

# 新拌充填料浆核磁共振特征研究

周科平, 艾凯明, 张健, 李杰林

中南大学资源与安全工程学院, 长沙 410083

**摘要** 为研究充填料浆早期水化过程中水的分布特征和演化规律, 采用低场核磁共振技术(NMR)探讨新拌充填料浆中水的横向弛豫时间( $T_2$ )分布和峰面积随水化时间的演化规律。结果表明, 在充填料浆早期水化过程中, 其 $T_2$ 分布包括3个峰。1号峰为充填料浆中的吸附水产生的信号; 2号峰为固体颗粒之间的孔隙水产生的信号; 3号峰为充填料浆中自由水产生的信号。随着水化时间的增加, 1号峰的峰面积不断减小, 表明充填料浆中水由吸附水转化成化学结合水和自由水; 2号峰的峰面积出现波动但总体稳定, 说明孔隙水未发生明显变化; 3号峰的峰面积不断增加, 反映了充填料浆的泌水现象。3个峰的峰面积之和随水化时间不断降低, 反映了充填料浆中吸附水转化成化学结合水的进程。

**关键词** 充填料浆; 核磁共振; 横向弛豫时间; 水化早期

**中图分类号** TD853

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.36.008

## Nuclear Magnetic Resonance Characteristics in Fresh Filling Slurry

ZHOU Keping, AI Kaiming, ZHANG Jian, LI Jielin

School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

**Abstract** The distribution and the peak area of the transverse relaxation time ( $T_2$ ) of water in a fresh filling slurry are studied by the low-field Nuclear Magnetic Resonance (NMR) to obtain the water distribution and the evolution law in the fresh filling slurry during the early hydration. The results are as follows: During the early hydration of the filling slurry, the  $T_2$  distribution of water includes three peaks. Peak 1 represents the signal generated by the adsorbed water in the filling slurry; peak 2 is the signal generated by the pore water between solid particles; peak 3 stands for the signal generated by the free water in the filling slurry. With the increase of the hydration time, the 1st peak area decreases continuously, indicating the transformation from the adsorbed water into the chemically bound water and the free water; the 2nd peak area fluctuates, but remains stable in general, indicating that the pore water changes not significantly; the increase of the 3rd peak area shows the bleeding phenomenon in the fresh filling slurry. With the increase of the hydration time, the sum of the three peak areas is constantly reducing, indicating the process of the adsorbed water transforming into the chemically bound water in the filling slurry.

**Keywords** filling slurry; Nuclear Magnetic Resonance (NMR); transverse relaxation time; early hydration

### 0 引言

近年来, 国内外学者对充填材料配比试验、充填围岩作用机理、充填料浆的流动性等做了大量研究, 而对充填料浆水化反应机理研究较少。在水泥水化方面也做了大量研究。前人已采用多种方法研究水泥水化过程, 如量热法<sup>[1]</sup>、超声波法<sup>[2]</sup>、X射线衍射(XRD)<sup>[3]</sup>、扫描电镜(SEM)<sup>[4]</sup>等。然而, 前人的研究主要集中在水化产物、水化放热等, 对于水化过程中水的变化情况研究甚少。充填料浆早期水化过程, 水的分布特

征和转变规律对于充填料浆的和易性和水化反应速度有着重要影响。核磁共振技术利用<sup>1</sup>H的弛豫信号可测量充填料浆中水的含量及其分布的变化规律, 具有所需样品量少、无破坏性、重复性好等优点<sup>[5]</sup>。

本文以新搅拌好的充填料浆为对象, 用低场核磁共振技术(NMR)探测了新拌充填料浆中水的横向弛豫时间( $T_2$ )分布, 研究了充填浆体早期水化过程水分的迁移和转变规律。

收稿日期: 2013-09-29; 修回日期: 2013-11-01

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAC09B02); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20130162120012)

