

基于低场核磁技术研究混凝土标准养护过程微结构水分演化规律

史力, 汪杰, 张祖雪

无锡地铁建设有限责任公司, 江苏 无锡

收稿日期: 2024年5月3日; 录用日期: 2024年5月23日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

快速准确地评价混凝土养护质量对混凝土的研究具有重要意义。本文采用低场核磁技术研究了大尺寸混凝土试件在标准养护过程中含水量的演变规律, 测试的龄期分别为1 d、3 d、7 d、14 d、28 d和56 d, 同时建立了与同批次试件的强度的关系。结果表明: 随着养护龄期的增加, 混凝土含水量不断降低。混凝土在养护过程中内部水的弛豫时间演化规律主要有三类特征。其中, 养护期内弛豫时间为0.01~10 ms的孔隙水不断减少, 水分降低速率减小; 养护期内弛豫时间为10~100 ms的孔隙水持续降低, 但14 d后孔隙水不再改变; 养护期内弛豫时间为大于100 ms的孔隙水, 在养护期内未发生变化, 这种弛豫时间的差异说明了不同尺度的混凝土孔隙水化过程的变化特征。相对孔隙水含量与混凝土强度的相关系数 R^2 为0.9938, 可为评价混凝土养护质量提供试验依据, 能准确高效地评价混凝土的质量。

关键词

低场核磁, 混凝土标准养护, 相对孔隙含水量, 水泥水化

Research on Microstructure Water Evolution Law of Standard Curing Process of Concrete Based on Low-Field Nuclear Magnetic Technology

Li Shi, Jie Wang, Zuxue Zhang

Wuxi Metro Construction Co., Ltd., Wuxi Jiangsu

Received: May 3rd, 2024; accepted: May 23rd, 2024; published: May 31st, 2024

文章引用: 史力, 汪杰, 张祖雪. 基于低场核磁技术研究混凝土标准养护过程微结构水分演化规律[J]. 土木工程, 2024, 13(5): 744-752. DOI: 10.12677/hjce.2024.135080

Abstract

The rapid and accurate assessment of concrete curing quality is of great significance for concrete research. In this study, low-field nuclear magnetic technology was employed to investigate the evolution law of moisture content in large-sized concrete specimens during the standard curing process. The tested age periods were 1 day, 3 days, 7 days, 14 days, 28 days, and 56 days, and a correlation with the strength of specimens from the same batch was simultaneously established. The results indicate that as the curing period increases, the moisture content of concrete continuously decreases. The evolution law of relaxation times of internal water in concrete during the curing process exhibits three main characteristics. Among them, the pore water with relaxation times of 0.01~10 ms continuously decreases, and the rate of moisture reduction decreases. The pore water with relaxation times of 10~100 ms continues to decrease, but after 14 days, it no longer changes. The pore water with relaxation times exceeding 100 ms shows no changes during the curing period, and this difference in relaxation time illustrates the changing characteristics of the pore hydration process in concrete at different scales. The correlation coefficient (R^2) between the relative pore water content and concrete strength is 0.9938, providing a basis for evaluating the quality of concrete curing and enabling an accurate and efficient assessment of concrete quality.

Keywords

Low-Field Nuclear Magnetic, Concrete Standard Curing, Relative Pore Water Content, Cement Hydration

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

混凝土养护是保障混凝土质量的重要措施,通过养护可以阻止混凝土表面和内部的水分散失,确保混凝土硬化过程中水泥水化反应正常进行[1] [2] [3] [4]。混凝土水化产物形成的多孔胶凝体在骨料界面组成了混凝土的多种微观结构,随着水化龄期的增长,混凝土的力学性能增加[5] [6] [7]。孔隙率和孔隙尺寸逐渐减小,孔隙分布趋于均匀,孔隙连通性降低[3] [8]。同时,混凝土的界面过渡区也发生变化。在水泥水化过程中,微结构演化往往伴随着水分形态的变化。另外,水化产物以胶状或晶状的形式在水泥颗粒表面或孔隙中形成一层的水化膜。因此,许多研究以水为探针,通过低场核磁技术分析了水泥浆体的水化进程[9]和微结构[10]-[16]的信息,特别是 CSH 的测试[17]。相比压汞试验、图像分析等其他测试方法,低场核磁技术可以无损快速地测试[18]。通过调研发现,应用低场核磁的研究多用于水泥水化进程和水在硬化浆体中的扩散特征[19] [20],也包括对硬化水泥浆体孔结构和比表面积测试。而关于混凝土标准试件在养护过程中长龄期的微结构变化,及其与强度的关联未见系统。由于磁场均匀度的限制,核磁测试口径的主流尺寸小于 60 mm,测试水泥基材料样品的常见尺寸在 $\phi 60 \times 60$ mm 的范围内。然而,混凝土抗压强度的多采用标准试块 $100 \times 100 \times 100$ mm 进行宏观力学性能测试,所以在建立同组试件的宏观性能和微观性能的直接联系中存在矛盾。

