

单环芳烃型高效减水剂对水泥水化浆体微观影响

赵晖^{1,2}, 邓敏², 吴晓明¹, 高波¹

(1. 江苏交通科学研究院, 南京 211112; 2. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210004)

摘要:从水化热、水化产物、水泥浆体孔隙结构、微观结构变化4个方面,研究了单环芳烃型高效减水剂对水泥水化反应的影响。使用TAM Ai进行水化热测定表明,掺加单环芳烃型高效减水剂可延缓水泥初期水化和明显降低水化热,MRI分析表明同龄期的掺单环芳烃型高效减水剂水泥浆体与空白样相比孔隙总体积与总孔隙率都有增加的趋势,水泥浆体孔径分布变化不大。XRD、TG-DTA、SEM分析表明掺加单环芳烃型高效减水剂抑制水泥水化过程中水化产物Ca(OH)₂和水化硅酸钙产生,不影响水化产物与水化过程最终结果,掺加单环芳烃型高效减水剂使氢氧化钙、钙矾石与C-S-H等水泥水化产物细化。

关键词:微观结构;单环芳烃型;高效减水剂;水泥水化

中图分类号:TU528.042.2 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2009)03-0130-06

Influence of Monocyclic Aromatic High Range Water-reducer on Hydration and Microstructure of Cement Pastes

ZHAO Hui^{1,2}, DENG Ming², WU Xiao-ming¹, GAO Bo¹

(1. Jiangsu transportation Research Institute, Nanjing 211112, P. R. China; 2. College of materials science and engineering, Nanjing University of technology, Nanjing 210024, P. R. China)

Abstract: The influences of the monocyclic aromatic high range water reducers on cement hydration were evaluated from four factors, such as hydration heat, hydration products, pore structure, microstructures of cement pastes. With measurement of hydration heat by the TAM Ai, it was found that monocyclic aromatic high range water reducer may delay early hydration and significantly decreased early hydration heat. And the monocyclic aromatic high range water reducers tended to increase porosity and pore volume of cement pastes with MRI analysis, while pore size distribution did not change remarkably. With analysis of XRD, TG-DTA and SEM, it was shown that the monocyclic aromatic high range water reducers could restrain the production of Ca(OH)₂ and Hydrated Calcium Silicates in the hydration process without affecting the end products, and refine the hydration products, such as Ca(OH)₂, C-S-H gel and ettringite crystals.

Keywords: microstructure; single-ring aromatic; high range water reducer; hydration;

高性能混凝土(HPC)是现代混凝土材料发展趋势,高性能混凝土已广泛应用于建筑、桥梁与海工结

构中,新型高效减水剂已成为高性能混凝土重要组成部分。从某种意义上说目前各国在高性能混凝土

收稿日期:2008-10-28

基金项目:西部交通建设科技项目(2006ZB01-2)

作者简介:赵晖(1970-),副教授,东南大学与江苏交通科学院联合培养博士后,主要从事混凝土外加剂与混凝土耐久性的研究,(E-mail)njzhaohui@163.com。

技术上的差距就体现在外加剂尤其是高效减水剂发展水平上^[1-3]。

单环芳烃型高效减水剂是具有相似化学结构的高效减水剂总称,目前对单环芳烃型高效减水剂研究只局限于此类减水剂制备工艺的探索研究阶段^[4-5],还未见对此种减水剂对水泥水化的微观作用机理的系统研究报道。该文使用等温量热仪、DTA、XRD、MIP、SEM等现代分析仪器,从水化热、水化产物、孔隙结构变化和微观结构分析4个方面系统研究了单环芳烃型高效减水剂对水泥水化反应的影响,探讨此类高效减水剂对水泥水化过程及水泥微观结构的影响,为单环芳烃型高效减水剂在实际工程中更好应用打下理论基础。

