

doi:10.11835/j.issn.1000.582X.2024.08.014

TEA-DEC 复掺对天然水硬性石灰早期硬化过程的影响

魏小红¹, 柴玉梅¹, 李允峰¹, 罗宏杰², 王雯雯¹, 张彪¹, 秦宇星¹

(1. 陕西科技大学 a. 材料科学与工程学院; b. 文物保护科学与技术学院; c. 地下文物保护材料与技术教育部重点实验室; d. 丝路文化传承与创新设计研究中心, 西安 710021; 2. 上海大学 文化遗产保护基础科学研究院, 上海 200444)

摘要:天然水硬性石灰(NHL)早期强度低、固化慢的特性影响其在石质文物中的广泛应用,提高 NHL 早期综合性能是一项具有应用价值的研究。三乙醇胺(TEA)是水泥中常用的早强剂,碳酸二乙酯(DEC)是一种高效稳定的 CO₂ 吸收剂,文中将两者复掺改性天然水硬石灰浆体,以提高早期硬化反应效率和力学强度。结果表明,复掺改性使 TEA 与 DEC 能够发挥出高效的协同作用,促进水化和碳化反应;降低浆体内部的总孔隙率,促使内部更致密、基体结构更稳定;当 TEA-DEC 复掺参数质量分数为 0.3%、0.5% 时,综合改性效果最佳,初凝和终凝时间分别缩短了 18% 和 45.5%,力学性能得到明显改善,养护 28 d 时抗压强度可提高 27.3%,相当于欧洲标准中 NHL5 的强度水平。

关键词:天然水硬性石灰;三乙醇胺;碳酸二乙酯;水化;碳化

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2024)08-141-11

Effect of TEA-DEC compounding on the early hardening process of natural hydraulic lime

WEI Xiaohong¹, CHAI Yumei¹, LI Yunfeng¹, LUO Hongjie², WANG Wenwen¹, ZHANG Biao¹, QIN Yuxing¹

(1a. School of Materials Science and Engineering; 1b. Institute of Heritage Conservation Science and Technology; 1c. Underground Cultural Relics Protection Materials and Technology Key Laboratory Under the Ministry of Education; 1d. Silk Road Cultural Heritage and Innovation Design Research Center, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, P. R. China;

2. Institute for the Conservation of Cultural Heritage, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China)

Abstract: The low early strength and slow curing characteristics of natural hydraulic lime (NHL) limit its wide application in stone cultural relics. Improving its early comprehensive performance is a study with significant practical value. Triethanolamine (TEA) is a commonly used early-strengthening agent in cement, while diethyl carbonate (DEC) is a highly efficient and stable CO₂ absorber. In this paper, we combine the advantages of these two materials to compound-modify natural hydraulic lime slurry (NHL) to improve the efficiency of early

收稿日期:2024-02-17

基金项目:国家自然科学基金项目(52272020);陕西省教育厅重点科学研究计划项目(23JZ2023);国家级大学生创新创业训练项目(202310708041)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (52272020), Shaanxi Provincial Department of Education Key Scientific Research Program Projects (23JZ2023), and National College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program (202310708041).

作者简介:魏小红(1981—),女,博士,主要从事古建筑保护工程研究,(E-mail)weixiaohong@sust.edu.cn。

hardening reactions and mechanical strength. The results show that the compounding modification of TEA and DEC exhibits an efficient synergistic effect, significantly promoting hydration and carbonation reactions. The total porosity within the slurry is reduced, contributing to a denser and more stable matrix structure. The optimal modification effect is achieved with TEA-DEC mass fraction of 0.3% and 0.5%. The initial and final setting times are shortened by 18% and 45.5%, respectively. The mechanical properties are obviously improved, with compressive strength increased by 27.3% after 28 days of maintenance, reaching the strength level of NHL5 in the European standard.

Keywords: natural hydraulic lime; triethanolamine; diethyl carbonate; hydration; carbonize

裂缝是石质文物中最具破坏性的病害之一,易造成岩体失稳及渗水,灌浆是修复裂缝最有效的方式之一,选择合适的灌浆修复加固材料是有效消除裂隙危害的关键所在^[1]。天然水硬性石灰与石质文物的物理化学性能相近,具有水硬性和气硬性双重固化特性,水化和碳化产物与石质文物基体材料间有良好的相容性,不会引入可溶性盐,是石质文物裂隙灌浆加固保护的优选材料^[2-4]。然而,单一的天然水硬性石灰在修复过程中存在固化速度慢、早期强度低等问题,会影响加固效果,需进一步提升其综合性能。文中通过外加剂提高天然水硬性石灰灌浆加固材料的早期硬化反应效率和机械强度^[5-7],以满足石质文物灌浆加固保护需求。

三乙醇胺(TEA)是水泥中常用的助磨剂和早强剂,具有良好的分散性,可减少粒子之间团聚,提高浆体的流动性、固化速度和机械性能,广泛应用于水泥基材料的实际生产中^[8-10]。Zhang等^[11]和卢子臣^[12]研究发现TEA在水泥中能够高效促进水化反应,与钙离子之间易产生络合作用,使早期 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量降低,从晶体结构转变成非晶结构,醇胺分子的吸附又促进硅酸三钙(C_3S)的溶解与水化硅酸钙(C-S-H)或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的成核生长,显著提高C-S-H凝胶中的Ca/Si值,不同的掺量对水泥基材料凝结硬化的影响差别较大。Ramachandran^[13]研究发现当TEA掺量在0.1%~1.0%时,水化的 C_3S 具有更大的比表面积和更高的非晶态 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量,TEA对 β -硅酸二钙(β - C_2S)水化特性的影响与对 C_3S 的影响类似,只是对 β - C_2S 的水化速率影响相对较慢。三乙醇胺在水泥中的改性优势,为其在天然水硬性石灰中的改性提供了理论依据。天然水硬石灰的水化反应与碳化反应同时进行,水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与C-S-H的碳化能促进水化反应进程,在实际应用中浆体碳化反应所需的碳源一般来自外界空气,但空气中 CO_2 仅能够支撑表面碳化,表层被碳化后形成致密的 CaCO_3 层,使得空气难以进入,浆体内部不易被碳化^[14]。碳酸二乙酯(DEC)是一种高效稳定的 CO_2 吸收溶剂^[15-17],具有为天然水硬石灰浆体内部碳化反应过程提供碳源(CO_2)的潜力,从而促进浆体内部的碳化反应。鉴于以上2种材料的优点,课题组前期做了单掺改性实验,发现质量分数为0.3%的TEA掺量改性可显著改善天然水硬性石灰的早期水化、凝结时间和力学性能,但对于碳化过程几乎没有影响;DEC能够作为碳源在浆体内部提供 CO_2 ,改善浆体的碳化反应活性,但过多的 CO_2 会引起基体孔隙不均,导致天然水硬石灰浆体力学性能下降。

