

掺梳形减水剂水泥浆体早期水化产物形貌研究

蒋亚清

(河海大学材料科学与工程学院, 南京 210098)

[摘要] 为揭示梳形减水剂对水泥早期水化的影响规律, 指导工程应用, 通过 SEM 分析, 研究了掺用 3 种典型结构的梳形减水剂的水泥浆体早期水化产物形貌及其电子特征数据。结果表明, 梳形减水剂加速了水泥早期水化反应, 且丙烯酸类、马来酸类共聚物分别促进了 AFt、AFm 的形成。因此, 梳形减水剂品种对水泥早期水化和混凝土工程性能具有较大影响, 应根据使用要求合理选用, 必要时与缓凝剂、引气剂或消泡剂复合使用。

[关键词] 梳形减水剂; 水泥水化; 钙矾石; 微观形貌

[中图分类号] TU528 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2011)09-0069-07

1 前言

聚羧酸系减水剂是一类可按使用要求设计的高性能减水剂, 因具有主、支链结构又称为梳形减水剂^[1]。目前, 国际市场上的梳形减水剂可按化学组成为甲基丙烯酸-聚乙二醇单丙烯酸酯共聚物、丙烯酸醚共聚物、酰胺/酰亚胺型梳形减水剂、两性梳形减水剂 4 类^[2]。与传统的萘系、三聚氰胺系高效减水剂相比, 梳形减水剂主要通过空间位阻作用, 提高水泥颗粒的分散程度, 对水泥 ζ -电位的的影响较小^[3-5]。国内外在梳形减水剂合成、作用机理方面的研究报道较多^[6-8], 但关于梳形减水剂对水泥早期水化的影响, 可供参考的文献较少。文章对掺梳形减水剂的水泥浆体早期水化产物形貌进行研究, 为揭示梳形减水剂对水泥早期水化的影响规律、指导不同使用场合选择合适的梳形减水剂品种提供第一手资料。

2 试验

2.1 原材料

水泥: 采用 P. I52.5 硅酸盐水泥, 化学组成

如表 1 所示, 鲍氏组成为 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 含量分别为 60.96%、15.85%、8.71% 和 10.99%。

表 1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition of cement

化学成分	含量/%
SiO_2	20.64
Al_2O_3	5.37
Fe_2O_3	3.47
CaO	64.16
MgO	1.32
SO_3	2.24
Na_2O	0.22
K_2O	0.56
L. O. I	0.38
合计	98.36

减水剂: 以 3 种典型结构的梳形减水剂作为研究对象。PCA-A 为标准型梳形减水剂; PCA-B 为缓凝型梳形减水剂, 由甲基丙烯酸、甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯大单体、烯基磺酸盐共聚而成; PCA-C 为马来酸、甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯大单体、苯乙烯共聚而成的标准型梳形减水剂。3 种减水剂均配

[收稿日期] 2009-12-27

[基金项目] 江苏省高技术研究资助课题(BG2005004)

[作者简介] 蒋亚清(1963—), 男, 江苏大丰市人, 教授级高级工程师, 主要从事水泥混凝土材料研究工作; E-mail: yqjiang@hhu.edu.cn

成含固量 20 % 的液体使用。

水: 自来水。

2.2 试样制备

称取 300 g 水泥和 87 g 水, 减水剂掺量以有效成分计为水泥质量的 0.2 %, 称量好的减水剂预先溶于水。试验中使用符合 ISO 标准的自控净浆搅拌机进行搅拌, 采用慢速搅拌 2 min→静置 15 s→快速搅拌 2 min 的搅拌制度, 搅拌结束后立即将水泥浆体装入 100 mL 塑料杯中, 轻轻振动杯底, 直至无气泡逸出, 在杯口覆盖塑料薄膜, 放入标准养护室养护, 当水泥水化时间分别达到 24 h 和 60 h 时, 敲取粒径约 1 cm 的试样, 浸泡于无水乙醇中中止水化后, 用烘箱于 (105 ± 5) °C 烘干, 取出放在干燥器内。分析前, 先进行真空干燥, 再对样品进行喷金, 使用日产 JSM5610LV SEM 分析仪进行观察。

