

文章编号:1007-9629(2024)11-1033-06

# 水分迁移对水泥基材料后续水化与微结构的影响

刘亚州<sup>1,2</sup>, 魏策策<sup>1</sup>, 王磊<sup>1</sup>, 唐洲洋<sup>1</sup>, 孔丽娟<sup>1,2,\*</sup>

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043;

2. 石家庄铁道大学 河北省交通工程与环境协同发展新材料重点实验室, 河北 石家庄 050043)

**摘要:**通过后续水化试验,研究了不同养护制度和水中水化温度下水泥基材料的水分迁移规律,分析了水分迁移对水泥基材料后续水化与微结构的影响.结果表明:水泥基材料结合水量随试件深度增加呈减小趋势,后续水化 35 d 时,试件深度 160 mm 处的结合水量较深度 0 mm 处降低 6.4%;试件深度 80 mm 处的后续水化结合水量(前期)随高温水浴养护时间延长呈减小趋势,随水中水化温度升高而增大;当水中水化温度过高(60 °C)时,水泥基材料内部生成微裂缝,孔结构粗化,后续水化表现为损伤作用.

**关键词:**水分迁移;后续水化;养护制度;水中水化温度;结合水;微结构

中图分类号:TU528.35

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.11.008

## Influence of Moisture Migration on Further Hydration and Microstructure of Cement-Based Materials

LIU Yazhou<sup>1,2</sup>, WEI Cece<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, TANG Zhouyang<sup>1</sup>, KONG Lijuan<sup>1,2,\*</sup>

(1. School of Materials and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China; 2. Hebei Key Laboratory of Advanced Materials for Transportation Engineering and Environment, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

**Abstract:** A further hydration test was conducted to study the moisture migration laws of cement-based materials under different curing regimes and hydration temperatures of water. The influence of moisture migration on further hydration and microstructure of cement-based materials were analyzed. The results show that the amount of combined water in cement-based materials shows a tendency of decreasing with an increase in specimen depth. After further hydration for 35 d, the amount of combined water at the specimen depth of 160 mm is decreased by 6.4% compared with that at the depth of 0 mm. The amount of combined water for further hydration at the specimen depth of 80 mm during the early period displays a tendency of decreasing with an increase in high-temperature water-bath curing time, but its value increases with an increase in hydration temperature of water. When the hydration temperature of water is too high(60 °C), microcracks are generated inside cement-based materials, and the pore structure is coarsened, and further hydration manifests as damage effect.

**Key words:** moisture migration; further hydration; curing regime; hydration temperature of water; combined water; microstructure

随着减水剂技术的快速发展,在满足工作性的前提下,水泥基材料水灰比可降至 0.27<sup>[1]</sup>. 然而当水

灰比小于等于 0.42 时,水泥水化并不完全<sup>[2]</sup>,导致大量未水化水泥存在于水泥基材料内部,当其接触到

收稿日期:2023-09-18; 修订日期:2024-04-18

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(QN2023087);中央引导地方科技发展资金资助项目(216Z3801G)

第一作者:刘亚州(1991—),男,山东菏泽人,石家庄铁道大学讲师,硕士生导师,博士.E-mail:liuyazhou@stdu.edu.cn

通讯作者:孔丽娟(1981—),女,河北邯郸人,石家庄铁道大学教授,博士生导师,博士.E-mail:klj@stdu.edu.cn

外界水分后仍会发生水化反应,即后续水化.作为影响后续水化反应强弱重要因素的水分,在水泥基材料内部的迁移是由表及里不断进行的,且材料内部各处的孔隙半径、曲折度及孔隙分布等孔结构特征参数的差异也会造成材料内部各处含水量有所不同.因此,水泥水化程度上的差异必然导致水泥基材料内部各处微结构存在差别.目前,国内外学者多关注水泥基材料的水分分布规律,并采用切片称重法<sup>[3]</sup>、热传导法<sup>[4]</sup>、射线衍射法<sup>[5-7]</sup>、核磁共振法<sup>[8-9]</sup>、电性法<sup>[10-12]</sup>、超声波法<sup>[13]</sup>和X射线断层扫描技术<sup>[14-15]</sup>等方法进行研究,然而针对水分迁移对水泥基材料后续水化与微结构影响的研究鲜有报道.