文中结合TEA和DEC改性材料的各自优势,利用TEA-DEC复掺的方式促进天然水硬性石灰浆体早期的水化和碳化反应,通过调控配比来避免各自单掺时的不足,确保改性浆体在实际应用中的综合性能达到最优。因此,以TEA质量分数为0.3%为基准,调控DEC的添加量,研究不同配比TEA-DEC复掺改性对天然水硬性石灰浆体水化、碳化反应以及性能影响,结果表明,当TEA质量分数为0.3%、DEC质量分数为0.3%复掺时,改性浆体的综合性能达到最佳,能够为工程应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

研究所用的天然水硬性石灰属于NHL2型,由上海德赛堡建筑材料有限公司提供,平均粒径和比表面积分别为1160 nm和 (3.93 ± 0.05) m^2/g ,主要矿物为氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、碳酸钙(CaCO_3)、硅酸二钙(C_2S)、石英(SiO_2),如表1所示。三乙醇胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, AR)由国药集团化学试剂有限公司提供,碳酸二乙酯($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, AR),由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。

表 1 原料 NHL2 的化学成分
Table 1 Chemical composition of NHL2

成分	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
NHL2	68.01	12.71	11.14	4.16	2.36	0.66	0.96

1.2 TEA-DEC 与 NHL2 复合材料的制备

以天然水硬性石灰为原料制备 TEA-DEC 复掺浆体,试样配比如表 2 所示。首先,按照配制表,以总水灰比 $W/C=0.5$,分别称取外加剂并溶于去离子水中配置成溶液;接着迅速将 DEC 溶液、TEA 溶液和 NHL2 粉体倒入 UJZ-15 型搅拌机中开始搅拌;先在低速状态下搅拌 5 min,再高速搅拌 3 min 直至浆体混合均匀;然后,将浆体倒入规格为 40 mm×40 mm×40 mm 的六联模具内,在振动台上震动 2 min,以消除浆体中的气泡,刮除多余浆料;室温静置、固化 24 h 后脱模,如图 1 所示。脱模后的样品放在温度和湿度分别为 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(70\pm 5)\%$ 的恒温恒湿养护箱内进行养护,到达 7 d 和 28 d 养护龄期后取出进行相关测试。

表 2 样品的配制表
Table 2 Sample preparation

编号	NHL2/g	TEA/%	DEC/%	W/C
TD1	1 000	0.3	0	0.5
TD2	1 000	0.3	0.3	0.5
TD3	1 000	0.3	0.5	0.5
TD4	1 000	0.3	0.8	0.5



图 1 脱模后的试样

Fig. 1 Specimen after demolding

1.3 表征与测试

采用 X 射线衍射仪 (Smart Lab 9kW, XRD, 日本) 对样品进行定性、半定量分析。通过傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Bruker VERTEX-80, 德国) 分析样品的水化成分变化,反映水化进程,按照样品和溴化钾粉末比例为 5% 进行制样和测试。利用热重分析仪 (Jupiter STA449C, Netzsch, 德国) 对样品进行定量定性分析。采用高分辨扫描电镜 (Verios 4600, FEI, 美国) 观察样品的微观表面形貌。等温量热仪 (I-Cal Flex, Calmetrix, 美国) 被用来监测浆体水化放热曲线以研究外加剂对 NHL2 水化的影响。采用维卡仪测定初终凝时间。万能试验机 (1036PC, 中国) 被用于评估硬化浆体的抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 物相成分表征及分析

图 2 是 TEA-DEC 复掺改性 NHL2 浆体在不同龄期的 XRD 图谱。由图 2(a)(b) 可以看出,经 TEA-DEC 复

掺改性后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 SiO_2 和未水化的 C_2S 仍是主要物相, 表明改性不会使浆体产生相变。由于 C-S-H 的结晶性较弱, 其衍射强度较低, 本部分以 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为代表研究复掺含量对固化反应的影响, 如图 2(c)(f) 所示。图 2(c)(d) 中的局部 XRD 表明, 固化 7 d 及 28 d 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰 2θ 位于 18° 、 28° 和 34° 左右, 随着养护龄期的增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰的峰强、峰位几乎保持不变。 CaCO_3 的 2θ 在 29° 、 39° 和 43° 附近, 由图 2(e) 可得, 相较于 TD1 而言, 复掺改性固化 7 d 后, CaCO_3 的峰强随 DEC 的增加没有呈现规律性增长, 表明在反应初期活性较高, 处于不稳定状态; 如图 2(f) 所示, 复掺改性固化 28 d 后, CaCO_3 峰值随 DEC 的增加显著提高, 说明 TEA-DEC 的复掺能够持续生成 CaCO_3 , 而 CaCO_3 作为碳化反应的直接产物, 表明 TEA-DEC 复掺改性 NHL2 浆体能够促进浆体内部碳化反应的持续发生, 该作用随龄期的延长而逐渐显著。

