

doi:10.3969/j.issn.1674-4764.2013.02.024

快速失水条件下纤维素醚改性水泥浆体水化规律

马保国, 苏雷, 蹇守卫, 赵志广, 刘敏

(武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要:以泡沫混凝土为高吸水性基体,研究了薄层纤维素醚改性水泥浆体在快速失水条件下的水化规律。从水泥浆体表面至与基体界面处,将水泥浆体平均分为 3 层,利用失水速度、含水率、XRD、FTIR 和 TG-DSC-DTG 等测试方法对每层 6 h、12 h、1 d 和 3 d 的试样进行分析。结果表明:水化时间小于 6 h 时,各层水泥浆体快速失水,只在第 2 和第 3 层中检测到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰。当水化时间大于 12 h 时,失水速度显著降低,在 3 层水泥浆体中均可检测到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰,且从浆体表层至与基体界面处,水化产物衍射峰的强度不断增大,水化产物 C-S-H 凝胶中硅氧四面体的聚合态发生变化。随着水化时间延长,水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰和振动峰不断增强。

关键词:纤维素醚;水泥浆体;失水速度;快速失水;泡沫混凝土

中图分类号:TU528.01 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2013)02-0147-06

Hydration Mechanism of Cellulose Ether Modified Cement Pastes Under Rapid Water-Loss

Ma Baoguo, Su Lei, Jian Shouwei, Zhao Zhiguang, Liu Min

(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

Abstract: With foamed concrete as the absorbing substrate, under rapid water-loss, the hydration mechanism of cellulose ether modified thin layer cement pastes was studied. The cement pastes were divided into three layers from surface to interface. Each layer cement paste of 6 h, 12 h, 1 d and 3 d ages was analyzed by using water-loss speed, moisture content, XRD, FTIR and TG-DSC-DTG. The results show that cement pastes of different layers quickly lose water when hydration time is less than 6 hours and characteristic diffraction peaks of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are detected only in the second and third layer. The water-loss speed significantly decreases when hydration time is more than 12 h and characteristic diffraction peaks of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are detected in every layer. The content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ increases continuously from the first layer cement paste to the third layer cement paste and aggregation state of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ in C-S-H gel changes. The intensity of diffraction and vibration peaks of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ within cement pastes increases as hydration time prolongs.

Key words: cellulose ether; cement pastes; water-loss speed; rapid water-loss; foamed concrete

外墙外保温系统中的抗裂砂浆(3~5 mm)、粘 (10~20 mm)等相比厚度和尺度较大的普通砂浆或
结砂浆(3~8 mm)及水工建筑的修补加固砂浆 混凝土,具有表面积大和初始失水严重的特点,使用

收稿日期:2011-12-01

基金项目:国家自然科学基金(50902107);国家科技支撑计划(2011BAJ04B02);中央高校基本科研业务费专项资金(2011-YB-03)

作者简介:马保国(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事高性能水泥与混凝土研究,(E-mail)mbgjob@163.com。

时温/湿度变化剧烈,导致砂浆结构的动态演变会形成不同相之间截然不同的尺寸、形状和空间分布,从而导致砂浆的最终物理性能差异。尽管 Jenni^[1]很早就认识到“薄层砂浆的主要特征是高的水灰比,但由于薄层系统的高面积/体积,砂浆会迅速硬化,最终使水泥水化的程度小于 30%”。对于快速失水、大表面积的特殊薄层结构, Messan 等^[2]利用光学系统对砂浆在 0~24 h 内的自由形变进行了研究,对纤维素醚、EVA、玻璃纤维在砂浆中的抗裂原理进行了分析。Bentz 等^[3]利用 XRD(X 射线衍射)技术研究了瓷砖粘接剂。Pourchez 等^[4-5]研究了纤维素醚对水泥浆体微观结构的影响。Jenni^[6]等研究了湿养护过程中聚合物改性砂浆微观结构和物理性能的变化。Knapen 等^[7-8]研究了水溶性聚合物在水泥砂浆中的桥联作用。在中国,王培明等^[9-10]研究了纤维素醚对水泥浆体的物理性能和水化的影响。张国防等^[11-12]利用等温量热法、核磁共振谱分析、X 射线衍射相分析以及热重-差示扫描量热分析方法,研究了羟乙基甲基纤维素对水泥水化的影响,指出羟乙基甲基纤维素能够降低水化放热速率和水化放热量。但总的来说,目前研究主要集中在普通砂浆水化规律或薄层结构物理性能。快速失水环境下的薄层砂浆因失水和薄层结构不均匀性导致砂浆硬化和微结构形成及水化产物的分布规律尚未见报道。

