

高吸水树脂对混凝土水化及强度的影响*

姜玉丹, 金祖权, 陈永丰, 范君峰

(青岛理工大学土木工程学院, 青岛 266033)

摘要 高吸水树脂(Super-absorbent polymer, SAP)作为混凝土内养护材料可有效抑制混凝土自收缩, 提高混凝土抗裂性, 但其对混凝土是否具有负面影响有待研究。利用 XRD 和 DTA-TG 研究了不同 SAP 掺量净浆在不同养护龄期的水化产物量, 并测试其抗压强度, 定量分析高吸水树脂对混凝土水化和强度的影响。实验结果表明: 掺加 SAP 会延缓混凝土早期(0~7 d)的水化反应, 降低混凝土的抗压强度, 但对混凝土中后期(7~28 d)水化的进行及强度发展的影响不大。当高吸水树脂的掺量为 1 kg/m^3 (占胶凝材料的质量分数为 0.2%) 和 1.5 kg/m^3 (占胶凝材料的质量分数为 0.3%) 时, 混凝土 28 d 抗压强度可达基准组的 100% 和 96%, 56 d 抗压强度可达基准组的 107% 和 96%。针对 C50 混凝土, 推荐掺量为 1 kg/m^3 。

关键词 高吸水树脂 内养护 混凝土 水化 抗压强度

中图分类号: TU528.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.009

Effect of Super-absorbent Polymer on Hydration and Compressive Strength of Concrete

JIANG Yudan, JIN Zuquan, CHEN Yongfeng, FAN Junfeng

(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033)

Abstract Super absorbent polymer (SAP) as a kind of internal curing materials can effectively inhibit the autogenous shrinkage and prevent crack formation. However, it remains to be studied whether SAP has a negative impact on concrete. In this paper, the hydration products of paste incorporated by different content of SAP were studied by XRD and DTA-TG, and mechanical properties were tested after standard curing to the different ages. The influence of SAP on hydration and compressive strength of concrete was studied quantificationally. Results indicated that SAP could delay the early hydration on concrete (0—7 d) and the compressive strength of concrete decreased as well. After 7 days curing, the influence of SAP on hydration and compressive strength of concrete was negligible. When the addition of SAP was 1 kg/m^3 (the mass percentage of super absorbent polymer in cementitious material was 0.2%) and 1.5 kg/m^3 (the mass percentage of super absorbent polymer in cementitious material was 0.3%), the compressive strength of concrete with SAP was 100% and 96% of the concrete without SAP at the age of 28 days. After 56 days curing, the compressive strength of concrete with SAP was 107% and 96% of the concrete without SAP. For C50 concrete, the recommended content of SAP is 1 kg/m^3 .

Key words super-absorbent polymer, internal curing, concrete, hydration, compressive strength

0 引言

高强高性能混凝土在超高大跨结构、重点海洋工程中获得了越来越广泛的应用^[1]。其主要是通过化学外加剂和矿物掺合料的配合使用, 在低水胶比下实现了混凝土的高强度、低孔隙率和高抗渗性^[2]。然而, 由于水胶比低、胶材用量大、水泥细度增加以及超细矿物掺合料的使用等因素, 现代混凝土普遍存在早期开裂问题^[3]。因此, 通过预先内置的吸水性材料适时释水, 提高混凝土内部相对湿度, 降低其自收缩和干燥收缩的内养护已成为解决混凝土早期收缩裂缝的有效方法^[4-5]。高吸水树脂(Super-absorbent polymer, SAP)是一类呈空间网络结构的新型高分子材料, 具有吸水倍率高、易失水等特点, 是一种理想的内养护材料^[6-7]。

迄今为止, 关于 SAP 对水化进程及力学性能方面的影响已有大量的研究报道^[8-10]。Lura 等^[11]通过测试不可蒸发水含量的方法发现, 加入预吸水 SAP 后水泥浆体 56 d 龄期时的水化程度相对对照组可以提高约 10%。Esteves^[12]则使用了差热-热重分析法对水泥浆体及砂浆的水化程度进行研究, 结果也证实了 SAP 对水泥水化的促进作用, 尤其对水泥和活性掺合料早期(3 d 之前)的水化促进作用更为显著。Pang 等^[13]的研究表明, 单独掺入 SAP 或者在掺入 SAP 的同时额外引入内养护水能促进水泥的水化并且对混凝土强度的影响不大, 28 d 强度能够达到基准混凝土强度的 90% 左右。Gaston 等^[14]通过测定内养护和外养护混凝土的水化程度和抗压强度, 发现相对于外养护的混凝土, 内养护混凝土的水化程度增加了 16%, 抗压强度增大了

* 国家自然科学基金(51378269;51678318);铁道部工程计划项目(2014G004-F)

姜玉丹: 女, 1981 年生, 博士研究生, 研究方向为海洋环境下混凝土耐久性 E-mail: jyd1981@163.com 金祖权: 通讯作者, 男, 1977 年生, 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为高性能混凝土制备及性能 E-mail: jinzuquan@126.com

19%。Mehta 等^[15]也认为通过内养护能促进水泥的水化,提高强度。但是 Piérard J 等^[16]的研究表明,混凝土中分别添加胶材质量为 0.3%和 0.6%的预吸水高吸水树脂,其 28 d 抗压强度分别降低了 8%和 14%。Jensen 等^[17]的研究也表明 SAP 的掺加会使混凝土的早期强度和后期强度降低,而且早期强度的降低幅度较大,后期强度相比于早期强度降低幅度较小。

由此可知,虽然国内外多位学者讨论了 SAP 作为内养护剂引入低水胶比混凝土后对混凝土水化进程及力学性能的影响规律^[18-20],但是研究者采用的实验方法各异,研究对象不尽相同,SAP 的掺入方式及水灰比等因素也不一样,因此得出的结论有较大的出入。本工作采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和差热-热重分析(Differential thermal analysis-thermogravimetry, DTA-TG)两种实验方法,研究 SAP 对早期(0~7 d)和中后期(7~28 d)混凝土水化进程的

影响,并对其宏观力学性能进行测试,这将为 SAP 作为混凝土内养护剂的工程应用奠定理论基础。

1 实验

1.1 原材料

实验用水泥为 P·I 型 52.5 硅酸盐水泥,Ⅰ级粉煤灰(FA),S95 级矿粉(GGBS),以上三种胶凝材料的化学成分全分析如表 1 所示。粗骨料选用青岛磊鑫 5~25 mm 连续级配的花岗岩碎石,压碎值为 17.7%。细骨料采用青岛大沽河砂场的中砂,细度模数为 2.7。采用江苏博特聚羧酸高效减水剂,通过合理掺量将混凝土坍落度控制在 180~220 mm。考虑北方地区抗冻要求,使用 SJ-3 型高效引气剂,调整其掺量使新拌混凝土含气量达到 3%~5%。SAP 为山东华迪新型材料有限公司生产的 H700 型高吸水树脂,成分为交联型丙烯酸-丙烯酸钠共聚物,主要性能指标如表 2 所示。

表 1 胶凝材料的化学成分分析(质量分数/%)
Table 1 Chemical composition of cement, GGBS and fly ash(mass fraction/%)

种类	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
水泥	0.17	20.87	4.87	3.59	64.49	2.13	0.65	0.11	2.52
矿粉	0.38	34.59	18.15	0.7	33.87	6.5	0.57	1.27	2.03
粉煤灰	0.77	47.86	32.5	4.52	4.09	0.55	1.62	0.55	1.18