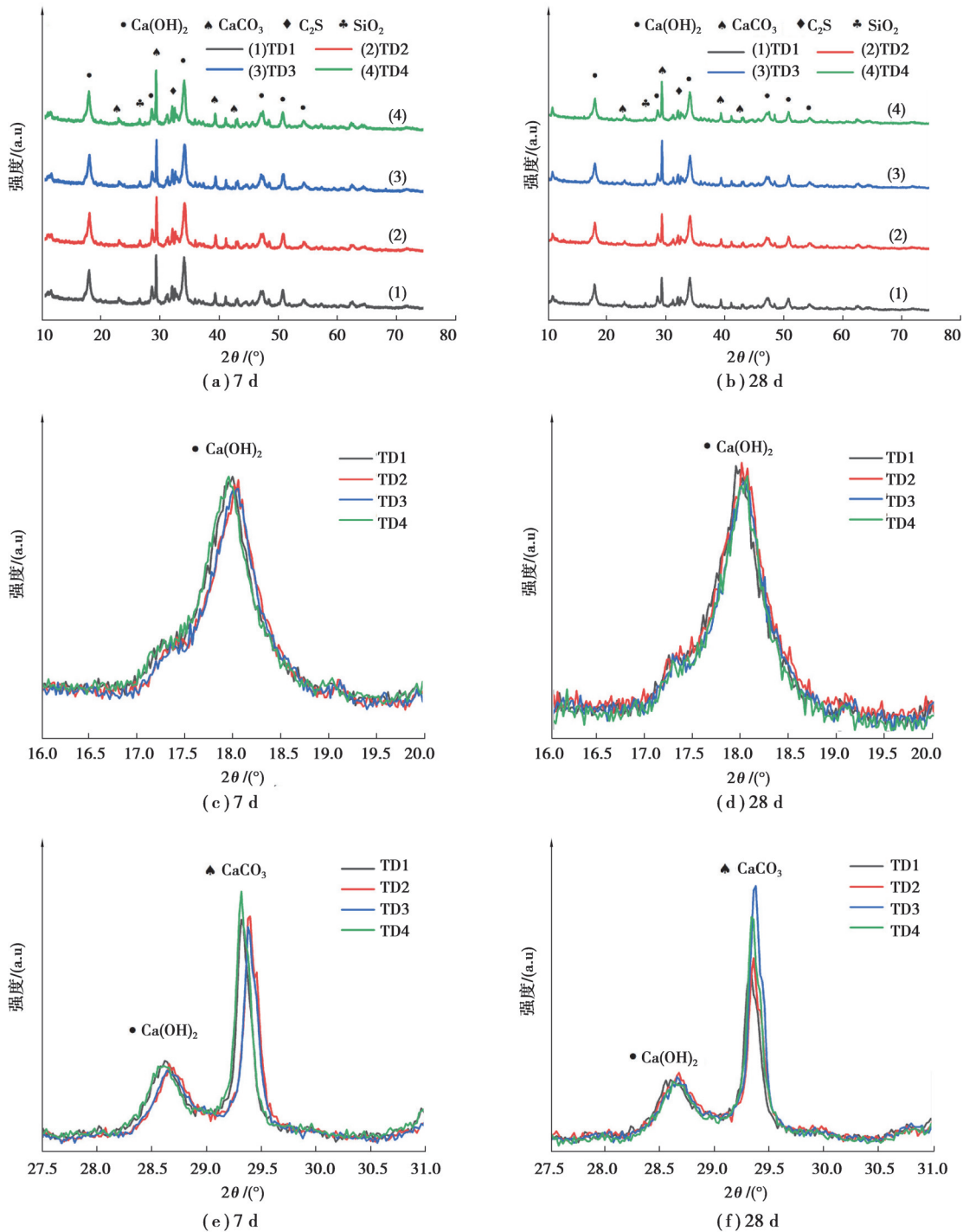


图 2 不同掺量 TEA-DEC 对 NHL2 不同龄期水化产物影响的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of NHL2 pastes with TEA and DEC hydrated for different ages

2.2 价键结构表征及分析

为了进一步说明水化、碳化产物的生成,利用傅里叶红外光谱仪对样品进行结构表征。如图 3(a)所示,位于 520 cm^{-1} 和 999 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应于 C_2S 和 C-S-H 的特征峰,该特征峰的出现说明了水化反应的发生^[14];处于 528 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 C_2S 中 Si—O 键的拉伸振动;此外,在 870 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应于 CO_3^{2-} 的面外、面内弯曲振动,在 $1\,411\text{ cm}^{-1}$ 附近较宽的吸收峰,属于方解石结构中 CO_3^{2-} (v3) 的不对称伸缩信号特征峰,均表明了 NHL2 浆体中 CaCO_3 的存在^[18]。位于 $3\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰对应氢氧化钙中羟基(—OH)的拉伸振动信号峰^[19]。相对于图 3(a),图 3(b)养护 28 d 后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 的吸收峰强度变化更加稳定,改性 NHL2 浆体中 C-S-H、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 的峰强整体随改性剂的加入而增强,在 TD3 时最为明显,但总体上吸收峰的强度均高于 TD1 样品,由于峰强能够半定量说明物质的含量,固化 28 d 后浆体内依旧能够保持并促进水化、碳化反应的进行^[20]。

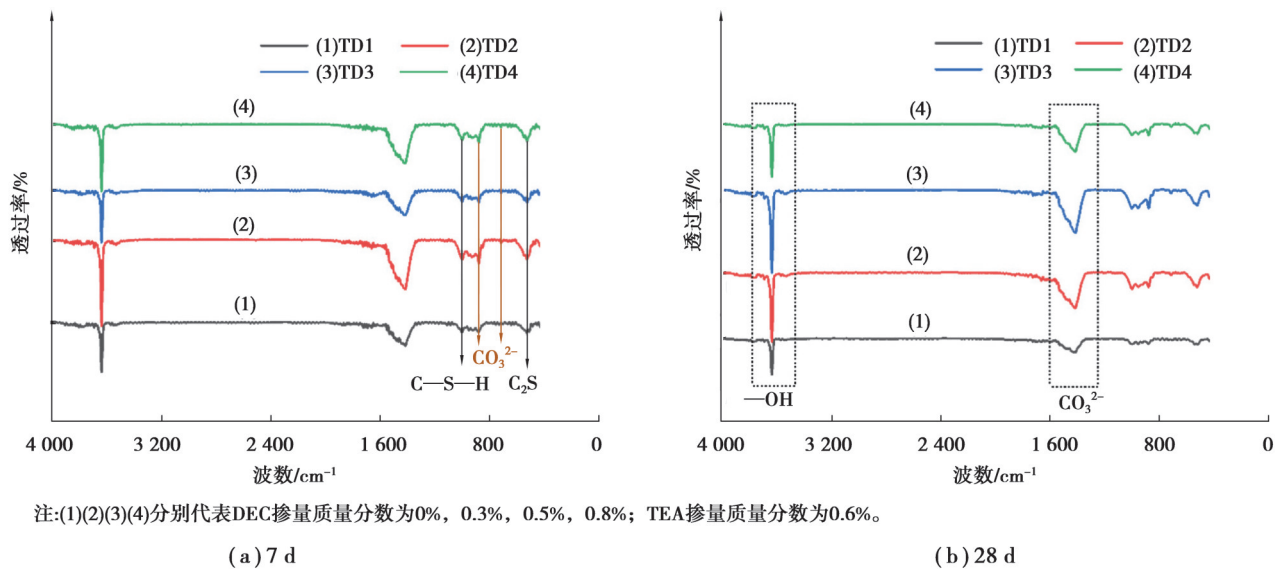


图 3 不同掺量 TEA-DEC 改性 NHL2 试样固化 7 d 和 28 d 的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of NHL2 sample different TEA-DEC dosages at 7 days and 28 days

