

抗扰动复合外加剂对水泥水化产物的影响

孟乔¹, 黄维蓉^{2*}, 马晓东³, 崔锦栋², 李科⁴

(1. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆市 400074; 2. 重庆交通大学 材料科学与工程学院, 重庆市 400074;
3. 中铁大桥科学研究院有限公司, 湖北 武汉 430034; 4. 四川理工技师学院, 四川 成都 611130)

摘要:为了研究抗扰动复合外加剂对抗扰动混凝土中水泥水化产物形貌结构和化学组分的影响,该文采用扫描电镜和 X 射线衍射技术手段,根据水泥水化放热速率曲线,研究复合外加剂对水泥水化动力学影响。结果表明:加入抗扰动复合外加剂,体系内部部分钙矾石呈柱状交错分布,提升了结构密实度。水泥浆体中铝离子和硫酸根离子浓度增加,加快了钙离子的消耗;水泥水化放热速率峰值时间提前且大幅上升,缩短了体系凝结时间,提升了早期强度。

关键词:复合外加剂;水化产物;作用机理;微观分析

近年来,大量公路桥梁在重载交通及气候变化下需修补加固,桥梁作为连接两岸的通道,交通地位十分重要,修补过程中若长时间封闭交通会导致车辆绕行距离增加,通行流量降低,给两岸交流带来诸多不利^[1]。正常情况下,水泥混凝土的凝结硬化是在无外荷载作用下进行,若过往行驶车辆产生振动作用必定会影响混凝土内部结构及性能^[2]。潘慧敏等认为,混凝土材料在初凝到终凝时间可认为是宾汉姆体,体系处于流动态向固态转变的过程,此时振动必会破坏界面过渡区黏结强度,产生裂缝及骨料位移现象,埋下安全隐患^[3];张永娟等认为改善混凝土抗扰动性能有3种途径,分别是缩短混凝土受扰期,减少表面裂缝及提高混凝土自愈合率^[4]。该文采用配制抗扰动复合外加剂的方式,即缩短混凝土受扰期对现有混凝土进行加固及修补,通过缩短初终凝时间差,降低车辆振动对现浇混凝土影响,达到尽快开放交通或在低密度、低速行驶条件下不中断交通的要求,对桥梁加固修补材料研究具有重要指导意义。

1 外加剂作用机理

1.1 减水剂作用机理

减水剂种类繁多,按照化学组成通常分为木质素磺酸盐、三聚氰胺、氨基磺酸盐及聚羧酸盐高性能减水

剂。关于高性能减水剂作用机理的研究很多,大致分为吸附及分散理论、静电斥力理论和空间位阻理论^[5-6]。为了满足工程需要,选择减水率30%以上,性能较为稳定的聚羧酸系高性能减水剂。聚羧酸系减水剂作用机理主要是空间位阻理论,由微粒之间的范德华力决定体系能位,水泥颗粒表面吸附层厚度越大,越有利于分散^[7]。且分子链存在较多支链并呈现梳状缠绕^[8]。梳状吸附形式使得空间位阻较大,可以有效防止水泥颗粒团聚,改善水泥分散效果。体系自由水与减水剂分子中的羧基和醚键连接,形成稳定存在的水膜,起到一定润滑作用,从而达到减水目的。

1.2 速凝剂作用机理

除了减水剂,为满足道路尽早开放交通的要求,加入速凝剂进行复配,通过缩短初、终凝时间差,缩短混凝土的受扰期。目前市面上常用的速凝剂分为含碱和无碱两类,分别以铝酸盐和硫酸盐为代表。该文采用FSB2型无碱速凝剂,主要成分为 $Al_2(SO_4)_3$,在反应过程中提供大量 Al^{3+} ,促使水泥在短时间内迅速水化,生成大量钙矾石和水化硅酸钙凝胶,缩短水泥浆体凝结时间。Muhamad等认为:速凝剂参与反应前,水泥水化已生成部分钙矾石。参与反应后,引入大量 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 反应生成活性较高的次生石膏, Al^{3+} 与 OH^- 结合生成 $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_4^-$ 与 Ca^{2+} 、 OH^- 结合生成单硫型水化硫铝酸

收稿日期:2021-04-13

基金项目:重庆市研究生联合培养基地基金资助项目(编号:201902)

作者简介:孟乔,女,硕士研究生。E-mail:549866554@qq.com

*通信作者:黄维蓉,女,硕士,教授。E-mail:hwr228@163.com

钙(AFm)。最终,次生石膏与AFm发生反应,产生大量钙矾石,加速水泥水化进程,缩短初、终凝时间差^[9]。一般喷射混凝土工程中常用到速凝剂,可以迅速提升喷射混凝土早期强度,得到合适的喷浆厚度,起到支撑作用。但若用于结构混凝土中,大量早期生成的致密水化产物包裹水泥矿物,后期反应速率放缓,水化硅酸钙凝胶生长受到限制,对结构强度有不利影响^[10]。