表 2 H700 型高吸水树脂的性能指标
Table 2 Properties of H700-SAP

项目	H700 型高吸水树脂
外观/目	30~90
吸水倍率/倍	700
含水量/%	≤7
去离子水吸收量/(g/g)	≥700
盐水吸收量,0.9%NaCl/(g/g)	≥40
去离子水吸收速度(1:100)/s	≤65
堆积密度/(g/mL)	0.65~0.85
受压吸收量/(g/g)	≥27
pH 值	6.0~6.6
保水量/(g/g)	≥40

1.2 净浆配合比

本研究用 XRD 和 DTA-TG 分析净浆试样,水灰比为 0.33,胶凝材料总量为 475 kg/m³。结果表明,SAP 的预吸水倍率控制在 25 倍左右时,加入后对混凝土工作性的影响不大,故预吸水比例为 $m(\text{SAP}):m(\text{水})=1:30$ 。将吸水后高吸水树脂掺入净浆,并将其引入的水在总用水量中扣除。高吸水树脂掺量确定为 1 kg/m³、1.5 kg/m³、2 kg/m³,净浆

配合比设计如表 3 所示。采用 LF50 为基准配比,其余三种不同 SAP 掺量的试样编号分别为 LF50SP1、LF50SP2 和 LF50SP3。

表 3 净浆配合比(kg/m³)
Table 3 Mix proportion of paste(kg/m³)

编号	水泥	矿粉	粉煤灰	水	SAP 吸水量	SAP
LF50	250	150	75	155	0	0
LF50SP1	250	150	75	125	30	1
LF50SP2	250	150	75	110	45	1.5
LF50SP3	250	150	75	95	60	2

为研究需要,本工作定义如下两种水灰比:(1)有效水灰比,指净浆拌合用水与净浆质量的比值,不包括预吸水 SAP 额外引入的内养护水;(2)总水灰比,指净浆拌合用水及 SAP 额外引入内养护水的总量与净浆质量的比值。

1.3 混凝土配合比

混凝土配合比设计如表 4 所示。采用总水灰比为 0.33 并且复掺粉煤灰和矿粉(其中矿粉、粉煤灰的比例为 2:1)的 LF50# 为基准混凝土,胶凝材料、砂、石、水的配合比(kg/m³)为 475:730:1 095:155。三种不同 SAP 掺量的试样编号分别为 LF50SP1#、LF50SP2# 和 LF50SP3#。

表 4 混凝土配合比(kg/m³)
Table 4 Mix proportion of concrete(kg/m³)

编号	水泥	矿粉	粉煤灰	河砂	石子	水	引气剂	减水剂	SAP 吸水量	SAP
LF50#	250	150	75	730	1 095	155	0.22	5.58	0	0
LF50SP1#	250	150	75	730	1 095	125	0.22	6.05	30	1
LF50SP2#	250	150	75	730	1 095	110	0.22	6.05	45	1.5
LF50SP3#	250	150	75	730	1 095	95	0.22	6.51	60	2

1.4 实验方法

制作净浆试样前先将 SAP 粉末按照 30 的吸水倍率吸水, 为保证吸水均匀, 在加水的过程中不断搅拌。SAP 吸水后静置 30 min, 再将其与胶凝材料加入搅拌机搅拌 1 min, 使 SAP 在混合物中均匀分散, 然后加入拌合水搅拌 3 min 后成型 $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ 的净浆试件, 标准养护 ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 95\%$) 3 d、7 d 和 28 d。

混凝土成型前, 将砂子和石子中的泥土清洗干净, 晾干后使用。按照混凝土的配合比进行称料, 将预吸水 SAP 与骨料、胶凝材料拌合均匀后加水搅拌成型, 然后装入 $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ 的立方体模具中, 静置 24 h 后拆模, 标准养护 3 d、7 d、28 d 和 56 d 后测试其抗压强度。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射(XRD)分析 SAP 对净浆水化的影响

各净浆试样养护到不同龄期后去除表皮, 从内部选取出

$2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 小试块, 浸入无水乙醇中终止水化, 干燥至恒重, 然后用玛瑙研磨钵将试样研细至 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以下进行 X 射线衍射分析。X 射线衍射仪为布鲁克公司生产的 D8 Advance X-Ray 仪, Cu 靶 $\text{K}\alpha$, 40 kV, 40 mA, 扫描范围为 $5 \sim 60^\circ$, 扫描速度为 $2 (^\circ)/\text{min}$ 。

净浆各龄期的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示。由 XRD 谱可知, 各试样的结晶水化产物主要包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (简称 CH)(XRD 最强峰 $d = 2.63 \text{ }\text{\AA}$)、钙矾石 AFt(XRD 最强峰 $d = 9.73 \text{ }\text{\AA}$)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化而成的 CaCO_3 (XRD 最强峰 $d = 3.04 \text{ }\text{\AA}$) 和未水化的熟料矿物 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (XRD 最强峰 $d = 2.79 \text{ }\text{\AA}$)。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成量在一定程度上反映了胶凝材料水化的速率, 是反映混凝土水化进程较为直接的参数; 钙矾石 AFt 也可以作为水化进程的一个参考指标; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 的量大致反映了后期水化的进程; 未水化的熟料 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 可以初步反映各龄期胶凝材料的水化度。

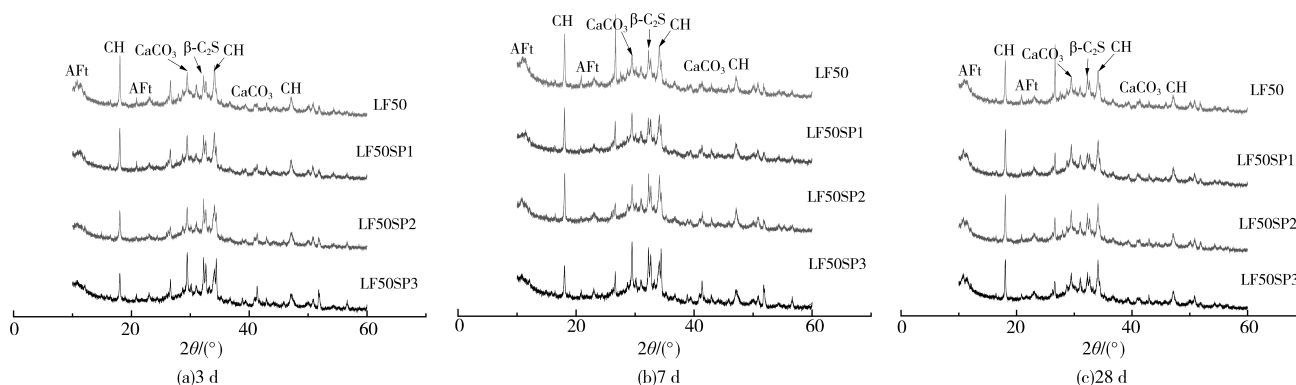


图 1 不同龄期净浆的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of paste at different ages

由图 1(a)可知, 净浆水化 3 d 后, 各试样均生成了钙矾石 AFt, 生成量有差别, 但差别不大, 同时也产生了大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 说明低水胶比下各净浆表现出较快的水化速率。随着 SAP 掺量的增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰逐渐减小, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的衍射峰逐渐增强, 表明随着 SAP 掺量的增加, 在一定程度上延缓了净浆早期水化的进程。分析原因: SAP 为高吸水性材料, 试验中掺入 SAP 的预吸水倍率仅是 30 倍, 远没有达到其饱和吸水状态, 因此水化早期 SAP 会吸入较多的水分, 使浆体中的自由水减少, 而且掺加 SAP 后, 一些碱离子可能会被 SAP 吸收, 造成浆体中碱离子浓度下降, 从而妨碍了净浆的早期水化, 延缓了水化进程, 随着 SAP 掺量的增加, 这种作用越明显。由图 1(b)可知, 掺加 SAP 的净浆试样的水化产物较基准组明显增多, 说明 SAP 开始发挥释水作用, 为净浆颗粒提供水化用水, 从而促进了净浆颗粒的水化进程。图 1(c)表明, 水化 28 d 时, 随着 SAP 掺量的增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰逐渐增强, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的衍射峰则逐渐减弱, 进一步说明 SAP 在净浆中后期水化过程中能不断释放水分, 提高净浆水化程度。另一方面, 由于 LF50SP3 掺入了过多的 SAP, 水化过程中吸入较多的自由水, 导致浆体的水化反应速度减慢, 因此生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量较 LF50SP1 和 LF50SP2 少。