笔者以泡沫混凝土为高吸水性基体,研究薄层纤维素醚改性水泥浆体在快速失水条件下的水化规律。对水泥浆体进行分层处理,研究水化产物在时间和空间上的分布规律。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料

采用湖北华新水泥厂生产的 42.5 普通硅酸盐水泥,质量密度为 3.15 g/cm³,其物理性能和化学成分分别见表 1 和表 2。纤维素醚为美国赫克力士集团公司生产的羟丙基甲基纤维素醚(以下简称 HPMC),粘度为 100 Pa·s。高吸水性基体为自制泡沫混凝土,24 h 的吸水率为 65%,孔隙率为 75%,体积密度为 500 kg/m³。采用数字显微镜(KH-7700)观察泡沫混凝土的结构,放大倍数为 100 倍。如图 1 所示,泡沫混凝土孔径为 200~500 μm,多为开孔结构,孔壁薄且有缺陷,致使孔与孔间相连。当水泥浆体成型在其表面时,水可以迅速由泡沫混凝土表面进入内部。

表 1 水泥的物理性能

细度 (80μm, %)	标准稠 度需水 率/%	凝结时间/h		抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
		初凝	终凝	7 d	28 d	7 d	28 d
3.20	26.20	3.38	4.57	25.98	42.70	6.35	9.42

表 2 水泥的化学组成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Loss
21.04	6.94	2.36	61.27	1.32	0.19	1.94	3.76

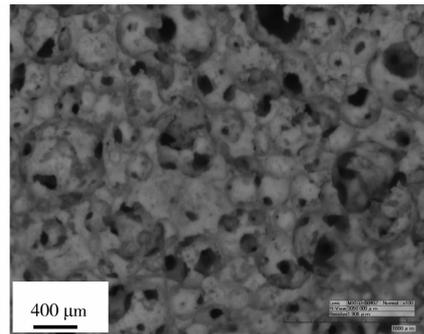


图 1 泡沫混凝土微结构图

1.2 试验方法

HPMC 掺量为水泥质量的 0.4%,水灰比为 0.40,搅拌完毕后,用自制模具在擦拭干净的泡沫混凝土表面成型,模具的尺寸为:40 mm×40 mm×6 mm,在成型好的试样上面覆盖保鲜膜,侧面涂上石蜡。养护温度为(20±5)℃,相对湿度为 65%,分别养护 6 h、12 h、1 d 和 3 d,用刀片和切片机制水泥浆体表面至与基体界面处将试样平均分为 3 层,如图 2 所示。

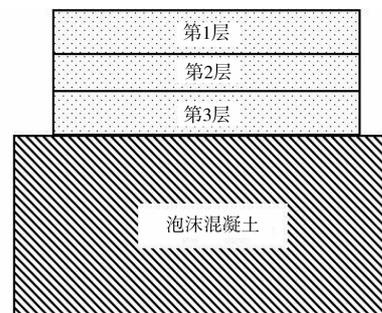


图 2 取样示意图

为保证测试结果的准确性,平行成型 6 组试样,其中 5 组用于测试各层试样不同龄期的失水速度和含水率,失水速度按式(1)计算,含水率为各层水泥浆体中 t 时刻剩余水量与初始含水量之比。1 组用于 XRD、FTIR 和 TG-DSC-DTG 分析,用无水乙醇中止水化。采用日本 Rigaku(理学)公司 D/Max-

RB 转靶 X 射线衍射仪析进行物相分析,美国热电尼高力公司 Nexus 智能型傅立叶变换红外光谱仪测量分子的振动光谱研究分子的结构与性能,美国 PE 公司生产的差示扫描量热仪测定物质的热分解温度和含量。

$$P = (m_{t_1} - m_{t_2}) / ((t_2 - t_1) \cdot S) \quad (1)$$

式中: P 为失水速度, $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; m_{t_1} 为 t_1 时各层试样的质量, g ; m_{t_2} 为 t_2 时各层试样的质量, g ; S 为试样的面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 失水速度与含水率