2.3 TG-DSC 热分析

利用 TG-DSC 曲线中质量损失分析各反应产物含量的变化,以评估不同含量 TEA-DEC 改性对 NHL2 浆体水化和碳化的影响程度。由图 4(a)中 TG 曲线可以看出,相对于空白浆体(TD1),改性浆体材料主要的质量损失范围包括: $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下主要为自由水的蒸发; $115\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间为水化产物的脱羟基; $380\sim 570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内的质量损失对应着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解失重; $570\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间对应着 CaCO_3 的分解^[21]。结合图 4(b)的 DSC 曲线可以看出,随着 TEA-DEC 复掺量的增加,反应所得水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 分解产生的吸热峰强度和积分面积持续增大,表明水化、碳化产物的原始生成量增多。此外,放热峰并未随着外加剂的掺入而发生明显移动,表明 TEA-DEC 添加剂并未对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 的成核生长产生较大影响。为了更直观地定量分析水化和碳化反应所生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ,进一步对曲线进行了分区统计和计算,如图 4(c)所示。可以看出,与图 4(b)DSC 曲线积分面积的变化趋势相同, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 含量随 TEA-DEC 复掺含量的增大而提高。TEA 在单掺时虽能在一定程度上促进 NHL2 浆体的水化过程,但其分子中的氧原子也会与 Ca^{2+} 之间发生螯合作用形成 TEA- Ca^{2+} 络合物^[22],从而降低浆体中钙离子浓度,抑制早期水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形成,同时也会抑制沉淀物 CaCO_3 的形成;此外,DEC 的过量加入会细化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶粒。TEA 和 DEC 复掺改性 NHL2 后,不仅发挥了其单掺时的优点,还促进了水化反应和碳化反应的持续进行,避免单掺时对水化产物和碳化产物的抑制作用,表明 TEA 和 DEC 的复掺改性对 NHL2 浆体硬化具有促进作用。

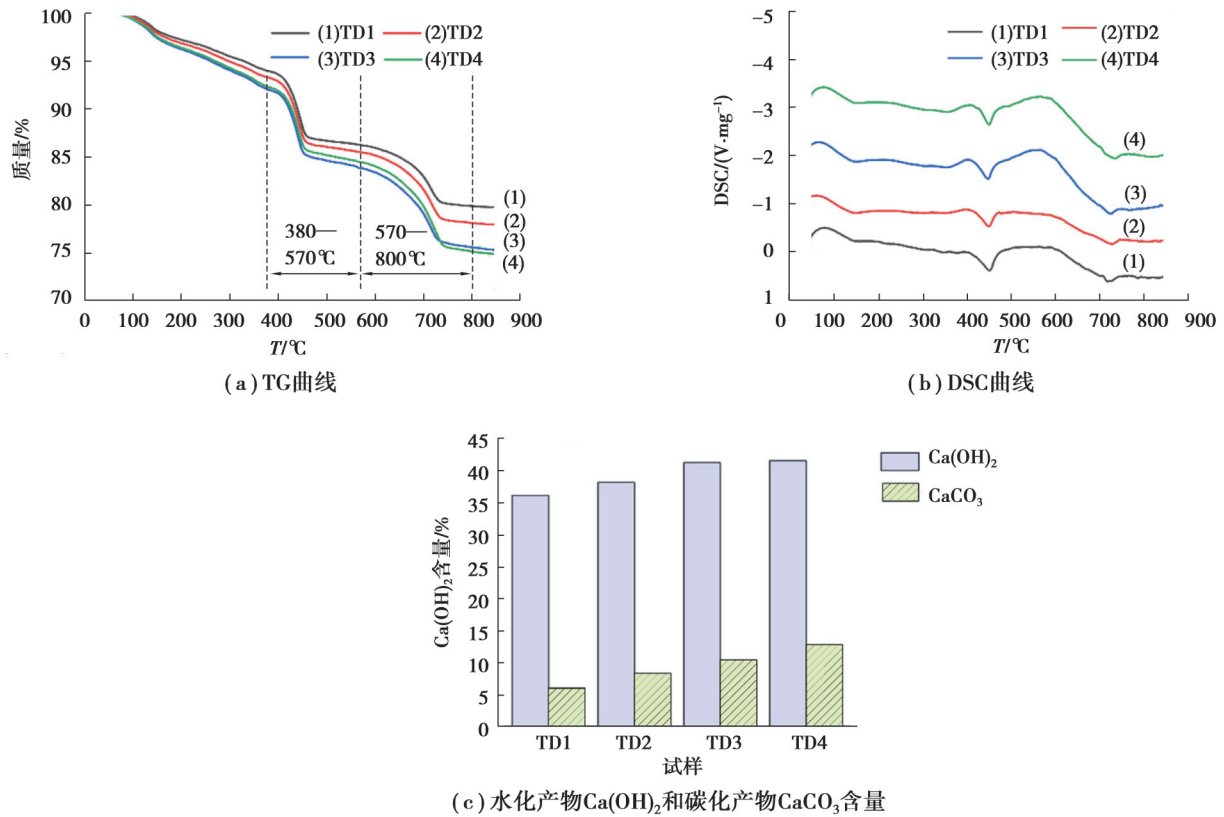


图4 不同掺量TEA-DEC改性NHL2浆体固化28 d的TG-DSC曲线和水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和碳化产物 CaCO_3 含量

Fig. 4 TG-DSC curves and contents of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 of NHL2 sample with different TEA-DEC dosages at 28 days