综上所述, 加入 SAP 后, 试样中生成的主要水化产物同样为氢氧化钙、钙矾石以及部分未水化熟料矿物。随着龄期的增加, 净浆水化产物增多, 水化进程加快。SAP 的掺入对混凝土水化产物种类无明显影响, 并且在总水灰比不变的情况下, SAP 延缓了混凝土早期的水化进程, 但对混凝土中后期的水化没有太大影响。

2.2 差热-热重(DTA-TG)分析 SAP 对净浆水化的影响

热分析采用 SDTQ600 差热/热重分析仪, 实验温度范围为 $30 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。图 2 是典型的

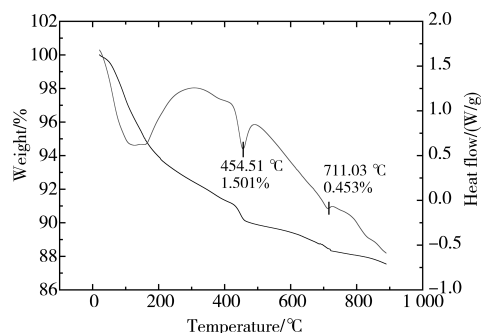


图 2 净浆的 DTA-TG 曲线

Fig. 2 DTA-TG curve of paste

DTA-TG 曲线,各水化产物的吸热峰的特征和规律如下:阶段 A(50~300 ℃)为 C-S-H 凝胶和钙矾石 AFt 脱水(失重量用 A 表示);阶段 B(300~600 ℃)为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解(失重量用 B 表示);阶段 C(600~800 ℃)为 CaCO_3 分解(失重量用 C 表示)。各个净浆试样的 DTA-TG 曲线相似,所以重点利用 TG 曲线进行定量分析。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是净浆最主要的水化产物之一,它在浆体中的含量可以作为胶凝材料水化程度的表征。根据 TG 曲线中的热峰值和失重量,可对不同 SAP 掺量的净浆试样各龄期产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量进行计算,分析 SAP 对各龄期混凝土水化的促进作用,从而定量判断水化反应进行的程度。净浆试样各龄期的热重分析(TG)谱如图 3 所示。

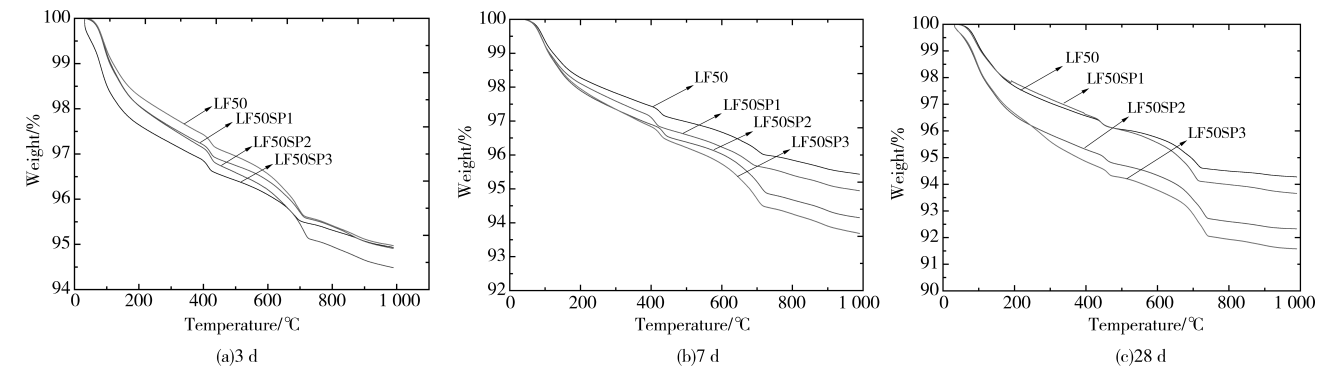


图 3 不同龄期净浆的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of paste at different ages

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的计算公式为: $m(\text{CH}) = B \times 74 / 18 + C \times 74 / 44$,其中 18、44、74 分别代表 H_2O 、 CO_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分子量。根据上述计算公式,对 DTA-TG 曲线的试验数据进行综合分析,从而计算出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量,如表 5 所示。

表 5 净浆各龄期水化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量
Table 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content of paste at different ages

编号	龄期 d	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解量 %	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 %	CaCO_3 分解量 %	CaCO_3 量 %	碳化的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 %	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 总量 %
LF50	3	1.483	0.301	6.097	0.684	0.506	6.603
LF50SP1		1.496	6.150	0.257	0.584	0.432	6.582
LF50SP2		1.294	5.320	0.463	1.052	0.779	6.098
LF50SP3		1.231	5.061	0.492	1.117	0.827	5.888
LF50	7	1.501	6.171	0.453	1.030	0.762	6.933
LF50SP1		1.533	6.302	0.335	0.762	0.564	6.886
LF50SP2		1.394	5.731	0.521	1.184	0.876	6.607
LF50SP3		1.371	6.636	0.495	1.124	0.832	6.468
LF50	28	1.589	6.533	0.330	0.750	0.555	7.088
LF50SP1		1.396	5.739	0.945	2.149	1.590	7.329
LF50SP2		1.599	0.399	6.574	0.906	0.671	7.244
LF50SP3		1.503	0.308	6.179	0.701	0.519	6.698

根据表 5 得到不同龄期 SAP 掺量对净浆试样水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的影响,如图 4 所示。

由图 4 可知,养护 3 d 龄期时,随着 SAP 掺量的增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量逐渐减小,表明在总水灰比相同的情况下,SAP 在一定程度上降低了净浆早期的水化程度,并且 SAP 掺量越大,影响越明显。7 d 龄期时,LF50SP2 和 LF50SP3 产生的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 较基准组明显增多。当净浆试样水化 28 d 时,试样 LF50SP1 和 LF50SP2 的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量迅速增长,表明掺入的 SAP 在净浆中后期水化过程中能不断释放水分,从而提高浆体的水化程度。由图 4 还可知,LF50SP3 生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量较 LF50SP1 和 LF50SP2 少。TG 的定量分析结果与 XRD 的分析结果一致,也说明水化反应速率主要与浆体中水分含量是否充足有关。

2.3 SAP 对混凝土力学性能的影响

本试验基于《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/

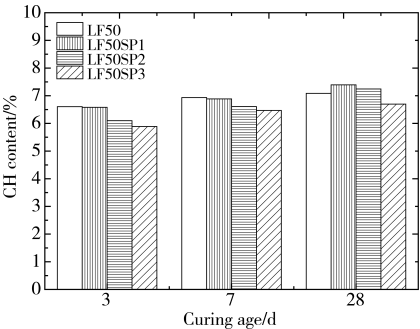


图 4 各龄期净浆水化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量
Fig. 4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content of paste at different ages

T 50081-2002), 分别测试不同 SAP 掺量的混凝土试件的 3 d、7 d、28 d 和 56 d 抗压强度, 结果如表 6 所示。

表 6 混凝土的抗压强度(MPa)
Table 6 The compressive strength(MPa) of concrete

编号	3 d	7 d	28 d	56 d
LF50 #	41.73	55.43	63.37	65.73
LF50SP1 #	35.43	51.83	63.50	70.17
LF50SP2 #	33.85	50.80	60.83	63.17
LF50SP3 #	30.97	43.00	57.67	60.73