表 3 为各层水泥浆体不同龄期的失水速度和含水率。水化 6 h 时,各层的失水速度分别为 184.4、175.2 和 168.3 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,失水率分别为 78.7%、77.1% 和 74.2%。可以看出,从表面第 1 层至界面处第 3 层,水泥浆体的失水速度不断降低,导致从表面第 1 层至界面处第 3 层,水泥浆体的含水率不断增大。从 6 h 至 12 h,各层水泥浆体的失水速度急剧降低,失水速度分别为 17.7、15.1 和 13.0 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。随着龄期的延长,各层水泥浆体的失水速度继续降低,当龄期大于 1 d,失水速度降低的趋势变缓。

表 3 水泥浆体的失水速度与含水率

龄期	层	失水速度/ ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	含水率/%
6 h	1	184.4	9.6
	2	175.2	10.3
	3	168.3	11.6
12 h	1	17.7	6.2
	2	15.1	7.9
	3	13.0	9.6
1 d	1	2.3	5.3
	2	2.1	7.1
	3	1.8	8.9
3 d	1	0.5	4.6
	2	0.4	6.5
	3	0.3	8.4

泡沫混凝土在水泥硬化初期形成大量相互连通的毛细孔隙,在凝结过程中,液膜在重力和表面张力排液以及料浆挤压的双重作用下产生不均匀扩散,从而导致封闭的泡沫孔产生缺陷,凝结后表现为不完整的孔,表现为高吸水性^[13]。由于纤维素醚具有

缓凝作用,水化时间小于 6 h 时,水泥浆体未完全硬化,在毛细管力的作用下,各层水泥浆体快速失水。水化 12 h 后,水泥浆体开始硬化和浆体中含水率降低,导致各层水泥浆体失水速度降低。当水化时间大于 12 h 时,水泥浆体已经硬化,各层的失水速度显著降低。

2.2 XRD

图 3、4、5 和 6 分别为水泥浆体水化 6 h、12 h、1 d 和 3 d XRD 图谱。在水泥浆体水化 6 h 的 XRD 图谱中,只在第 2 和第 3 层中检测到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰。当水化时间大于 6 h 时,在 3 层水泥浆体中均可检测到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰,且从浆体表层至与基层界面处,水化产物衍射峰的强度不断增大。随着水化时间的延长,水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰不断增强。

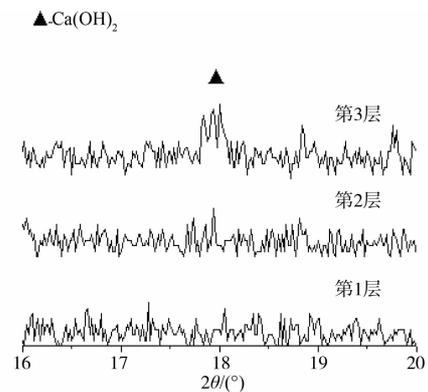


图 3 水泥浆体水化 6 h XRD 图谱

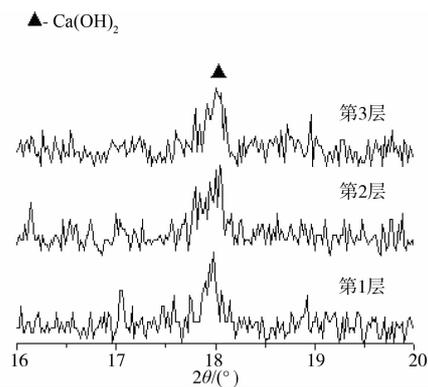


图 4 水泥浆体水化 12 h XRD 图谱

水泥浆体在泡沫混凝土表面成型后,由于泡沫混凝土的高吸水率和水泥浆体未完全硬化,水泥浆体很快失去大量水。一方面,水从表面第 1 层向界面处的第 3 层迁移,导致各层浆体中用于水泥水化水的含量不同;另一方面,在水向泡沫混凝土基体迁移的过程中,与水化产物形成相关的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 OH^- 等离子也被从表层“搬运”到界面处^[14]。泡沫