作者简介: 周科平, 教授, 研究方向为深部采矿与矿山岩石力学与工程等, 电子信箱: kpzhou@vip.163.com

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

试验骨料选用贵州某金矿尾砂,其颗粒很细,尾矿颗粒小于0.5mm,200目以下所占比重达到93.8%。尾矿主要化学成分包括:SiO<sub>2</sub>(31.46%)、CaO(16.46%)、MgO(5.45%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10.92%)和MnO(0.62%)。胶凝材料选用P.C32.5硅酸盐水泥,水选用自来水。

### 1.2 实验方案

首先,依据全尾矿的粒径分布,把全尾矿烘干、碾散和过筛,取筛分后全尾矿用于试样制备。其次,把灰砂质量比为1:3的水泥与尾砂搅拌均匀,加入自来水搅拌均匀成质量浓度64%为充填料浆,加水搅拌时间控制在3min内。水泥与尾砂的称重选用梅特勒PL4002型电子天平,自来水的量取选用量筒。最后,将充填料浆装入Φ50mm×63mm的有盖圆柱体模具内,并用保鲜膜包装,共制备4个试样。

实验设备采用上海纽迈科技有限公司生产的AniMR-150核磁共振分析系统。实验时,将制备好的试样置于射频线圈的中心,进行CPMG脉冲序列实验。CPMG实验参数为:频率主值 $SF_1=12\text{MHz}$ ;中心频率 $O_1=536.3276\text{KHz}$ ;采样点数 $TD=1024$ ;接收机带宽 $SW=100\text{KHz}$ ;开始采样时间 $D_3=0\mu\text{s}$ ;等待时间 $TR=1000\text{ms}$ ;模拟增益 $RG_1=17$ ;数字增益 $RG_2=3$ ;累加采样 $NS=32$ ;90°脉宽 $P_{90}=18.5\mu\text{s}$ ;180°脉宽 $P_{180}=37\mu\text{s}$ ;半回波时间 $\tau=300\mu\text{s}$ ;回波个数 $EchoCnt=5000$ 。CPMG实验中,从加水搅拌开始记时,5min后首次采集 $T_2$ ,之后每隔一段时间采集 $T_2$ 数据。由于硅酸盐水泥的早期水化大概为加水后的3h内<sup>[6]</sup>,所有采集信号总时间控制在200min内。实验过程中所采集的 $T_2$ 数据通过 $T_2$ 反演软件进行反演,从而得到充填料浆中不同状态水的核磁信号强度和弛豫时间构成的波谱,即充填料浆的 $T_2$ 图谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $T_2$ 谱分布

充填料浆在5~200min内的 $T_2$ 谱如图1所示。由图1可见, $T_2$ 谱共包括3个弛豫峰,从左至右定义为1号峰、2号峰和3号峰。3个峰的 $T_2$ 分布为:1号峰,0.24~6.14ms;2号峰,37.65~114.98ms;3号峰,811.13~1232.85ms。处于不同束缚状态的水的 $T_2$ 不一样<sup>[7,8]</sup>,每一个弛豫峰代表一种束缚状态的水。因此,CPMG实验检测到充填料浆中的3种不同束缚状态的水。

图2为自来水的 $T_2$ 谱。由图2可见,自来水峰顶 $T_2$ 值(1.2s)与图1中的3号峰峰顶 $T_2$ 值(1s)十分接近。因此,3号峰为充填料浆中的自由水产生的弛豫信号。充填料浆中存在化学结合水、吸附水、孔隙水、自由水。Jehng<sup>[9]</sup>测得水泥浆体化学结合水的表观横向弛豫时间为12 $\mu\text{s}$ 。相关研究<sup>[10,11]</sup>表明,化学结合水的 $T_2$ 值十分短暂,CPMG实验无法采集到试样中化学结合水的信号。因此, $T_2$ 谱的3个峰对应吸附水、孔隙水和自由水中氢核的核磁共振信号。由于吸附水的流动性比

孔隙水小,而孔隙水的流动性又比自由水流动性小。研究表明, $T_2$ 时间越短,水的流动性越差<sup>[8]</sup>。据此,1号峰为吸附水产生的弛豫信号;2号峰为孔隙水产生的弛豫信号。由图1可见,1号峰峰面积所占比例最大,即充填料浆中的水主要以吸附水的形式存在。