2.4 水化过程分析

采用微量热仪对水化反应过程中的放热速率变化进行监测,如图5所示。

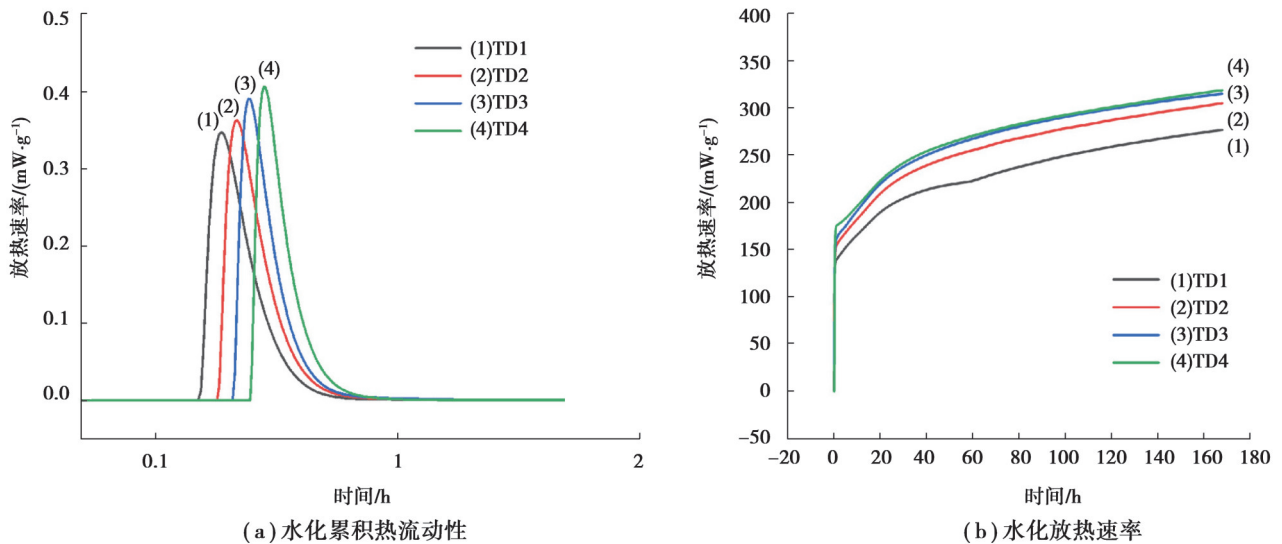


图5 不同掺量TEA-DEC对NHL2浆体反应放热的影响

Fig.5 Effects of different TEA-DEC contents on the reaction exotherm of NHL2 slurry

从图5(a)中可以看出,随着复掺改性剂TEA-DEC含量的增加,曲线(2)~(4)中的放热峰相较于空白样曲线(1)向右推移,开始放热时间变长,表明TEA和DEC的复掺使NHL2浆体的放热时间有所延迟,但主放热峰明显变窄并增强,峰强意味着复掺添加剂提高了反应最大放热速率。这与DEC的掺入改性密切相关,表明DEC能够有效延长天然水硬性石灰的诱导期,促进反应的加速期。TEA-DEC复掺改性NHL2浆体能够一

定程度上抑制早期水化产物的形成,推迟水化反应的发生。而在加速期,TEA-DEC 复掺则会促进浆体的水化反应,使反应速率加快,最终使主放热峰显著增高。从图 5(b)中可以看出,随着 TEA-DEC 复掺量的增大,浆体内部固化反应总放热量逐渐提升,在 TD3 时放热量达到稳定,为 314 mW/g,超过该值后放热量几乎不再变化。该现象表明,TEA-DEC 的复掺能够延缓 NHL2 浆体的水化反应,促使反应更加充分,结合物相、结构以及热重表征分析中所得出的结论,表明复掺参数质量分数为 0.3%TEA、0.5% DEC 时,促进反应的效果最佳。

2.5 形貌表征与孔径分析

为了探究 TEA-DEC 复掺对 NHL2 浆体形貌和微观结构的影响,采用扫描电子显微镜(SEM)和压汞仪(MIP)对样品进行了测试。从图 6 可以看出,改性后浆体表面出现明显的颗粒细化现象,并且这种颗粒细化随着复掺量的增多而加强,产生更多界面交联新物质,这些产物属于水化、碳化产物,固化 28 d 后浆体内部依旧存在水化、碳化产物,说明硬化反应具有可持续性。但随着复掺含量的增加,局部细小颗粒开始堆积团聚形成表面粗糙的“较大颗粒”,如图 6(d)所示,这种团聚的直接结果是浆体内部孔隙分布不均形成微裂纹。材料内部初期微裂纹的产生能够提高反应活性,微裂纹的扩大会直接引起内部结构的断裂和坍塌,对材料的力学性能极为不利,因此,需要进一步分析 NHL2 浆体内部的孔隙率以及孔径分布,以研究其对力学性能的影响。