混凝土基体快速吸水过程中水分的迁移导致的水泥浆体内部水分分布不均匀,最终导致水泥浆体微结构形成不同,使水化产物空间分布不同。

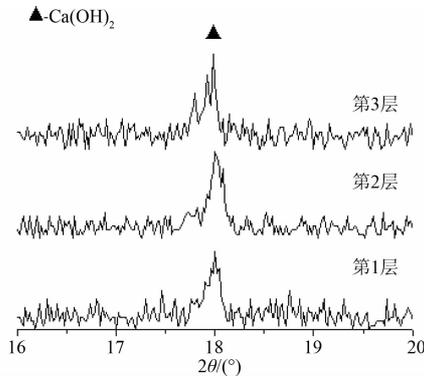


图 5 水泥浆体水化 1 d XRD 图谱

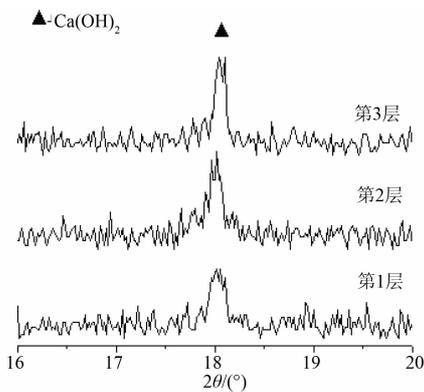


图 6 水泥浆体水化 3 d XRD 图谱

2.3 FTIR

图 7、8、9 和 10 分别为水泥浆体水化 6 h、12 h、1 d 和 3 d FTIR(傅氏转换红外光谱分析)图谱。3 650 cm^{-1} 处出现与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成有关 OH^- 的振动峰,且从第 1 层至第 3 层, OH^- 的振动峰不断增强。随着水化时间的延长, OH^- 的振动峰不断增强,说明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的数量不断增加。