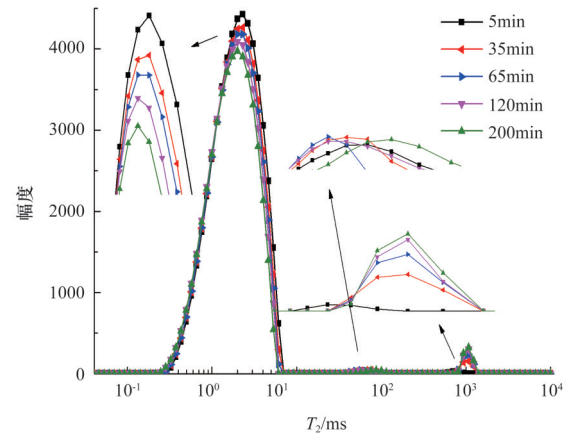


图1 充填料浆的 $T_2$ 谱

Fig. 1  $T_2$  distribution of filling slurry

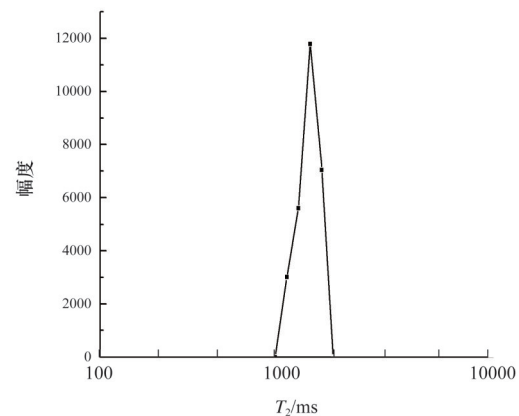


图2 自来水的 $T_2$ 谱

Fig. 2  $T_2$  distribution of tap water

### 2.2 $T_2$ 谱面积分析

$T_2$ 谱面积与充填料浆中非化学结合水的量成正比。因此, $T_2$ 谱峰面积的变化,反映了充填料浆中吸附水、孔隙水和自由水的变化。随着充填料浆水化反应的进行,各个峰的峰面积以及总的峰面积的变化趋势如图3所示。

随着水化时间的增加,1号峰峰面积逐渐减小。在65min之前,其下降幅度比较大,由53300下降到50873。之后,峰面积下降幅度较小,到200min时下降到47229。这表明,65min之前,充填料浆中吸附水下降速度较快;65~200min之间,充填料浆中吸附水下降速度相对较慢。2号峰峰面积随水化时间的增加出现波动,但总体变化不大,相对其他两个峰而言,

其峰面积变化很小。随着水化反应的进行,3号峰峰面积逐渐增加。在65min之前,其峰面积上升幅度比较大,由73增加至606。之后,上升幅度较小,到200min时增加至769。其峰面积变化量表明充填料浆中泌水量与水化时间的关系。总的峰面积的变化趋势与1号峰峰面积的变化趋势类似,在65min之前,其下降幅度比较大,由53532下降至50809。之后,峰面积下降幅度较小,到200min时下降至48167。早期水化过程中,水泥水化反应消耗部分水泥颗粒表面的吸附水,从而吸附水的量下降。同时,充填料浆静置过程中,吸附水和孔隙水转换为自由水使得充填料浆发生泌水现象,泌水量随时间而增加。孔隙水处于吸附水和自由水之间,因而孔隙水的量处于动态平衡,变化不大。此外,由于核磁共振设备的磁场随时间会发生轻微变化,所以CPMG实验采集的 $T_2$ 谱面积会发生轻微波动。2号峰面积本身比较小,所以其值受

到实验误差的影响较大。由于CPMG实验无法检测到试样中化学结合水,所以总的峰面积的减少量为充填料浆水化过程中化学结合水的生成量。由总峰面积图可知,65min之前,充填料浆的水化反应较快;65~200min之间,充填料浆的水化反应相对较慢。

