

外加剂对可控水泥浆工作性能的影响

潘卫东, 陈大江

(华南理工大学 土木与交通学院, 广东 广州 510641)

摘要:工程建设中不可避免地会遇到溶洞等问题,若处理不好,容易造成上部结构坍塌、沉降等,采用水泥注浆能够有效改善以上问题。常用的水泥类注浆材料泌水率高、凝结时间较长,可通过添加外加剂的方法解决。该文采用正交试验法,研究了各种外加剂对水泥浆扩展度、泌水率和凝胶时间的影响,得到以下结论:①缓凝剂对水泥浆前期扩展度的影响不明显,对水泥浆后期的扩展度有很显著的影响,随着缓凝剂掺量的增大,扩展度增大;②保水剂和缓凝剂对水泥浆的泌水率都有很显著的影响,随着保水剂掺量的增大,泌水率降低。随着缓凝剂掺量的增加,泌水率增大;③缓凝剂对于水泥浆的凝胶时间有非常显著的影响,随着缓凝剂掺量的增加,凝胶时间也会延长;④速凝剂和减水剂对水泥浆扩展度、泌水率和凝胶时间并无显著影响。且无论是0.8:1或是1:1的水灰比,最终都可以在试验中找出3个不同凝胶时间段、泌水率较小、流动性较好的添加剂配方。

关键词:正交设计;扩展度;泌水率;凝胶时间

普通水泥注浆材料是目前使用最多的注浆材料。普通水泥注浆是将一定比例的水泥和水混合,抗压抗剪强度较高,而且材料丰富,价格低廉,但是存在泌水率过高和凝结时间过长的问题,而加入速凝剂、保水剂、缓凝剂和减水剂等外加剂能够有效改善这些问题。但多种外加剂混合时,外加剂之间的相容性问题目前研究较少,即不同外加剂之间会产生怎样的相互影响,对于外加剂的效果会加强或是减弱目前研究不多。由于外加剂种类较多,全面试验则试验次数过多,而正交试验法适用于多因素试验,试验次数少,效率高。基于此,该文在前期研究的基础上,选择合适外加剂及其因素水平,采用正交试验方法对可控水泥浆进行试验。得到适宜水泥浆凝胶时间、泌水率小和流动性较好的可控水泥浆。

(5) 缓凝剂:采用PN,含量大于99.8%。

(6) 水:自来水。

1.2 试验方法

(1) 扩展度

按照GB/T 50448—2015《水泥基灌浆材料应用技术规范》中截锥流动度试验方法检测可控水泥浆的扩展度。

(2) 泌水率

按照TB/T 3192—2008《铁路后张法预应力混凝土梁管道压浆技术条件》中自由泌水试验方法检测可控水泥浆泌水率。

(3) 凝胶时间

参照文献[1]中凝胶时间试验方法检测可控水泥浆的凝胶时间。

1 试验原材料与试验方法

1.1 原材料

(1) 水泥:采用普通硅酸盐水泥P.O. 42.5级,其性能满足现行国家规范要求。

(2) 保水剂:超细的无机粉体。

(3) 速凝剂:采用分析纯PPP,含量大于99.8%。

(4) 减水剂:采用聚羧酸减水剂,固含量10%。

2 试验结果与分析

试验采用 $L_{32}(4^5)$ 正交水平表进行可控水泥浆试验,速凝剂掺量(a)、保水剂掺量(b)、缓凝剂掺量(c)和减水剂掺量(d)作为试验的4个因素,因素水平见表1。

采用0.8:1和1:1两个水灰比进行试验,水灰比为0.8:1的可控水泥浆试验结果见表2,试验结果

的正交分析见表 3。水灰比为 1 : 1 的可控水泥浆试验结果见表 4,试验结果的正交分析见表 5。

表 1 试验因素水平表

水平	$a/\%$	$b/\%$	$c/\%$	$d/\%$
1	5	0	0	0
2	6	5	0.1	1
3	7	15	0.2	2
4	8	25	0.3	3

注:外加剂掺量为外加剂与水泥质量之比。

由表 3、5 可以得到以下规律:

(1) 扩展度。水灰比为 0.8 : 1 时,缓凝剂对 20 min 的水泥浆扩展度有显著影响,而水灰比为 1 : 1 时,缓凝剂对 10、20 和 30 min 的水泥浆扩展度都有着显著影响。随着缓凝剂掺量的增加,水泥浆在 10、20 和 30 min 的扩展度都逐渐增大。水泥的主要成分为 C_3A 和 C_3S , C_3A 在开始时水化速率较快,以后的反应较慢,而 C_3S 刚好相反,开始时水化速率较慢,但以后会很快。在水泥水化过程中,加入缓凝剂,会降低水泥浆溶液的表面张力,使得水泥颗粒与水颗粒的接触点

表 2 可控水泥浆试验结果(水灰比 0.8 : 1)

