

流态混凝土高效减水剂 CAN 与水泥适应性

王东阳^{1,2}, 陈淑贤³

(1. 吉林省交通建设集团有限公司, 吉林 长春 130033; 2. 长安大学 特殊地区公路工程教育部
重点实验室, 陕西 西安 710064; 3. 吉林交通职业技术学院, 吉林 长春 130033)

摘 要:为了解决流态混凝土试验和应用中存在的问题,从配合比设计及施工工艺的角度研究了流态混凝土工作性能和质量,认为流态混凝土的外加剂与水泥的适应性是影响流态混凝土品质的关键因素。通过高效减水剂 CAN 与水泥适应性试验,分析石膏形态、水泥凝结与坍落度损失的关系、碱含量对水泥水化的影响、高硅酸二钙水泥与坍落度损失关系的基础上,阐明了水泥不适应性与外加剂的品种、作用机理、原材料的选用和制造工艺、胶凝材料的成份、细度、水泥磨细阶段的差异有关,同时还受环境温度、加料方式和外加剂用量的影响。

关键词:道路工程;流态混凝土;外加剂;高效减水剂 CAN;水泥;适应性

中图分类号:U414.18 **文献标识码:**A

Additive CAN of liquid concrete and adaptability of cement

WANG Dong-yang^{1,2}, CHEN Shu-xian³

(1. Jilin Communications Construction Group, Changchun 130033, China; 2. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China;
3. Jilin Communications Profession Technique College, Changchun 130033, China)

Abstract: According to the liquid concrete testing and application results, its performance and quality was studied from the mixture ratio design and construction. It was found that the key factors influencing the liquid concrete performance are the liquid concrete additive and the cement adaptability. The paper analyzed the relation of the gypsum configuration and the cement coagulation and slump testing losing, it was pointed out that the alkali content can influence the cement hydrating and the high dicalcium silicate and the slump losing, the cement adaptability has relation with additive variety, action mechanism, raw material selection and produce technique, and it can be effected by environment temperature, putting materials fashion and additive quantity.

Key words: road engineering; liquid concrete; additive; CAN; cement; adaptability

0 引 言

流态混凝土,可以避免普通混凝土在浇筑中因振捣不良造成的混凝土质量问题,特别是有些结构

物钢筋密集,断面狭窄,有的待浇筑的混凝土处于已有结构的下方,这使得混凝土常常不易完全振捣,同时对振捣不良的混凝土缺陷修补比较困难,混凝土的耐久性不能得到保证,造成结构物的过早损坏^[1]。

流态混凝土与一般混凝土不同之处是它能流过密集的钢筋,而且能保持基本均匀的混凝土成分。因此,流态混凝土在保持高流动性的同时,要有适当粘性。对于不掺增粘剂的混凝土,要求粉体数量较多,水胶比较小。应采用粒径较小的集料,且粗集料数量应比普通混凝土要少。要使混凝土拌和物能穿过密集钢筋流满整个模板内空间,流态混凝土必须具有高流动性,且粘度不能太小,粘度太小则易产生离析泌水,导致混凝土质量下降。为保证混凝土的匀质性,与钢筋粘结强度有良好的结构性能与耐久性,要求混凝土有良好的稳定性,以达到浇筑时不离析不堵塞的要求。流态混凝土的高流动性不能以增加用水量、加大水灰比来实现。增加混凝土的水灰比可以增加混凝土的流动性,但会降低其粘性,所以流态混凝土需要应用专门的超塑化剂。外加剂广泛用来改善混凝土的性能,提高混凝土强度或制造高性能混凝土。随着各种外加剂在不同胶凝材料和各种混凝土中的应用,在很多场合下会发生外加剂与水泥不相适应,主要表现在减水效果低、增加流动性的效果不好、凝结速度太快、过于缓凝、坍落度损失快,甚至降低混凝土强度等。对此,本文对流态混凝土外加剂 CAN 与水泥适应性进行了研究。

1 CAN 与水泥适应性试验

为了研究不同水泥成份及掺和料对 CAN 流态

混凝土坍落度损失的影响,本文选用华新堡垒 425 水泥、广州金羊 425 普通水泥、陕西秦岭 425 水泥、天津正通 425 水泥,分别掺入复合改性后的流态剂,进行流态混凝土的填密度、漏斗流下时间(填密度试验箱;漏斗结构尺寸如图 1),坍落流动度损失及其强度的影响试验,研究流态剂与水泥的相容性。试验结果见表 1。表 1 反映出不同水泥品种混凝土初始坍流度的差异。