3 试验结果与分析

3.1 掺梳形减水剂的水泥浆体早期水化产物形貌

3.1.1 龄期 24 h 的水化产物

图 1 是基准水泥浆体 ($W/C = 0.29$) 水化 24 h

的 SEM 图片, 可看到水泥颗粒表面的水化产物已开始相互连接, 形成较致密的结构, 但水泥水化程度较低, 未见大量特征水化产物。同水灰比的塑化水泥浆体水化 24 h 的水化产物形貌如图 2 ~ 图 4 所示, 可见 3 种梳形减水剂都促进了水泥水化反应进程, 其中丙烯酸类梳形减水剂 (PCA - A, PCA - B) 既促进了水泥中硅酸盐矿物的水化, 又促进了钙矾石 (AFt) 的形成, 水化体系中形成了连通的网路结构, AFt 晶体随处可见。笔者的观察结果与 Joana Roncero、Susanna Valls 和 Ravindra Gettu^[9] 通过核磁共振分析水泥凝结过程中硅酸盐聚合、通过 X - 射线衍射分析 $Ca(OH)_2$ 数量得到的梳形减水剂促进水化硅酸钙 (C - S - H) 形成的结论一致。但由图 4 发现, 掺马来酸类梳形减水剂 (PCA - C) 的水泥浆体水化产物与掺丙烯酸类梳形减水剂 (PCA - B) 的水泥浆体水化产物有所不同, 可见大量板状结构的 AFm^[10] 存在, 表明马来酸类梳形减水剂对水泥早期水化的促进作用较丙烯酸类强。可见, 文章研究的梳形减水剂在发挥高分散性及其经时保持性能时, 并不延缓水泥水化硬化。

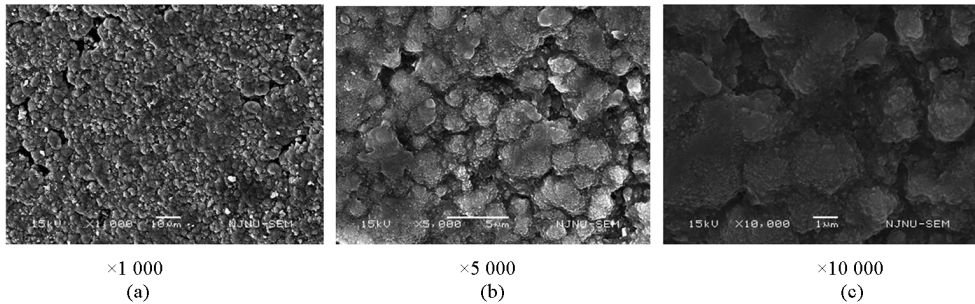


图 1 未掺减水剂的浆体水化 24 h 的 SEM 图片

Fig. 1 Microstructure of blank cement paste after 24 hours cured

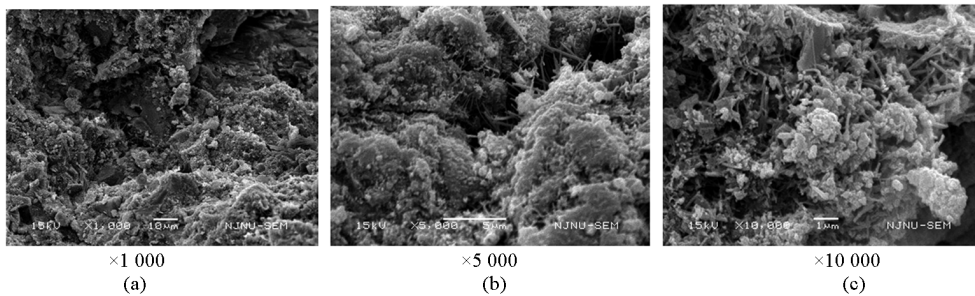


图 2 掺 PCA - A 的浆体水化 24 h 的 SEM 图片

Fig. 2 Microstructure of cement paste superplasticized by PCA - A after 24 hours cured