因此,本研究采用低场核磁共振 150 mm 大尺寸线圈技术对标准养护环境中的混凝土试块进行检测,探究混凝土硬化过程中水分变化和微结构变化规律,从而建立混凝土养护过程中微结构水分的信息和宏观力学性能的相关性,为混凝土性能的预测、优化以及持久性的评估提供科学依据。

2. 实验

2.1. 试验原材料和样品制备

试验原材料选用海螺牌 PO 42.5R 水泥，化学成分见表 1，比表面积为 379 m²/kg，粒度分布见图 1；碎石粗骨料由 40%的 5~10 m 碎石和 60%的 10~20 碎石合成，细度 2.63 河砂，级配曲线见图 2；使用生活用水。混凝土配合比为 1:2.5:3:0.4 (水泥:砂:粗骨料:拌和水)，砂率为 42%。混凝土试件按照规范《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》GB/T 50080-2016 制备 100 mm × 100 mm × 100 mm 试块，并将试块置于养护室内进行标准养护，分别于第 1、7、14、28、56 d 依照规范《混凝土物理力学性能试验方法标准》GB/T 50081-2019 进行力学性能试验。

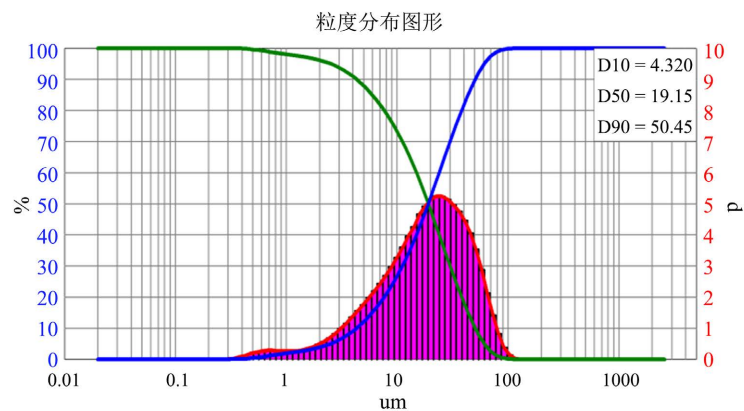


Figure 1. Cement size distribution
图 1. 水泥粒度分布

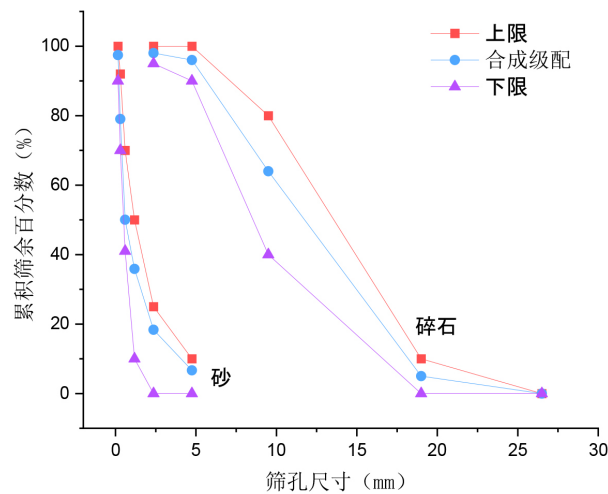


Figure 2. Coarse and fine aggregate grading curve
图 2. 粗细骨料级配曲线

Table 1. Chemical composition of cement
表 1. 水泥的化学组成

氧化物成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
wt%	19.88	4.58	2.90	63.51	0.86	0.19	0.08