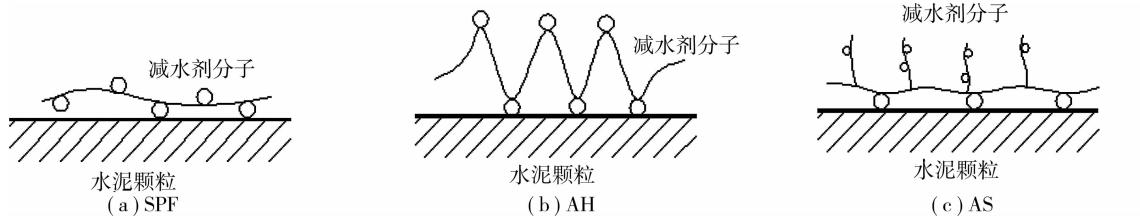


图1 单环芳烃型高效减水剂分子结构特性

1.2 水泥浆体的制备

按表2配比进行样品制备,标准养护室中养护到不同龄期取出水泥浆体破碎成5 mm以下颗粒,截取5~2.5 mm粒放入丙酮溶液中浸泡和干燥,以中止其水化,待测。

表2 水泥浆体的配比

编号	样品名称	减水剂掺量/%	水灰比	水泥净浆流动度/mm
1	空白	0	0.35	80
2	SPF	0.5	0.35	145
3	AS	0.5	0.35	210
4	AH	0.5	0.35	180

1.3 试验方法与仪器

使用等温量热仪进行水化热测定,自动压汞仪进行样品孔径分布、空隙总体积及孔隙率及测定分析,X射线衍射仪进行物相分析,综热分析仪进行水化产物定量分析,扫描电镜观察拍照分析,直接观察水化产物形貌和形态。

2 试验结果分析

2.1 单环芳烃型高效减水剂对水泥水化热的影响

1 试验

1.1 原材料

1.1.1 水泥 试验用水泥为江南-小野田P.II52.5硅酸盐水泥,其化学成分如表1所示。

表1 水泥的化学成分组成

化学组成/%									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	
19.35	5.39	67.57	2.24	0.10	3.80	0.50	0.30	0.15	

1.1.2 单环芳烃型高效减水剂分子结构特性

SPF单环芳烃型高效减水剂其分子结构特性如图1(a)所示。AS单环芳烃型高效减水剂其分子结构特性如图1(c)所示。AH单环芳烃型高效减水剂,其分子结构特性如图1(b)形式。

表3 单环芳烃型高效减水剂对水泥水化热的影响

编号	减水剂及掺量/%	3 d水化热/(J·g ⁻¹)	水化热相对百分数/%	7 d水化热/(J·g ⁻¹)	水化热相对百分数/%	水化热峰出现时间/h
1	0	260.53	100	310.83	100	7.97
2	SPF(0.5%)	246.75	94.70	296.47	95.40	15.10
3	AH(0.5%)	235.37	90.30	283.12	91.10	16.70
4	AS(0.5%)	233.14	89.50	281.46	90.50	18.22

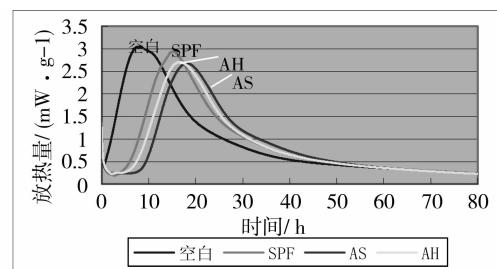


图2 单环芳烃型高效减水剂对水泥水化放热曲线影响

从图2可看出,空白和掺单环芳烃型高效减水剂组水泥水化被划分为快速反应过程、水化反应的诱导期、加速反应期、反应迟延期、长期反应过程等5个阶段^[6-8],空白放热峰出现在水化开始8 h左右,掺SPF减水剂样品放热峰出现在15 h,掺AS减水剂的样品放热峰出现18 h,掺AH减水剂样品放热峰出现时间推迟到17 h左右。掺加0.5%SPF减水剂样品3 d水化热为246.75 J/g,水化热的相对百

分数为空白样 94.7%, 7 d 水化热 296.47 J/g 为空白样 95.4%。掺加 0.5% AS 减水剂样品 3 d 水化热为 233.14 J/g, 为空白样 89.5%, 7 d 水化热为 281.46 J/g 为空白样 90.5%, 掺加 0.5% AH 减水剂样品 3 d 水化热为 235.7 J/g, 为空白样 90.3%, 7 d 水化热为 283.12 J/g 为空白样 91.1%。掺单环芳烃型高效减水剂可延缓水泥初期水化和明显降低水化热, AS 减水剂延缓水泥水化和降低水化热效果明显, SPF 减水剂延缓水泥水化和降低水化热效果最弱。