1.3 早强剂作用机理

聚羧酸系高性能减水剂裹附在水泥颗粒表面,有一定润滑和滚珠作用,从而达到减水目的。速凝剂可显著提升水泥水化速率,缩短凝结时间。为进一步增强混凝土抗扰动性,达到开放交通须满足的早期强度要求,采用在减水剂丙烯酸主链上引入羧基、磺酸基等阴离子活性基团的手段,接枝不同长度及数量的聚氧乙烯醚侧链,达到结构平衡并提升水泥早期强度的目的。基于分子结构设计,引入单体2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和丙烯羧羟乙酯,在侧链接枝酰胺基和磺酸基两种具有早强特性的活性基团,改变聚羧酸分子主链和侧链官能团,得到PCA-S2早强型减水剂。

2 抗扰动复合外加剂对水化产物的影响

2.1 原材料及外加剂复配比例设计

水泥采用拉法基P.O.42.5级普通硅酸盐水泥,其

化学组成如表1所示。PCA-S2为早强型减水剂,即在标准型减水剂中引入单体2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和丙烯羧羟乙酯两种早强基团,推荐掺量为0.8%~1.2%。FSB2为速凝剂,推荐掺量为0.4%~0.8%。

表1 普通硅酸盐水泥化学成分 %

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	其他
57.81	23.45	4.01	4.97	1.32	2.10	6.34

前期进行混凝土配合比设计及优化,确定各组分配比如表2所示。根据推荐掺量复配两种外加剂,通过混凝土坍落度及坍落度损失率选择最佳复配比例,为满足流动度要求,现规定以坍落度大于100 mm作为标准进行筛选,25组不同复掺比例下混凝土坍落度试验结果表明:11组复掺混凝土无流动性,6组复掺混凝土流动度未达到要求,最终有8组满足要求,试验结果如表3所示。

表2 混凝土配合比设计 kg/m³

胶凝材料	粗集料	细集料	水
471	691	1 128	160

由表3可以看出:当PCA-S2掺量为1.0%以上时,混凝土坍落度均为100 mm以上,但随FSB2掺量的增加,混合料流动性逐渐降低,且部分拌和物出现泌水现象。FSB2型促凝剂促进水泥水化,内部迅速形

表3 混凝土坍落度测定结果

试验序号	PCA-S2/ %	FSB2/ %	坍落度/mm			坍落度损失率/%	
			0 min	30 min	60 min	30 min	60 min
1	1.0	0.4	110	102	93	7.3	15.5
2	1.1	0.5	145	128	116	11.7	20.0
3	1.1	0.6	120	108	94	10.0	21.7
4	1.1	0.7	113	102	94	9.7	16.8
5	1.2	0.4	220	208	197	5.5	10.5
6	1.2	0.5	200	188	178	6.0	11.0
7	1.2	0.6	185	162	151	12.4	18.4
8	1.2	0.7	105	91	0	13.3	100

成大量水化硅酸钙凝胶裹附在未反应水泥颗粒表面,自由水无法与包裹在内的水泥颗粒接触,阻碍水化反应继续进行,体系内部水化不均匀,发生泌水现象;当PCA-S2型减水剂掺量增加到1.2%时,FSB2掺量

从0.4%增至0.6%时,坍落度虽有降低,但拌和物流动性较好。减水剂的分散及润滑作用,使得体系中的自由水与水泥颗粒持续反应,有效降低水泥颗粒间滑动阻力,提高流动性。根据30 min和60 min坍落度

损失率最小原则,选择早强型减水剂 PCA-S2 掺量为 1.2%,促凝剂 FSB2 掺量为 0.4%作为后续试验抗扰动复合外加剂掺量。

2.2 扫描电镜分析

采用扫描电镜测试手段,分析抗扰动复合外加剂对水泥早期水化物形貌变化及物质生成的影响,通过对比试验组与空白组水化产物,研究抗扰动复合外加剂对水泥水化进程的影响。按外加剂 PCA-S2 掺量为 1.2%,FSB2 掺量为 0.4%进行制样,在标准条件下养护 3 d,至规定龄期后将试样切割成边长为 2 mm 的立方体,表面进行磨平喷金处理后进行试验。结果如图 1、2 所示。