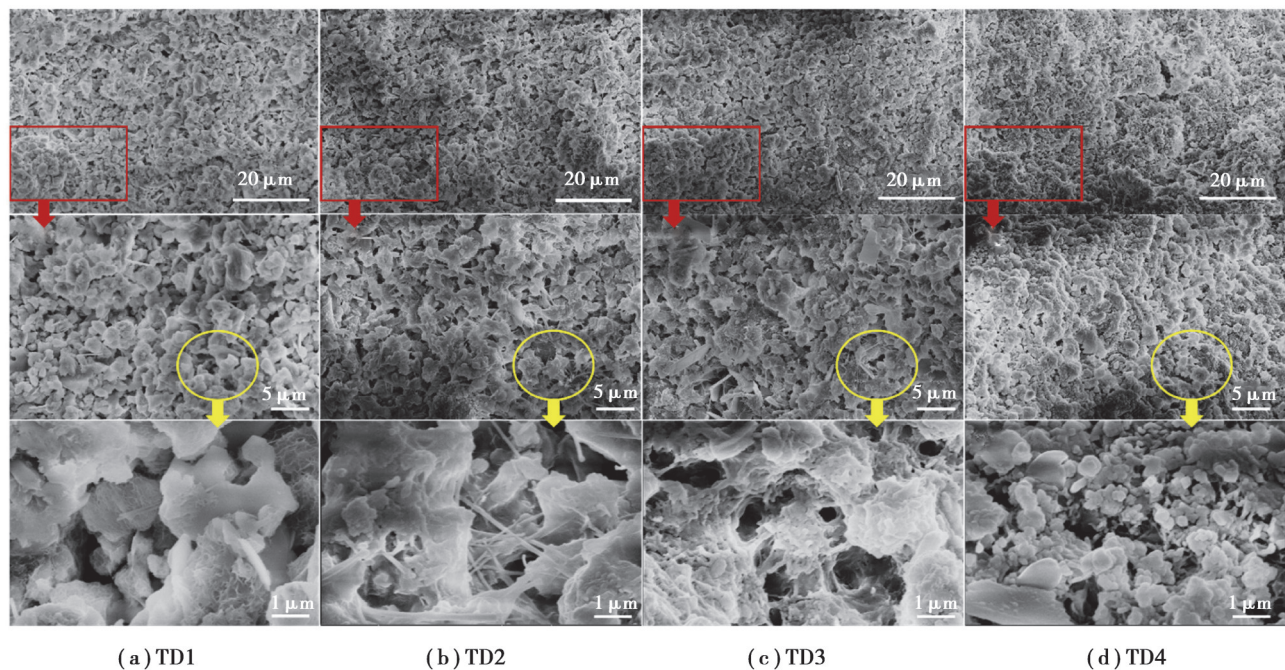


图 6 不同掺量 TEA-DEC 改性 NHL2 浆体后表面形貌对比

Fig. 6 SEM images of surface morphology after modification of NHL2 slurry with different dosages of TEA-DEC

图 7 为改性前后 NHL2 浆体样品在养护 28 d 时的 MIP 曲线对比。由图 7(a)进汞含量可以看出,改性浆体的孔容(进汞含量)随改性剂掺量的增加先显著降低后上升,TD1 至 TD2 汞含量降低,TD2 至 TD4 有所上升,但总体上改性后的浆体入汞含量均低于空白样。表明 TEA 和 DEC 的复掺可显著降低浆体样品的孔隙率,孔隙率降低能够一定程度上提高浆体结构稳定性,与上述形貌表征中致密化的结论一致。

由图 7(b)孔径分布曲线中可以看出,样品的孔径主要分布于 10~1 000 nm 之间,覆盖了胶凝的晶间孔,即微孔(10~50 nm)、毛细孔(>50 nm)、气孔(1 000 nm 左右),其中,气孔和毛细孔所占比例最大(50~1 000 nm)^[23-24]。改性浆块样品的毛细孔和气孔均向右移,孔径稍有增大,位于 100~300 nm 的孔径急剧减少,而直径分布在 300~600 nm 范围的孔径显著增多。随着 TEA-DEC 复掺含量的增加,TD2 在 10~600 nm 内表现出更为均匀的孔径分布,图 7(a)(b)中各主峰值均下降,孔隙率明显降低,说明浆体内部的气孔直径虽略微增大,但改性剂促使内部反应更加充分,大幅降低了孔的数量,使得内部致密化,与上述结论一致。

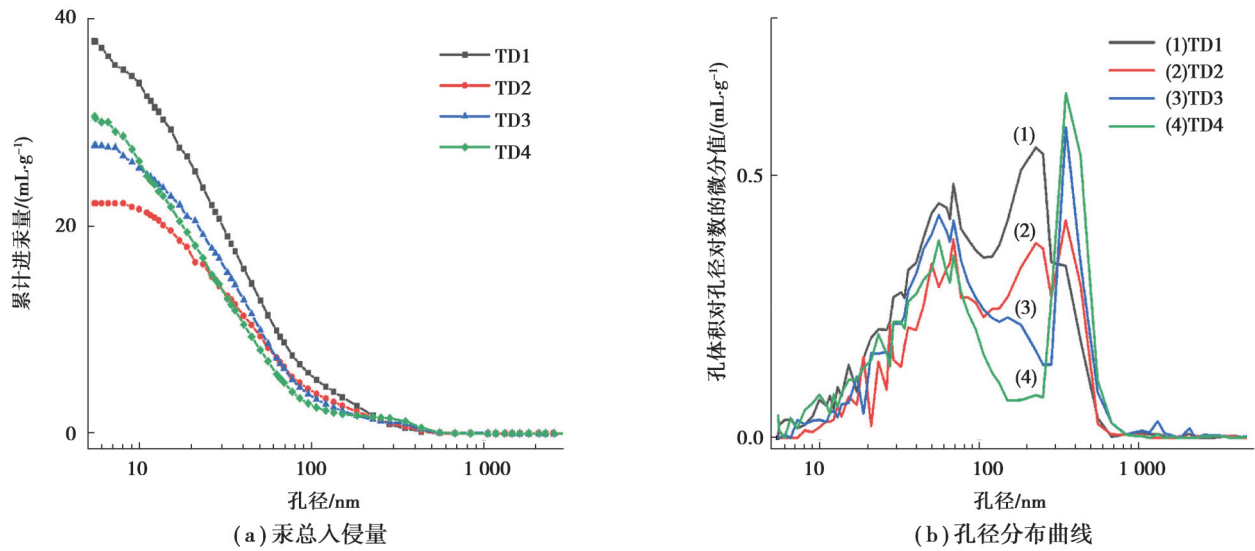


图7 不同掺量TEA-DEC改性NHL2浆体的侵入曲线对比

Fig. 7 Comparison of total intrusion and pore size distribution curves for NHL2 slurries with different TEA-DEC dosages

以上现象表明,TEA和DEC的复掺可以促进水化和碳化反应的持续进行,使水化产物得到充分生长并变得密实;虽然复掺略微增大了浆体内部的平均孔径,但仍降低了硬化浆体的总孔隙率,使整体结构更加致密,有利于提升力学性能。

2.6 力学性能评估

浆体的凝结速度、固化后的抗压强度等都是评价力学性能优劣的重要参数,凝结速度的快慢影响着实际工程进度,抗压强度的高低能够反映实际工程应用中材料的耐久性和基体的安全性^[25-27]。图8为TEA-DEC改性前后NHL2浆体的固化凝结时间,可以看出,随着TEA-DEC掺量的增加,净浆的初凝时间和终凝时间逐渐缩短,特别是终凝时间在改性剂引入初期急速缩短,表现出明显的促凝现象。相对于TD1,TD4的初凝和终凝时间分别下降18%和45.5%。这些现象表明,TEA-DEC复掺可显著加速浆体的凝结和硬化,同时也表明复掺对水化和碳化反应具有促进作用。