2.2 单环芳烃型高效减水剂对水泥水化产物的影响

图 3 和图 4 是空白和掺单环芳烃型高效减水剂水泥浆体水化 3 d 和 28 d 时 X 射线衍射分析(XRD)谱图。空白和掺单环芳烃型高效减水剂组水泥浆体主要物质是氢氧化钙晶体、钙矾石和未水化 C₃S^[9-10]。单环芳烃型高效减水剂不影响水化产物与水化过程最终结果。

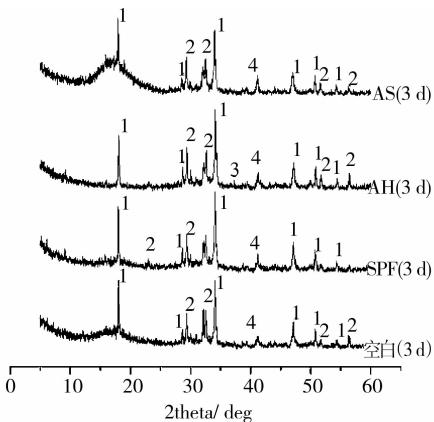


图 3 3 d 空白和掺高效减水剂 XRD 图谱

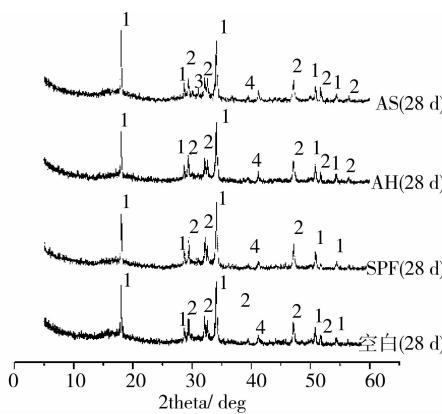


图 4 28 d 空白和掺高效减水剂 XRD 图谱
1 表示 Ca(OH)₂; 2 表示 C₃S; 3 表示 C₂S; 4 表示钙矾石

图 5 和图 6 为空白和掺单环芳烃型高效减水剂水泥浆体 DAT 分析图, 80~100 °C 吸热峰是水化物脱去游离水, 125~150 °C 是水化硅酸钙凝胶(C-S-H)脱水, 420~450 °C 较大吸热峰是 Ca(OH)₂ 分解脱水, 600~720 °C 曲线吸热弯曲峰是水化硅酸钙结构水脱水峰^[11-12]。从表 4 的 3 d, 28 d 空白和掺加单

环芳烃型高效减水剂水泥浆体 TG 分析, 掺单环芳烃型减水剂后 Ca(OH)₂ 分解吸热峰和水化硅酸钙结构水脱水峰失重量比空白组减少, 单环芳烃型高效减水剂对水泥水化产生抑制作用。

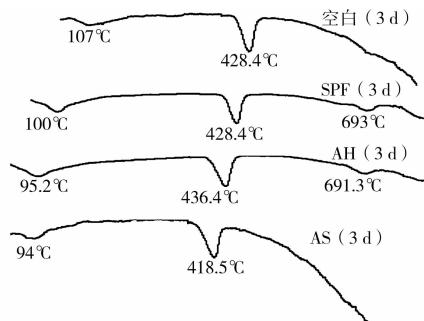


图 5 3 d 掺单环芳烃型高效减水剂组图

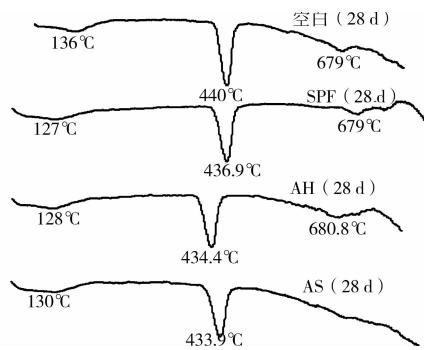


图 6 28 d 掺单环芳烃型高效减水剂组分析图

表 4 掺单环芳烃型高效减水剂热重分析

编号	减水剂及 掺量/%	3 d Ca(OH) ₂ 失重量/%	3 d 水化硅酸 钙失重量/%	28 d Ca(OH) ₂ 失重量/%	28 d 水化硅酸 钙失重量/%
1	0	19.61	2.03	31.78	3.21
2 SPF(0.5%)	14.72	1.98	30.1	3.2	
3 AS(0.5%)	10.57	1.33	29.81	3.06	
4 AH(0.5%)	14.64	1.78	30	3.18	

