, 14(7/8): 761–767.
- [25] 何雨丹, 毛志强, 肖立志, 等. 利用核磁共振 T_2 分布构造毛管压力曲线的新方法[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2005, 35(2): 177–181.
- HE Yudan, MAO Zhiqiang, XIAO Lizhi, et al. J Jilin Univ Earth Sci Ed, 2005, 35(2): 177–181.
- [26] 何雨丹, 毛志强, 肖立志, 等. 核磁共振 T_2 分布评价岩石孔径分布的改进方法 [J]. 地球物理学报, 2005, 48(2): 373–378.
- HE Yudan, MAO Zhiqiang, XIAO Lizhi, et al. Chinese J Geophys, 2005, 48(2): 373–378.
- [27] WANG Y, YUAN Q, DENG D H, et al. Modeling compressive strength of cement asphalt composite based on pore size distribution[J]. Constr Build Mater, 2017, 150: 714–722.
- [28] 刘思庆. 基于核磁共振弛豫法的水泥石微结构及水油传输表征[D]. 大庆: 东北石油大学, 2023.
- LIU Siqing. Characterization of microstructure and water-oil transfer of cement paste based on NMR relaxation method[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2023.
- [29] ZHANG H, ZHAO H T, MU S, et al. Surface relaxation and permeability of cement pastes with hydrophobic agent: Combining ^1H NMR and BET[J]. Constr Build Mater, 2021, 311: 125264.
- [30] NABER C, KLEINER F, BECKER F, et al. C-S-H pore size characterization via a combined nuclear magnetic resonance (NMR)-scanning electron microscopy (SEM) surface relaxivity calibration[J]. Materials, 2020, 13(7): 1779.
- [31] GAJEWICZ AGATA M. Characterisation of cement microstructure and pore-water interaction by ^1H nuclear magnetic resonance relaxometry[D]. Guildford, South East England, UK: University of Surrey, 2014.
- [32] KURIHARA R, MARUYAMA I. Surface area development of Portland cement paste during hydration: Direct comparison with ^1H NMR relaxometry and water vapor/nitrogen sorption[J]. Cem Concr Res, 2022, 157: 106805.
- [33] MARUYAMA I, FUJIMAKI T, KURIHARA R, et al. Surface area changes in C3S paste during the first drying analyzed by ^1H NMR relaxometry[J]. Cem Concr Res, 2022, 156: 106762.
- [34] 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 Imaging, 1994, 12(2): 169–173.
- [35] 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: 12–19.
- [36] 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.
- [37] 杨振丽, 周春圣. 饱水水泥砂浆孔结构的低场磁共振测试分析[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1391–1400.
- YANG Zhenli, ZHOU Chunsheng. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(5): 1391–1400.
- [38] ZHOU C S, ZHANG X Y, WANG Z D, et al. Water sensitivity of cement-based materials[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(9): 4279–4296.
- [39] HU J H, KUANG Y, ZHOU T, et al. Influence of air entraining agent on strength and microstructure properties of cemented paste backfill[J]. IEEE Access, 2019, 7: 140899–140907.
- [40] WANG J, YU Q J, XIANG Z Z, et al. Influence of basalt fiber on pore structure, mechanical performance and damage evolution of cemented tailings backfill[J]. J Mater Res Technol, 2023, 27: 5227–5242.
- [41] SONG X P, HAO Y X. Mechanical response of stress damaged cemented tailings backfill based on pore structure and acoustic emission characteristics[J]. Constr Build Mater, 2023, 404: 133278.
- [42] LI Y L, MA H, WEN L F, et al. Influence of pore size distribution on concrete cracking with different AEA content and curing age using acoustic emission and low-field NMR[J]. J Build Eng, 2022, 58: 105059.
- [43] 赵凯月, 张鹏, 孔祥明, 等. 硅酸盐水泥水化动力学模型与试验方法研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1728–1761.
- ZHAO Kaiyue, ZHANG Peng, KONG Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1728–1761.
- [44] NESTLE N. A simple semiempiric model for NMR relaxometry data of hydrating cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(3): 447–454.
- [45] JIN D, LANG Z J, YAO W. Analysis of early performance of cement paste by low field NMR[J]. Appl Sci, 2019, 9(5): 896.