因此,本文针对低水灰比水泥基材料开展后续水化试验.首先,通过测定试件不同深度处的结合水量,研究不同养护制度和水中水化温度下水泥基材料的水分迁移规律;然后,以后续水化结合水量为评价指标,分析水分迁移对水泥基材料

后续水化的影响;最后,结合微观形貌和孔结构变化,阐明后续水化对水泥基材料微结构的影响.以为低水灰比水泥基材料长期性能评价与设计提供依据.

## 1 试验

### 1.1 原材料与配合比

水泥采用P·O 42.5普通硅酸盐水泥,比表面积和密度分别为339 m<sup>2</sup>/kg和3.04 g/cm<sup>3</sup>,其中铝酸三钙(C<sub>3</sub>A)、粉煤灰、矿渣粉、石灰石和脱硫石膏的含量(质量分数,文中涉及的含量、水灰比等均为质量分数或质量比)分别为6.8%、3.3%、10.6%、3.6%和4.2%.水泥的化学组成如表1所示.减水剂采用聚羧酸减水剂,固含量和减水率分别为50%和38%.拌和水采用石家庄地区自来水.设置水灰比 $m_w/m_c$ 为0.20,试验配合比 $m(\text{水泥}):m(\text{水}):m(\text{减水剂})$ 为1.000:0.194:0.010.

表1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of cement

									Unit: %
SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Other
21.40	60.10	6.25	2.94	3.95	3.67	0.29	0.76	0.30	0.34

### 1.2 后续水化制度

制备尺寸为40 mm×40 mm×160 mm试件,先将其在恒温恒湿环境((20±2)℃、相对湿度(30±5)%)下静置1 d,拆模后再在75℃水浴环境下养护3、5、7 d.为模拟水泥基材料在一维条件下的水分迁移行为,采用环氧树脂对上述试件进行涂抹处理:仅保留1个40 mm×40 mm端面,其余5个面均涂抹环氧树脂,以阻止外界水分进入,待环氧树脂完全固化后,将试件置于不同水中水化温度下开展后续水化试验.待试件后续水化至规定时间,分别测定其不同深度处的结合水量.每组3个试件,试验值取其平均值.

为了研究后续水化过程中养护制度对水泥基材

料水分迁移的影响,将后续水化试验前的养护制度设置为:75℃水浴养护3、5、7 d,后续水化环境统一为60℃水中.为了研究水中水化温度对水泥基材料水分迁移的影响,将75℃水浴养护3 d作为后续水化试验的时间起点,后续水化环境设置为20、35、60℃水中.

### 1.3 结合水量测定

将后续水化至规定时间的试件用切割机切割为四等分,并在试件深度0、40、80、120、160 mm处取样,试件切割示意图如图1所示,每组3个试样.采用烧失量法测定结合水量,测定时试样质量约为5 g,结合水量测定过程和计算方法按照文献[16]执行,测定时间为后续水化0、7、14、28、35 d.

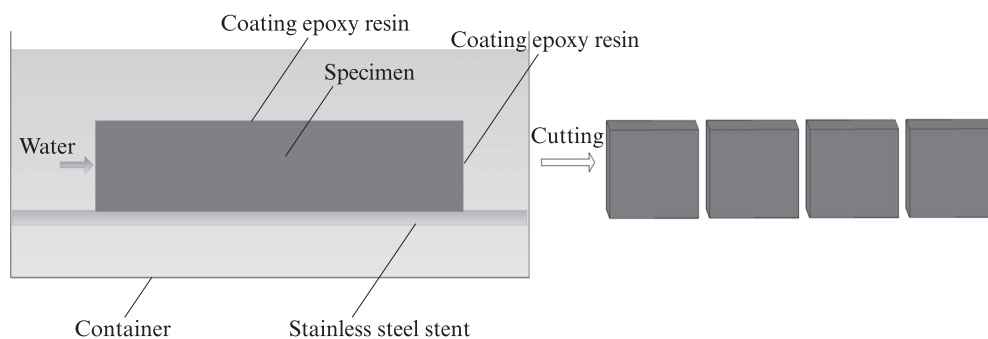


图1 试件切割示意图

Fig. 1 Cutting schematic diagram of specimen

1.4 微结构测定

将厚度 5 mm 左右的薄片状颗粒作为试样,采用扫描电镜(SEM)观察其微观形貌,测定时间为后续水化 0、45 d. 采用比表面及孔径分析仪测定试样孔结构的变化,测定前将试样置于 100 °C 的电热鼓风干燥箱中进行烘干处理,测定时间为后续水化 0、45 d.