由表 6 可知, 掺加预吸水 SAP 后混凝土的抗压强度有不同程度的降低, 并且随着 SAP 掺量的增加混凝土的强度损失越大, 对早期强度的影响尤为明显, LF50SP3 # 3 d 龄期的抗压强度仅为基准组的 74%。分析原因为: SAP 本身在混凝土中是低强度相, 而且掺加 SAP 后, 较多的水分和一些碱离子可能会被 SAP 吸收, 造成浆体中自由水减少和碱离子浓度下降, 从而妨碍了浆体的早期水化, 导致强度降低; 另外, SAP 在释水过程中其体积收缩, 会在致密的水泥基体中留下孔洞, 也会导致混凝土的力学性能及结构承载能力降低。随着龄期的增长, 与基准组相比掺加 SAP 的混凝土后期抗压强度发展相对较快, 强度降低幅度明显变小, 养护 28 d 时掺加 SAP 试样的强度均已接近基准组; 养护 56 d 时 LF50SP1 # 的强度甚至超过了基准组。当混凝土从 7 d 养护到 28 d 时, 四种不同 SAP 掺量的混凝土的抗压强度分别提高了 14.3%、22.5%、19.7% 和 34.1%; 从 28 d 养护到 56 d 时, 则分别提高了 3.7%、10.5%、3.8% 和 5.3%。这说明随着水化的进行, 混凝土内部相对湿度会逐渐降低, 这时处于吸水膨润状态的 SAP 颗粒会由于湿度梯度的作用释放出水分, 供未完全水化的胶凝材料颗粒进一步水化, 宏观上表现为掺加 SAP 的混凝土中后期强度增长速率明显高于基准组。

综上所述, 混凝土的抗压强度很大程度上取决于胶凝材料的水化程度。掺加 SAP 会造成混凝土早期抗压强度的损失, 并且 SAP 掺量越大, 混凝土强度损失越大, 但 SAP 可以提高混凝土中后期的水化速率, 对混凝土后期强度发展的影响不大。因此, 高吸水树脂的掺量要适宜, 否则会显著降低混凝土的抗压强度, 尤其是早期抗压强度, 而适当的高吸水树脂掺量对混凝土中后期强度的影响不大, 甚至有微小幅度的提高, 这也在一定程度上反映了 SAP 可以为混凝土提供良好的内养护环境。

3 结论

(1) 总水灰比相同时, 加入预吸水 SAP 会延缓低水灰比混凝土早期(0~7 d)的水化反应, 降低混凝土的早期抗压强度, 但对中后期(7~28 d)混凝土水化的进行及强度发展的影响不大。

(2) 掺入过量预吸水 SAP, 会导致有效水灰比过低, 从而延缓混凝土的水化进程, 混凝土的早期抗压强度降低 10%~20%。

(3) 如果控制 SAP 的掺量为 1~1.5 kg/m³, 其对混凝土中后期的水化和力学性能的影响很小, 不妨碍 SAP 作为内

养护剂在混凝土中的工程应用。

参考文献

- Mezencevova A, Garas V, Nanko H, et al. Influence of thermomechanical pulp fiber compositions on internal curing of cementitious materials[J]. J Mater Civil Eng, 2012, 24(8):970.
- Hou Dongwei, Zhang Jun, Sun Wei. Determination of concrete setting time based on measurements of deformation[J]. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(7):1079(in Chinese).
侯东伟, 张君, 孙伟. 基于早期变形特征的混凝土凝结时间的确定[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7):1079.
- Zhao Wenjie, Zhang Huixuan, Zhang Baoyan. Properties of PB-g-PSG latex-modified cement mortars[J]. J Building Mater, 2010, 13(4):497(in Chinese).
赵文杰, 张会轩, 张宝砚. PB-g-PSG 胶乳改性水泥砂浆性能[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(4):497.
- Ding Hongyan, Zhang Lei, Zhang Puyang. Factors influencing strength of super absorbent polymer(SAP) concrete[J]. Trans Tianjin University, 2017, 23(3):245.
- Brüder A E, Mechtcherine V. Multifunctional use of SAP in strain-hardening cement-based composites[C] // RILEM Publications SARL. Denmark, 2010:11.
- Schröfl C, Mechtcherine V, Gorges M. Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(6):865.
- Yao Y, Zhu Y, Yang Y. Incorporation superabsorbent polymer (SAP) particles as controlling pre-existing flaws to improve the performance of engineered cementitious composites (ECC)[J]. Constr Building Mater, 2012, 28(1):139.
- Dudziak L, Mechtcherine V. Enhancing early-age resistance to cracking in high-strength cement-based materials by means of internal curing using super absorbent polymers[J]. Additions Improving Properties Concr, 2010, 77:129.
- Kim J S, Schlangen E. Super absorbent polymers to simulate self healing in ECC[C] // van Breugel K, Ye G, Yuan Y. 2nd International Symposium on Service Life Design for Infrastructure. Delft, 2010:849.
- Bian Xia, Wang Zhifeng, Ding Guoquan, et al. Compressibility of cemented dredged clay at high water content with super-absorbent polymer[J]. Eng Geol, 2016, 208:198.
- Lura P, Durand F, Loukili A, et al. Compressive strength of cement pastes and mortars with superabsorbent polymers[C] // Proceedings of the International RILEM Conference. Denmark, 2006:117.
- Esteves L P. Internal curing in cement-based materials[D]. Portugal: Aveiro University, 2009.
- Pang Lufeng, Ruan Shiye, Cai Yongtao. Effects of internal curing by super absorbent polymer on shrinkage of concrete[J]. Key Eng Mater, 2011, 477:200.
- Gaston Espinoza-Hijazin, Mauricio Lopez. Extending internal curing to concrete mixtures with W/C higher than 0.42[J]. Constr Building Mater, 2011, 25(3):1236.
- Mehta P K, Monteiro P J M. Concrete: Microstructure, properties and materials[M]. 3rd ed. Mc Graw-Hill, 2006:105.

(下转第 49 页)

磷酸钾镁水泥水化产物六水磷酸钾镁(K-Struvite)定量分析*

刘 娜,姜自超,汪宏涛,戴丰乐

(后勤工程学院化学与材料工程系,重庆 401311)

摘要 磷酸钾镁水泥的各项性能与其中水化产物六水磷酸钾镁(K-Struvite)的含量息息相关。使用基于X射线衍射的绝热法、Rietveld法分析了不同配比磷酸钾镁水泥中K-Struvite和MgO的相对含量,并提出了将相对含量转化为绝对含量的公式。之后使用热重分析法确定了K-Struvite的脱水温度和绝对含量,并和绝热法、Rietveld法所得结果进行了比较,发现三种方法所得结果较为一致。绝热法和Rietveld法在分析K-Struvite相对含量时简便快速,但换算为绝对含量时比热重分析法需要的相关信息要多,可操作性弱于热重分析法。

关键词 磷酸钾镁水泥 K-Struvite 定量分析 全谱拟合

中图分类号: TU526 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.010

Quantitative Analysis of Hydration Products K-struvite in Magnesium Potassium Phosphate Cement

LIU Na, JIANG Zichao, WANG Hongtao, DAI Fengle

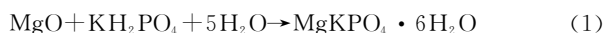
(Department of Chemical and Materials Engineering, Logistical Engineering University, Chongqing 401311)

Abstract The performance of magnesium potassium phosphate cement is closely related to the content of $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (K-struvite). In this study, the relative content of K-struvite and MgO in magnesium phosphate cement was analyzed by the adiabatic method and Rietveld method based on X-ray diffraction, and the formula for converting relative content into absolute content was proposed. The dehydration temperature and absolute content of K-struvite were determined by thermogravimetric method, and the results were compared with the results obtained by adiabatic method and Rietveld method. The results obtained from the three methods were consistent. Adiabatic method and Rietveld method are simple and fast in the analysis of the relative content of K-struvite, but the required relative information is much more than that of thermogravimetric method when converting to absolute content, therefore the thermogravimetric method is more operational.