2.3 硬化水泥浆体孔隙结构

根据吴中伟院士等人将水泥基材料中孔划分为 4 类, 无害孔(孔径小于 20 nm)、少害孔(孔径为 20 nm~100 nm)、有害孔(孔径为 100 nm~200 nm)和多害孔(孔径大于 200 nm 多害孔)^[11]。

从表 5 可以看到随着龄期增长空白、掺 SPF、AH 和 AS 高效减水剂水泥浆体总孔隙率和孔隙总体积呈下降趋势, 随着水泥水化龄期的延长水泥水化反应完全, 水泥浆体逐渐密实的缘故。掺 SPF、AH 和 AS 高效减水剂的水泥浆体与空白样相比孔隙总体积与总孔隙率都有增加趋势, 3 d 时掺 SPF 减水剂水泥浆体与空白总孔隙率增加 7.26%, 孔隙总体积增加 10.87%, 7 d 总孔隙率增加 21.4%, 孔隙总体积增加 26.1%, 28 d 总孔隙率增加 28.7%, 孔隙总体积增加 36.82%。AS 和 AH 减水剂水泥浆体与空白样相比也有同样现象出现, 孔隙总体积

和总孔隙率增加原因是3种减水剂都对水泥浆体有一定缓凝作用,孔隙总体积和总孔隙率增加程度与单环芳烃型高效减水剂种类有关,对水泥浆体孔隙的增加作用:SPF>AH>AS。从图7—图9看到掺加单环芳烃型高效减水剂水泥浆体总空隙率增加,空白和掺减水剂组水泥浆体孔径分布变化不大,随着龄期增加空白与掺减水剂组浆体孔径分布移向小孔径范围。