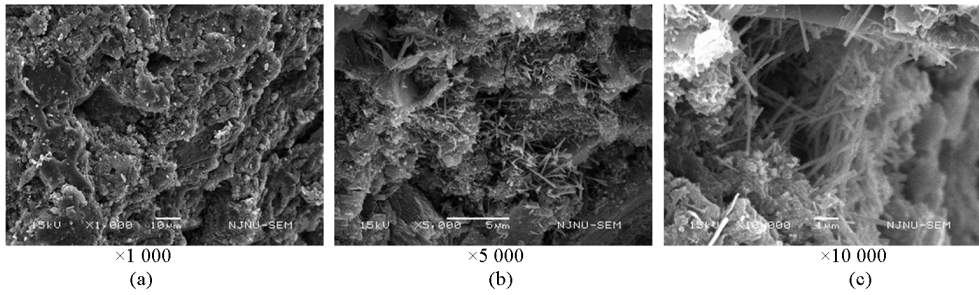


图3 掺PCA-B的浆体水化24 h的SEM图片

Fig.3 Microstructure of cement paste superplasticized by PCA-B after 24 hours cured

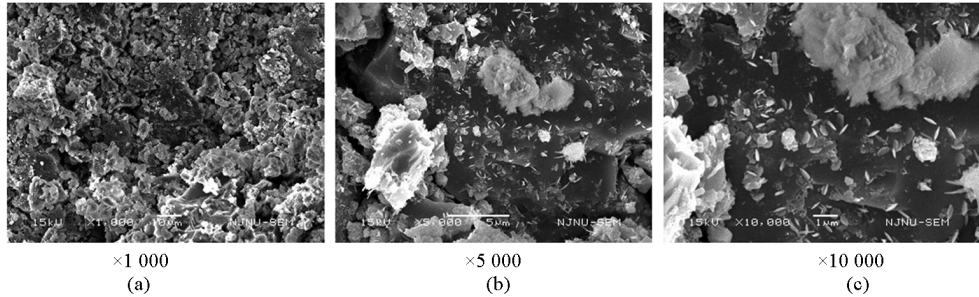


图4 掺PCA-C的浆体水化24 h的SEM图

Fig.4 Microstructure of cement paste superplasticized by PCA-C after 24 hours cured

3.1.2 龄期60 h的水化产物

图5表明,基准水泥浆体水化60 h后,形成了大量网络状的水化硅酸钙(C-S-H)和AFt晶体。由图6和图7可见,经过60 h的水化反应,C-S-H及针状AFt晶体随机分布于掺PCA-A和掺PCA-B的水泥浆体中。分析图8发现,掺马来酸类梳形减水剂的水泥浆体水化60 h后,生成了大量不规则的花瓣状水化产物,这是AFm的典型形貌。AFt与AFm的同时存在,说明在水泥水化早期,马来酸类梳形减水剂加剧了水泥中铝酸盐矿物的水化进程。因此,在混凝土工程选用梳形减水剂时,应按照使用要求,在参考不同类别的梳形减水剂对水泥早期水

化作用的基础上,合理确定减水剂品种。

3.2 水泥早期水化产物数字特征分析

对水泥水化产物SEM形貌进行数字图形转换,可得到各种不同的特征数值,称之为“数字特征值”。研究表明,数字特征值与水泥水化产物的化学组成密切相关,分析结果具有可比性和重复性。由不同仪器所获得的同一种水化产物数字特征值的相对值基本一致。利用数字特征分析手段,可表征水泥矿物、水泥水化产物、矿物外掺料(粉煤灰、矿渣、硅灰)及其与Ca(OH)₂或水泥中碱性物质反应的产物等的个性特点,以此判定是否有新产物生成,鉴别在SEM图片中难以确认的水化产物。