Key words magnesium potassium phosphate cement, K-struvite, quantitative analysis, Rietveld

0 引言

磷酸钾镁水泥(Magnesium potassium phosphate cement, MKPC)是一种快硬早强的新型胶凝材料^[1-2],通常由重烧氧化镁、磷酸二氢钾和硼砂按照一定比例配制而成,它的主要水化产物为六水磷酸钾镁,由于其与六水磷酸铵镁(鸟粪石, Struvite)均属正交晶系,有相同的结构,因此又被称作K-Struvite,其生成过程可以用式(1)表示^[3-4]。



K-Struvite的含量和结晶质量对MKPC的强度、耐水性、粘结性等方面都有重要的影响,对MKPC中K-Struvite进行定量分析对于研究水化历程和指导工程应用均有一定的借鉴意义。

当前对于MKPC的研究多集中于其基本性能、工程应用和水化机理等方面,定量分析水化产物K-Struvite的研究还较少。常远等^[5]采用基于综合热分析的方法定量比较了不同MgO细度对K-Struvite含量的影响,结果发现,MgO

细度越细,生成的K-Struvite越多。赖振宇等^[6]探索研究了使用基于XRD的Rietveld法确定K-Struvite的含量,结果表明Rietveld法适用于MKPC体系。现有的定量研究中多使用某一种方法,缺乏不同方法间的横向比较,不能全面、完整地反映K-Struvite含量的真实情况。本研究采用XRD绝热法、Rietveld法分析了MKPC中K-Struvite的相对含量,并提出了将相对含量转化成绝对含量的公式,之后使用经过改进的热重分析法对K-Struvite进行定量分析,最后横向比较了不同方法的结果,并分析了不同方法的优劣。

1 实验

1.1 原材料

重烧氧化镁,MgO含量88.18%,其化学成分如表1所示;磷酸二氢钾(KH_2PO_4),白色晶体,纯度不低于98%;硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),纯度不低于95%。

1.2 实验方法

1.2.1 MKPC制备

前期研究表明,M/P比值(重烧氧化镁和磷酸二氢钾的

* 国家自然科学基金(51272283);重庆市自然科学基金(cstc2012jjB50009)

刘娜:女,1988年生,硕士,讲师,研究方向为胶凝材料及无机硅酸盐材料 E-mail:liuna8911@163.com 汪宏涛:通讯作者,男,1974年生,博士,副教授,主要从事新型胶凝材料研究 E-mail:wht1969@163.com

表 1 氧化镁化学成分

Table 1 Chemical component of the magnesia

氧化物	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
含量/%	88.18	7.23	2.20	0.68	1.31
氧化物	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO ₂	TiO ₂	其他
含量/%	0.08	0.11	0.05	0.13	0.03

质量比)对 MKPC 的性能影响较大,因此采用以下配比制备 MKPC:M/P 比值分别为 3、4、5 和 6,硼砂占重烧氧化镁的质量分数为 8%,水胶比为 0.12。MKPC 试件在 40 mm×40 mm×160 mm 的模具中成型,1 h 后拆模,置于温度(25±5)℃、相对湿度(65±5)%环境下养护。

1.2.2 低温真空干燥处理

将养护至 7 d 的试件破碎,用研钵研磨至过 0.074 mm 筛(200 目),将过筛后的 MKPC 粉末置于真空干燥箱中低温真空干燥,干燥温度为 30℃,至质量稳定,记录干燥前后试样的质量变化。

1.2.3 XRD 分析

采用日本理学 6100 型 X 射线衍射仪测量经过低温真空干燥处理 MKPC 试样的 X 射线衍射图谱,测试时使用 Cu 靶,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,步宽 0.02°,扫描速度 1 s/step,扫描范围 10~65°。

1.2.4 综合热分析

采用美国 TA 仪器公司 SDT Q600 型综合热分析仪对未经及经过低温真空干燥处理的 MKPC 试样进行综合热分析,升温速率 10℃/min,保护气体为 N₂,温度范围 25~400℃。

1.2.5 MKPC 养护期间质量变化测定

按照 1.2.1 中的配比配制 MKPC,加水拌合后浇筑(200±2)g 于一次性纸杯中并开始计时,将试样置于温度(25±5)℃、相对湿度(65±5)%环境下,每隔 5 min 称量一次质量,60 min 后去除纸杯,继续保持每 5 min 称量一次质量至 120 min,之后每 24 h 称量一次质量。

2 结果与讨论

2.1 基于 XRD 绝热法定量分析

XRD 绝热法是将样品看作一个与外界隔绝的环境,即不在样品中加入标准物质,仅利用样品中含有物相的衍射数据来计算其中某一相的含量^[7-8]。由于不需要在样品中加入其他物相,因而消除了内标法、K 值法中向样品添加标准物质可能带来的误差。若某样品中含有 N 个相且不含非晶相,选择某一相 i 相作为参考物质,则其中某种物相 s 的质量分数 w_s 可以用式(2)表示^[7]:

$$w_s = \frac{I_s}{K_i^s \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_i}{K_i^i} \right)} \quad (2)$$

式中: $K_i^s = \frac{K_c^s}{K_c^i}$, K_c^s 、 K_c^i 分别为待分析物相 s 和作为参比的物相 i 的 K 值, I_s 为待分析物相 s 的 X 射线衍射强度,即物相 s 的最强衍射峰的面积。

首先将不同 M/P 比值的 MKPC 试样按照 1.2.2 中的方法进行干燥处理,之后按照 1.2.3 中方法对其进行 XRD 分

析,结果如图 1 所示。

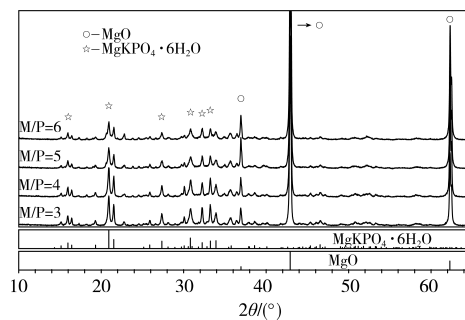


图 1 不同 M/P 磷酸钾镁水泥的 X 射线衍射谱

Fig. 1 The XRD pattern of MKPC with different M/P

从图 1 中可以看到,磷酸镁水泥的晶相有氧化镁和六水磷酸钾镁,未见非晶相,查询 PDF 卡片可知 MgO 和 K-Struvite 的 K 值分别为 3.04 和 0.90,满足绝热法的使用条件。使用 jade 6.5 软件,首先检索出两种物相并选定,通过观察图谱及两物相的 PDF 卡片可知 MgO 和 K-Struvite 的最强峰分别出现在 $2\theta=42.915^\circ$ 和 $2\theta=20.940^\circ$ 处,扣除背景后,对这两个峰进行手动拟合,拟合效果使用 R 值来衡量,拟合时调整拟合参数,使 R 值最小。 R 值的定义为^[7]:

$$R = \sqrt{\frac{\sum \frac{(I_0 - I_c)^2}{I_0}}{\sum I_0}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: I_0 为测量强度; I_c 为计算强度。