2 结果与分析

2.1 水泥基材料的水分迁移

图 2 为不同养护制度下水泥基材料结合水量测

定结果. 由图 2 可见:当后续水化时间相同时,各试件在不同养护制度下的结合水量随试件深度增大呈减小趋势;以 75 °C 水浴养护 5 d 的试件为例,当后续水化 35 d 时,水泥基材料在试件深度 0、40、80、120、160 mm 处的结合水量分别为 12.949%、12.762%、12.419%、12.229% 和 12.125%,相较试件深度 0 mm 处,试件深度 160 mm 处的结合水量降低 6.4%. 这是因为水分在试件内部的传输是由表及里的过程,远离试件端部位置处的孔隙可能不连通,水分传输通道受到阻碍,因此水泥基材料结合水量随试件深度增大呈减小趋势.

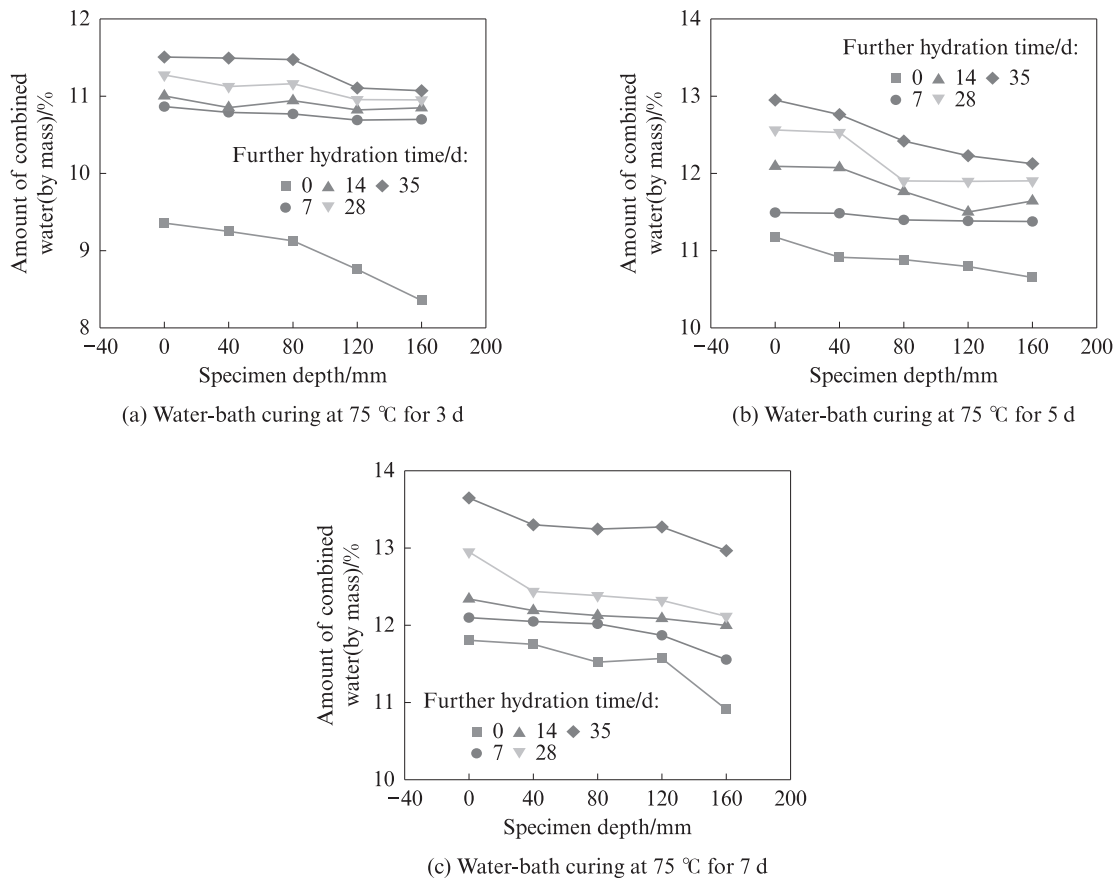


图 2 不同养护制度下水泥基材料结合水量测定结果

Fig. 2 Determination results of amount of combined water in cement-based materials under different curing regimes