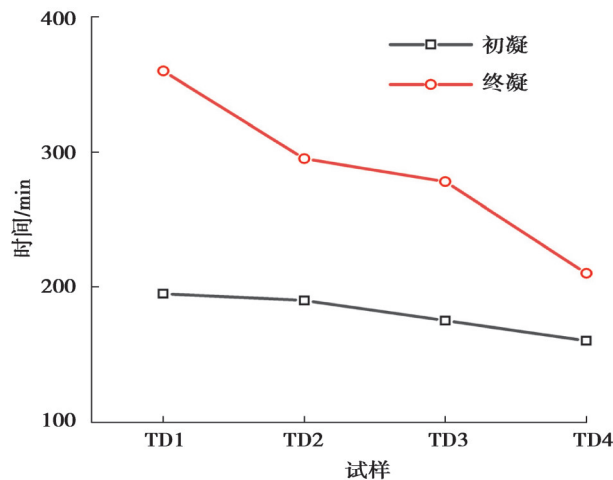


图8 NHL2净浆凝结时间随TEA-DEC掺量的变化

Fig. 8 Variation of setting time of NHL2 pastes with addition of TEA-DEC

图9是不同复掺含量的TEA-DEC改性NHL2浆体养护7d和28d的抗压强度。可以看出,养护7d后,TEA-DEC的复掺对NHL2浆体的抗压强度几乎没有影响;而养护28d的抗压强度会随复掺量的增加而显著提高。当TEA掺量质量分数为0.3%、DEC掺量质量分数为0.5%时(TD3样品),养护28d后的抗压强度可达

到 5.72 MPa, 相对于 TD1 的抗压强度增加了 27.3%, 该强度相当于 NHL5 的欧洲标准^[28]。综上所述, TEA-DEC 复掺可以显著提升硬化浆体的抗压强度, 缩短凝结时间, 特别是 TD3 (TEA 和 DEC 质量分数分别为 0.3% 和 0.5% 时), 可进一步提高 NHL2 浆体的力学性能, 表现出优异的协同效果, 发挥了各自单掺时的优势, 同时促进水化反应和碳化反应的持续进行, 提高浆体内部的结构致密性, 避免了单掺时对水化产物和碳化产物的抑制作用以及孔隙率增大导致内部结构脆弱的问题, 最终明显提高了抗压强度。

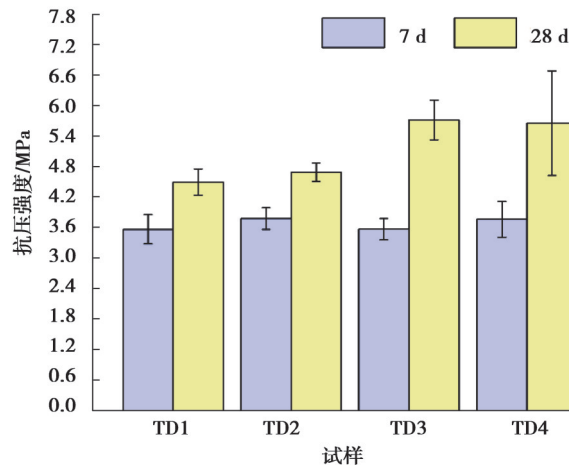


图 9 NHL2 浆体抗压强度随 TEA-DEC 掺量的变化

Fig. 9 Variation of compressive strength of NHL2 pastes with addition of TEA-DEC

3 结 论

文中分析了不同含量 TEA-DEC 复掺对 NHL2 浆体水化反应、碳化反应、微观结构以及力学性能等方面的影响, 进一步研究了固化反应、结构与性能之间的关系。

1) 复掺改性使 TEA 与 DEC 能够发挥出高效的协同作用, 改性后的浆体结合了单掺时的性能优势, 可大幅促进水化和碳化反应。此外, TEA-DEC 复掺能够避免 TEA 单掺时抑制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 的现象, 以及 DEC 单掺时细化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶粒、增大内部孔隙率导致浆体内部结构脆弱的问题;

2) TEA-DEC 复掺改性能够显著降低浆体的孔隙率, 影响了 NHL2 浆体内部微观结构, 促使内部更致密, 虽然提高了浆体中毛细孔和气孔的平均孔径, 但降低了总孔隙率, 最终使基体结构稳定;

3) TEA-DEC 复掺参数质量分数为 0.3%、0.5% 时, 改性效果最佳。初凝和终凝时间得到大幅度缩短, 结合更致密的微观结构, 复掺改性后的 NHL2 浆体力学性能得到明显改善, 抗压强度可以提高至欧洲标准中 NHL5 的强度。

参考文献

- [1] 王金华, 霍晓彤. 石窟寺保护关键科学问题及关键技术探讨[J]. 东南文化, 2021(1): 6-13.
Wang J H, Huo X T. A discussion on the key scientific and technological issues in cave temples protection[J]. Southeast Culture, 2021(1): 6-13. (in Chinese)
- [2] 孙延忠. 水硬性石灰改性土修复加固材料性能研究[J]. 文物保护与考古科学, 2015, 27(S1): 27-30.
Sun Y Z. Study on properties of hydraulic lime modified soil repair and reinforcement materials[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2015, 27(S1): 27-30. (in Chinese)
- [3] 宗翔, 张全政. 天然水硬性石灰的有机/无机复合改性研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2022, 24(4): 80-84.
Zong X, Zhang Q Z. Study on organic/inorganic composite modification of natural hydraulic lime[J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences Edition), 2022, 24(4): 80-84. (in Chinese)
- [4] 罗凯. 天然水硬性石灰的设计制备及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020: 1-5.
Luo K. Research on the preparation and performance of natural hydraulic lime[D]. Mianyang: Southwest University of Science