编号	$a/\%$	$b/\%$	$c/\%$	$d/\%$	扩展度/mm				泌水率/ %	凝胶时 间/min
					5 min	10 min	20 min	30 min		
A1	5	0	0	0	210	150	—	—	0	17
A2	5	5	0.1	1	310	245	205	—	1.01	26
A3	5	15	0.2	2	340	270	220	165	0	45
A4	5	25	0.3	3	260	220	230	200	0	70
A5	6	0	0.1	2	300	270	270	—	0	26
A6	6	5	0	3	280	235	—	—	0	12
A7	6	15	0.3	0	240	245	220	—	0	22
A8	6	25	0.2	1	230	220	165	—	0	28
A9	7	0	0.2	3	270	280	220	—	1.00	28
A10	7	5	0.3	2	250	240	240	—	3.00	32
A11	7	15	0	1	200	140	—	—	0	9
A12	7	25	0.1	0	230	180	—	—	0	12
A13	8	0	0.3	1	330	320	290	230	3.96	30
A14	8	5	0.2	0	290	220	140	—	1.01	22
A15	8	15	0.1	3	320	220	—	—	0	18
A16	8	25	0	2	260	180	—	—	0	11

注:“—”表示在此时间点水泥浆已完全无法流动,下面分析时采用 65 mm(截锥圆模底面直径)代替。

表 3 试验结果的方差分析(水灰比 0.8 : 1)

项目	扩展度				泌水率	凝胶时间
	5 min	10 min	20 min	30 min		
各因素重要程度	$a > c > d > b$	$c > b > d > a$	$c > b > d > a$	$c > a > b = d$	$c > b > a > d$	$c > a > d > b$
显著性 分析	a	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	* *	—
	c	—	—	* *	* *	* *
	d	—	—	—	—	—
最优配比					10~20 min $a_3b_3c_1d_1$	
					20~30 min $a_3b_3c_2d_1$	
					30~60 min $a_3b_3c_3d_1$	

注:“* *”表示非常显著,“—”表示不显著。

表4 可控水泥浆试验结果(水灰比1:1)

编号	a/ %	b/ %	c/ %	d/ %	扩展度/mm				泌水率/ %	凝胶时 间/min
					5 min	10 min	20 min	30 min		
B1	5	0	0	0	280	205	145	—	0	29
B2	5	5	0.1	1	320	300	250	165	3.06	41
B3	5	15	0.2	2	310	285	265	200	1.00	63
B4	5	25	0.3	3	260	280	260	220	0	93
B5	6	0	0.1	2	320	300	220	140	5.94	40
B6	6	5	0	3	260	200	—	—	0	11
B7	6	15	0.3	0	310	310	295	290	3.85	81
B8	6	25	0.2	1	300	300	220	—	0	25
B9	7	0	0.2	3	330	320	260	220	1.98	39
B10	7	5	0.3	2	310	340	330	310	5.43	57
B11	7	15	0	1	220	170	—	—	0	10
B12	7	25	0.1	0	255	165	—	—	0	14
B13	8	0	0.3	1	340	340	300	300	10.00	40
B14	8	5	0.2	0	320	310	220	—	4.04	28
B15	8	15	0.1	3	370	260	150	—	0	20
B16	8	25	0	2	300	220	—	—	0	13

表5 试验结果的方差分析(水灰比1:1)

项目	扩展度				泌水率	凝胶时间
	5 min	10 min	20 min	30 min		
各因素重要程度	$c>a>b>d$	$c>b>d>a$	$c>b>a>d$	$c>b>d>a$	$c>b>d>a$	$c>a>d>b$
显著性 分析	a	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	* *	—
	c	—	* *	* *	* *	* *
	d	—	—	—	—	—
C						10~20 min $a_3b_4c_1d_1$
	$a_4b_1c_2d_3$	$a_4b_1c_4d_3$	$a_1b_1c_4d_3$	$a_3b_1c_4d_3$	$a_1b_4c_1d_4$	20~30 min $a_3b_4c_2d_1$
						30~60 min $a_3b_4c_3d_1$

变多,加快了C₃A的初期水化,生成了Aft。但是生成的Aft会覆盖在未水化的水泥表面,阻碍水泥的进一步水化。而且缓凝剂中羟基和羧基的存在也会减缓C₃S的水化速率和抑制CH结晶的析出,进一步降低水化的速率,所以,在水泥水化刚开始时,缓凝剂对于水泥水化速率的影响并不明显,但随着水化反应的进行,C₃S水化反应加快,缓凝剂对水化反应的影响会变大,所以随着水化反应的进行,缓凝剂对于水泥浆扩展度的影响越来越显著。但是在水灰比为0.8:1时,30 min的扩展度并不明显,这是因为此时16个配方的水泥浆都基本不流动了,相互之间的区别用扩展度无法体现。

