

文章编号:1007-9629(2021)05-0916-05

低场核磁共振低温测孔技术表征硬化 水泥浆体孔结构

佘安明, 马坤, 王中平, 姚武

(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:采用低场核磁共振低温测孔技术表征了硬化水泥浆体的孔结构,探讨了水灰比、龄期及掺和料对其孔结构的影响.结果表明:随着水灰比的增大,硬化水泥浆体的毛细孔含量增大,凝胶孔占比逐渐降低,加权平均孔径逐渐增大;龄期延长使凝胶孔占比逐渐增大,加权平均孔径逐渐降低;纳米 CaCO_3 主要增加 40 nm 左右毛细孔的量,粉煤灰则主要增加 60 nm 左右毛细孔的量,活性更强的硅灰则有更强的细化孔径的作用.

关键词:低场核磁共振;低温测孔技术;水泥;孔结构;表征

中图分类号:TU528.45

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.003

Characterization of Pore Structure in Hardened Cement Paste by Low Field NMR Cryporometry

SHE Anming, MA Kun, WANG Zhongping, YAO Wu

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

Abstract: The pore structure of hardened cement paste was characterized by low field nuclear magnetic resonance (NMR) cryporometry. The effects of water-cement ratios, ages and admixtures on the pore structure were investigated. The results show that with the increase of water-cement ratio, the capillary pore content of hardened cement paste increases, the proportion of gel pore decreases gradually, and the weighted average pore size increases gradually. With the increase of age, the proportion of gel pore increases gradually and the weighted average pore size decreases gradually. Nano calcium carbonate mainly increases the amount of small capillary pores at about 40 nm, while fly ash mainly increases the amount of large capillary pores at about 60 nm, and silica fume with stronger activity has a stronger role in refining pore size.

Key words: low field nuclear magnetic resonance; cryporometry; cement; pore structure; characterization

硬化水泥浆体一般是由水化产物、未水化水泥矿物相、多尺度孔及孔溶液等组成的复杂结构体系.多尺度孔结构影响水泥基材料的力学性能和耐久性能,因此准确表征其孔结构对水泥混凝土材料的研究至关重要.

常用的水泥基材料孔结构测试技术有等温吸附法^[1]、压汞法^[2]、图像法^[3]等,但是这些方法或多或少

都有一些局限性^[4],如:压汞法测试前的干燥处理以及压入汞所需的高压可能会影响孔结构^[5];吸附法只能测试纳米尺度的孔隙^[6].低场核磁共振低温测孔技术是一种基于 Gibbs-Thomson 方程并采用核磁共振测得液体在孔中的相变过程来表征多孔材料孔结构的方法.有学者利用该技术研究液体在孔中的填充

收稿日期:2021-03-21; 修订日期:2021-04-28

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2019YFC1906203)

第一作者:佘安明(1982—),男,江苏扬州人,同济大学讲师,硕士生导师,博士.E-mail: sheanming@tongji.edu.cn

通讯作者:姚武(1966—),男,江苏镇江人,同济大学教授,博士生导师,博士.E-mail: yaowuk@tongji.edu.cn

机理及其与基体表面间的相互作用^[7]、孔径分布的空间成像^[8]、孔形貌的表征^[9]等,其一般以水作为探测液体注入多孔材料内,而水可以在小于100 nm的孔内通过扩散、渗透进入凝胶孔及毛细孔中,因而就有机会获得封闭孔信息^[10]。相较于其他测孔方法,无须从外界压入液体或气体,因此能避免对样品微结构的破坏。本文利用低场核磁共振低温测孔技术,研究了水灰比、龄期及掺和料对硬化水泥浆体的孔径分布、孔隙率、凝胶孔占比以及加权平均孔径的影响。