2.2. 低场核磁试验设计

本文采用低场核磁共振谱仪,采集混凝土中氢原子核自旋的横向磁化弛豫。这种磁化是通过施加 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)核磁共振脉冲序列产生 $\pi/2$ RF 脉冲[21]。这个初始 $\pi/2$ 射频脉冲之后是一个数量(NECH)的 π 射频脉冲,每个脉冲产生一个自旋回波。这种自旋的重新聚焦有助于保持自旋的相干性,并提高 T_2 测量的精度。CPMG 序列在自旋 - 自旋弛豫时间短的情况下,有助于减轻磁场不均匀性的影响。这种横向磁化衰减可以用指数衰减的叠加来描述, T_2 弛豫时间分布在性质上等同于(破坏性操作)压汞孔隙法获得的孔隙半径分布。

研究中采用的核磁共振控制台由两个永磁体组成,磁极之间的间隙为 20 cm,磁通量密度为 $B_0 = 0.3$ T。其共振频率为 12.798 MHz,氢核磁旋比为 42.58 MHz/T,磁体温度维持在 $32^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$,线圈直径为 150 mm。核磁共振信号通过放置在磁极面中间的可调谐电磁射频线圈来激发和检测。CPMG 序列主要参数设置如下:等待时间为 1500 ms,接收机带宽为 200 kHz,回波个数为 6000, $T_g = 0.35$ ms, 90° 脉冲时延为 $P1 = 25\ \mu\text{s}$, 180° 脉冲时延为 $P2 = 50\ \mu\text{s}$,累加次数为 32,回波时间 TE 设置为 $200\ \mu\text{s}$ 。为了提高 CPMG 弛豫时间测量的信噪比,我们将 64 次连续扫描加在一起。每次扫描后,我们采用重复延迟时间 $RD = 5$ s,以确保核自旋放松到平衡状态。在预先选择的时间间隔内,通过重复 CPMG 测量来监测水泥浆体样品的水化情况。为了得到横向弛豫时间 T_2 分布,我们对记录的横向磁化衰减进行正则化 ILT 反演。

3. 结果与讨论

3.1. 混凝土龄期抗压强度

测试了各养护龄期混凝土试件的抗压强度,结果如图 3 所示。图 3 表明混凝土的抗压强度随着养护龄期的增加而强度提高。各龄期混凝土抗压强度分别达到 8.1、24.5、46.2、54.8、56.5 和 57.1 MPa。把混凝土强度的增长率分为三个阶段:7 d 前,混凝土抗压强度增长率最大;7~28 d 混凝土抗压强度增长率降低;28 d 后,强度增长趋于平缓。根据孔隙 - 强度理论,随着水泥水化反应的进行,水泥浆体中可水化的胶凝性矿物逐渐减少,形成水化速率也降低,导致后期水化产物的生成量较少。因此,混凝土的后期强度变化较小。标准试件各阶段龄期孔结构的信息及其和强度的关系在核磁的结果中进一步分析说明。