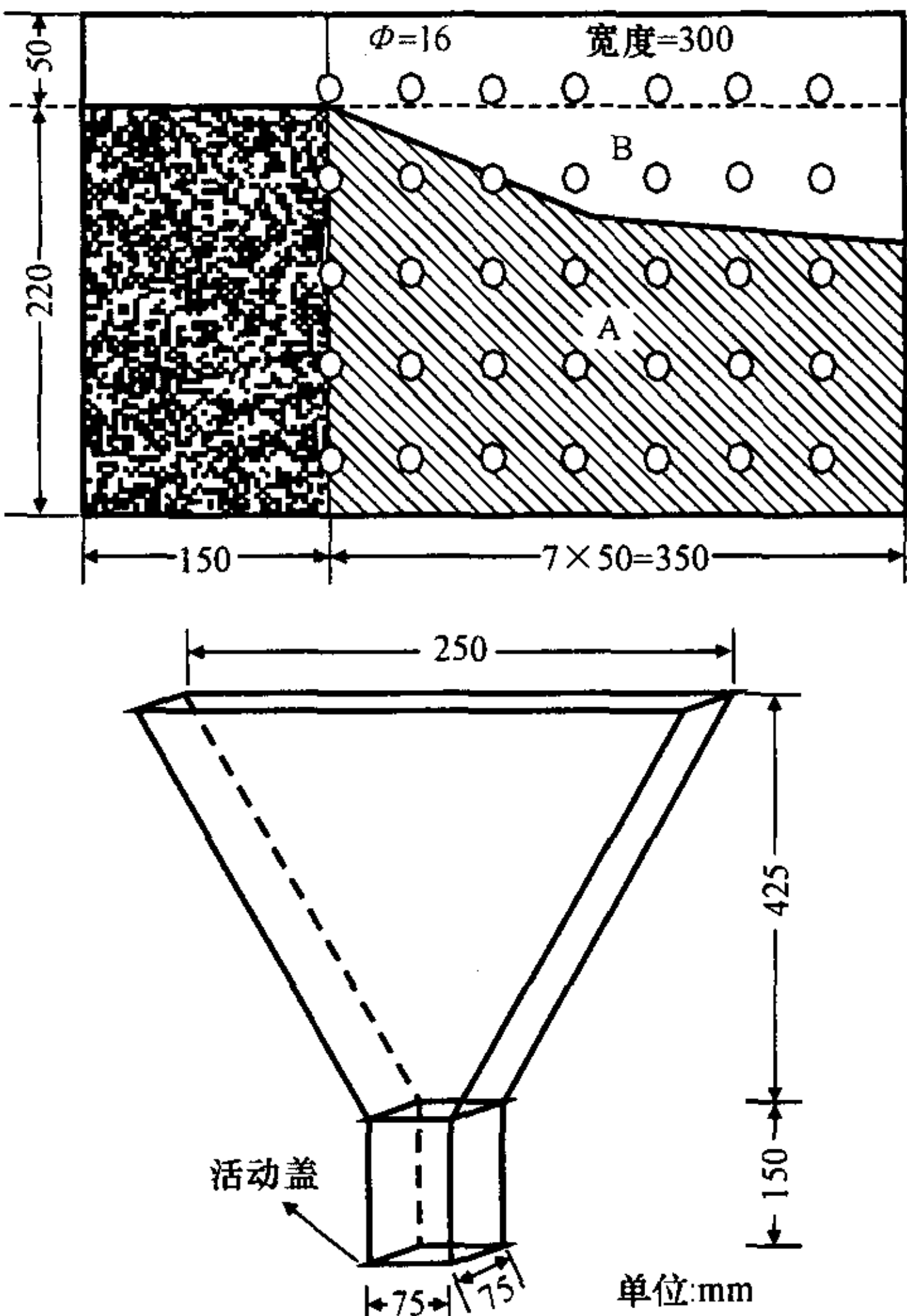


图 1 填密度试验箱;漏斗结构尺寸示意图

表 1 CAN 与水泥适应性试验

水泥种类	掺和料	水胶比	配合比(水: 水泥:砂:石)	外加剂/ %	坍流 度/cm	漏斗流下 时间/s	填密 度	静置 90 min 后		
								坍流 度/cm	漏斗流 下时间/s	填密 度
华新堡垒 425	40%粉煤灰	0.37	0.37:1:1.24:1.47	CAN-0.8	64	10	流平	59	12	流平
广州金羊 425	40%粉煤灰	0.38	0.38:1:1.24:1.47	CAN-0.8	67	8	流平	65	9	流平
陕西秦岭 425	40%粉煤灰	0.39	0.39:1:1.24:1.47	CAN-0.8	53	10	96%	51	11	90%
天津正通 425	40%粉煤灰	0.37	0.37:1:1.24:1.47	CAN-0.8	66	7	流平	62	10	流平