1 低场核磁共振低温测孔技术

低场核磁共振低温测孔技术的理论基础是Gibbs-Thomson方程,该方程建立了孔内液体相变温度的改变与孔径之间的关系。在选择合适的探针物质后,可以通过监测多孔材料中探针物质的相变来测试材料的孔径分布^[11]。Gibbs-Thomson方程的简易形式为:

$$\Delta T_m = -\frac{K_{GT}}{D} \quad (1)$$

式中: ΔT_m 为物质熔点变化量; K_{GT} 为一个与液固界面形状及界面能相关的常数; D 为孔直径;负号表示孔隙内物质的熔点会低于其体相变熔点。

孔径越小,熔点越低。随着温度的升高,小孔、大孔内探针物质(本试验为水)依次融化,这样材料中可探测到的探针物质慢慢增加,而低场核磁共振技术则是以水中的¹H质子为探针的表征方法,通过脉冲后共振-恢复过程得到的弛豫信号量来反映水的含量。依据Gibbs-Thomson方程,这一过程(材料中探针物质含量随温度升高而增加的过程)间接表征了孔体积从小孔到大孔的累加过程,因此通过在充满探针物质多孔材料的升温过程中精确测量探针物质的体积,便可以得到材料的孔径分布情况。

2 试验

2.1 原材料

采用江西产小野田P·II 52.5水泥(C),比表面积为376 m²/kg,细度为0.08 mm,筛余¹⁾为1.6%,平均粒径为18.57 μm,烧失量为2.02%;镇江华源II级粉煤灰(FA),烧失量为1.3%,需水量比为99%,平均粒径为26.20 μm;埃肯公司生产的硅灰(SF),平均粒径为0.25 μm,烧失量为2.57%;纳米CaCO₃为上

海灵动化工有限公司生产,粒径为30.00~50.00 nm,纯度为99%以上。原材料的化学组成见表1。

表1 原材料的化学组成

Table 1 Chemical compositions of raw materials

| Material | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | K ₂ O | MnO | TiO ₂ |
|----------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|------|------------------|
| C | 56.70 | 25.10 | 7.24 | 3.60 | 0.99 | 2.14 | 0.98 | 0.09 | 0.36 |
| FA | 3.78 | 50.20 | 32.90 | 6.50 | 0.64 | 0.29 | 1.00 | — | 1.42 |
| SF | 0.29 | 93.80 | 0.26 | — | 0.56 | 0.45 | 0.54 | 0.03 | — |

2.2 试样制备

按不同的水灰比(m_w/m_c)制备浆体,其配合比见表2,掺和料的掺加方式均为内掺。考虑到所用低场核磁共振低温测孔仪探头线圈的尺寸较小,将制备的浆体注入 $\phi 5 \times 15$ mm的圆柱体模具中,然后置于相对湿度(95±1)%,温度(20±2)℃下养护1 d后拆模,随后继续在标准养护室饱水养护,在指定测试龄期(3、7、28、56 d)的前1 d,将试样取出,先抽真空6 h再加压饱水6 h,使试样中的孔隙尽可能被水填充。

表2 浆体的配合比

Table 2 Mix proportion of pastes

| Paste | m_w/m_c | Admixture | $w(\text{admixture})/\%$ |
|---------|-----------|------------------------|--------------------------|
| CE03 | 0.3 | No | 0 |
| CE04 | 0.4 | No | 0 |
| CE05 | 0.5 | No | 0 |
| CE04+NC | 0.4 | Nano CaCO ₃ | 4 |
| CE04+SF | 0.4 | SF | 10 |
| CE04+FA | 0.4 | FA | 30 |

2.3 试验方法

采用苏州纽迈电子科技有限公司生产的低场核磁共振低温测孔仪,将常温干燥的空气经过低温液浴槽制冷后,再通过调节加热电阻功率进行控温,最后到达样品空间,磁场强度为(0.30±0.05)T,仪器主频率约为12 MHz,探头线圈直径为10 mm,变温范围为-30~0℃,测定的孔隙尺寸范围为1~240 nm,采用CPMG脉冲序列测试,采样频率SW为200 kHz,半回波时间 τ 为90 μs,重复采样延迟TW为1 000 ms,回波个数NECH为800,累加次数NS为32。为明确样品水含量与弛豫信号量的关系,分别对不同样品逐步干燥来进行定标。由于仪器的归一化操作过程是将每次信号量除以对应的样品质量,仪器导出的数据需要换算成干样品的质量进行修正。