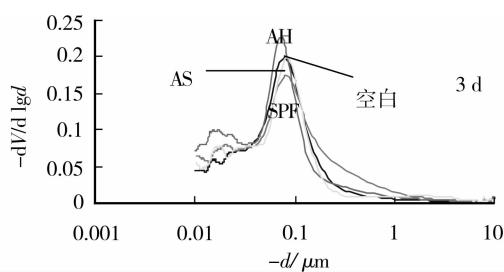


图7 3 d 掺单环芳烃型高效减水剂水泥浆体孔径分布图

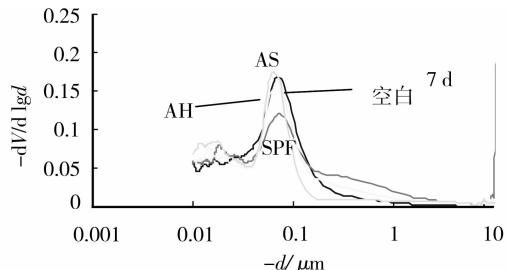


图8 7 d 掺单环芳烃型高效减水剂水泥浆体孔径分布图

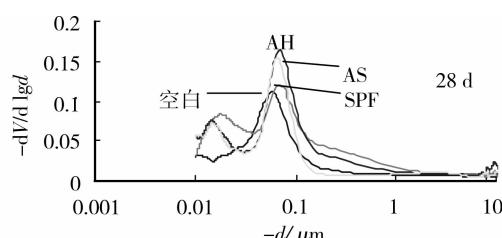


图9 28 d 掺单环芳烃型高效减水剂水泥浆体孔径分布图

表5 单环芳烃型高效减水剂对水泥浆体孔结构影响

分类	龄期/d	孔径分布								孔隙总体积 $10^{-4}\text{cm}^3/\text{g}$	总孔隙率 cm^3/cm^3		
		0~20 nm		20~100 nm		100~200 nm		>200 nm					
		cm^3/cm^3	%	cm^3/cm^3	%	cm^3/cm^3	%	cm^3/cm^3	%				
空白	3	0.0223	8.3	0.129	48.0	0.0189	7.07	0.0975	36.4	1.541	0.268		
SPF	3	0.0317	11.0	0.102	35.2	0.0280	9.69	0.127	44.1	1.729	0.289		
AH	3	0.0347	12.3	0.110	38.9	0.0238	8.44	0.114	40.4	1.665	0.282		
AS	3	0.0326	12.1	0.142	52.8	0.0436	16.2	0.0513	19.0	1.547	0.270		
空白	7	0.0222	9.9	0.122	54.4	0.0428	19.1	0.0373	16.7	1.263	0.224		
SPF	7	0.0354	12.4	0.106	37.1	0.0269	9.46	0.117	41.1	1.709	0.285		
AH	7	0.0322	12.5	0.112	43.4	0.0233	9.02	0.0908	35.1	1.575	0.258		
AS	7	0.0368	15.8	0.110	47.1	0.0069	2.94	0.0795	34.1	1.302	0.233		
空白	28	0.0238	12.8	0.110	59.4	0.0249	13.4	0.0267	14.4	1.009	0.186		
SPF	28	0.0302	11.6	0.121	46.2	0.0472	18.1	0.0629	24.1	1.597	0.261		
AH	28	0.0413	16.0	0.146	56.5	0.0292	11.3	0.0417	16.2	1.554	0.258		
AS	28	0.0393	18.6	0.113	53.4	0.0068	3.24	0.0521	24.7	1.179	0.211		