$T_2$ 谱面积分布表明,充填料浆早期水化过程中,水主要以吸附水的形式存在。总峰面积随水化时间而持续降低,反映了水化反应中物理结合水(吸附水、孔隙水、自由水)转变为化学结合水的水化过程。低场核磁共振技术可以实时检测充填料浆水化进程,打破传统检测水化过程需要终止水化反应的局限,具有快速、高效和无损等优点,为充填料浆水化过程动态检测提供一种新的方法。运用核磁共振技术可以实时检测充填料浆各种状态水的分布及其变化,为评价充填料浆的和易性提供依据。

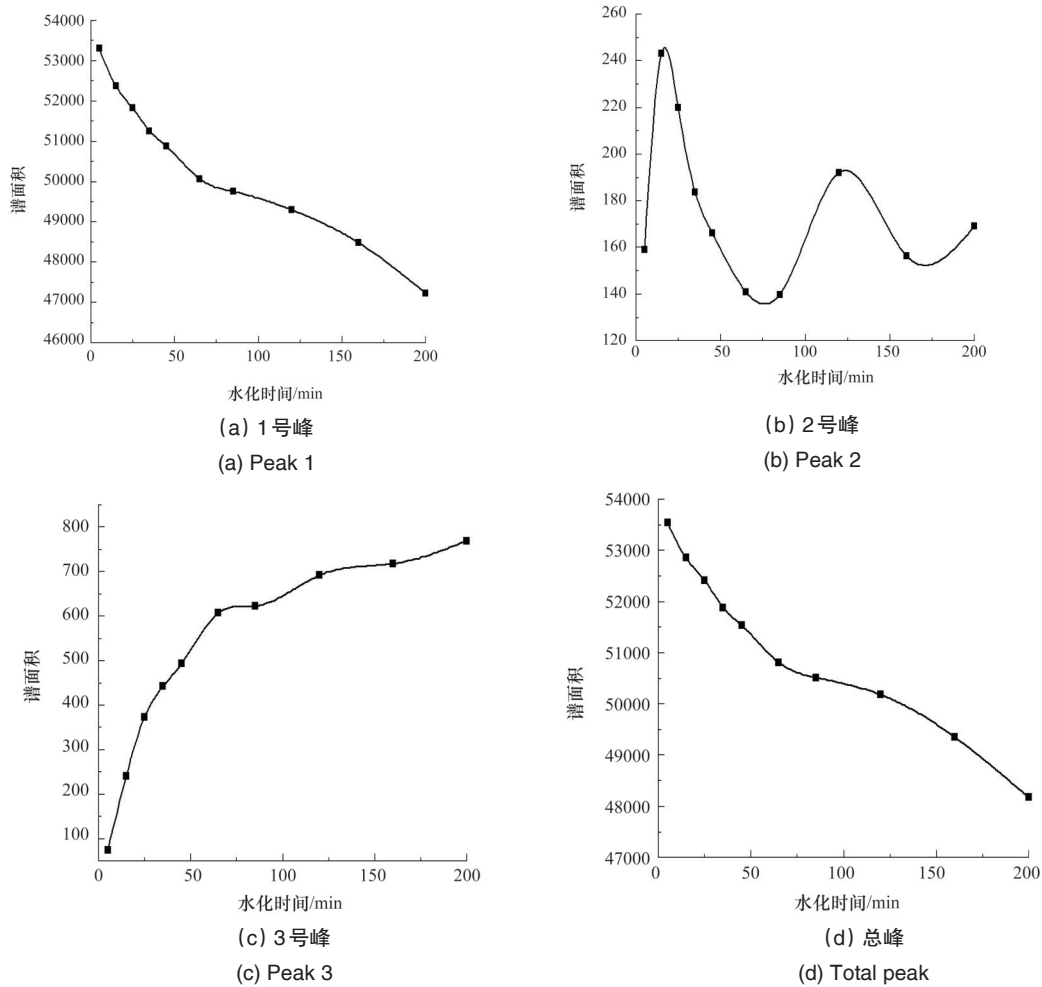


图3 谱面积与水化时间的关系

Fig. 3 Spectrum area versus hydration time

### 3 结论

(1) 因为CPMG实验能检测充填料浆中不同状态水的含量随水化时间的分布与变化规律,而充填料浆水化过程与水的状态和含量紧密相关,所以低场核磁共振技术可以用于检

测充填料浆水化过程。这种检测方法具有无损性,快捷性和可动态观测等优点。

(2) 早期水化过程中,CPMG实验可以测量到充填料浆中的吸附水、孔隙水和自由水。数据表明,充填料浆中吸附

水含量最多,其值在98%以上。

(3)  $T_2$ 谱面积与充填料浆中非化学结合水的量成正比。峰面积变化能反映出充填料浆中吸附水、自由水和孔隙水的变化。早期水化过程中,吸附水的量逐渐减小,化学结合水和自由水的量逐渐增加。总的峰面积的减少量为水化反应中生成的化学结合水的量。

(4) 总峰面积变化表明,从加水搅拌开始到65min,水化反应比较快,之后水化反应速度较慢,这说明充填料浆早期水化中预诱导期为65min。

#### 参考文献 (References)

- [1] Langan B W, Weng K, Ward M A. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(7): 1045-1051.
- [2] Sun Z, Voigt T, Shah S P. Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(2): 278-287.
- [3] 洪汉烈, 陈建军, 杨淑珍, 等. 水泥熟料定量分析的全谱拟合法[J]. 分析测试学报, 2001(2): 5-8.  
Hong Hanlie, Chen Jianjun, Yang Shuzhen, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2001(2): 5-8.
- [4] 黄士元. 粉煤灰水泥浆体结构的扫描电镜观察[J]. 武汉建材学院学报, 1982(3): 255-260.  
Huang Shiyuan. Journal of Wuhan Institute of building materials, 1982(3): 255-260.
- [5] 肖立志. 核磁共振成像测井与岩石核磁共振及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 1-26.  
Xiao Lizhi. NMR imaging logging principles and applications[M]. Beijing: Science Press, 1998: 1-26.
- [6] 冯乃谦. 新实用混凝土大全[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 22.  