- [46] 郎泽军, 金丹, 姚武. 基于低场核磁共振技术的水泥浆体凝结时间及早期强度分析 [J]. 建筑材料学报, 2020, 23(01): 25–28.
LANG Zejun, JIN Dan, YAO Wu. J Build Mater, 2020, 23(01): 25–28.
- [47] SHE A M, LI G, TAN L Z, et al. Comprehensive analysis of early-stage hydration and microstructure evolution in Sulfonate cement: Insights from low-field NMR and isothermal calorimetry[J]. J Build Eng, 2023, 80: 108076.
- [48] ZHAO H T, SUN G Y, YU L, et al. Hydration of early age cement paste with nano- CaCO_3 and SAP by LF-NMR spectroscopy: Mechanism and prediction[J]. Model Simul Eng, 2019, 2019: 8384051.
- [49] ZHAN P M, XU J, WANG J, et al. Multi-scale study on synergistic effect of cement replacement by metakaolin and typical supplementary cementitious materials on properties of ultra-high performance concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 307: 125082.
- [50] 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: 76–81.
- [51] SHE A M, MA K, LIAO G, et al. Investigation of hydration and setting process in nanosilica-cement blended pastes: *in situ* characterization using low field nuclear magnetic resonance[J]. Constr Build Mater, 2021, 304: 124631.
- [52] MA C, CHEN G G, JIANG Z W, et al. Rheological properties of magnesium phosphate cement with different M/P ratios[J]. Constr Build Mater, 2021, 282: 122657.
- [53] MA C, LIU Y T, ZHOU H J, et al. Influencing mechanism of sodium tripolyphosphate on the rheological properties of magnesium phosphate cement[J]. Powder Technol, 2021, 387: 406–414.
- [54] MA C, LIU Y T, ZHOU H J, et al. Influencing mechanism of mineral admixtures on rheological properties of fresh magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2021, 288: 123130.
- [55] CONG X Y, ZHOU W, GENG X R, et al. Low field NMR relaxation as a probe to study the effect of activators and retarders on the alkali-activated GGBFS setting process[J]. Cem Concr Compos, 2019, 104: 103399.
- [56] LIU H, SUN Z P, YANG J B, et al. A novel method for semi-quantitative analysis of hydration degree of cement by ^1H low-field NMR[J]. Cem Concr Res, 2021, 141: 106329.
- [57] SHE A M, YAO W, YUAN W C. Evolution of distribution and content of water in cement paste by low field nuclear magnetic resonance[J]. J Cent South Univ, 2013, 20(4): 1109–1114.
- [58] HE W, LIAO G. Effects of nano-C-S-H seed crystal on early-age hydration process of Portland cement[J]. Fuller Nanotub Carbon Nanostruct, 2022, 30(3): 365–372.
- [59] BLINC R, BURGAR M, LAHAJNAR G, et al. NMR relaxation study of adsorbed water in cement and C3S pastes[J]. J Am Ceram Soc, 1978, 61(1–2): 35–37.
- [60] ZHAO H T, XIANG Y, ZHANG B T, et al. Effects of temperature rising inhibitor and shrinkage reducing admixture on pore structure of early-age cement paste[J]. Constr Build Mater, 2021, 306: 124896.
- [61] ZHAO Y L, QIU J P, ZHENG YU M A, et al. Effect of superfine blast furnace slags on the binary cement containing high-volume fly ash[J]. Powder Technol, 2020, 375: 539–548.
- [62] LI J, MAILHOT S, SREENIVASAN H, et al. Curing process and pore structure of metakaolin-based geopolymers: Liquid-state ^1H NMR investigation[J]. Cem Concr Res, 2021, 143: 106394.
- [63] ZHANG A, GE Y, YANG W C, et al. Comparative study on the effects of nano- SiO_2 , nano- Fe_2O_3 and nano- NiO on hydration and microscopic properties of white cement[J]. Constr Build Mater, 2019, 228: 116767.
- [64] ZHANG A, YANG W C, GE Y, et al. Study on the hydration and moisture transport of white cement containing nanomaterials by using low field nuclear magnetic resonance[J]. Constr Build Mater, 2020, 249: 118788.
- [65] ZOU C, LONG G C, ZENG X H, 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: 121583.
- [66] CAO R L, ZHANG Z H, ZHANG Y M, et al. Relaxation characteristics and state evolution of water during the early-age reaction of alkali-activated slag as monitored by low field nuclear magnetic resonance[J]. Compos Part B Eng, 2022, 242: 110025.
- [67] 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: 116–125.
- [68] GORCE J P, MILESTONE N B. Probing the microstructure and water phases in composite cement blends[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(3): 310–318.
- [69] 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: 147–156.
- [70] 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.
- [71] JI Y L, SUN Z P, YANG X, et al. Assessment and mechanism study of bleeding process in cement paste by ^1H low-field NMR[J]. Constr Build Mater, 2015, 100: 255–261.
- [72] JI Y L, SUN Z P, YANG J B, et al. NMR study on bleeding properties of the fresh cement pastes mixed with polycarboxylate (PCE) superplasticizers[J]. Constr Build Mater, 2020, 240: 117938.
- [73] ZHONG P H, HU Z L, GRIFFA M, et al. Mechanisms of internal curing water release from retentive and non-retentive superabsorbent polymers in cement paste[J]. Cem Concr Res, 2021, 147: 106494.
- [74] SNOECK D, PEL L, DE BELIE N. Superabsorbent polymers to mitigate plastic drying shrinkage in a cement paste as studied by NMR[J]. Cem Concr Compos, 2018, 93: 54–62.
- [75] SNOECK D, PEL L, DE BELIE N. The water kinetics of superabsorbent polymers during cement hydration and internal curing visualized and studied by NMR[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 9514.
- [76] 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]. Microporous Mesoporous Mater, 2009, 125(1–2): 51–57.
- [77] YANG J B, 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.
- [78] YANG J B, SUN Z P, ZHAO Y H, et al. The water absorption-release of superabsorbent polymers in fresh cement paste: An NMR study[J]. J Adv Concr Technol, 2020, 18(3): 139–145.
- [79] FRIEDEMANN K, SCHÖNFELDER W, STALLMACH F, et al. NMR relaxometry during internal curing of Portland cements by lightweight aggregates[J]. Mater Struct, 2008, 41(10): 1647–1655.
- [80] 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: 817–826.
- [81] FRIEDEMANN K, STALLMACH F, KÄRGER J. Carboxylates and