2.4 水泥浆体微观结构

将空白与掺加单环芳烃型高效减水剂硬化水泥浆体养护到规定龄期,分析不同龄期硬化空白组与

掺单环芳烃型高效减水剂组硬化水泥浆体微观形貌特点,结果见图10—图15。

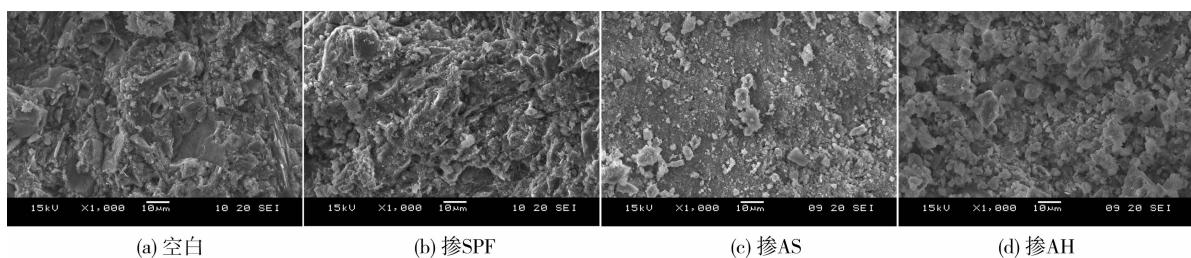


图10 3 d 时水泥浆体的微观结构

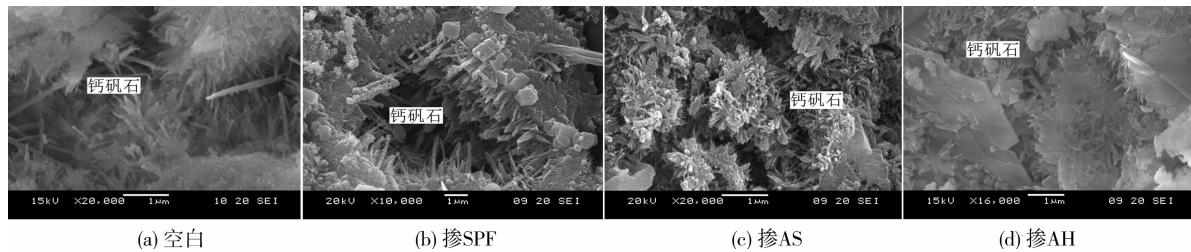


图 11 3 d 水泥浆体中钙矾石图

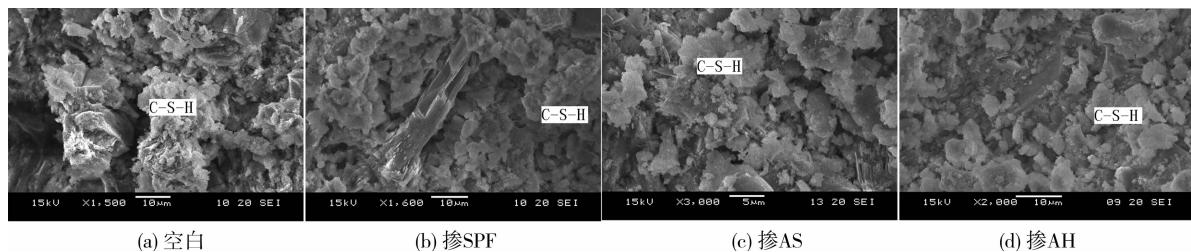


图 12 3 d 水泥浆体中 C-S-H 凝胶图

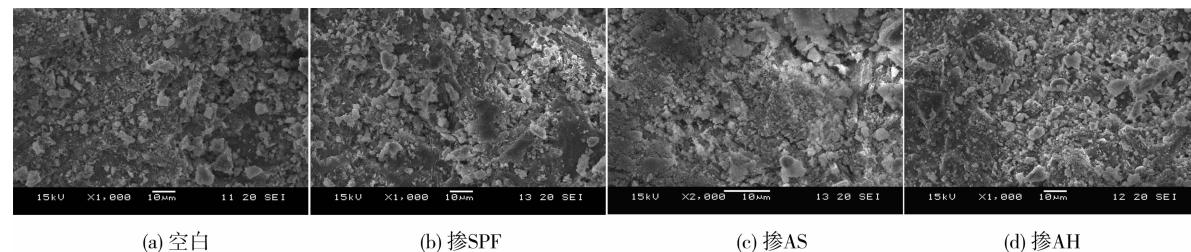


图 13 28 d 时水泥浆体的微观结构

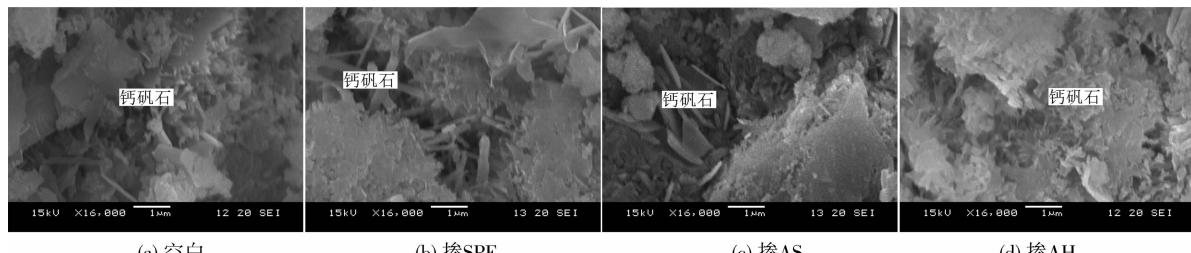


图 14 28 d 水泥浆体中的钙矾石图

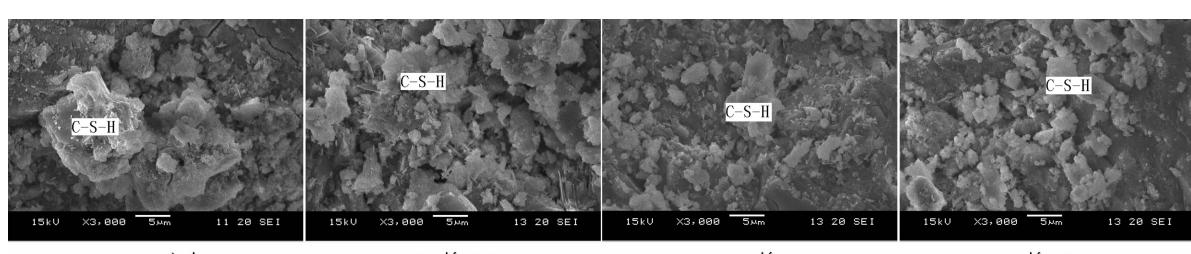


图 15 28 d 水泥浆体中 C-S-H 凝胶图

从图 10—图 15 可看到,空白和掺单环芳烃型高效减水剂组水泥浆体水化产物是氢氧化钙、钙矾石和 C-S-H^[13],3 d 时掺单环芳烃型高效减水剂(图 10)表面覆盖絮状水化产物颗粒直径较小,分散较为均匀,28 d 掺单环芳烃型高效减水剂(图 13)水泥浆体更加致密,空白和掺单环芳烃型高效减水剂组水泥浆体形貌图相比^[14],掺加 AH 和 AS 组水泥浆体

中水化产物更加细化,但没有空白样致密。3 d 空白组中水化产物钙矾石发育很好^[15],且相互搭接不够紧密呈松散分布,掺单环芳烃型高效减水剂的水泥浆体中柱状钙矾石晶形较小,28 d 空白与掺单环芳烃型高效减水剂(图 14)水泥浆体中钙矾石晶形相比,晶体粗化和形成孔隙比较小,同龄期掺单环芳烃型高效减水剂与空白水泥浆体相比,水泥水化产物