由于 K-Struvite 的最强峰和在 $2\theta=21.548^\circ$ 处的衍射峰存在部分重合,因此手动拟合 K-Struvite 的最强峰时将两个峰一起拟合,然后删除 $2\theta=21.548^\circ$ 处峰的拟合,图 2 为 M/P=4 试样的拟合过程。拟合结束后使用 Easy Quantitative 功能计算 MgO 和 K-Struvite 的质量分数,同时可以得到两物相最强峰的高度、面积和半高宽。分别对不同 M/P 的样品图谱进行相同操作,所得结果如表 2 所示,其中峰高和峰面积为参比物相 MgO 归一化后的相对值。

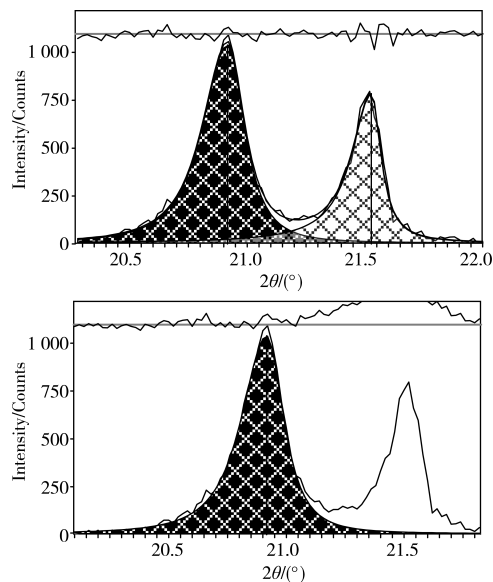


图 2 K-struvite 最强峰的拟合过程

Fig. 2 Fitting process of the strongest peak of K-struvite

表 2 绝热法分析结果
Table 2 The analysis results of adiabatic method

Sample	M/P=3		M/P=4		M/P=5		M/P=6	
	K-struvite	MgO	K-struvite	MgO	K-struvite	MgO	K-struvite	MgO
Height/%	11.8	100	7.4	100	5.5	100	3.9	100
Area/%	18.8	100	13.1	100	10.7	100	8.3	100
FWHM	0.210	0.131	0.207	0.110	0.265	0.129	0.275	0.124
wt/%	38.9	61.1	30.7	69.3	26.6	73.4	21.9	78.1

由表 2 可知,随着 M/P 比值的增大,K-Struvite 的相对峰高、峰面积均下降,最强峰半高宽却有上升的趋势,相应的质量分数也下降。值得注意的是,磷酸镁水泥石的组分不仅含有 K-Struvite 和 MgO 两种物相,如过烧氧化镁中不仅含有 MgO,还存在少量 SiO₂、CaO 等组分,对于这些微量物相根据 XRD 图谱难以分析出。上述的定量分析结果假定体系中仅有 MgO 和 K-Struvite,所得的结果是两者的相对含量。

2.2 基于 Rietveld 法定量分析

Rietveld 法是荷兰晶体学家 H. M. Rietveld 于 1967 年提出的,至 1979 年,R. A. Young 等将之应用于 X 射线衍射领域。Rietveld 方法的基本原理是逐点比较衍射强度的计算值和测量值,通过最小二乘法,调节实验参数、峰型参数以及结构参数,使计算峰型与实验峰型最大限度吻合^[7,9]。一方面,同绝热法相同,Rietveld 法不需要在测试样品中加入内标,降低了操作的复杂性,消除了掺入内标过程带来的误差;另一方面,Rietveld 法克服了在结构修正中复杂的衍射线内信息被丢失的缺点,此外,Rietveld 法的拟合范围较宽,可以降低图谱局部误差的负面影响。

采用 jade 6.5 软件中的 WPF Refine 功能对 XRD 图谱进行全谱拟合,拟合范围为 14.0~44.0°,采用 9 次函数拟合背底,选择 Pearson-VII 为峰型函数,调整全局精修和物相精修的各参数,使拟合图谱和试验图谱尽可能吻合,也就是使权重因子 R 逐渐减小接近期望值 E。其中^[7]:

$$R=100\times\sqrt{\frac{\sum w(i)\times[I(o,i)-I(c,i)]^2}{\sum w(i)\times[I(o,i)-I(b,i)]^2}} \tag{4}$$

$$E=100\times\sqrt{\frac{N-P}{\sum I(o,i)}} \tag{5}$$

式中:I(o,i)为拟合数据点的测量强度(计数);I(c,i)为该点的计算强度;I(b,i)为该数据点的背景强度;w(i)为该点的计数权重;N 为拟合的数据点数目;P 为可精修参数的数目。

图 3 为 M/P=3 的试样拟合时权重因子 R 逐渐逼近期

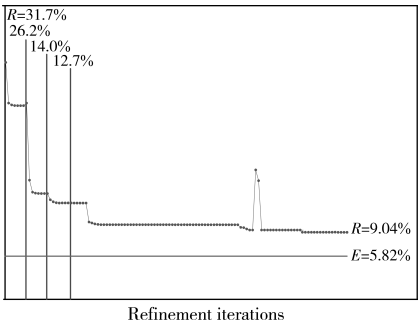


图 3 拟合时权重因子 R 的变化
Fig. 3 The changes of weight factor R in fitting

望值 E 的过程。表 3 为不同试样的分析结果。

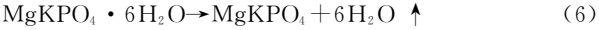
从图 3 可以看出,通过调整各类拟合参数,R 逐渐逼近 E,最终取得较好的拟合效果。从表 3 可知,不同配比样品拟合后的权重因子 R 均较为接近期望值 E,拟合结果是可信的,与绝热法得出的规律相同,随着 M/P 比值的增大,K-Struvite 的含量逐渐减小,此结果也是 K-Struvite 的相对含量。

表 3 Rietveld 法的分析结果
Table 3 The analysis results of adiabatic method

Sample	M/P=3	M/P=4	M/P=5	M/P=6
wt/%	37.3	29.9	26.1	21.2
R/%	9.04	8.17	8.03	8.48
E/%	5.82	5.62	5.69	5.66

2.3 基于热重分析的定量方法

已有研究表明,K-Struvite 在受热过程中会脱去 6 个结晶水,反应如式(6)所示^[10-11]:



因此可以通过热重分析中试样的质量变化测定其中 K-Struvite 的含量。K-Struvite 的脱水温度与环境湿度和自身物理形态等因素相关,不同文献给出的脱水温度差别也较大,具体在 60~200 °C 之间^[10-13]。为了确定 K-Struvite 在热重分析中的脱水温度,对四组试样进行热重分析(测试前未经干燥处理),图 4 为 M/P 比值为 4 时试样的测试结果。

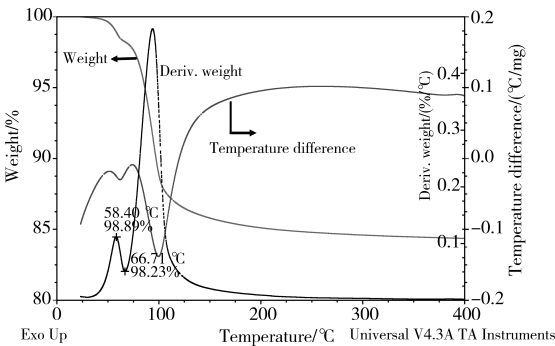


图 4 未经干燥处理的 MKPC 的热重分析谱
Fig. 4 The TG-DSC patterns of MKPC without drying treatment

从图 4 中可以看到,试样质量相对于温度的变化率在 58.40 °C 之前呈增大趋势,58.40~66.71 °C 开始下降,随着温度继续上升,质量变化率迅速上升,可得出以下结论:60 °C 之前质量变化率上升是样品中自由水受热气化导致的,自由水气化吸热,因此对应的热流曲线在 60 °C 左右出现较小的吸热谷;随着自由水含量的减少,质量变化率降低,当温度超