试验结果表明,不同水泥品种的坍落度损失程度不同,这是因为坍落度损失发生 C₃A(铝酸三钙)与石膏反应期间,可能与 C₃A 和石膏反应以及晶体生长的程度有关,掺加高效减水剂增强了这种反应,水泥中的碱也会增强这种反应;自行研制的氨基磺酸盐 CAN 流态混凝土外加剂与所选的胶凝材料没有明显的不适应,若配合比设计适当,可以配制出坍流度 630~650 mm、90 min 后坍流度保持 80% 以上、漏斗流下时间在 9~20 s 之间能满足工程要求的流态混凝土。

2 试验结果分析

2.1 石膏形态、水泥凝结与坍落度损失的关系

水泥各成份和水反应的活性依次为:C₃A>C₃S(硅酸三钙)>C₄AF(铁铝酸四钙)>C₂S(高硅酸二钙),铝酸盐及其水化产物在水化早期起着重要作用。由于 C₃A 的高反应活性,掺加硫酸钙与之反应生成钙矾石和单硫型铝酸钙,控制铝酸盐的反应速度。掺加外加剂控制硫酸盐水化速度的同时也必然会影

钙必须充分溶解,并有足够硫酸盐离子和钙离子供给生成硫铝酸钙。铝酸盐和水直接反应会产生闪凝。假凝可以通过进一步拌和,破坏生成物结构,恢复流动性;闪凝则不同,如果不加水,无法通过进一步拌和消除其刚构,太热的熟料与石膏共同磨细,会使石膏脱水产生半水石膏和无水石膏,半水石膏和无水石膏水化生成石膏会使水泥产生假凝,因此部分水泥厂采用硬石膏作调凝剂。虽然在普通混凝土工程中应用这种水泥性能很正常,但广泛采用外加剂会使水泥产生与外加剂不适应的问题(如陕西秦岭牌水泥)。南京水利科学研究所的试验表明,木钙(CLS)对某些用硬石膏的水泥有速凝作用。不掺木钙时,使用石膏和硬石膏的水泥的初凝和终凝时间相同;掺加 0.2% 的木钙后,掺加石膏的水泥的初凝时间延长 251 min,而硬石膏的水泥则快速凝结,初凝时间减少到 40 min。当水泥中石膏与硬石膏的比例小于 2 的时候,掺加外加剂将产生速凝,硬石膏溶解速度比石膏小,当掺加木钙后,硬石膏在饱和石灰溶液中的溶解性进一步减小(图 2)。羟基羧酸和碳水化合物(糖类)对于掺硬石膏的水泥也有类似木钙的作用。