1)文中涉及的筛余、组成、水灰比等特殊说明外均为质量分数或质量比。

3 结果与讨论

3.1 孔结构与水灰比的关系

硬化水泥浆体中孔径分布连续且跨越多个数量级,不同学者对各种类型孔的界定范围提出了不同的分类方法^[12-14],本文综合已有学者的观点将孔划分为凝胶孔(1~10 nm)、小毛细孔(10~50 nm)和大毛细孔(50~10 000 nm)。

龄期为7 d时,不同水灰比硬化水泥浆体孔径分布曲线见图1.由图1可见,硬化水泥浆体的孔径分布曲线大致分为3个部分:第I部分由一些密集的锯齿状小峰组成,对应的孔径范围是1~10 nm,属于凝胶孔的范围,此时不同水灰比浆体孔径分布曲线无明显差异,说明水灰比的变化对凝胶孔无明显影响;第II部分对应的孔径范围是10~50 nm,属于小毛细孔范围,这部分波峰较为突出,其中以水灰比为0.5的硬化水泥浆体最为明显,其最大波峰对应的孔径更大,水灰比为0.4的硬化水泥浆体次之,说明小毛细孔的孔径随水灰比增大而增大;第III部分的孔径范围在50 nm以上,属于大毛细孔范围,随着水灰比的增大,孔径分布曲线呈现逐渐升高的趋势。

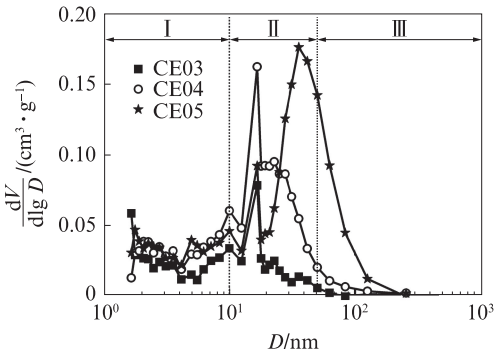


图1 不同水灰比硬化水泥浆体孔径分布曲线(7 d)
Fig. 1 Pore size distribution curves of hardened cement pastes with different m_w/m_c (7 d)

为了定量描述不同硬化水泥浆体孔径分布的变化情况,引入“凝胶孔占比”(φ_{gel})和“加权平均孔径”(D_{WMV})2个指标.由于仪器精度限制,忽略50 nm以上的孔径,本文孔隙率取50 nm以下孔体积分数, φ_{gel} 取小于10 nm的凝胶孔体积占1~50 nm孔径总体积的百分比, D_{WMV} 也只对 $D \leq 50$ nm的孔进行加权平均处理.龄期为7 d时,不同水灰比硬化水泥浆体的孔隙率、凝胶孔占比及加权平均孔径见表3.由表3可见:随着水灰比的增大,硬化水泥浆体的孔隙率逐渐由18%增加到41%,凝胶孔占比由86%降低到65%,这是由于水灰比增大,单位质量浆体中的水含

量也增大,水分子在迁移或蒸发过程中会留下较多孔径较大的毛细孔,最终导致孔隙率升高,而大的毛细孔占比的增加导致凝胶孔占比降低;CE03、CE04和CE05的加权平均孔径分别为11.0、16.4、27.3 nm,表现为随水灰比降低而升高。

表3 不同水灰比硬化水泥浆体的孔隙率、凝胶孔占比及加权平均孔径(7 d)

Table 3 Porosity, φ_{gel} and D_{WMV} of hardened cement pastes with different m_w/m_c (7 d)

| Paste | m_w/m_c | Porosity(by volume)/% | $\varphi_{gel}/\%$ | D_{WMV}/nm |
|-------|-----------|-----------------------|--------------------|--------------|
| CE03 | 0.3 | 18 | 86 | 11.00 |
| CE04 | 0.4 | 36 | 72 | 16.37 |
| CE05 | 0.5 | 41 | 65 | 27.28 |