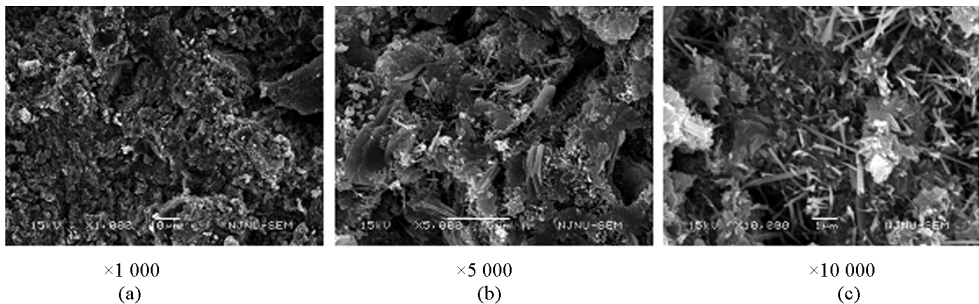


图5 未掺减水剂的浆体水化60小时SEM图片

Fig.5 Microstructure of blank cement paste after 60 hours cured

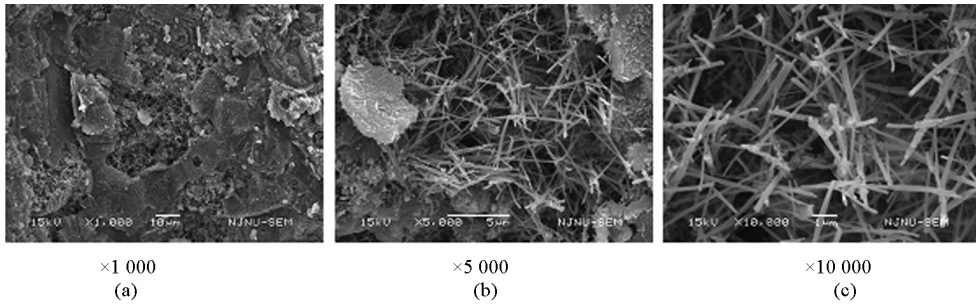


图6 掺PCA-A的浆体水化60 h的SEM图片

Fig.6 Microstructure of cement paste superplasticized by PCA-A after 60 hours cured

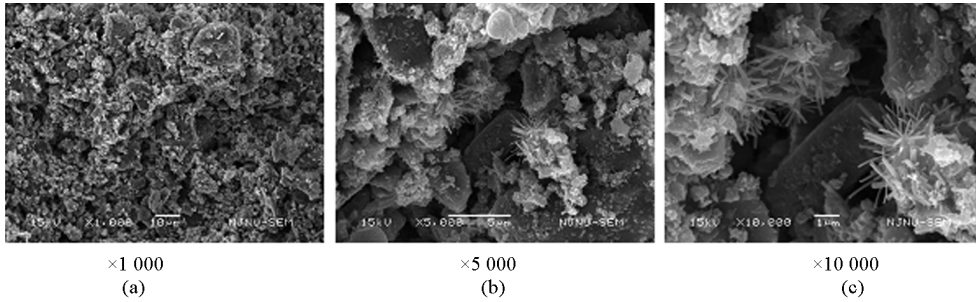


图7 掺PCA-B的浆体水化60 h的SEM图片

Fig.7 Microstructure of cement paste superplasticized by PCA-B after 60 hours cured

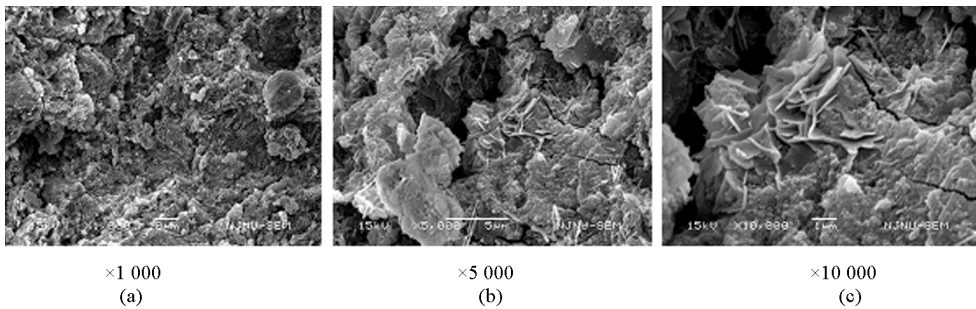


图8 掺PCA-C的浆体水化60 h的SEM图片

Fig.8 Microstructure of cement paste superplasticized by PCA-C after 60 hours cured