由图 2 还可见,在 75 °C 水浴养护 3 d 时,水泥基材料水化程度较低,后续水化反应潜力较大. 因此,本试验将 75 °C 水浴养护 3 d 作为后续水化试验的时间起点,来测定不同水中水化温度下水泥基材料的结合水量,结果如图 3 所示. 由图 3 可见:当后续水化时间相同时,不同水中水化温度下水泥基材料结合水量均随试件深度增大呈减小趋势;以 20 °C 水中为例,当后续水化 35 d 时,水泥基材料在试件深度 0、40、80、120、160 mm 处的结合水量分别为 10.916%、10.848%、10.674%、10.413% 和 10.314%,相较试件

深度 0 mm 处,试件深度 160 mm 处的结合水量降低 5.5%. 这与养护制度对水泥基材料结合水量的影响结果相一致.

2.2 水分迁移对水泥基材料后续水化的影响

为分析水分迁移对水泥基材料后续水化的影响,给出了试件深度 80 mm 处不同影响因素下水泥基材料后续水化结合水量(水泥基材料在任一后续水化时刻的结合水量与高温水浴养护结束时结合水量之差)随后续水化时间变化曲线,如图 4 所示. 由图 4 可见:(1)不同养护制度和水中水化温度下水泥基

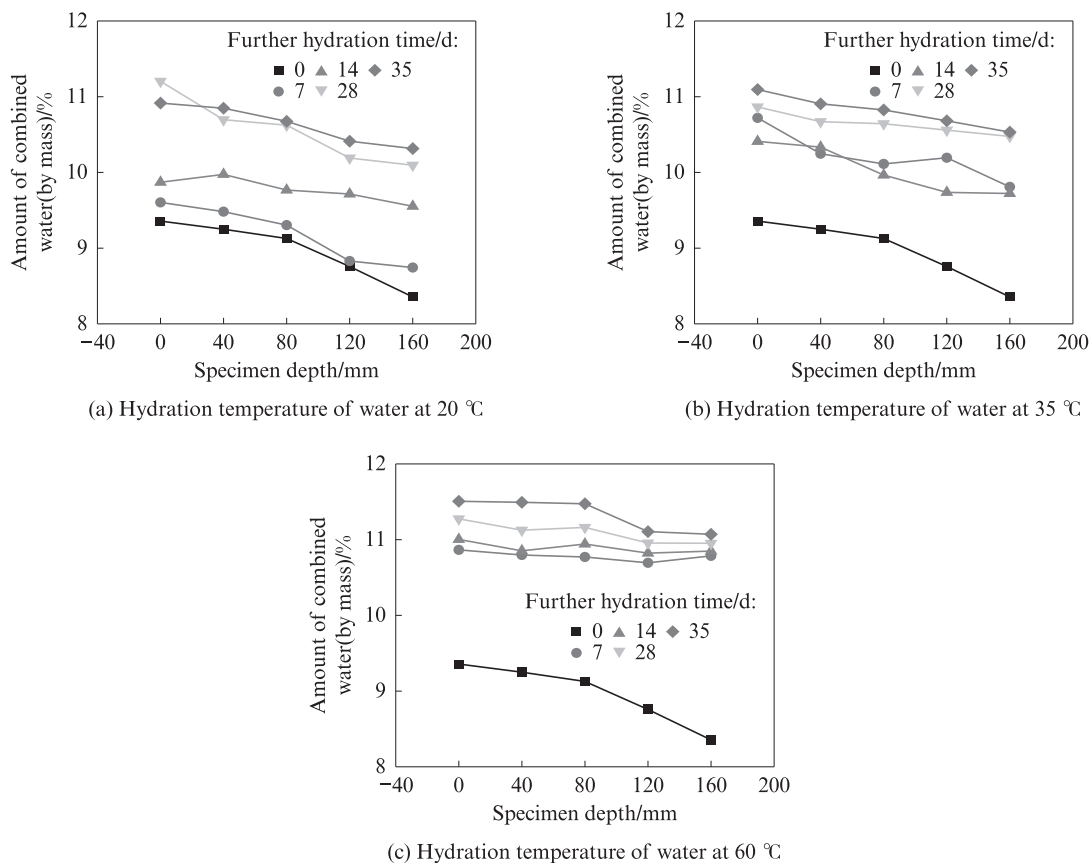


图3 不同水中水化温度下水泥基材料结合水量测定结果

Fig. 3 Determination results of amount of combined water in cement-based materials under different hydration temperatures of water