- sulfates of polysaccharides for controlled internal water release during cement hydration[J]. *Cem Concr Compos*, 2009, 31(4): 244–249.
- [82] 王萧萧, 申向东, 王海龙, 等. 盐蚀-冻融循环作用下天然浮石混凝土的抗冻性[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(11): 1414–1421.
WANG Xiaoxiao, SHEN Xiangdong, WANG Hailong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(11): 1414–1421.
- [83] XIE E, ZHOU C S, SONG Q H, 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.
- [84] ZHOU C S, REN F Z, WANG Z D, 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.
- [85] WANG J L, DONG S F, ZHOU C S, et al. Investigating pore structure of nano-engineered concrete with low-field nuclear magnetic resonance[J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(1): 243–259.
- [86] REN F Z, CHEN X Y, ZENG Q, et al. Effects of pure carbonation on pore structure and water permeability of white cement mortars[J]. *Cement*, 2022, 9: 100040.
- [87] 张博文, 何富强, 何智海, 等. 石灰石粉掺量和粒径对水泥基材料力学性能影响研究[J]. *矿产综合利用*, 2024, 45(5): 190–196.
ZHANG Bowen, HE Fuqiang, HE Zhihai, et al. *Multipurpose Utiliz Mineral Res*, 2024, 45(5): 190–196.
- [88] DENG H W, DUAN T, TIAN G L, et al. Research on strength prediction model and microscopic analysis of mechanical characteristics of cemented tailings backfill under fractal theory[J]. *Minerals*, 2021, 11(8): 886.
- [89] ZHANG C, FU J X, SONG W D, et al. High-volume ultrafine fly ash-cement slurry mechanical properties and strength development model establishment[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 277: 122350.
- [90] ZHA Y G, YU J Y, WANG R Y, et al. Effect of ion chelating agent on self-healing performance of Cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 190: 308–316.
- [91] 王俊洁, 薛善彬, 张鹏, 等. 引气剂对冻融循环前后砂浆毛细吸水规律的影响[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(10): 1007–1014.
WANG Junjie, XUE Shanbin, ZHANG Peng, et al. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(10): 1007–1014.
- [92] WYRZYKOWSKI M, MCDONALD P J, SCRIVENER K L, 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.
- [93] 蒋正武, 张楠, 杨正宏. 热孔计法表征水泥基材料孔结构的热力学计算模型[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(2): 194–199.
JIANG Zhengwu, ZHANG Nan, YANG Zhenghong. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(2): 194–199.
- [94] 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: 107–117.
- [95] MARUYAMA I, IGARASHI G, MATSUI K, et al. Hinderance of C-S-H sheet piling during first drying using a shrinkage reducing agent: A SAXS study[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 144: 106429.
- [96] 张笑与. 低场磁共振离光谱反演与水泥石原状细观水敏特征研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2024.
ZHANG Xiaoyu. The inversion of discrete relaxation time spectrum for low-field proton nuclear magnetic resonance and in-situ microstructural evolution of hardened white cement pastes with changing water contents [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [97] YIN J H, ZHANG C Y, KONG X M, et al. Moisture sorption behaviour, microstructural changes and macroscopic deformation of hardened cement pastes during the first three drying-resaturation cycles[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 186: 107677.
- [98] 梁华明, 张笑与, 郭鑫志, 等. 掺膨胀剂水泥净浆膨胀变形的低场磁共振原状解析[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(8): 1–8.
LIANG Huaming, ZHANG Xiaoyu, GUO Xinzh, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(8): 1–8.
- [99] ZHAO H T, WU X, HUANG Y Y, et al. Investigation of moisture transport in cement-based materials using low-field nuclear magnetic resonance imaging[J]. *Mag Concr Res*, 2021, 73(5): 252–270.
- [100] PEL L, KOPINGA K, BROCKEN H. Determination of moisture profiles in porous building materials by NMR[J]. *Magn Reson Imaging*, 1996, 14(7/8): 931–932.
- [101] SNOECK D, PEL L, DE BELIE N. Autogenous healing in cementitious materials with superabsorbent polymers quantified by means of NMR[J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 642.
- [102] HUANG H L, YE G, PEL L. New insights into autogenous self-healing in cement paste based on nuclear magnetic resonance (NMR) tests[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(7): 2509–2524.
- [103] 刘淑钰. 基于核磁共振技术的非饱和玻化微珠混凝土冻融循环破坏研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
LIU Shuyu. Study on freeze-thaw cycle failure of unsaturated vitrified micro-bead concrete based on nuclear magnetic resonance technology[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.
- [104] LI B, HUANG L S, LV X Q, et al. Variation features of unfrozen water content of water-saturated coal under low freezing temperature[J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 15398.
- [105] 程鹏宇. 冻融作用下水泥石内孔溶液的相变过程及孔结构演化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
CHENG Pengyu. Study on phase change process and pore structure evolution of cement paste pore solution under freeze-thaw action[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