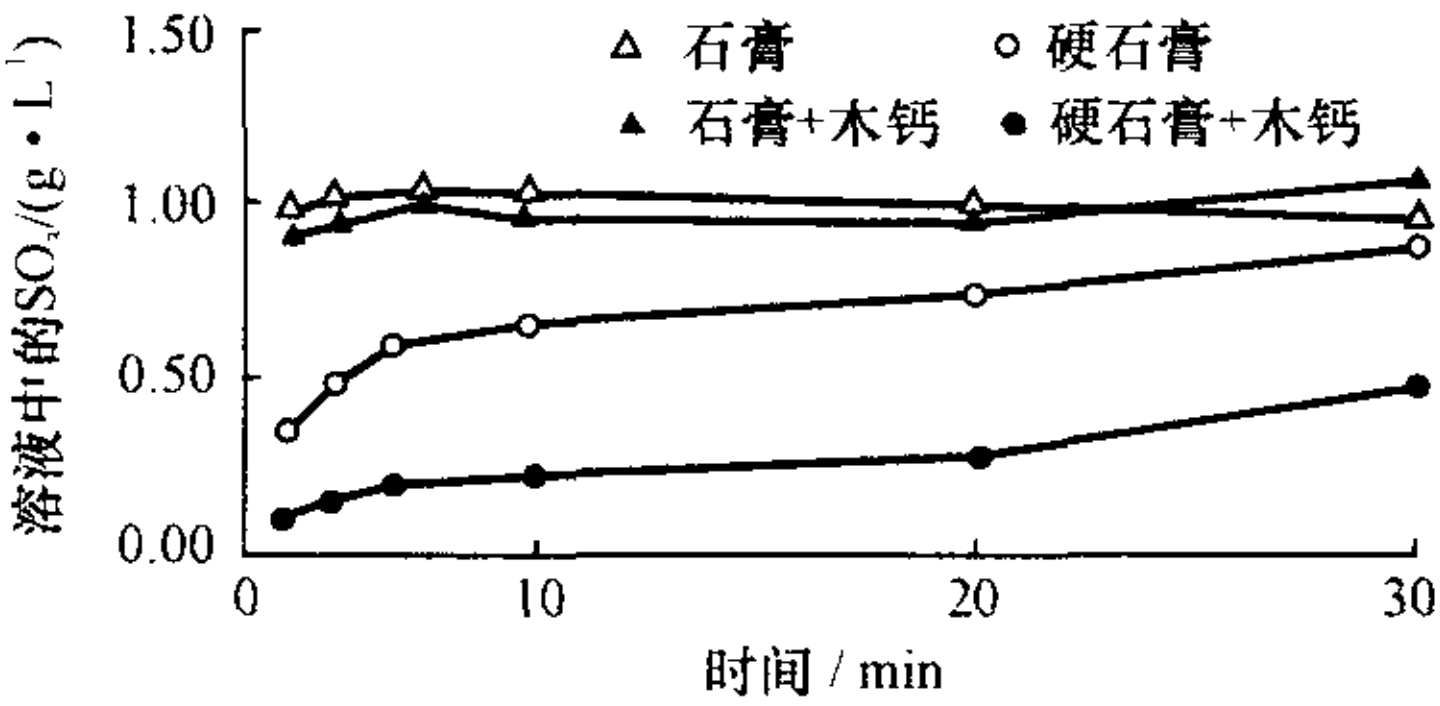


图 2 有无木钙时石膏和硬石膏在石灰水中的溶解性

2.2 碱含量对水泥水化的影响

不同碱含量对 C_3S 的水化影响,不同形态的硫酸盐对低碱水泥与高碱水泥的水化影响见图 3、图 4。在高碱水泥中掺加 1% 萘高效减水剂,对硬石膏水泥的缓凝作用最为显著,而对半水石膏水泥影响则很小;尽管硫酸盐形态不同,对低碱水泥来说,如果萘高效减水剂掺量不大,则无明显缓凝作用。