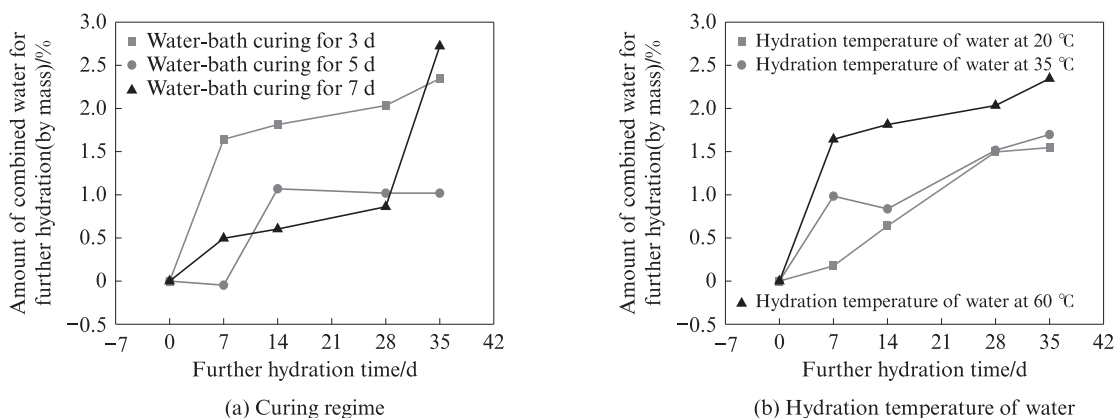


图4 不同影响因素下水泥基材料后续水化结合水量随后续水化时间变化曲线

Fig. 4 Variation curves of amount of combined water in cement-based material for further hydration with further hydration time under different influence factors

材料后续水化结合水量均随后续水化时间延长呈增大趋势。(2)当后续水化28 d时,75 °C水浴养护3、5、7 d的水泥基材料后续水化结合水量分别达到2.034%、1.019%和0.861%,相较75 °C水浴养护3 d,75 °C水浴养护7 d的后续水化结合水量降低57.7%;当后续水化35 d时,三者后续水化结合水量分别为2.346%、1.019%和2.722%,相较75 °C水浴养护3 d,75 °C水浴养护7 d的后续水化结合水量增大16.0%,表明水泥基材料在后续水化前期的结合水量随高温

水浴养护时间延长呈减小趋势,但后续水化后期其值陡然增大。究其原因,高温水浴养护时间越长,水泥基材料内部结构越致密,水分迁移难度越大,且其中剩余的未水化水泥颗粒越少,后续水化反应的潜力越小,导致前期后续水化结合水量较小;但水泥基材料经过高温水浴养护后致密度极高,后续水化产物不断填充水泥石内部孔隙与初始缺陷,当其内部空间不足以容纳后续水化产物时,产物体积膨胀挤压孔壁会产生环向拉应力,当环向拉应力大于水泥



石极限拉应力时,水泥石开裂,此时新生微裂缝为外界水分的进入提供了新通道,因此后期后续水化结合水量陡然增大。(3)当后续水化 35 d 时,20、35、60 °C 水中水泥基材料后续水化结合水量分别达到 1.547%、1.698% 和 2.346%,相较 20 °C 水中,60 °C 水中后续水化结合水量增大 51.6%,表明水泥基材料在后续水化过程中,其后续水化结合水量随水中水化温度升高而增大。究其原因,高温作用加快了水泥的后续水化反应,生成了更多的后续水化产物,导致其后续水化结合水量较大。

### 2.3 后续水化对水泥基材料微结构的影响

为分析后续水化对水泥基材料微结构的影响,测定 20、35、60 °C 水中水泥基材料的微观形貌和孔结构,结果如图 5、6 所示,其中  $V$  和  $D$  分别表示孔隙体