为获取掺梳形减水剂的水泥浆体早期水化产物数字特征信息,对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, AFt、AFm 晶体及 C-S-H 凝胶的 SEM 照片进行数字图形转换,以便提供理论研究基础数据。数字特征图中,纵、横坐标分别表示取样点的相对位置和大小(像素),图中曲线为数字特征值等高线。对图 4 中 10 000 倍的 SEM 照片进行转换,得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的数字特征值: 12 000、13 000、14 000、15 000、16 000(如图 9 所示)。对图 5 中 10 000 倍的 SEM 照片进行转换,得

到 AFt 的数字特征值: 52 000、53 000、54 000,见图 10(a)。同时对图 6 中 5 000 倍的 SEM 照片进行转换,得到另一组 AFt 的数字特征值: 52 000、53 000、54 000、55 000、56 000、57 000、58 000,如图 10(b)所示。对图 8 中 10 000 倍的 SEM 照片进行转换,得到图 11 所示两组 C-S-H 的数字特征值,分别为: 41 000、42 000、43 000、44 000、45 000、46 000 和 43 000、44 000、45 000、46 000。对图 4 和图 8 中 10 000 倍的 SEM 照片进行转换,得到两组 AFm 的数

字特征值(见图12): 35 000、36 000、37 000、39 000、4 0000、42 000 和 33 000、34 000、35 000、36 000、37 000、38 000。根据数字特征值分析结果,水泥早期水化产物的数字特征值由大到小的顺序为: AFt > C-S-H > AFm > Ca(OH)₂。数字特征分析结果同时证明,图4中大量的直径约1 μm的板状产物是AFm。

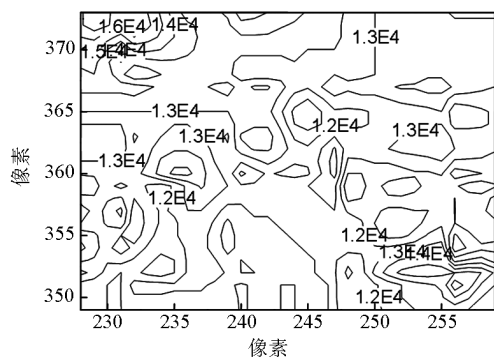


图9 Ca(OH)₂的电子特征图

Fig.9 Numerical eigenvalues of Ca(OH)₂

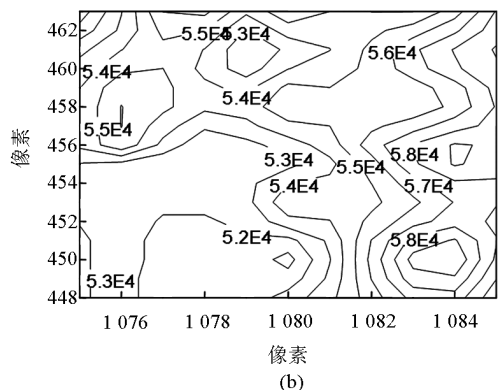
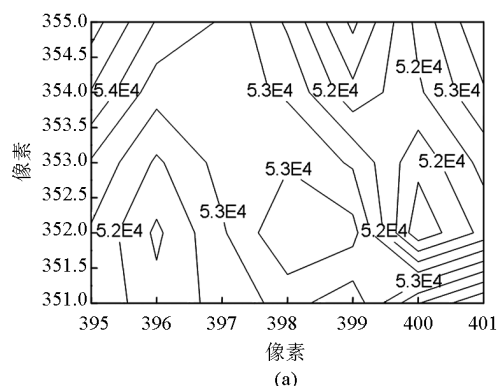