C-S-H 细小与均匀。

3 结论

1)掺加单环芳烃型高效减水剂可延缓水泥初期水化和明显降低水化热,单环芳烃型高效减水剂迟缓水泥水化强弱分别为 SPF<AH<AS, AS 单环芳烃型高效减水剂的缓凝效果和低水化热最强,SPF 单环芳烃型高效减水剂的缓凝效果和降低水化热效果最弱。

2)空白和掺 SPF、AH 和 AS 单环芳烃型高效减水剂水泥浆体水化产物是氢氧化钙晶体、钙矾石、未水化 C₃S。3 d 时掺高效减水剂表面覆盖絮状水化产物颗粒直径较小且分散较为均匀,28 d 掺单环芳烃型高效减水剂的水泥浆体更加致密,空白和掺高效减水剂组水泥浆体形貌图相比,掺加 AH 和 AS 组水泥浆体中水化产物更加细化,但没有空白样致密。3 d 空白组中水化产物钙矾石发育很好且相互搭接不够紧密呈松散分布,掺单环芳烃型高效减水剂的水泥浆体中柱状钙矾石晶形较小,28 d 空白与掺高效减水剂水泥浆体中钙矾石晶形相比,晶体粗化和形成孔隙比较小,同龄期掺单环芳烃型高效减水剂与空白水泥浆体相比,水泥水化产物 C-S-H 细小与均匀。单环芳烃型高效减水剂对硅酸盐水泥熟料水化过程产生抑制作用,但不影响水化产物与水化过程最终结果。

3)同龄期掺单环芳烃型高效减水剂的水泥浆体孔隙总体积与总孔隙率都有增加趋势,掺单环芳烃型高效减水剂的水泥浆体孔隙增加的次序为 SPF>AH>AS, 掺单环芳烃型高效减水剂的水泥浆体孔径分布变化不大。

4)单环芳烃型高效减水剂对硅酸盐水泥熟料水化过程产生了抑制作用,使水泥浆体中氢氧化钙、钙矾石与 C-S-H 等水化产物细化,但不影响水化产物与水化过程最终结果。

参考文献:

- [1] 陈建奎. 混凝土外加剂原理与应用 [M]. 2 版. 北京: 中国计划出版社, 2004: 120.
- [2] M COLLEPARD, M VALENTE. Recent developments in superplasticizers [C]// Eighth CANMET/ACI International Conference, Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, USA: American Concrete Institute, 2006: 1-14.
- [3] ETSUO SAKAI, ATSUMU ISHIDA, AKRIRA OHTA. New trend in the development of concrete

admixtures in Japan [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2006(4): 211-233.

- [4] 赵晖, 邓敏, 吴晓明, 等. SPF 高效减水剂特性及应用性能评价 [J]. 武汉理工大学学报, 2007(12): 20-23.

ZHAO HUI, DENG MIN, WU XIAO-MING, et al. Structure properties of hydroxyl sulphonate type of high range water reducer and study of appliance performance [J]. Journal of wuhan university of technology, 2007(12): 20-23(in chinese).

- [5] 赵晖, 邓敏, 吴晓明, 等. AH 高效减水剂制备及其作用机理研究 [J]. 建筑材料科学报, 2009(4): 7-12.

ZHAO HUI, DENG MIN, WU XIAO-MING, et al. The synthesis of AH high range water reducer and study of mechanism [J]. Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials, 2009(4): 7-12(in chinese).

- [6] 缪昌文, 刘加平, 刘建忠. 外加剂对混凝土耐久性的影响 [J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2006, 36: 253-258.

MIAO CHANG-WEN, LIU JIA-PING, LIU JIAN-ZHONG. Effect of chemical admixtures on concrete durability [J]. Journal of southeast university: Natural Science Edition, 2006, 36: 253-258(in chinese).

- [7] 何廷树, 申富强, 王福川. 复合使用高效减水剂与缓凝剂对水泥水化历程的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(6): 796-800.

HE TING-SHU, SHEN FU-QIANG, WANG FU-CHUAN, et al. Influences of combination of superplasticizers and retarders on process of cement hydration [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(6): 796-800(in chinese).