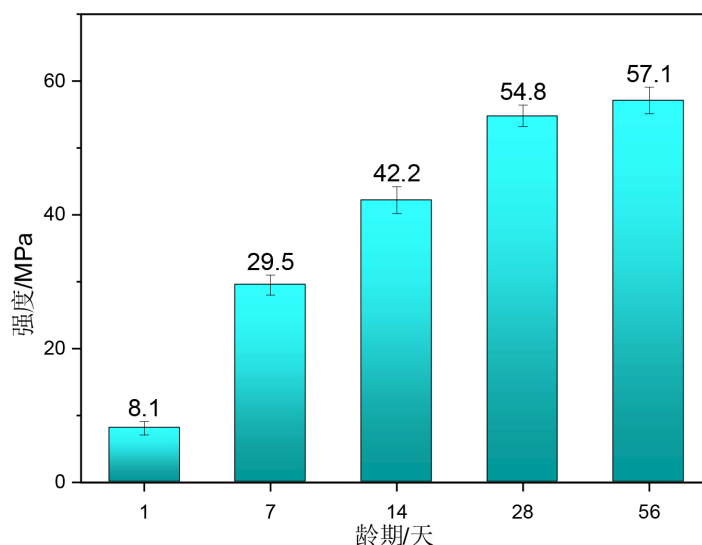


Figure 3. Strength of concrete at different ages

图 3. 混凝土各龄期强度

3.2. 核磁信号总量分析

图 4 展示了混凝土试件在 1、3、7、14、28 和 56 天龄期内的核磁信号强度。核磁信号反映了混凝土内部的总水分含量。随着养护时间的增加，核磁信号逐渐降低，最终趋于稳定。这表明在混凝土的养护过程中，混凝土内部的水分含量不断减少，与混凝土的强度发展之间存在一定的关联。

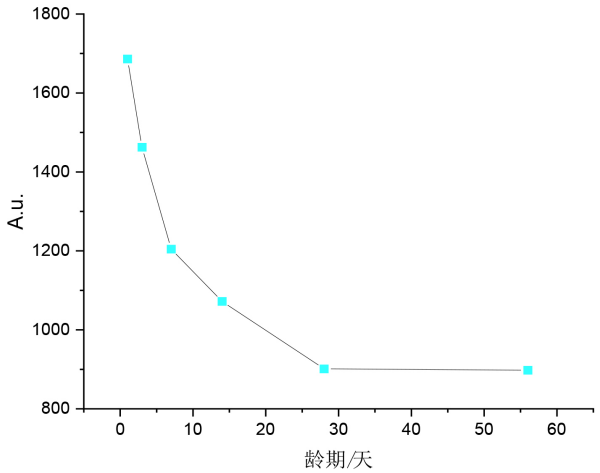


Figure 4. Nuclear magnetic signal of concrete at different ages
图 4. 混凝土各龄期的核磁信号

与混凝土各龄期的强度(图 3)进行比较，核磁信号与强度的变化趋势相似。因此，混凝土水分变化可以分为三个阶段：0~7 d，混凝土水分降低速率最大；7~28 d，混凝土水分降低速率减缓，28 d 后，水分降低速率趋于平缓。

为了更全面地了解混凝土强度和水分含量之间的关系，进行进一步分析。图 5 展示了混凝土强度和水分含量变化率的相关性。整个养护过程中，混凝土强度和核磁信号量的相关系数 R^2 为 0.9365。在 0~7 d、7~28 d 和 28~56 d 三个阶段，强度和水分含量的相关系数接近 1，表明二者之间存在明显的正相关关系。用低场核磁信号的变化关系即可确定混凝土的标准养护过程中的养护质量和混凝土强度的发展情况。

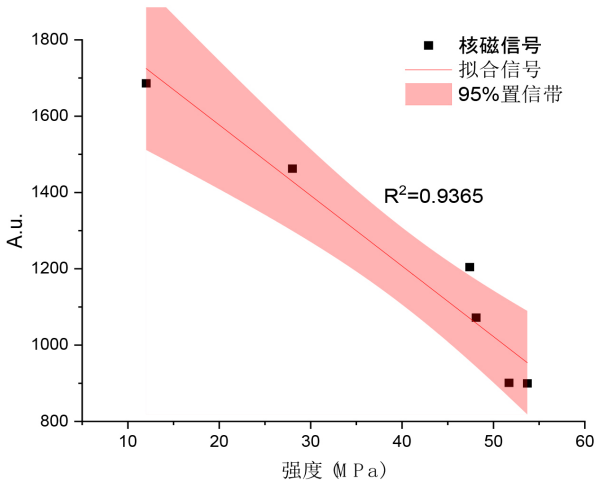


Figure 5. Correlation between concrete strength and total nuclear magnetic signal
图 5. 混凝土强度与总核磁信号的相关性