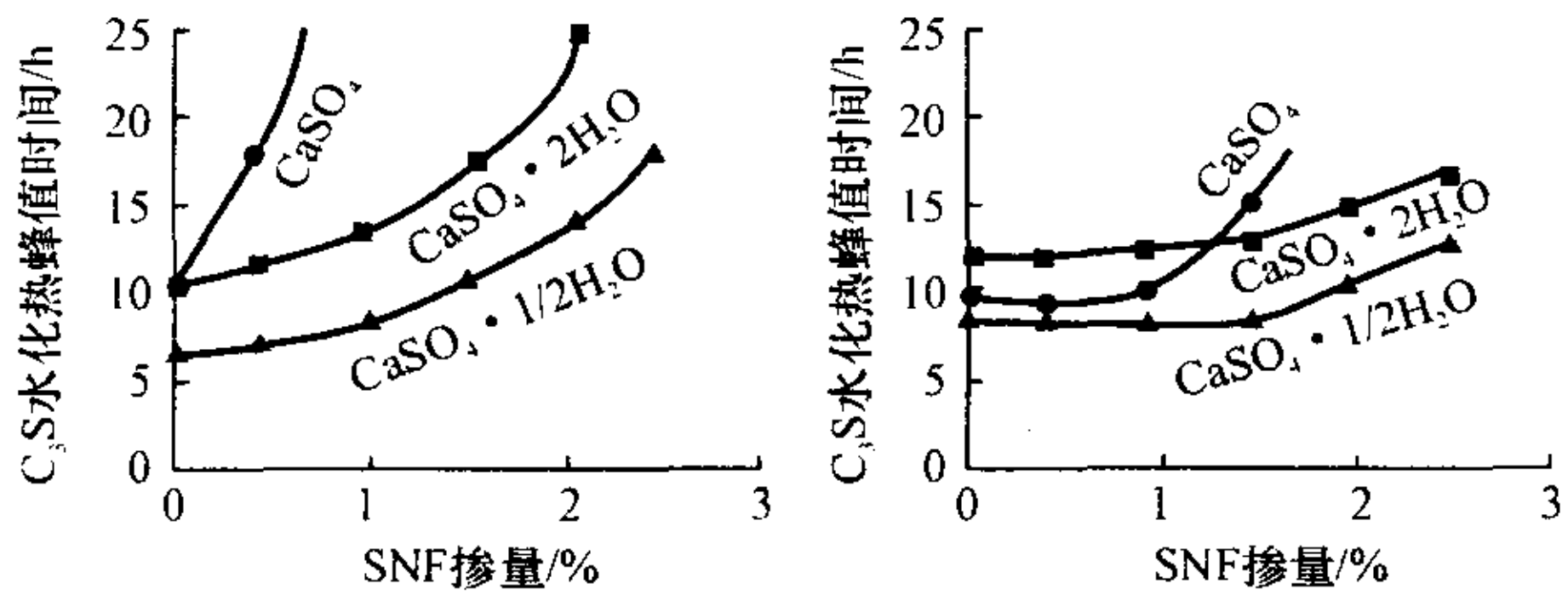


图 3 萘系高效减水剂(SNF)对高碱水泥中硅酸三钙(C_3S)水化的影响

图 4 萘系高效减水剂(SNF)对低碱水泥中硅酸三钙(C_3S)水化的影响

Juenger M C G 测定加入 1M(水泥含量的 1.8%)的 NaOH 会加速水泥最初几个小时的水化(图 5)。随着碱含量增大,减水剂的塑化效果变差。碱含量对水泥与减水剂的适应性产生影响(表 2)。