(2) 泌水率。无论是水灰比为0.8:1还是水灰比为1:1,保水剂对水泥浆的泌水率都有很显著的影响,随着保水剂掺量的增大,泌水率降低。因为保水剂的颗粒粒径非常小,通常只有0.1~0.3 μm,比表面积非常大,当掺入保水剂时,虽然会置换出一部分填充水,但需要大量的吸附水包裹颗粒,置换出来的填充水要小于需要的吸附水,因此随着保水剂掺量的增加,水泥浆泌水率降低。同样,无论是水灰比为0.8:1还是水灰比为1:1,缓凝剂对于水泥浆的泌水率有非常显著的影响,随着缓凝剂掺量的增加,泌水率逐步增大,这是因为水泥初期对水化反应的抑制,使游离水增多,让泌水率增大。

(3) 凝胶时间。无论是水灰比为 0.8:1 还是水灰比为 1:1, 缓凝剂对于水泥浆的凝胶时间都有非常显著的影响, 随着缓凝剂掺量的增加, 凝胶时间也会延长, 这是因为缓凝剂中的羧基在水泥水化产物的碱性介质中与游离 Ca^{2+} 反应, 生成不稳定的络合物, 在水泥水化过程中会抑制 Ca^{2+} 的浓度, 同时 OH^- 容易与水分子通过氢键缔合, 在水泥表面形成稳定的溶剂化水膜, 进一步阻止了水化反应的进行, 延长水泥凝胶时间。而水泥初期对水化反应的抑制, 使游离水增多, 导致泌水率增大。

(4) 减水剂对于扩展度、泌水率和凝胶时间都没有明显的影响。减水剂主要影响水泥浆扩展度, 但在正交分析中并没有体现, 可能是由于所选聚羧酸减水剂受到了缓凝剂的复合影响, 所用缓凝剂能够显著提高聚羧酸减水剂的分散性和分散保持性。或未考虑到添加剂之间的相互影响, 或者该试验设计范围不够宽, 速凝剂和减水剂对水泥浆工作性能并无明显影响。

保水剂对于水泥浆性能的影响主要是通过颗粒粒径, 它是物理方面的作用, 因此和其他添加剂之间不会产生相互影响。而速凝剂对于水泥浆的性能影响主要是通过消耗水泥中起缓凝作用的石膏, 来加快水化反应的进行, 而石膏的作用是在水泥颗粒的表面形成保护膜来阻止水化反应的进行, 因此缓凝剂的掺入会降低速凝剂的作用效果。而减水剂的作用机理和缓凝剂类似, 加入减水剂之后, 憎水基团会指向水泥颗粒, 亲水基团会指向水分子, 这样水泥颗粒会被减水剂包裹, 由于亲水基团都指向外, 在同性相斥之下, 絮状结构分离开, 絮状结构所包围的游离水被释放, 这样导致了水泥浆的扩展度增大, 与缓凝剂作用机理相类似, 会增强缓凝剂的作用, 但在此次试验中表现并不明显, 可能是所选减水剂的固体含量过低, 减水剂的掺量不够导致的。

从正交试验结果来看, 可以在 32 组试验中找到满足要求的外加剂添加配方, 即能够控制凝胶时间(10~20、20~30 和 30~60 min 3 个范围)内泌水率较低(低

于 5%)和具有较好流动性能的可控水泥浆。

因减水剂对试验各指标并没有显著影响, 因此最后的配方中并没有添加减水剂, 而根据水泥浆凝胶时间来选择缓凝剂掺量, 水泥浆泌水率来选择保水剂掺量, 且为了在实际工程中使用方便, 各个配方中的速凝剂和保水剂掺量一样。

3 结 论

(1) 缓凝剂对水泥浆前期扩展度的影响不明显, 对于水泥浆后期的扩展度有很显著的影响, 随着缓凝剂掺量的增大, 扩展度增大。

(2) 保水剂和缓凝剂对水泥浆的泌水率都有很显著的影响, 随着保水剂掺量的增大, 泌水率降低。随着缓凝剂掺量的增加, 泌水率增大。

(3) 缓凝剂对于水泥浆的凝胶时间有非常显著的影响, 随着缓凝剂掺量的增加, 凝胶时间也会延长。

(4) 速凝剂和减水剂对水泥浆扩展度、泌水率和凝胶时间并无显著影响。

参考文献:

- [1] 张庆民, 彭峰. 地下工程注浆技术[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [2] 刘旭峰, 刘广超, 张耀辉. 高强易渗透水泥注浆材料研究[J]. 煤矿安全, 2015(9).
- [3] 王露, 宋军伟, 欧阳勇, 等. 基于正交设计大掺量矿渣水泥制备混凝土的力学性能及耐久性研究[J]. 混凝土, 2018(4).
- [4] 董金玉, 杨继红, 杨国香, 等. 基于正交设计的模型试验相似材料的配比试验研究[J]. 煤炭学报, 2012(1).
- [5] 董浩. 基于浆液性能控制的岩溶裂隙注浆扩散规律及应用研究[D]. 北京交通大学硕士学位论文, 2017.
- [6] GB/T 50448—2015 水泥基灌浆材料应用技术规范[S].
- [7] TB/T 3192—2008 铁路后张法预应力混凝土梁管道压浆技术条件[S].