3.3. 混凝土试样各龄期横向弛豫时间 T_2 谱

图 6 是试件在各养护期的横向弛豫时间 T_2 谱图。把 T_2 谱分为三个峰，分别为 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} ，分别代表小孔、中孔和大孔。 T_{21} 主峰的峰顶点弛豫时间(见表 2)从 0.561 ms 减小到 0.425 ms，这说明 T_{21} 范围的孔隙在混凝土整个养护过程中不断的细化，这是因为水泥水化的水化长达数月至数年。 T_{22} 峰顶点在 14 d 弛豫时间达到最大，弛豫时间从 23.817 ms 减小到 16.832 ms，中孔结构在 14 d 形成后不再变化。 T_{23} 峰的峰点弛豫时间没有变化，水化过程对该大孔范围的结构不产生影响，这可能是在混凝土在成型过程中形成的气孔或收缩产生的界面裂隙。因此，不同尺度的孔隙核磁信息反映的混凝土水化程度并不相同。

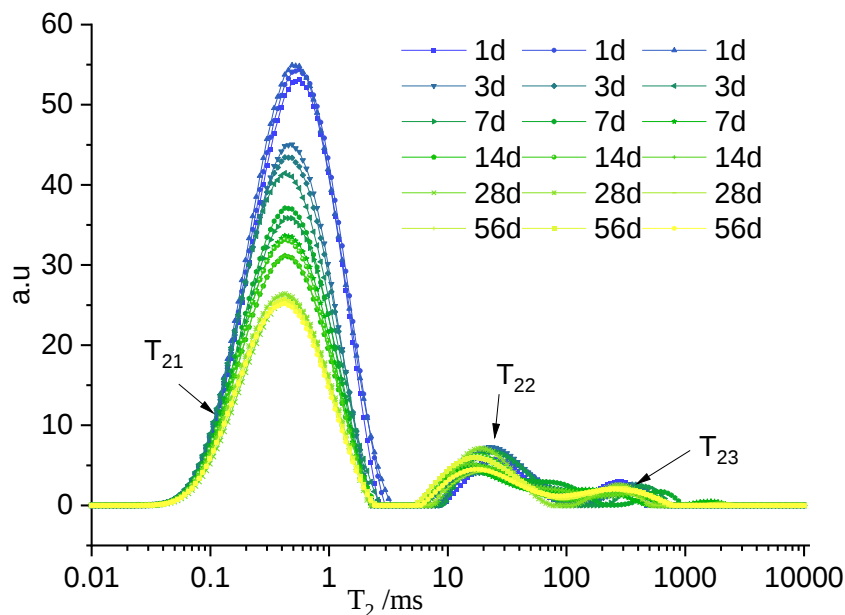


Figure 6. Transverse relaxation time T_2 spectrum of concrete samples at different ages
图 6. 混凝土试样各龄期横向弛豫时间 T_2 谱

Table 2. Vertex relaxation time of each peak at different ages of the sample (ms)
表 2. 试样各龄期各峰峰顶点弛豫时间(ms)

T_2 \ 龄期	1 d	3 d	7 d	14 d	28 d	56 d
T_{21}	0.561	0.488	0.488	0.425	0.425	0.425
T_{22}	23.817	22.219	23.817	16.832	15.703	16.832
T_{23}	270.496	382.749	439.76	235.429	382.749	289.942

3.4. T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 峰与 T_2 谱之间的关系

图 7 反映了 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 在不同龄期各峰之间的比例关系。 T_{21} 的峰比例从 91.315%逐渐下降到 79.965%； T_{21} 的峰比例从 6.477%逐渐增加到 17.632%； T_{23} 的峰比例基本保持不变。 T_{21} 的峰比例减小，一方面是因为一部分水产水水化反应，生成化学结合水；另一方面， T_{21} 孔隙范围内的部分水向 T_{22} 范围内的孔隙的进行了迁移。随着水化反应的进行，孔结构不断地细化挤压密实，较小的结构的水分向微孔隙内部的转移。