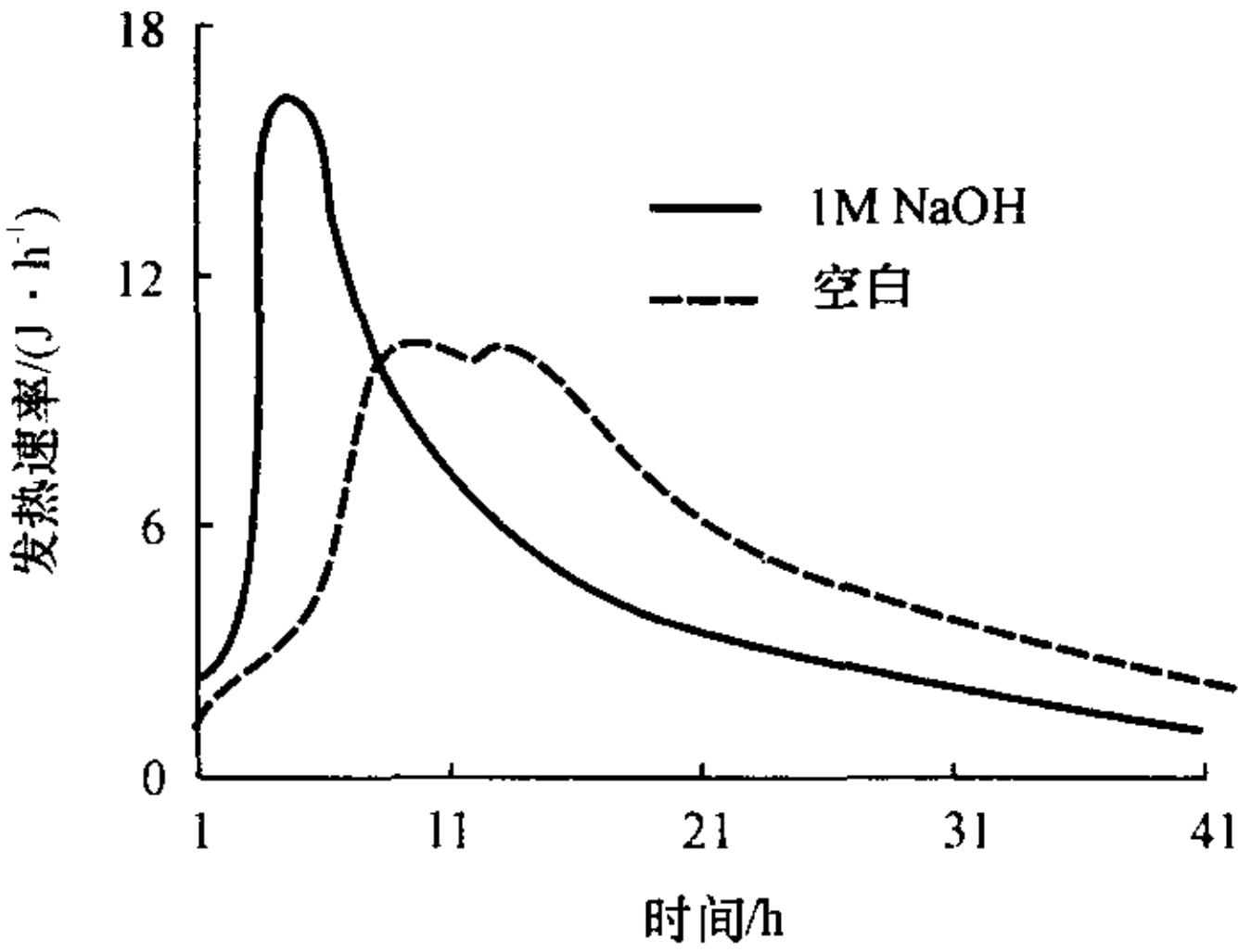


图 5 掺加 1M NaOH 对水泥浆发热速率的影响

表 2 水泥碱含量对掺减水剂净浆流动度流动性的影响

水泥	Na ₂ O+0.658K ₂ O/ %	减水剂品种及掺量/%		流动度/ mm
		萘系高效减水剂	木钙	
425 普通 水泥	0.52	—	—	285
	1.30	0.50	—	260
	2.00	—	—	105
	0.52	—	—	205
	1.30	—	0.25	190
	2.00	—	—	115