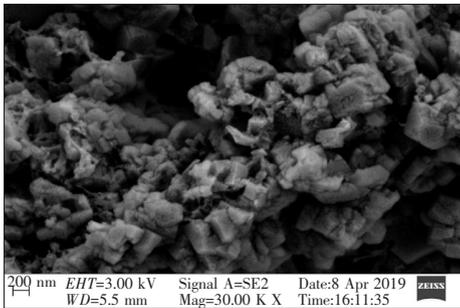


图 1 空白组样品 3 d 水化产物

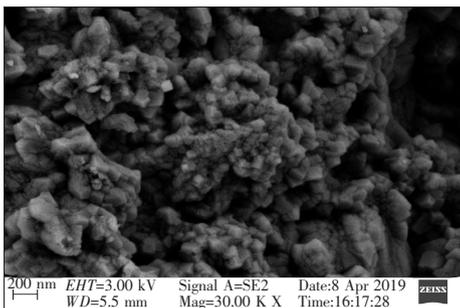


图 2 试验组样品 3 d 水化产物

由图 1、2 可以看出:未掺抗扰动复合外加剂水泥 3 d 水化产物中存在大量针棒状钙矾石,分布较为分散,且体系中存在较多孔洞,说明结构还未发育完全。加入抗扰动复合外加剂后,改善早期水泥水化产物交织结构,钙矾石结构更加密集, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量明显增加,水化硅酸钙凝胶呈现蜂窝状生长,产物相互交织形成三维网络结构,内部孔隙通道减少,结构密实度增加。说明抗扰动复合外加剂极大地提升了水泥水化速率,促使 AFt 向 AFm 转化,不仅显著提高了水泥诱导前期和加速期的反应速率,并在一定程度上消除诱导期提前进入加速反应阶段,缩短终凝时间^[10],从而缩短受扰期,提升混凝土抗扰动性能。

2.3 XRD 衍射分析

采用 XRD 衍射手段,通过 X 射线衍射线在空间的分布,确定晶体内部结构及材料物相。将试验组与空白组 3 d 水化样品研磨为粒度小于 $5 \mu\text{m}$ 的粉末,干燥后称取 2 g 进行分析。结果如图 3、4 所示。

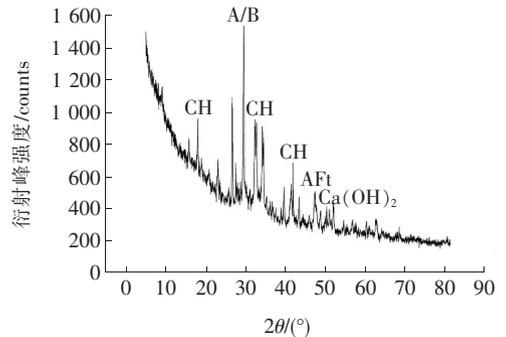


图 3 空白组样品水化 3 d X 衍射图

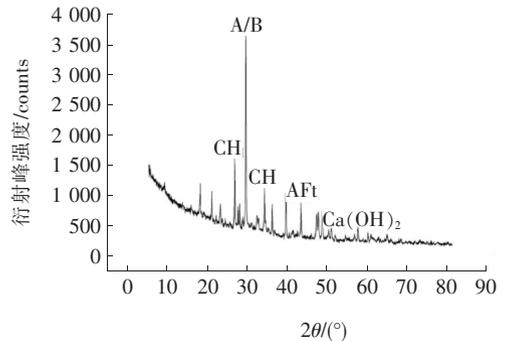


图 4 试验组样品水化 3 d X 衍射图

从图 3、4 可以看出:试验组和空白组样品 3 d X 衍射峰位置相似,但强度却有较大差异。说明加入抗扰动复合外加剂在 3 d 时加快水泥水化进程,缩短强度形成时间,并在内部生成新物质。

2.4 水化放热速率分析

从水泥加水到反应结束,可以分为 3 个阶段:第一阶段是水泥颗粒刚开始与水接触,放热速率最大,又由于石膏存在,水泥颗粒表面形成钝化膜,阻止自由水与水泥颗粒继续反应^[11];第二阶段水化反应速率逐渐趋于平稳,放热总量达到峰值,温度达到最高;第三阶段水化产物裹附在水泥颗粒表面形成阻碍,水化放热速率逐渐降低,体系热量逐步减少,温度有所下降^[12]。根据水泥水化特性,采用热导式等温量热仪,将样品分为试验组和空白组,试验组中将部分水按照掺量和比例替换为抗扰动复合外加剂加入试验容器内,对比两者水化放热曲线,分析抗扰动复合外加剂对水泥水化动力学影响。结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出:试验组水化放热速率达到峰值