图10 AFt的数字特征图

Fig.10 Numerical eigenvalues of AFt

3.3 梳形减水剂工程应用问题讨论

根据SEM观察与分析,文章研究的梳形减水剂

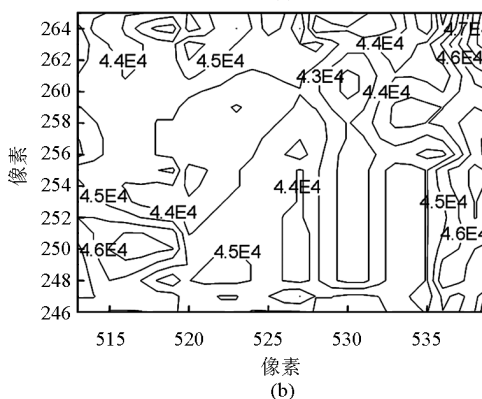
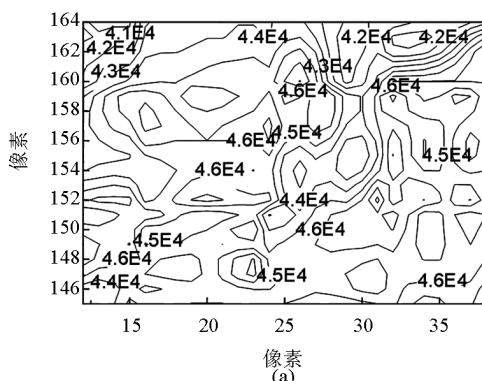


图11 C-S-H的数字特征图

Fig.11 Numerical eigenvalues of C-S-H

虽然对水泥颗粒具有高分散性及其经时保持能力,但并不像其他品种的缓凝高效减水剂那样,延缓水泥水化,而是加速了水泥早期水化反应进程,因为梳形减水剂主要通过空间位阻效应实现减水和保塑。由于梳形减水剂能促进C₃A与石膏的反应,在工程应用时应特别重视梳形减水剂的选用和调配。

3.3.1 大体积和预拌混凝土的梳形减水剂选用

大体积和预拌混凝土通常掺用缓凝高效减水剂和引气剂。掺梳形减水剂的水泥凝结时间随液相中COO⁻+SO₃⁻功能团数量增加而增加^[8]。可根据混凝土工程对凝结时间的要求,选用COO⁻+SO₃⁻功能团数量适中的缓凝型丙烯酸类梳形共聚物或将标准型丙烯酸类梳形共聚物、马来酸类梳形共聚物与缓凝剂复合使用。对含气量有特殊要求时,应复合引气剂或消泡剂。

3.3.2 预制混凝土制品的梳形减水剂选用

预制混凝土制品需使用早强减水剂。丙烯酸类和马来酸类梳形共聚物均可加速水泥水化,可酌情掺用,但宜选用短主链、长支链、接枝数量相对较小的共聚物。对蒸养制品,由于马来酸类减水剂引气大,建议尽量避免使用;掺用丙烯酸类减水剂时,也

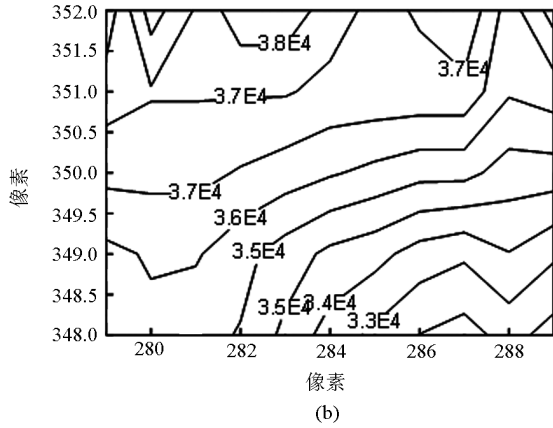
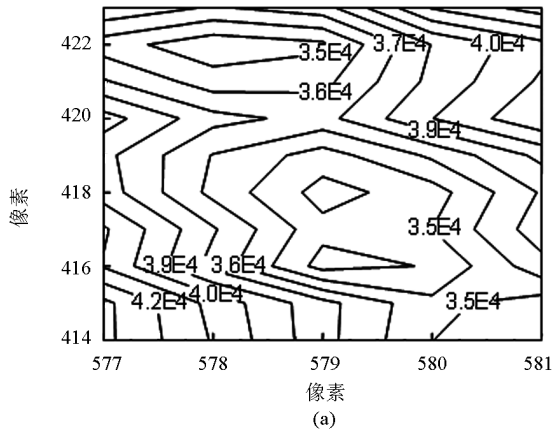