3.2 孔结构与龄期的关系

图2为不同龄期下CE03的孔径分布曲线.由图2可见,不同龄期下CE03的孔径分布曲线也可以分为3个部分:第I部分属于凝胶孔范围,随龄期延长该部分的孔径体积逐渐增大;第II部分属于小毛细孔范围,存在1个较大的波峰和一系列锯齿峰,且随龄期延长峰高逐渐降低,这说明随龄期延长水化产物不断生成使小毛细孔的体积逐渐减小;第III部分属于大毛细孔范围,这部分不同龄期曲线之间无明显差异。

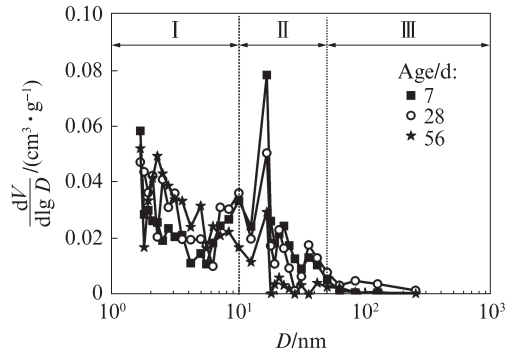


图2 不同龄期下CE03的孔径分布曲线
Fig. 2 Pore size distribution curves of CE03 at different ages

表4为不同龄期下CE03的孔隙率、凝胶孔占比及加权平均孔径.由表4可见:随着龄期的延长,CE03总孔隙率从7 d时的18%增加到56 d时的26%,且凝胶孔占比从7 d时的86%提升到56 d时的97%,这是由于水泥浆体在不断水化的过程中形成了大量的水化产物,特别是生成的凝胶产物从颗粒表面向四周充满水的空间伸出,形成致密的微观结构并具有很高的凝胶孔占比;此外,由于凝胶孔占比增大,小毛细孔和大毛细孔体积减小从而使其加权平均孔径由11.00 nm降低至3.94 nm。

表4 不同龄期下CE03的孔隙率、凝胶孔占比及加权平均孔径
Table 4 Porosity, φ_{gel} and D_{WMV} of CE03 at different ages

| Aged/d | Porosity(by volume)/% | $\varphi_{gel}/\%$ | D_{WMV}/nm |
|--------|-----------------------|--------------------|--------------|
| 7 | 18 | 86 | 11.00 |
| 28 | 25 | 89 | 9.95 |
| 56 | 26 | 97 | 3.94 |

3.3 掺和料对孔结构的影响

龄期为28 d时,CE04、CE04+NC和CE04+FA的孔径分布曲线见图3,其孔隙率、凝胶孔占比及加权平均孔径见表5.由图3和表5可见,纳米CaCO₃和粉煤灰的加入对硬化水泥浆体的微结构产生了很大的影响,其孔径分布有了较大的变化.

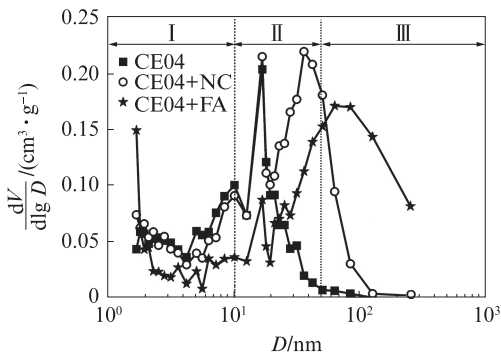


图3 CE04、CE04+NC和CE04+FA的孔径分布曲线(28 d)

Fig. 3 Pore size distribution curves of CE04, CE04+FA and CE04+NC (28 d)

表5 CE04、CE04+NC和CE04+FA的孔隙率、凝胶孔占比及加权平均孔径(28 d)

| Paste | Porosity(by volume)/% | $\varphi_{gel}/\%$ | D_{WMV}/nm |
|---------|-----------------------|--------------------|--------------|
| CE04 | 37 | 77 | 11.42 |
| CE04+NC | 42 | 65 | 24.33 |
| CE04+FA | 44 | 57 | 27.23 |

(1)从第I部分来看,2种掺和料的加入均降低了凝胶孔占比,与CE04相比,CE04+NC、CE04+FA的凝胶孔占比分别降低了19%和22%.这是因为纳米CaCO₃起惰性填料的作用,对凝胶孔的增加不会有太大帮助,反而使水泥含量降低,因此CE04+NC凝胶产物的生成量少于纯水泥硬化浆体CE04.粉煤灰虽然有一定的火山灰活性,但其掺量为30%,使水泥相对含量大大减少,且其自身二次水化所产生的凝胶量不足以弥补这一损失,因此其凝胶孔占比减少了22%.