Application of Low-field Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry to Characterize Cement-based Materials: A Critical Review

QIAO Jing¹, ZHANG Xiaoyu¹, ZHANG Yun¹, SHE Anming², ZHOU Chunsheng¹

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Extended Abstract

There are many methods to test the water content, pore water distribution and pore structure characteristics of cement-based

materials, and they are different in the measurement principle, accuracy, ease of use and reliability. As a non-destructive testing method, low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxation technology uses hydrogen and ^1H nuclei in water as a probe. By testing the relaxation signal of ^1H nuclei, it can accurately detect the content of hydrogen protons and the interaction with the pore wall, thereby indirectly obtaining features such as water content, water distribution in pores of different sizes and pore size distribution. They can be tracked and monitored over time and through other physical and chemical processes. Compared to traditional methods such as weighing method for water content and mercury intrusion porosimetry or nitrogen adsorption for porous structure measurement, LF-NMR relaxation technology can perform non-destructive testing without drying. It avoids the destruction of the abundant nanopore structure caused by drying pretreatment, and the pore measurement range covers the nanometer and micron scale pores. These significant technical advantages are very key to the study of the properties of cement-based materials. Because of the undisturbed, non-destructive and accurate characteristics of LF-NMR relaxation technology, it is precise, and thus more and more widely used in the field of cement-based materials, especially the hydration of cement, volume stability, actions of drying-wetting and freezing-thawing cycles, and durability performance. Since almost all these studies are closely related to water content and pore structure, LF-NMR plays an increasingly key role.