图 12 AFm 的数字特征图

Fig.12 Numerical eigenvalues of AFm

2) 水泥早期水化产物的数字特征值由大到小的顺序为: $AFt > C - S - H > AFm > Ca(OH)_2$ 。

3) 对于不同的应用场合, 应根据使用要求合理选用梳形减水剂类型, 必要时掺用缓凝剂或消泡剂。

参考文献

[1] Etsuo Sakai, Kazuo Yamada, Akira Ohta. Molecular structure and dispersion adsorption mechanisms of comb type superplasticizers used in Japan [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003, 1(1) : 16 - 25.

[2] Mario Collepardi. Admixtures enhancing concrete performance [A]. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, 2005.

[3] Princea W, Edwards - Lajnef M, Aitcin P C. Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 79 - 85.

[4] Robert J Flatt, Yves F Houst. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 1169 - 1176.

[5] Robert J Flatt, Paul Bowen. Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: domain of validity of linearized Poisson Boltzmann equation for nonideal electrolytes [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33: 781 - 791.

[6] Morin V, Cohen Tenoudji F, Feylessoufi A, et al. Superplasticizer effects on setting and structuration mechanisms of ultrahigh performance concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 63 - 71.

[7] Kazuhiro Yoshiokaa, Ei - ichi Tazawa, Kenji Kawai, et al. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 1507 - 1513.

[8] Kazuo Yamada, Tomoo Takahashi, Shunsuke Hanehara, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate type superplasticizer [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 197 - 207.

[9] Joana Roncero, Susanna Valls, Ravindra Gettu. Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X ray diffraction techniques [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 103 - 108.

[10] Matschei T, Lothenbach B, Glasser FP. The AFm phase in Portland cement [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37: 118 - 130

应复合匹配的消泡剂。

3.3.3 膨胀混凝土的梳形减水剂选用

当在混凝土中双掺膨胀剂和梳形减水剂时, 由于在早期形成大量的水化硫铝酸钙, 可导致膨胀能降低, 故建议避免两者同时使用。因为梳形减水剂能够通过降低水的表面张力而减少混凝土收缩, 通常单独掺用梳形减水剂并精心养护, 便可保障混凝土具有较好的体积稳定性。

4 结语

根据试验结果分析与讨论, 得出如下结论:

1) 梳形减水剂加速了水泥早期水化反应进程, 尤其对钙矾石生成具有促进作用。

Investigation on early hydrates of cement pastes superplasticized by comb type copolymer

Jiang Yaqing

(School of Materials Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

[Abstract] The aim of this paper is to find out regularity of comb type water reducers effect on early hydration of cement and to guide engineering applications of comb type water reducers. Microstructures of early hydrates of cement superplasticized by three typical polycarboxylates were observed by SEM, and the electronic characteristic data of cement hydrates were analyzed. It is found that comb type water reducers can accelerate hydration rate of cement minerals. Moreover, acrylic acid based copolymer promotes formation of ettringite, and maleic anhydride based copolymer speeds up formation of monosulfoaluminate. Therefore, early hydration of cement and engineering properties of concrete are dominated by the kind of comb type water reducers. Suitable choice should be made according to application requirements of concrete engineering, and modification should be done by blending retarders, air entraining agent or defoaming agent if needed.

[Key words] comb type water reducer; cement hydration; ettringite; microstructure

(上接 68 页)

Research and application of on shore power supply system for vessel in port of Shanghai

Bao Qifan

(Shanghai International Port (Group) Co. , Ltd. , Shanghai 200080, China)

[Abstract] This paper prescribes a movable voltage variable & frequency variable on shore power supply system which successfully provides on shore power for container vessel at port. The high voltage power supply (10 kV/50 Hz/2 000 kV· A) for the Quay Cranes is used as the power input of the system after frequency and voltage converting (450 V/60 Hz) , and then was put out and supplied to vessel. This system is flexible with positive effect on energy saving and emission reduction. Besides, there is no need of civil reconstruction to container terminals, which is suitable for the busy ports in China.

[Key words] on shore power supply; energy saving and emission reduction