根据 Nawa 等人的试验结果:当掺加硫酸盐时, C_3A 与 C_4AF 吸附高效减水剂减少,增加了硅酸盐的吸附量,硅酸盐相的分散性增加,降低水泥的粘度,增加水泥浆的流动性;当硫酸盐过量,含压缩双电层,降低 Zeta 电位的绝对值,使水泥浆粘度增加。 Na_2SO_4 掺量对萘系高效减水剂水泥砂浆流动性的变化如图 6(C_1, C_2, \dots, C_5 为不同样品的砂浆)。试验表明,水溶性碱为 0.5% 时,掺加萘系高效减水剂的水泥砂浆的流动性最大,增加或减少碱含量都将降低水泥砂浆的流动性。

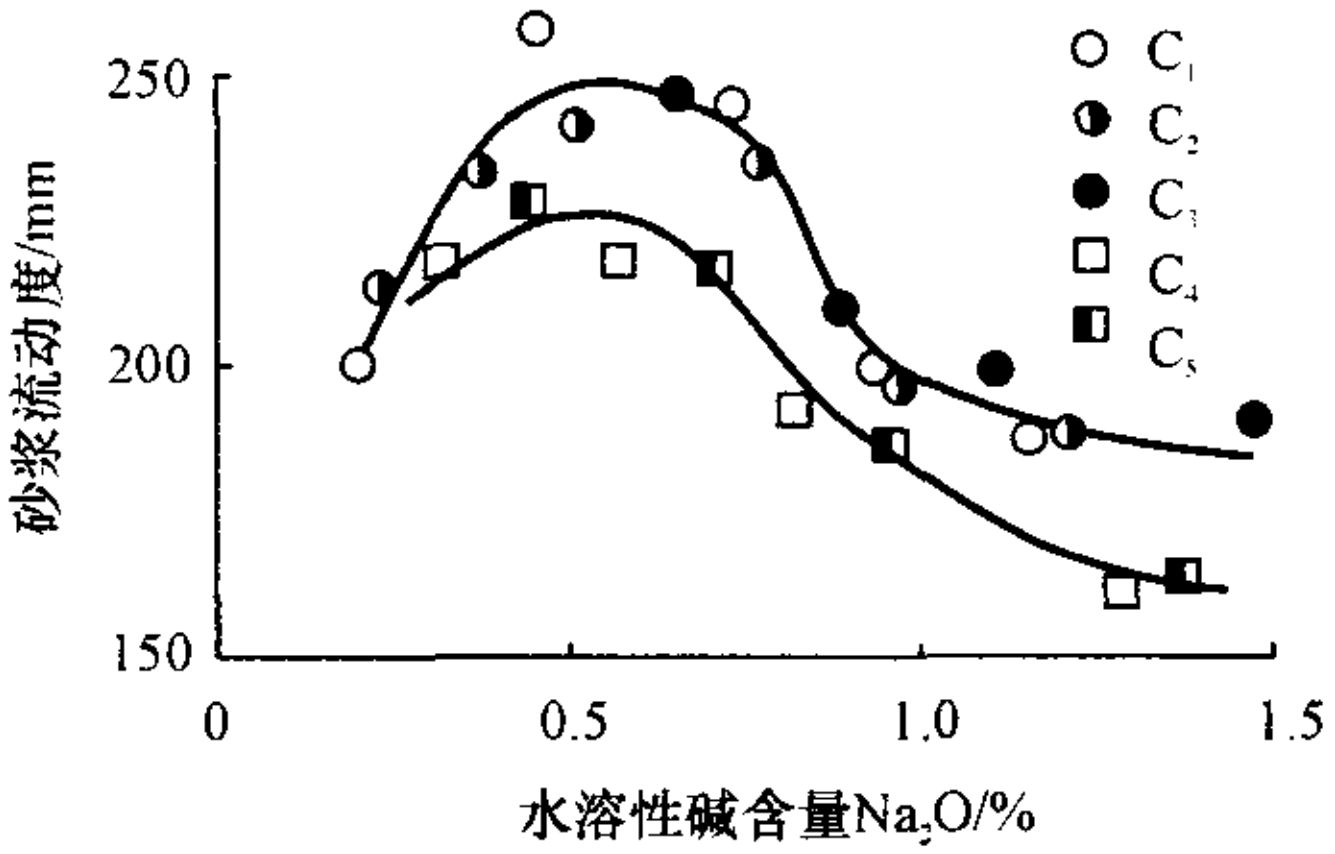


图 6 掺硫酸钠萘系高效减水剂砂浆流动性的变化

2.3 高硅酸二钙水泥与坍落度损失的关系

萘系高效减水剂主要通过静电斥力增加混凝土的流动性,增加减水剂的吸附量,增加水泥分散性,增

加混凝土流动性。随着时间推移,水泥粒子表面析出溶解离子和生成水化物,水泥粒子表面吸附的分散剂也会受到化学的、物理的变化的影响,降低静电斥力。

水化产物 C-S-H 密度约为 $1.9(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$, C_3S 密度为 $3.17(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$, C-S-H 的密度只有 C_3S 的 60%, 则 C-S-H 的体积为 C_3S 的 1.7 倍, C_3S 接触水后约 30 min 内,表面水化物厚约 0.5 nm; 约 3 h 后,表面水化物厚 2.0 nm, 图 7 所示 Zeta 电位的位能障碍 V_{\max} 进入水化物中,静电斥力降低以至消失,使萘系高效减水剂混凝土的流动性降低。水泥粒子因外加剂的分散作用使粒子间接触更为紧密,如粒子间斥力降低,将会使粒子间移动变得较困难,静电斥力降低,粒子间的摩阻力增加,导致流动性降低,这就是坍落度损失。吸附速度也随着水泥成份不同而变化,在水泥粒子最初接触水与减水剂时, C_3A 与 C_4AF 优先吸附, C_3S 占水泥的大部分,但依赖于 C_3A 与 C_4AF 的吸附量,故 C_3A 与 C_4AF 含量少的水泥将均匀吸附绝大部分减水剂,获得更好的流动性。日本开发的 C_3A 与 C_4AF 含量少的高硅酸二钙水泥比普通硅水泥有优良的流动性,已普及到高强度与高流动性混凝土的应用中。