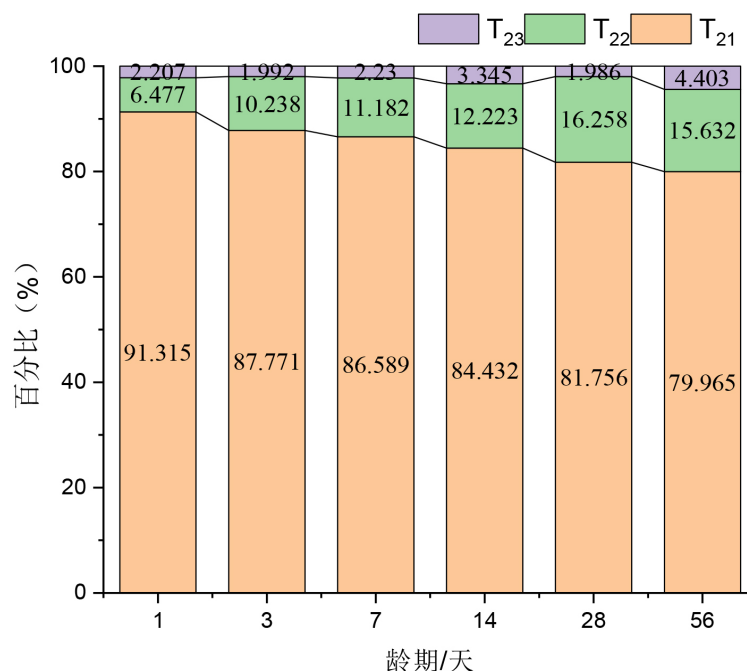


Figure 7. Percentage between T₂₁, T₂₂ and T₂₃ peaks at different ages

图 7. 各龄期 T₂₁、T₂₂ 和 T₂₃ 峰之间的百分比

孔隙水在混凝土标准养护过程中的变化行为：前期阶段，混凝土内部孔隙水开始逐渐减少，这是由于水泥胶体的水化反应消耗水。后期阶段(数周到数月)，混凝土逐渐完成水化反应，孔隙水的减少速度明显降低。这时，如果环境干燥，则混凝土内的水分会向表面迁移，并在表面蒸发。如果环境潮湿，则混凝土会不断吸收潮气中的水分，孔隙水的减少速度也会相应减缓。总的来说，混凝土标准养护过程中孔隙水的变化主要体现在水分从内部向表面迁移，以及孔隙水的减少。在标准养护过程中，要注意保持适宜的环境湿度，防止混凝土表面过度干燥，从而导致混凝土强度降低。

图 8 为 T₂₁、T₂₂ 和 T₂₃ 峰的面积随养护龄期的演化规律。T₂₁ 峰的信号与总信号的变化相似。T₂₂ 和 T₂₃ 峰的信号量随龄期变化较小。图 9 为 T₂₁、T₂₂ 和 T₂₃ 峰的信号量与总的横向弛豫时间的相关性。T₂₁ 的核磁信号与样品的总信号量的相关系数 R^2 达到了 0.9987，与 T₂₂ 和 T₂₃ 峰的信号量的相关性分别为 0.3783 和 0.0569。这表明了混凝土样品水分里面的变化主要是 T₂₁ 峰。

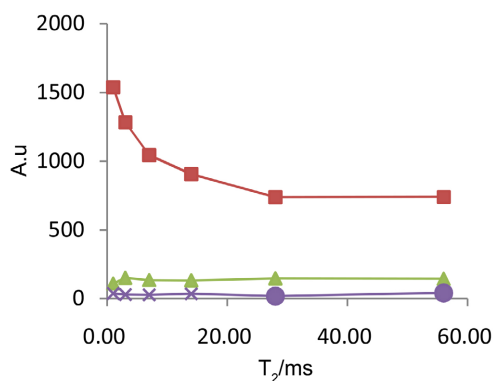


Figure 8. Nuclear magnetic signals of T₂₁, T₂₂ and T₂₃ peaks at different ages

图 8. T₂₁、T₂₂ 和 T₂₃ 峰各龄期核磁信号

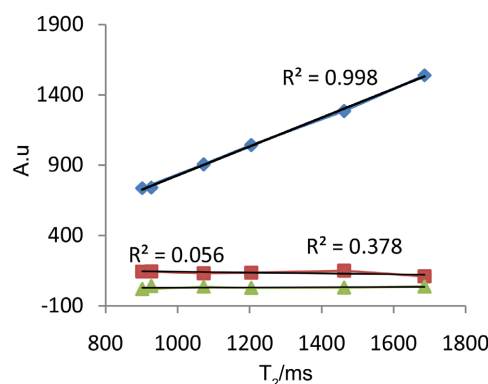


Figure 9. Correlation between the total nuclear magnetic semaphore and T_{21} , T_{22} and T_{23} peak signals
图 9. 核磁总信号量与 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} 峰信号的相关性