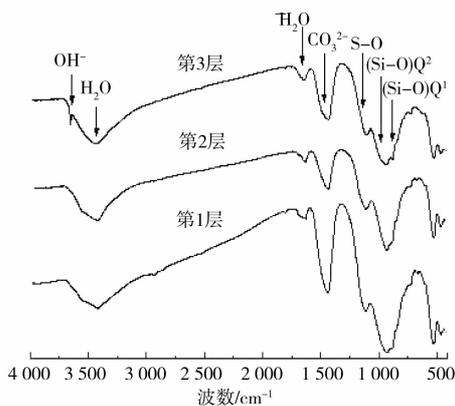


图 7 水泥浆体水化 6 h FTIR 图谱透过率峰值位置

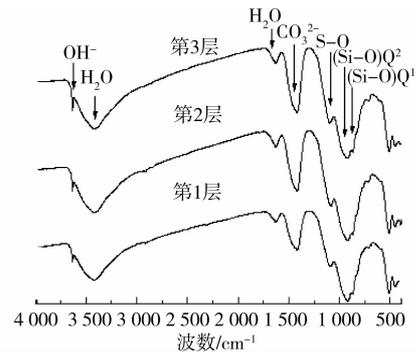


图 8 水泥浆体水化 12 h FTIR 图谱透过率峰值位置

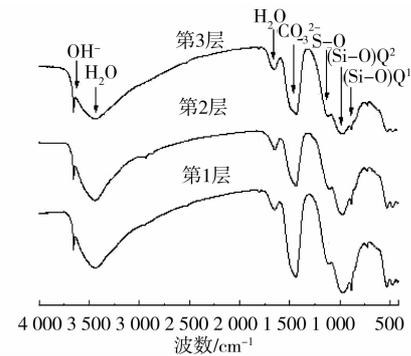


图 9 水泥浆体水化 1 d FTIR 图谱透过率峰值位置

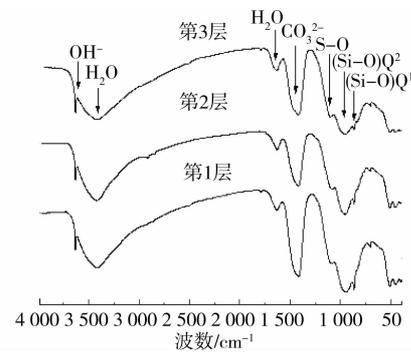


图 10 水泥浆体水化 3 d FTIR 图谱透过率峰值位置

从水泥浆体的表面至界面处,各层的失水速度和含水率不同,水泥浆体内部可用于水泥水化的水分布不同,导致水泥浆体在厚度方向上水化程度不一致,最终使得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等水化产物在各层之间呈现出不同的分布规律。 H_2O 的振动峰出现在 1 625 cm^{-1} 和 3 400 cm^{-1} 。由于早期钙矾石的形成,1 120 cm^{-1} 为 S-O 键的振动峰。碳酸盐的特征振动峰分别在 1 450 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} 出现。

由于在 C-S-H 凝胶形成过程中硅氧四面体聚合度的变化, Si-O 键的不对称收缩振动峰从 930 cm^{-1} 向高波数 980 cm^{-1} 发生迁移^[15]。从第 1 层至第 3 层水泥浆体, Q^2 振动峰的强度不断减弱, Q^1 振动峰的强度不断增大,说明界面处的水泥浆体结构中较表面的水泥浆体含有较多的 Q^2 和较少的

Q^1 。从表面处的水泥浆体至界面处, Q^1 和 Q^2 振动峰强度的变化,说明水化产物 C-S-H 凝胶中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的聚合态发生变化。由于 HPMC 与水化相或未水化相的振动峰重叠,未见到 HPMC 的振动峰。

2.4 TG-DSC-DTG

图 11 为水化 12 h 第 2 层水泥浆体 TG-DSC-DTG(热重分析-差示扫描量热法-导数热重分析法)分析。DSC 曲线主要存在 4 个吸热峰:105 °C 左右的自由水蒸发和部分吸附水脱水引起的吸热峰;420~470 °C 之间 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 受热失去结构水引起的吸热峰;690 °C 左右 CaCO_3 受热分解引起的吸热峰;720 °C 左右 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 发生晶型转变引起的吸热峰^[16]。

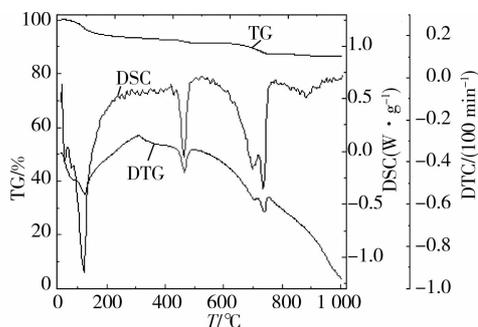


图 11 第 2 层水泥浆体水化 12 h TG-DSC-DTG 分析

根据 TG 曲线在 420~470 °C 质量变化,计算不同龄期和不同层水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量,结果见表 4。由表 4 可以看出,随着龄期的延长,从 6 h 至 3 d,同一层水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量不断增加。水化时间小于 12 h 时,水泥浆体中仍有大量的水可以用于水泥水化,随着水化时间的延长,水化程度不断增大,水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量不断增加。水

表 4 不同龄期水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量

龄期	层	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量/%
6 h	1	0.60
	2	0.75
	3	0.93
12 h	1	1.35
	2	1.56
	3	1.87
1 d	1	1.98
	2	2.12
	3	2.25
3 d	1	2.42
	2	2.51
	3	2.64

化时间大于 12 h 时,由于基体的吸水,导致浆体中用于水泥水化水的含量不断降低,水化程度增大的趋势变缓,表现为水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量增加的趋势变缓。以第 2 层水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量变化为例,水化 12 h 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量为 1.56%,较 6 h(0.75%)时增大了 108%,水化 1 d 时较 12 h 增大了 36%,水化 3 d 时较 1 d 增大了 18%。

水化时间小于 12 h 时,从第 1 层至第 3 层水泥浆体, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量不断增加。水化时间大于 12 h 时,水泥浆体已经基本硬化和毛细孔中水不断减少, Ca^{2+} 、 OH^- 等离子迁移速率变慢,导致水泥浆体中各层间 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量增加的趋势变缓。