过 65 °C 时, K-Struvite 开始脱水, 质量变化率迅速增大, 由于反应(6)是吸热反应, 脱水过程中对应热流曲线出现明显的吸热谷。实验发现, 不同 M/P 比值对应的 K-Struvite 脱水温度在 (64±2) °C, 至 300 °C 时质量变化率基本为零, 质量稳

定, 因此可以将 62~300 °C 定为 K-Struvite 的脱水区间。为了去除试样中自由水对分析结果的干扰, 参照 1.2.2 中的方法对试样进行低温真空干燥处理, 并记录干燥后试样的质量变化, 之后进行热重分析, 结果如图 5 所示。

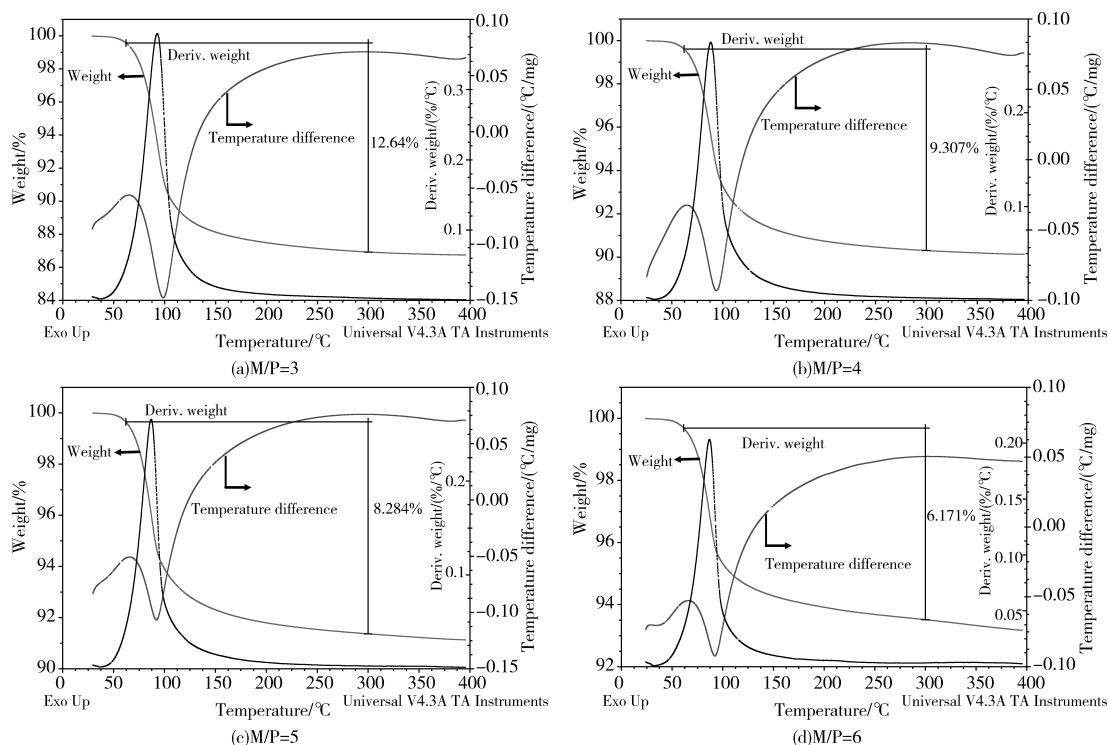


图 5 低温真空干燥处理后 MKPC 的热重分析谱

Fig. 5 The TG-DSC patterns of MKPC after low temperature vacuum drying

从图 5 中可以看出, 样品经过低温干燥处理后质量变化率在 60~65 °C 之间未出现波动, 相应的热流曲线在 60 °C 左右也不存在吸热谷。M/P 比值为 3、4、5 和 6 的试样在 62~300 °C 对应的质量损失分别为 12.64%、9.307%、8.284% 和 6.171%。则 K-Struvite 的质量分数 w 可以通过式(7)求得:

$$w = \frac{w_{\text{loss}} M_{\text{MKP}} \varphi_1}{6 M_{\text{water}}} \quad (7)$$

式中: w_{loss} 为吸热谷对应的质量损失率, M_{MKP} 为 K-Struvite 的摩尔质量, M_{water} 为水的摩尔质量, φ_1 为磷酸镁水泥低温干燥后的质量留存率, M/P 比值为 3、4、5 和 6 时, φ_1 分别为 98.96%、98.46%、98.15% 和 97.67%。通过式(7)可以得出 K-Struvite 的绝对质量分数为 30.8%、22.6%、20.0% 和 14.9%。

2.4 不同定量方法的比较

由于绝热法和 Rietveld 法的 K-Struvite 定量结果是相对含量, 需要转换为绝对含量再同热重法的结果进行比较。磷酸镁水泥净浆中 K-Struvite 的绝对含量 w 可以用式(8)求出:

$$w = \frac{w_{\text{MgO}}}{\left(\frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{MKP}}} + \frac{1-w_i}{w_i} \right) \left(1 + \frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right) (1+x) \varphi_2} \quad (8)$$

式中: n 为 M/P 比值; m 为 M/B 比值; x 为水固比; w 为 K-Struvite 的绝对质量分数; w_i 为 K-Struvite 的相对质量分数; M_{MKP} 和 M_{MgO} 分别为 K-Struvite 和 MgO 的摩尔质量; w_{MgO} 为

过烧氧化镁中 MgO 的质量分数; φ_2 为 MKPC 从浇筑到龄期 t 时的质量留存率, 是 MKPC 同养护环境进行水分交换主导的, 按照 1.2.5 中的方法测得, 不同 M/P 比值 φ_2 的取值如图 6 所示。

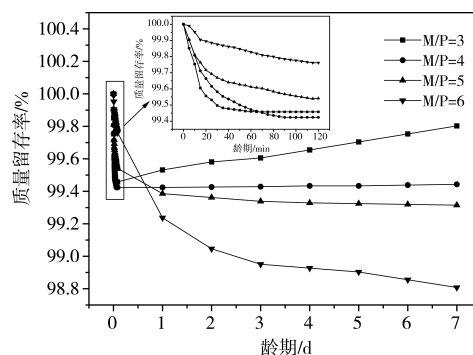


图 6 MKPC 浇筑后的质量变化

Fig. 6 The quality change after MKPC casting

从图 6 中可以看出, 水泥浇筑后 2 h 内质量变化相对较快, 是水化放热加速了水分蒸发导致的, 之后不同 M/P 比值显示出不同的变化规律, M/P=3 的试样质量缓慢增长, 随着 M/P 比值的增大, 水化反应需水量减小, 体系内自由水趋于过量, 在养护过程中体系内自由水会逐渐蒸发, 因此 M/P=6 的试样质量呈缓慢减小的趋势。

将使用绝热法和 Rietveld 法得到的 K-Struvite 相对质量

分数代入式(8)中可得其绝对质量分数,如表 4 所示。

表 4 不同定量方法结果对比
Table 4 Comparison of the results of different
quantitative methods

样品	绝热法 %	Rietveld 法 %	热重法 %	最大相对误差 %
M/P=3	32.3	30.4	30.8	1.9
M/P=4	24.6	23.8	22.6	2.0
M/P=5	21.2	20.7	20.0	1.2
M/P=6	17.1	16.5	14.9	2.2