Feng Naiqian. New practical complete works of concrete[M]. Beijing: Science Press, 2001: 22.
- [7] Brownstein K R, Tarr C E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells[J]. Physical Review A, 1979, 19(6): 2446-2453.
- [8] Hanne C B, Andersen H J, Karlsson A H. Comparative study of low-field NMR relaxation measurements and two traditional methods in the determination of water holding capacity of pork[J]. Meat Science, 2001, 57: 125-132.
- [9] Jehng J Y. Microstructure of wet cement pastes: A nuclear magnetic resonance study[D]. Evanston: Northwestern University, 1995.
- [10] 孙振平, 庞敏, 俞洋, 等. 减水剂对水泥浆体横向弛豫时间曲线的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 537-543.  
Sun Zhenping, Pang Min, Yu Yang, et al. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2011, 39(3): 537-543.
- [11] Prammer M G, Drack E D, Bouton J C, et al. Measurements of clay-bound water and total porosity by magnetic resonance logging[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver: Society of Petroleum Engineers, 1996: 311-320.

(责任编辑 吴晓丽)

·学术动态·



## “第十届中国青年女科学家奖”颁奖

2013年12月17日,全国妇联、中国科协、中国联合国教科文组织全国委员会、欧莱雅(中国)在北京举行“中国青年女科学家奖十周年纪念大会暨第十届中国青年女科学家奖颁奖仪式”。

中国科学院物理研究所研究员杜世萱、南京大学生命分析化学国家重点实验室副主任徐静娟、北京大学物理学院大气与海洋科学系研究员孟智勇、复旦大学微电子学院教授曾璇、复旦大学上海医学院教授雷群英、北京林业大学材料科学与技术学院教授许凤、中国科学院上海药物研究所研究员谢欣、云南大学生命科学学院副院长于黎、中国科学院上海生命科学研究院营养科学研究所研究员王慧、北京生命科学研究所以高级研究员王晓晨10人获得“第十届中国青年女科学家奖”。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35533/n38575/15133091.html>。