- and Technology, 2020: 1-5. (in Chinese)
- [5] 兰明章, 聂松, 王剑锋, 等. 古建筑修复用石灰基砂浆的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(9): 1512-1516.
Lan M Z, Nie S, Wang J F, et al. A state-of-the-art review on lime-based mortars for restoration of ancient buildings[J]. Materials Reports, 2019, 33(9): 1512-1516.(in Chinese)
- [6] 马清林, 陈庚龄, 卢燕玲, 等. 潮湿环境下壁画地仗加固材料研究[J]. 敦煌研究, 2005(5): 71-75, 124-125.
Ma Q L, Chen G L, Lu Y L, et al. Study on reinforcement materials of mural ground battle in humid environment[J]. Dunhuang Research, 2005(5):71-75, 124-125.(in Chinese)
- [7] 陈庚龄, 马清林. 潮湿环境下壁画地仗修复材料与技术[J]. 敦煌研究, 2005(4): 51-56.
Chen G L, Ma Q L. Repairing materials and techniques of original intonaco in humid environment[J]. Dunhuang Research, 2005(4): 51-56. (in Chinese)
- [8] Zhang D J, Zhao J H, Wang D M, et al. Comparative study on the properties of three hydraulic lime mortar systems: natural hydraulic lime mortar, cement-aerial lime-based mortar and slag-aerial lime-based mortar[J]. Construction and Building Materials, 2018, 186: 42-52.
- [9] Lu Z C, Kong X M, Jansen D, et al. Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 132: 106041.
- [10] 王永维, 何燕, 何舜. 三乙醇胺对锂渣复合水泥力学强度及水化性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(8): 97-102.
Wang Y W, He Y, He S. Influence of triethanolamine on mechanical strength and hydration properties of lithium slag composite binder[J]. New Building Materials, 2020, 47(8): 97-102.(in Chinese)
- [11] Zhang Y R, Kong X M, Lu Z C, et al. Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 87: 64-76.
- [12] 卢子臣. 不同官能团有机外加剂对水泥水化的影响规律及机理分析[D]. 北京: 清华大学, 2017.
Lu Z C. Effect of chemical admixtures with different functional groups on cement hydration and the mechanisms[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017. (in Chinese)
- [13] Ramachandran V S. Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate[J]. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1972, 22(11): 1125-1138.
- [14] 徐树强, 王乐乐, 马清林, 等. 天然水硬性石灰在不同碳化条件下的水化反应[J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29(4): 1-8.
Xu S Q, Wang L L, Ma Q L, et al. Hydration of natural hydraulic lime pastes under different conditions of carbonation[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2017, 29(4): 1-8.(in Chinese)
- [15] 高飞, 王秀绘, 张艳, 等. 碳酸二乙酯的研究进展[C]//全国工业催化信息站, 工业催化杂志社. 第九届全国工业催化技术及应用年会论文集. 2012: 19-24.
Gao F, Wang X H, Zhang Y, et al. Research progress of diethyl carbonate[C]//National Industrial Catalysis Information Station, Journal of Industrial Catalysis. Proceedings of the 9th National Annual Conference on Industrial Catalysis Technology and Application. 2012:19-24. (in Chinese)
- [16] 汤志刚, 李红伟, 贺志敏, 等. 碳酸二乙酯吸收 CO₂ 的性能评价[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(2): 276-285.
Tang Z G, Li H W, He Z M, et al. Performance evaluation of CO₂ capture with diethyl carbonate[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30(2): 276-285.(in Chinese)
- [17] 李翼, 汤志刚, 朱吉钦, 等. CO₂ 在碳酸二甲酯中的溶解度及强化途径[J]. 化学工程, 2010, 38(8): 69-72.
Li Y, Tang Z G, Zhu J Q, et al. CO₂ solubility in dimethyl carbonate and its intensification approaches[J]. Chemical Engineering (China), 2010, 38(8): 69-72.(in Chinese)
- [18] Ma B G, Su L, Jian S W, et al. Early stage hydration mechanism of cellulose ether modified thin layer cement pastes[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2012, 27(6): 1172-1176.
- [19] 钟白茜, 程麟, 郭斌. 用 IR 方法研究硅酸钙水化产物的碳化[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 1982, 4(2): 39-43.
Zhong B X, Cheng L, Guo B. Study on carbonation of calcium silicate hydration products by IR method[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 1982, 4(2): 39-43.(in Chinese)
- [20] 杨建林, 白雨鑫, 王来贵, 等. 不同龄期水硬性石灰力学性能变化规律及机理研究[J]. 实验力学, 2022, 37(3): 419-429.

- Yang J L, Bai Y X, Wang L G, et al. Study on variation and mechanism of mechanical properties of hydraulic lime at different curing age[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2022, 37(3): 419-429.(in Chinese)
- [21] 张廷雷. DSC-TG测定碳化水泥石中的CaCO₃和Ca(OH)₂[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2160-2164.
Zhang T L. Determination of CaCO₃ and Ca(OH)₂ in carbonized hardened cement pastes by DSC-TG[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(5): 2160-2164.(in Chinese)
- [22] 彭康. 改性醇胺的制备及其对水泥性能影响的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
Peng K. Research on the synthesis of modified alcohol and its effect on cement performance[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [23] 周靖博. 含界面效应纳米多孔材料的弹塑性力学性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2020.
Zhou J B. Elastoplastic mechanical properties of nanoporous materials with interface effect[D]. Baoding: Hebei University, 2020. (in Chinese)
- [24] 郝家旺. 微裂隙岩石压缩变形的力学响应机制与破裂前兆识别研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
Hao J W. Study on mechanical response mechanism and failure precursor identification of microfractured rock under compression deformation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023. (in Chinese)
- [25] 吴元周. 纤维复材增强水泥基材料加固煤矿环境RC梁柱力学性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
Wu Y Z. Study on mechanical behavior of RC beam and column in colliery environment strengthened with frp reinforced cementitious matrix[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018. (in Chinese)
- [26] 吴怀国, 韩德强, 魏宏亮. 硅酸盐改性注浆加固材料的最新研究进展和应用[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(S1): 29-31.
Wu H G, Han D Q, Wei H L. The latest research progress and application of silicate modified grouting reinforcement material[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(S1): 29-31. (in Chinese)
- [27] 王银梅, 韩文峰, 谌文武. 新型高分子固化材料与水泥加固黄土力学性能对比研究[J]. 岩土力学, 2004, 25(11): 1761-1765.
Wang Y M, Han W F, Chen W W. Research on comparison between mechanical behaviors of loess solidified with new polymer material and cement[J]. Rock and Soil Mechanics, 2004, 25(11): 1761-1765. (in Chinese)
- [28] 彭反三. 天然水硬性石灰[J]. 石灰, 2009(3): 44-48.
Peng S F. Natural hydraulic lime[J]. Lime, 2009(3): 44-48. (in Chinese)

(编辑 陈移峰)