积和孔隙直径。由图 5、6 可见:(1)后续水化前,水泥基材料结构较为致密,此时其平均孔径和最可几孔径分别为 4.18、3.82 nm;水泥基材料在 20、35 °C 水中后续水化 45 d 后,后续水化产物不断填充其内部孔隙和初始缺陷,此时两者平均孔径分别减小至 3.63、3.79 nm,最可几孔径分别减小至 3.10、2.77 nm;水泥基材料在 60 °C 水中后续水化 45 d 后,其内部生成了长度为 16.39  $\mu\text{m}$ 、宽度为 1.31  $\mu\text{m}$  的微裂缝,此时其平均孔径和最可几孔径分别增大至 3.91、3.84 nm。综上所述,高温作用加快了水泥的后续水化反应,后续水化产物不断填充水泥基材料内部孔隙和初始缺陷,孔结构得以细化,此时后续水化表现为填充作用;但当水中水化温度过高(60 °C)时,水泥基材料内部生成微裂缝,孔结构粗化,此时后续水化表现为损伤作用。

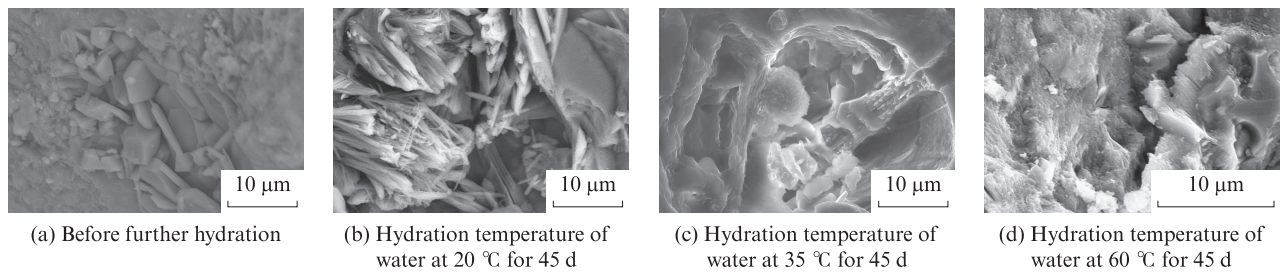


图 5 不同水中水化温度下水泥基材料的微观形貌

Fig. 5 Micro-morphologies of cement-based materials under different hydration temperatures of water

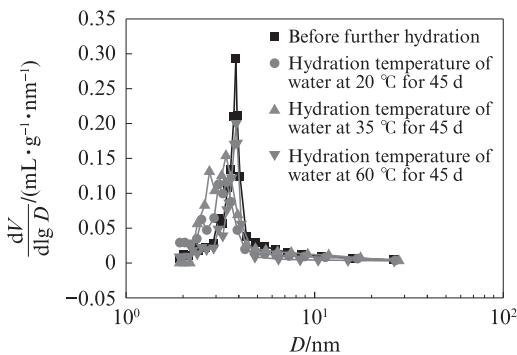


图 6 不同水中水化温度下水泥基材料孔结构对比结果

Fig. 6 Comparison results of pore structure of cement-based materials under different hydration temperatures of water

## 3 结论

(1)不同养护制度和水中水化温度下水泥基材料结合水量随试件深度增大呈减小趋势。后续水化 35 d 时,75 °C 水浴养护 5 d 的水泥基材料在试件深度 160 mm 处的结合水量较深度 0 mm 处降低 6.4%,而 20 °C 水中水泥基材料在试件深度 160 mm 处结合水量较深度 0 mm 处降低 5.5%。

(2)后续水化前期,水泥基材料后续水化结合水

量随高温水浴养护时间延长呈减小趋势;后续水化后期该值陡然增大,且在后续水化过程中,水中水化温度越高,后续水化结合水量越大。在试件深度 80 mm 处,当后续水化 28 d 时,75 °C 水浴养护 7 d 的水泥基材料后续水化结合水量较 75 °C 水浴养护 3 d 降低 57.7%;当后续水化 35 d 时,该值反而增大 16.0%。当后续水化 35 d 时,60 °C 水中水泥基材料后续水化结合水量较 20 °C 水中增大 51.6%。

(3)高温作用加快了水泥的后续水化反应,后续水化产物不断填充水泥基材料内部孔隙和初始缺陷,孔结构得以细化,此时后续水化表现为填充作用;但是当水中水化温度过高(60 °C)时,水泥基材料内部生成微裂缝,孔结构粗化,此时后续水化表现为损伤作用。对于长期在水环境中服役的低水灰比水泥基材料,在进行长期稳定性、结构可靠度评估及修复等工作时,应充分考虑后续水化的影响。

### 参考文献:

[ 1 ] AHMED T, GILLES E, SOLTANCE L, et al. Metakaolin in the formulation of UHPC [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(2):669-674.