与空白组时间接近,而放热速率却远大于后者。到达峰值后,试验组放热速率锐减,水化速率趋于平稳。由试验组与空白组放热量对比可以得出:加入抗扰动复合外加剂的水化初期, C_3A 的水化速率迅速提升,加快了石膏的消耗,加速水泥中硅酸钙矿物的溶解,消除水泥水化的诱导期,提前进入水化加速阶段,缩短了终凝时间。随水化反应继续进行,试验组与空白组放热速率开始靠近,差别逐渐减小,且两者放热速率曲线与坐标轴所围成面积大致相等,说明体系放热总量并未因复合外加剂加入出现太大变化,最终强度发展趋于一致。

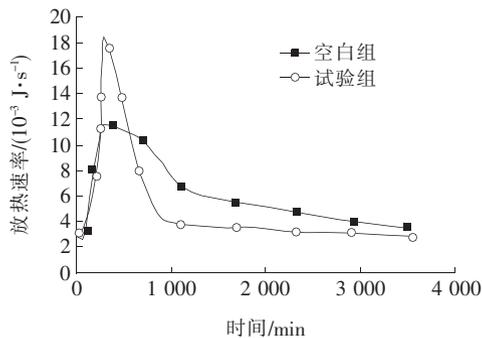


图5 水泥水化3d放热速率曲线图

3 结论

利用聚羧酸减水剂中引入具有早强特性基团得到的早强型减水剂与速凝剂复配得到抗扰动复合外加剂,通过坍落度及坍落度损失率试验确定减水剂最佳掺量为1.2%,速凝剂最佳掺量为0.4%。在此复配掺量下,采用扫描电镜、X射线衍射及放热曲线等试验手段,对比不同阶段下掺加抗扰动复合外加剂和未掺加抗扰动复合外加剂水化产物种类及状态,得到抗扰动复合外加剂对水泥水化进程的影响,可得如下结论:

(1) 引入聚羧酸减水剂,增大空间位阻效应,阻碍颗粒之间团聚现象,促使分子形态达到高流动性要求。速凝剂中 Al^{3+} 对缩短凝结时间差有关键效用,加速水化进程,提升早期强度。

(2) 通过扫描电镜图像可知,加入抗扰动复合外加剂影响水泥水化产物的形貌结构。钙矾石呈柱状分布在体系中,孔隙通道数量减少,密实度提升。而X

衍射图谱表明抗扰动复合外加剂仅改变水泥水化进程,水化产物种类并无变化。

(3) 由水泥水化放热速率曲线图可知,抗扰动复合外加剂促使水化放热速率峰值增长,但时间与空白组无较大区别。说明抗扰动复合外加剂中的速凝剂组分效果显著,缩短水泥终凝时间,从而减少水泥初、终凝时间差。随水化进程发展,两者放热速率差距逐渐减小,强度发展趋向一致。

参考文献:

- [1] 潘慧敏,潘会滨,赵庆新.车桥振动对新浇混凝土性能的影响研究进展[J].硅酸盐通报,2016,35(2):449-453.
- [2] 刘峰.抗扰动混凝土在新旧桥梁面板连接中的应用[J].中外公路,2013,33(1):280-282.
- [3] 潘慧敏,王奉献,赵庆新.硬化期扰动对混凝土力学性能的影响[J].建筑材料学报,2016,19(4):631-636.
- [4] 张永娟,张悦然,张雄.改善混凝土抗扰动性能的三种途径[J].建筑材料学报,2011,14(1):26-29.
- [5] 苏力军,刘昆鹏,闫国婷,等.高效减水剂作用机理及研究进展[J].河北化工,2005,28(6):1-4.
- [6] 王国建,魏敬亮.混凝土高效减水剂及其作用机理研究进展[J].建筑材料学报,2004,7(2):188-193.
- [7] Christopher M,Neubauer Yang M,et al. Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Effectsof Admixtures [J]. Advn Cem Bas Mat, 1998,8(1):172-177.
- [8] Collepari M. Admixture Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete[J]. Cement and Concrete Composites,1998,20(23):1 031-1 254.
- [9] M. N. Muhamad,P. Barnes,C. H. Fentiman,et al. A Time-Resolved Synchrotron Energy Dispersive Diffraction Studyof Theamic Aspects of Synthesis of Ettringite during Minepacking [J]. Cement and Concrete Research, 1993,23(2):267-272.
- [10] 安明喆,张戈,韩松.速凝剂主要组成对水泥水化影响机理研究[J].铁道工程学报,2019,36(11):74-81.
- [11] 龚晓强,刘杰胜,李发平.磷石膏水泥砂浆的基本性能研究[J].武汉轻工大学学报,2018,37(4):58-63.
- [12] 左义兵.基于电阻率法的水泥水化过程的计算机模拟研究[D].华中科技大学硕士学位论文,2014:30.