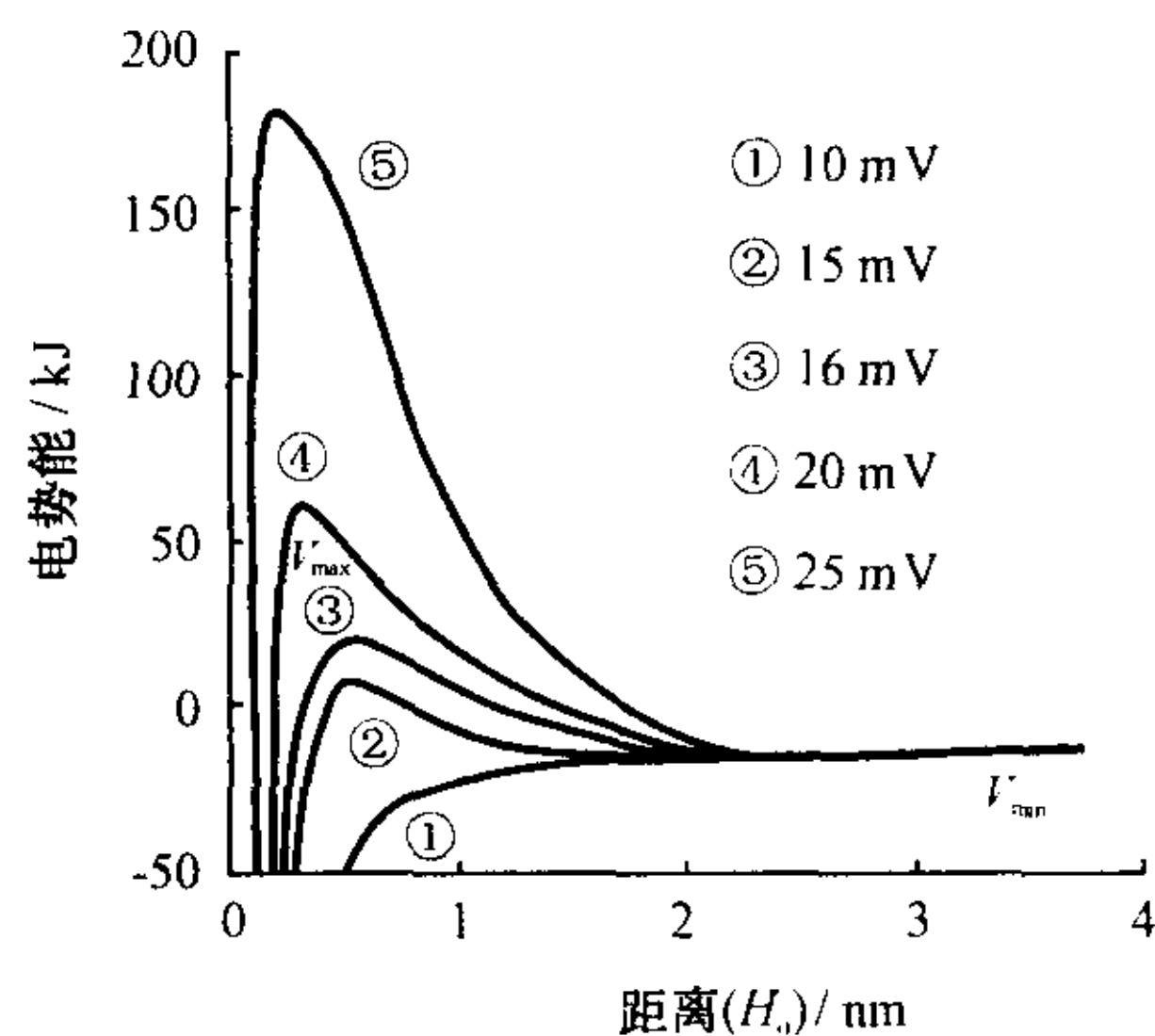


图7 粒子间静电斥力作用的电势能曲线

3 结 语

(1)针对流态混凝土试验和应用中存在的问题,从配合比设计和施工工艺的角度研究流态混凝土工作性能和质量,阐述了 CAN 与水泥的适应性,它是影响流态混凝土品质的关键因素。

(2)根据 CAN 与水泥适应性试验结果,分析了石膏形态、水泥凝结与坍落度损失的关系、碱含量对水泥水化的影响、高硅酸二钙水泥与坍落度损失的关系。水泥中不同的 C_3A 、石膏和碱含量以及石膏的形态都会影响混凝土的和易性与坍落度损失速度。水泥吸附外加剂的速度也是随着水泥成份不同而变化。此外,还有外加剂的品种与作用机理、原材

料的选用与制造工艺、胶凝材料的成份、细度、水泥磨细阶段的差异等因素,其他如环境温度、加料方式和外加剂用量也会对施工产生影响,从而影响工程质量。

参考文献:

References:

- [1] 郑建岚. 现代混凝土结构技术[M]. 北京:人民交通出版社,1999.
ZHENG Jian-lan. Modern technology of concrete structure [M]. Beijing: People's Communication Press, 1999.
- [2] 郑建岚,黄鹏飞. 自密实高性能混凝土配合比试验[J]. 福州大学学报(自然科学版),2001,(5): 72-76.
ZHENG Jian-lan, HUANG Peng-fei. Testing on the mixture ratio of self-compacted high performance concrete [J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2001, (5): 72-76.
- [3] 刘秉京. 混凝土技术[M]. 北京:人民交通出版社, 2001.
LIU Bing-jing. Concrete technique [M]. Beijing: People's Communication Press, 2001.
- [4] 高久好,胡永彪,赵建林. 水平滑模水泥混凝土无侧限压缩力学特性试验[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2003,23(1):31-33.
GAO Jiu-hao, HU Yong-biao, ZHAO Jian-lin. Mechanical property of horizontal slipform concrete under unconfined compression test [J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2003, 23(1): 31-33.
- [5] 张国才. 高流态自密实混凝土试验及施工[J]. 葛洲坝集团科技,2001,(4): 46-49.
ZHANG Guo-cai. High liquid dense oneself concrete testing and construction [J]. Gezhouba Group Science and Technology, 2001, (4): 46-49.
- [6] 王守宪,鲁统卫,刘永生. 自密实混凝土外加剂的研究与应用[J]. 混凝土,2001,(8): 41-44.
WANG Shou-xian, LU Tong-wei, LIU Yong-sheng. Research and application of the self-compacting concrete admixture ZNC [J]. Concrete, 2001, (8): 41-44.
- [7] 程黛莱. 流化剂作用机理及流态混凝土的应用[J]. 湖南交通科技,2001,(2): 70-72.
CHENG Dai-lai. Liquid agent function reason and liquid concrete application [J]. Hunan Communication Science and Technology, 2001, (2): 70-72.
- [8] 郑木莲,王秉纲,胡长顺. 多孔混凝土疲劳性能研究[J]. 中国公路学报,2004,17(1): 7-11.
ZHENG Mu-lian, WANG Bing-gang, HU Chang-shun. Study of fatigue property of porous concrete [J]. China Journal of Highway and Transport, 2004, 17(1): 7-11.