(2)从第II部分来看,在10~20 nm孔径范围内CE04+NC的孔体积基本与CE04持平,而CE04+

FA孔体积远小于其他2个样品;20~50 nm之间CE04+NC和CE04+FA的孔体积逐渐高于CE04.纳米CaCO₃的加入对水泥硬化浆体中10~20 nm的较小毛细孔的影响不大,而粉煤灰的加入则会降低这部分较小毛细孔的量.这是由于纳米CaCO₃可以生成碳铝酸钙,其密度低于凝胶产物,且可以提高水泥水化速度,因此水泥含量的减少并没有对较小毛细孔产生影响;而粉煤灰掺量过大,对10~20 nm的较小毛细孔也有很大的影响.

(3)从第III部分来看,CE04+NC和CE04+FA的孔径分布曲线均明显高于CE04,其中CE04+FA的曲线最高,即纳米CaCO₃和粉煤灰均增大了大毛细孔的体积且粉煤灰的作用更加明显.纳米CaCO₃提高了40 nm左右的小毛细孔的体积,粉煤灰则主要提高了60 nm左右的大毛细孔的体积.这是由于纳米CaCO₃粒径小,在早期水化阶段就起到成核结晶作用,而粉煤灰粒径较水泥颗粒大且活性较弱,粉煤灰的二次水化反应产物的填充效应还没有充分发挥,使得中等毛细孔在水化过程中被保留下来.

由表5还可见:28 d龄期时,与CE04相比,CE04+NC和CE04+FA的孔隙率分别提高了14%、16%,同时加权平均孔径分别增大了12.91、15.80 nm.

龄期为28 d时,CE04和CE04+SF的孔径分布曲线见图4.由图4可见,CE04+SF的孔径分布曲线几乎没有1个比较大的波峰出现,整条曲线由一系列锯齿峰组成.这是由于硅灰具有高火山灰活性,能够在水泥自身水化的基础上,进一步消耗产生的Ca(OH)₂晶体,并产生更多的无定型胶凝产物,因此硅灰的加入对硬化浆体的微结构起到了显著的均匀和细化作用^[15].

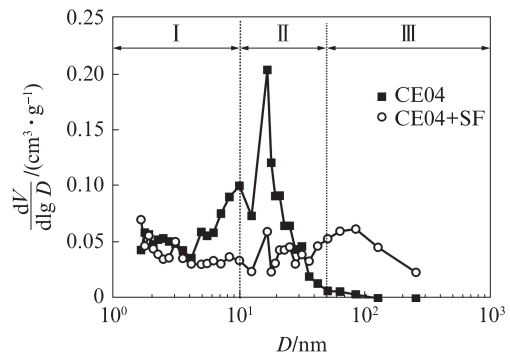


图4 CE04和CE04+SF的孔径分布曲线(28 d)

Fig. 4 Pore size distribution curves of CE04 and CE04+SF (28 d)

龄期为3、28 d,CE04和CE04+SF的孔隙率、凝胶孔占比及加权平均孔径见表6.由表6可见:3 d龄

期时,CE04+SF早期生成的凝胶产量少于CE04,因此其3d时凝胶孔占比为72%,略低于CE04(75%),但此时其孔隙率却比CE04要高出4%,这说明硅灰的填充作用发挥了一定效果;28d龄期时,由于硅灰的二次水化反应,此时CE04+SF的凝胶孔占比大幅提高,达到了92%,远高于CE04(77%)。