3 结论

1) 水化时间小于 6 h 时,水泥浆体未完全硬化,在毛细管力的作用下,各层水泥浆体快速失水。水化 12 h 后,水泥浆体开始硬化和浆体中含水率降低,导致各层水泥浆体失水速度降低。当水化时间大于 12 h 时,水泥浆体已经硬化,各层的失水速度显著降低。

2) 水化 6 h 时,只在第 2 和第 3 层水泥浆体中检测到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰。当水化时间大于 6 h 时,在 3 层水泥浆体中均可检测到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰,且从浆体表层至与基层界面处,水化产物衍射峰的强度不断增大。

3) 水化时间小于 12 h 时,从第 1 层至第 3 层水泥浆体, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量不断增加。水化时间大于 12 h 时,水泥浆体中各层间 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量增加的趋势变缓。

参考文献:

- [1] Jenni A. Microstructural evolution and physical properties of polymer-modified mortar [D]. Switzerland: University of Bern, 2003: 54-55.
- [2] Messan A, Ienny P, Nectoux D. Free and restrained early-age shrinkage of mortar: influence of glass fiber, cellulose ether and EVA [J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 3(33): 402-410.
- [3] Bentz D P, Haecker C J, Peltz M A, et al. X-ray absorption studies of drying of cementations tile adhesive mortars [J]. Cement and Concrete Composites, 2008 (30): 361-373.
- [4] Pourchez J, Grosseau P, Rouèche P E, et al. Impact of cellulose ethers on the cement paste microstructure [C]//10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Berlin: Germany, 2007:

- 6-7.
- [5] Pourchez J, Grosseau P, Guyonnet R, et al. HEC influence on cement hydration measured by conductometry [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006(36): 1777-1780.
- [6] Jennia A, Zurbriggen R, Holzer L, et al. Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006 (36): 79-90.
- [7] Knapen E, Gemert D V. Effect of under water storage on bridge formation by water-soluble polymers in cement mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2009 (23): 3420-3425.
- [8] Knapen E. Microstructure formation in cement mortars modified with water-soluble polymers [D]. Flanders, Belgium: KU Leuven, 2007: 5-7.
- [9] 王培铭, 许绮, 李纹纹. 羟乙基甲基纤维素对水泥砂浆性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2000, 34(3): 305-309.
Wang P M, Xu Q, Li W W. Effect of hydroxyethyl methylcellulose on properties of cement mortar [J]. *Journal of Building Materials*, 2000, 3(4): 305-309.
- [10] 王培铭, 张国防, 张永明. 聚合物干粉对水泥砂浆力学性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2005 (1): 32-36.
Wang P M, Zhang G F, Zhang Y M. The influence of polymer powders on mechanical property of cement mortar [J]. *New Building Materials*, 2005 (1): 32-36.
- [11] 张国防, 王培铭. 羟乙基甲基纤维素对水泥水化的影响[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2009, 37(3): 369-373.
Zhang G F, Wang P M. Effect of hydroxyethyl methyl cellulose on cement paste hydration [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2009, 37(3): 369-373.
- [12] 张国防, 王培铭. 羟乙基甲基纤维素对水泥水化产物形成的影响[J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(5): 573-577.
Zhang G F, Wang P M. Effects of hydroxyethyl methyl cellulose on cement hydration products at the early hydration period [J]. *Journal of Building Materials*, 2010, 13(5): 573-577.
- [13] 张磊蕾, 王武祥. 改善泡沫混凝土吸水性能的研究[J]. *建材技术与应用*, 2011 (6): 1-3.
Zhang L L, Wang W X. How to improve water absorption of foam concrete [J]. *Research and Application of Building Materials*, 2011 (6): 1-3.
- [14] Balayssac J P, Nicot P, Ruot B, et al. Influence of admixtures on the cracking sensitivity of mortar layers applied to a mineral substrate [J]. *Construction and Building Materials*, 2011 (25): 2828-2836.
- [15] Knapen E, Gemert D V. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008 (13): 1420-1428.
- [16] 谢英, 侯文萍, 王向东. 差热分析在水泥水化研究中的应用[J]. *水泥*, 1997 (5): 44-47.
Xie Y, Hou W P, Wang X D. Application of differential thermal analysis in cement hydration [J]. *Cement*, 1997 (5): 44-47.

(编辑 罗敏)