- [8] 伍勇华, 何廷树, 申富强, 等. 葡萄糖酸钠与高效减水剂复合使用对水泥水化历程的影响 [J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2008, 40: 806-809.

WU YONG-HUA, HE TING-SHU, SHEN FU-QIANG, et al. Influences of the compounding of sodium gluconate with uperplasticizer on the process of cement hydration [J]. Journal of Xian university of Archtech: Natural Science Edition, 2008, 40: 806-809 (in chinese).

- [9] GALLO STAMPINO PAOLA, ZAMPORI LUCA, DOTElli GIOVANNI, et al. Use of admixtures in organic-contaminated cement-clay pastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(3): 862-870.

- [10] A JUMADURDIYEV, M HULUSI OZKUI, MI R SAGLAM, et al. The utilization of beet molasses as a retarding and water-reducing admixture for concrete, Cement and Concrete Research [J]. 2005 (35): 874-882.

(下转第 141 页)

- 剂, 2007(3):4-10.
- ZHAO ZHEN, ZHANG WEN-LONG. Applications and research progresses of coupling agents[J]. Plastics Additives, 2007(3):4-10.
- [10] 秦昆华, 马文石. 硅烷改性纳米 Fe₃O₄ 磁性粒子的制备与表征[J]. 有机硅材料, 2008(2):11-15.
- QIN KUN-HUA, MA WEN-SHI. Preparation and characterization of nanoized Fe₃O₄ magnetic particles modified by silane[J]. Silicone Material, 2008(2):11-15.
- [11] 陆银平, 刘钦甫. 硅烷偶联剂改性纳米高岭土的研究[J]. 非金属矿, 2008(5):6-10.
- LU YIN-PING, LIU QIN-FU. Surface modification of nanokaolin by silane coupling agent[J]. Non-Metallic Mines, 2008(5):6-10.
- [12] BOKOBZA LILIANE, CHAUVIN JEN PAUL. Reinforcement of natural rubber use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite [J]. Polymer, 2005, 46, 46 (12) : 4144-4151.
- [13] 周亚民. 硅烷偶联剂改性超细 TiO₂ 的研究[J]. 东莞理工学院学报, 2008(5):21-24.
- ZHOU YA-MIN. The surface modification of TiO₂ by silane coupling agent [J]. Journal of Dongguan University of Technology, 2008(5):21-24.
- [14] 徐庆, 张慎婧. 硅烷偶联剂对凹凸棒土的化学改性[J]. 石化技术与应用, 2008(6):523-525.
- XU QING, ZHANG SHEN-JING. Chemical modification of attapulgite with silane coupling agent [J]. Petrochemical Technology & Application, 2008 (6):523-525.
- [15] LIAO S K, JANG S C, LIN M F. Phase behavior and mechanical properties of siloxane-urethane copolymer [J]. Journal of Polymer Research, 2005, 12, (2) :103-112.
- [16] FELIX N N, JOHN C B. Adhesion promotion of poly (phenylene sulfide) to aluminum treated with silane coupling agents[J]. Journal of Adhesion Sci Technol, 2006, 20(2):197-208.

(编辑 胡玲)

(上接第 135 页)

- [11] 杨代六, 徐迅. 磷渣对硅酸盐水泥水化硬化影响研究[J]. 混凝土, 2006(12): 46-48.
- YANG DAI-LIU, XU XUN. The effect of phosphor slag on hydration and harden of portland cement[J]. Concrete, 2006(12): 46-48(in chinese).
- [12] 吴晓明, 邓敏, 赵晖, 等. 脂肪族高效减水剂对水泥水化的微观作用机理[J]. 混凝土, 2008(5): 75-79.
- WU XIAO-MING, DENG MING, ZHAO HUI, et al. Influence of aliphatic-based high water-reducer on hydration of cement pastes[J]. Concrete, 2008(5): 75-79(in chinese).
- [13] DIAMOND S. The patch microstructure in concrete: The effect of superplasticizer[J]. Cement and Concrete Research, 2006, (36):776-779.
- [14] ZINGG ANATOL, WINNEFELD FRANK, HOLZER LORENZL, et al. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 323 (2): 301-312.
- [15] OUYANG XIN-PING, QIU XUE-QIN, CHEN P. Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate a potentially useful water reducer[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006(282): 489-497.

(编辑 王秀玲)