- [ 2 ] JENSEN O M, HANSEN P F. Water-entrained cement-based materials:I. Principles and theoretical background[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(4):647-654.
- [ 3 ] 殷吉强, 李杨, 王冲, 等. 低水胶比水泥基材料中的水分迁移[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(4):499-504.  
YIN Jiqiang, LI Yang, WANG Chong, et al. Moisture migration of cement-based materials with low W/B[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2014, 32(4):499-504.(in Chinese)
- [ 4 ] 林俊人, 林种玉, 杜荣归, 等. 多重全内反射红外光谱原位研究混凝土渗透性[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(5):1236-1240.  
LIN Junren, LIN Zhongyu, DU Ronggui, et al. In situ measurement of the permeability of concrete by FTIR-MIR[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(5):1236-1240.(in Chinese)
- [ 5 ] NIZOVITSEV M I, STANKUS S V, STERLYAGOV A N, et al. Determination of moisture diffusivity in porous materials using gamma-method[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008, 51(17/18):4161-4167.
- [ 6 ] SHEN L, LO MONTE F, DI LUZIO G, et al. On the moisture migration of concrete subject to high temperature with different heating rates[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 146:106492.
- [ 7 ] MORADLLO M K, LEY M T. Quantitative measurement of the influence of degree of saturation on ion penetration in cement paste by using X-ray imaging[J]. Construction and Building Materials, 2017, 141:113-129.
- [ 8 ] LIU Z Y, WANG Y C, WU M, et al. In situ visualization of water transport in cement mortar with an ultra-low w/b ratio under the coupling conditions of osmotic pressure, confining pressure, and temperature[J]. Materials and Structures, 2023, 56:68.
- [ 9 ] GAO F F, TIAN W, CHENG X. Investigation of moisture migration of MWCNTs concrete after different heating-cooling process by LF-NMR[J]. Construction and Building Materials, 2021, 288:123146.
- [10] VOSS A, POUR-GHAZ M, VAUHKONEN M, et al. Electrical capacitance tomography to monitor unsaturated moisture ingress in cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 89:158-167.
- [11] SMYL D, RASHETNIA R, SEPPÄNEN A, et al. Can electrical resistance tomography be used for imaging unsaturated moisture flow in cement-based materials with discrete cracks?[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 91:61-72.
- [12] 李昕. 基于电性法研究水泥基材料毛细吸收特性及液体传输特征[D]. 杭州:浙江大学, 2014.  
LI Xin. Study on capillary absorption characteristic and liquid transmission characteristic of cement-based materials using electrical property method[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.(in Chinese)
- [13] CASTRO A F, VALCUENDE M, VIDAL B. Using microwave near-field reflection measurements as a non-destructive test to determine water penetration depth of concrete[J]. NDT & E International, 2015, 75:26-32.
- [14] 董必钦, 郭邦文, 刘昱清, 等. 水泥净浆水分传输过程可视化表征与定量分析[J]. 深圳大学学报(理工版), 2018, 35(3):285-291.  
DONG Biqin, GUO Bangwen, LIU Yuqing, et al. Visualization and quantitative analysis of water transport evolution in cementitious materials [J]. Journal of Shenzhen University (Science and Engineering), 2018, 35(3):285-291.(in Chinese)
- [15] 凌纪花. 带裂缝水泥基材料水分传输过程的快速可视化表征与量化分析[D]. 深圳:深圳大学, 2020.  
LING Jihua. Quick visual characterization and quantitative analysis of the moisture transmission process of cement-based materials with cracks[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2020.(in Chinese)
- [16] AN M Z, WANG Y, YU Z R. Damage mechanisms of ultra-high-performance concrete under freeze-thaw cycling in salt solution considering the effect of rehydration[J]. Construction and Building Materials, 2019, 198:546-552.