表6 CE04和CE04+SF的孔隙率、凝胶孔占比及加权平均孔径
Table 6 Porosity, φ_{gel} and D_{wMV} of CE04, CE04+FA and CE04+NC

| Paste | Age/d | Porosity (by volume)/% | $\varphi_{\text{gel}}/\%$ | D_{wMV}/nm |
|---------|-------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| CE04 | 3 | 28 | 75 | 14.60 |
| CE04+SF | 3 | 32 | 72 | 13.12 |
| CE04 | 28 | 37 | 77 | 11.42 |
| CE04+SF | 28 | 43 | 92 | 16.40 |

4 结论

(1)低场核磁共振低温测孔技术的试验结果表明,随着水灰比的增大,硬化水泥浆体毛细孔含量增大,凝胶孔占比逐渐降低,加权平均孔径逐渐增大。

(2)随着龄期的延长,硬化水泥浆体的孔隙率升高,凝胶孔占比逐渐增大,水化56d时水灰比为0.3的硬化浆体凝胶孔占比可达97%,同时加权平均孔径由于凝胶孔的增加和毛细孔的减少而逐渐降低。

(3)纳米CaCO₃和粉煤灰的加入增大了硬化水泥砂浆的有效水灰比,减少了水泥的相对含量,导致更少的凝胶产物的生成.与纯硬化水泥浆体相比,龄期28d时含纳米CaCO₃、粉煤灰硬化水泥浆体的凝胶孔占比分别降低了19%、22%,加权平均孔径分别增大了12.91、15.80nm.纳米CaCO₃主要增加40nm左右毛细孔的量,粉煤灰则主要增加60nm左右毛细孔的量.比两者活性更强的硅灰则显示出更强的细化孔径的作用,其二次水化反应使硬化水泥浆体的凝胶孔占比在28d时达到了92%。

参考文献:

[1] 马骁,叶雄伟,朱杰,等.钙基地聚合物孔结构对其28d抗压强度的影响[J].建筑材料学报,2017,20(4):543-547.
MA Xiao, YE Xiongwei, ZHU Jie, et al. Effect of pore structure of calcium-based geopolymer on 28 d compressive strength[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(4):543-547. (in Chinese)

[2] 杨凯,杨永,李欣媛,等.碱矿渣胶结材低温水化行为与早期

微观结构[J].建筑材料学报,2020,23(5):5-12.

YANG Kai, YANG Yong, LI Xinyuan, et al. Hydration behaviour and early microstructure of alkali-activated slag binder at low temperature[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5): 5-12. (in Chinese)

[3] LI G, YUAN J B, ZHANG Y H, et al. Microstructure and mechanical performance of graphene reinforced cementitious composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 114:188-195.

[4] SHEN Y Q, DENG M, LI-WU M O. Porosimetry techniques and their applications in pore structure characterization of hardened cement pastes[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(6):6-11.

[5] TANAKA K, KURUMISAWA K. Development of technique for observing pores in hardened cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(9):1435-1441.

[6] HEAD M K, BUENFELD N R. Confocal imaging of porosity in hardened concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(5):896-911.

[7] GUN'KO V M, TUROV V V, BOGATYREV V M, et al. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 118(1-3): 125-172.

[8] STRANG J H, WEBBER J. Spatially resolved pore size distributions by NMR [J]. Measurement Science and Technology, 1997, 8(5):555-561.

[9] PETROV O V, FURÓ I. A joint use of melting and freezing data in NMR cryoporometry [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 136(1-3):83-91.

[10] 王中平,王毅.简述核磁共振冷冻测孔法的原理及应用[J].材料导报.2013(1):129.
WANG Zhongping, WANG Tao. A brief introduction to the principle and application of nuclear magnetic resonance cryoporometry [J]. Materials Reports, 2013(1): 129. (in chinese)

[11] MITCHELL J, WEBBER J B W, STRANGE J H. Nuclear magnetic resonance cryoporometry [J]. Physics Reports, 2008, 461(1):1-36.

[12] MINDESS S, YOUNG J F, DARWIN D. Concrete [M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1981:68-70.

[13] MEHTA P K, MONTEIRO P. Concrete: Microstructure, properties, and materials [M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 2013:32-33.

[14] JENNIGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(3): 275-289.

[15] KONG D, CORR D J, HOU P, et al. Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 63(10): 30-41.