4. 结论

1) 低场核磁技术在大尺寸试块中的应用揭示了水分状态、水化反应、孔隙结构变化等因素共同作用, 导致核磁信号的降低。

2) 混凝土试块的抗压强度与水分含量呈线性相关。在不同的养护龄期, 混凝土的水分减少主要集中在较小孔隙结构中。

3) 在混凝土养护过程中, 水分主要在 1~10 ms 微观尺度上发生变化。

综上所述, 本研究通过低场核磁技术为混凝土养护过程中微观结构水分的信息与宏观力学性能的相关性建立了科学依据。这为混凝土性能的预测、优化以及持久性的评估提供了有力的支持。

参考文献

- [1] 杨正宏, 高双双, 于龙, 等. 养护温度对陶粒内水分向水泥浆体中迁移行为的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1): 138-144.
- [2] 杨进. 高吸水树脂内养护混凝土的微观结构与性能[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [3] 罗遥凌, 杨文, 谢昱昊, 闫欣宜, 毕耀. 养护温度对 UHPC 水化及力学性能影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(2): 431-438.
- [4] 张文华, 张云升. 高温养护条件下现代混凝土水化、硬化及微结构形成机理研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(1): 149-155.
- [5] 丁平祥, 许艳平, 林伟斌. 养护温度对混凝土水化进程影响研究[J]. 建筑结构, 2022, 52(S2): 1108-1113.
- [6] 阎培渝, 崔强. 养护制度对高强混凝土强度发展规律的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(2): 133-137.
- [7] 李晓玲. 早期高温水养护对矿物料混凝土力学性能影响的研究[D]: [硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [8] 谢超, 王起才, 李盛, 等. 养护温度和水灰比对混凝土孔结构的影响研究[J]. 混凝土, 2016(6): 15-19, 23.
- [9] Faure, P.F. and Rodts, S. (2008) Proton NMR Relaxation as a Probe for Setting Cement Pastes. *Magnetic Resonance Imaging*, 26, 1183-1196. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2008.01.026>
- [10] 张爱, 葛勇. 不同粒径纳米氧化硅改性白水泥水化过程的 ^1H 低场核磁弛豫特征[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(8): 1662-1669. <https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20200878>
- [11] 姚武, 余安明, 杨培强. 水泥浆体中可蒸发水的 ^1H 核磁共振弛豫特征及状态演变[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1602-1606.
- [12] Jehng, J.Y. (1995) Microstructure of Wet Cement Pastes: A Nuclear Magnetic Resonance Study. Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston.
- [13] Bhattacharja, S., Moukwa, M., D'Orazio, F., et al. (1993) Microstructure Determination of Cement Pastes by NMR and Conventional Techniques. *Advanced Cement Based Materials*, 1, 67-76. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(93\)90011-C](https://doi.org/10.1016/1065-7355(93)90011-C)

-
- [14] Fourmentin, M., Faure, P., Rodts, S., *et al.* (2017) NMR Observation of Water Transfer between a Cement Paste and a Porous Medium. *Cement and Concrete Research*, **95**, 56-64. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.027>
- [15] 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(1): 25-28.
- [16] 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.
- [17] Muller, A.C.A., Scrivener, K.L., Gajewicz, A.M., *et al.* (2013) Use of Bench-Top NMR to Measure the Density, Composition and Desorption Isotherm of C-S-H in Cement Paste. *Microporous and Mesoporous Materials*, **178**, 99-103. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.01.032>
- [18] 许文彬, 李庆斌, 胡昱. 混凝土凝结过程中水分变化规律研究[J]. 水力发电学报, 2017, 36(7): 92-103.
- [19] García, J.C., Marble, A.E., Balcom, B.J., *et al.* (2009) Embedded NMR Sensors to Monitor Evaporable Water Loss Caused by Hydration and Drying in Portland Cement Mortar. *Cement and Concrete Research*, **39**, 324-328. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.011>
- [20] 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.
- [21] 李文郁, 尹健昊, 王健, 等. 低场核磁共振技术在水泥基材料中的理论模型及应用[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 2992-3008.