Based on the relaxation mechanism of ^1H nuclei and the commonly used relaxation measurement methods, this paper systematically describes the transverse relaxation mechanism of pore fluid and the inversion algorithm of transverse relaxation data. The determination methods of surface relaxivity and quantitative calibration of transverse relaxation signal and continuous/discrete relaxation time spectrum into water content and continuous/discrete pore size distribution are described in detail. In addition, the application status of LF-NMR is summarized and prospected from 5 different perspectives: quantitative characterization of cement hydration process, pore structure at saturation, pore-scale water distribution at unsaturated state, imaging of water spatial distribution, and freezing-thawing damage process analysis.

First of all, by testing relaxation magnetization and transverse relaxation time spectrum, LF-NMR resonance technology can non-destructively monitor the moisture content and its physical constraint state in the hydration process of cement at real time, so as to analyze the time-varying process of pores, especially nanopores, and apprehend the development history of microstructure, so as to realize the undisturbed characterization and analysis of cement hydration process. Secondly, the porosity and pore size distribution of hardened cement-based materials can be obtained according to the relaxation magnetization and relaxation time spectrum, allowing for qualitative and quantitative investigation of the relationship between pore structure and macroscopic properties. Thirdly, the pore classification method based on discrete or distinct peak T_2 spectrum can monitor the distribution of water in pores of different sizes at real time and continuously under unsaturated conditions, which can be used to study the macroscopic properties of cement-based materials such as moisture shrinkage. Fourthly, the water content and relaxation time spectra of different locations can be obtained by one-dimensional imaging, which can directly characterize the internal water migration process of cement-based materials. Finally, since the LF-NMR relaxation technique can only monitor the ^1H nuclear signal in evaporable water other than in solid phase such as ice and calcium hydroxide, it can be used to detect the phase transition of liquid water into ice.

Summary and prospects It is found after literature reviewing that the LF-NMR relaxation technique using ^1H nuclei in pore fluid as a probe is especially suitable for characterizing cement hydration, pore structure evolution and pore-scale water allocation and spatial distribution of cement-based materials. On the basis of reasonable selection of hardware platform, test method, test parameters, inversion algorithm and accurate calibration of relaxation magnetization and transverse relaxation time, LF-NMR technology can help accurately measure important information closely related to pore structure and pore-scale water allocation of cement-based materials, such as hydration degree, pore size distribution and unsaturated pore water distribution non-destructively.

Due to the influence of ferromagnetic substances, current LF-NMR analysis is mainly recommended to use white cement as the principal cementitious material. In future, it is necessary to fully consider the influence of ferromagnetic materials on transverse and longitudinal relaxation, to establish LF-NMR relaxation test method suitable for ordinary Portland cement, and to improve the signal-to-noise ratio of relaxation signals, to reduce the dead time of the probe, and to develop an inversion algorithm with good accuracy and precision. The probe diameter (sample chamber size) should be increased to support the test analysis of concrete specimen.

LF-NMR relaxation technology is the promising characterization method that can detect the multi-scale pore structure and unsaturated pore water allocation and other key information of cement-based materials without any pretreatment. Since most of the key properties of cement-based materials, such as volume stability and durability, are closely related to pore structure and pore-scale water allocation, LF-NMR relaxation technology is expected to be able to drive breakthroughs and promote the development of modern concrete science and technology, similar to the encouraging role of magnetic resonance imaging in clinical diagnosis.

Keywords cement-based material; low-field nuclear magnetic resonance relaxometry; pore water content; pore size distribution; pore-scale water allocation