从表 4 可知,三种方法结果的一致性较好,相对误差在 2.2%之内,可以认为结果是可信的。

3 结论

绝热法、Rietveld 法和热重分析法均可用于确定 MKPC 中 K-Struvite 的含量,且三种方法所得结果一致性较好。绝热法和 Rietveld 法均是基于 XRD 图谱的后期数据处理方法,可以便捷地分析 K-Struvite 的相对含量,并且在得到高质量 XRD 图谱后,可以同时采用两种方法并比较分析结果,增加了结果的可信度,但在利用式(8)将其转化为绝对质量的过程中,需要的信息较多,比如 MKPC 从浇筑到龄期 t 时的质量留存率 φ_2 、过烧氧化镁中 MgO 的质量分数 w_{MgO} 等,因此应用过程中限制较多。热重分析法是通过 MKPC 受热质量变化计算 K-Struvite 含量的方法,可以方便地得到 K-Struvite 的绝对含量,原理易懂,操作简便,实际应用中效果更好。

参考文献

1 You C, Qian J, Qin J, et al. Effect of early hydration temperature on hydration product and strength development of magnesium phosphate cement (MPC)[J]. *Cem Concr Res*, 2015,78:179.
2 Ma H, Liu J, Li Z, et al. Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. *Mater Des*, 2014,64(9):497.
3 Mestres G, Ginebra M P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties[J]. *Acta Biomater*,

2011,7(4):1853.
4 Xia J H, Yuan D W, Wang L J. Research on hydration mechanism of magnesia phosphate cement[J]. *J Wuhan University of Technology*, 2009(9):25(in Chinese).
夏锦红,袁大伟,王立久.磷酸镁水泥水化机理研究[J].*武汉理工大学学报*,2009(9):25.
5 Chang Y, Shi C J, Yang N, et al. Effect of fineness of magnesium oxide on properties of magnesium potassium phosphate cement[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2013,41(4):492(in Chinese).
常远,史才军,杨楠,等.不同细度 MgO 对磷酸钾镁水泥性能的影响[J].*硅酸盐学报*,2013,41(4):492.
6 Lai Z Y, Zou Q L, Lu Z Y, et al. Quantitative analysis of hydration products in magnesium phosphate cement with Rietveld whole pattern fitting[J]. *Acta Metrologica Sin*, 2014,35(4):398(in Chinese).
赖振宇,邹秋林,卢忠远,等. Rietveld 全谱拟合方法对磷酸镁水泥水化产物的定量分析研究[J].*计量学报*,2014,35(4):398.
7 黄继武.多晶材料 X 射线衍射[M].北京:冶金工业出版社,2012.
8 Fang J Z, Xu C F. Study on three kinds of XRD quantitative analysis methods[J]. *Coal Conversion*, 2010,33(2):88(in Chinese).
房俊卓,徐崇福.三种 X 射线物相定量分析方法对比研究[J].*煤炭转化*,2010,33(2):88.
9 Young R A. The Rietveld method[J]. *Crystal Res Technol*, 1993,210(8):710.
10 Li Y, Shi T, Chen B, et al. Performance of magnesium phosphate cement at elevated temperatures[J]. *Constr Build Mater*, 2015,91:126.
11 Lai Z Y, Qian J S, Lu Z Y, et al. Effects of different temperature treatment to properties of magnesium phosphate cement[J]. *J Funct Mater*, 2012,43(15):2065(in Chinese).
赖振宇,钱觉时,卢忠远,等.不同温度处理对磷酸镁水泥性能的影响[J].*功能材料*,2012,43(15):2065.
12 Yang J M, Shao Y X, Liu H. Influence of ratio of acid to base on the properties of magnesium and potassium phosphate cement[J]. *J Building Mater*, 2013,16(6):923(in Chinese).
杨建明,邵云霞,刘海.酸碱组分比例对磷酸钾镁水泥性能的影响[J].*建筑材料学报*,2013,16(6):923.
13 Zhang S, Shi H S, Huang S W, et al. Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition[J]. *J Thermal Analysis Calorimetry*, 2013,111(1):35.

(责任编辑 余 波)

(上接第 44 页)

16 Piérard J, Pollet V, Cauberg N. Mitigation of autogenous shrinkage in HPC by internal curing using superabsorbent polymers[C]// International RILEM Conference Onchanges of Hardening Concrete: Testing & Mitigation. Denmark, 2006.
17 Jensen O M, Lura P, Kovler K. Volume changes of hardening concrete: Testing and mitigation[C]// Proceedings of the International RILEM Conference. Denmark, 2006.
18 Ma Xinwei, Li Xueying, Jiao Hejun. Experimental research on utilization of super absorbent polymer in cement mortar and concrete

[J]. *J Wuhan Univ Tech*, 2009,31(2):33(in Chinese).
马新伟,李学英,焦贺军.超强吸水聚合物在砂浆与混凝土中的应用研究[J].*武汉理工大学学报*,2009,31(2):33.
19 Wang Kunyan, Cen Rufeng, Shu Wenwen. Preparation and performance of super-absorbent resin using polyacrylonitrile fiber wastes[J]. *Adv Mater Res*, 2015,1120:498.
20 Li Xiangtao. The release and hydration rules of water in water slurry in high absorbent resin base[J]. *China Concr Cem Products*, 2017,7:1.

(责任编辑 杨 霞)

纳米 SiO₂ 与粉煤灰协同改性水泥基材料性能研究*张秀芝^{1,2}, 刘明乐^{1,2}, 杜笑寒³, 杨祥子^{1,2}, 周宗辉^{1,2}

(1 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022; 2 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022;

3 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401)

摘要 通过调整纳米 SiO₂ 与粉煤灰的比例, 研究了两者协同作用对水泥基材料性能的影响。结果表明, 纳米 SiO₂ (NS) 和粉煤灰协同作用效果优于 NS 单一掺加, 3% (质量分数, 下同) 纳米 SiO₂ 和不大于 30% 的粉煤灰同时掺加可以补偿粉煤灰引起的早期强度降低, 且砂浆 28 d 抗压强度不降低。随着 NS 掺量增加水泥基材料的干燥收缩增大, 粉煤灰可以改善纳米 SiO₂ 对干燥收缩的不利影响。随着 NS 掺量的增加, 试件的抗冻性和抗氯离子渗透性能均得到提升, 掺加 3% NS 与 30% 粉煤灰使水泥基材料达到最佳耐久性能。NS 可以缩短水泥水化诱导期, 加速水泥水化进程, 且使胶凝体系总放热量增加。在水泥粉煤灰体系中掺入 NS 后, 非蒸发水含量在早期明显增多, 但在后期增长缓慢。

关键词 纳米二氧化硅 粉煤灰 协同改性 火山灰活性

中图分类号: TU528 **文献标识码**: A **DOI**: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.011

Synergistic Effect of Nano Silica and Fly Ash on the Cement-based Materials

ZHANG Xiuzhi^{1,2}, LIU Mingle^{1,2}, DU Xiaohan³, YANG Xiangzi^{1,2}, ZHOU Zonghui^{1,2}

(1 School of Materials Science & Engineering, University of Jinan, Jinan 250022; 2 Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, Jinan 250022; 3 School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401)

Abstract The synergistic effect of nano silica and fly ash on cement based materials was studied by adjusting the ratio of nano SiO₂ and fly ash. The results showed that the effect of nano silica and fly ash on cement is better than that of adding single nano silica. The early compressive strength reduction by fly ash can be compensated by adding 3% nano silica and less than 30% fly ash into mortar without the decrement of 28 days compressive strength. The drying shrinkage of mortar increased with the increase of nano SiO₂, but the fly ash can relieve the drying shrinkage of nano SiO₂. With the increase of nano silica, the freeze thaw resistance and chloride corrosion resistance of the specimens were improved, and 3% nanometer silica and 30% fly ash could further enhance the durability of cement-based materials. Nano SiO₂ can shorten the induction period of cement hydration and accelerated the process of cement hydration, and the total heat release was increased when nano SiO₂ was added. When adding nano SiO₂ into the cement-fly ash system, the content of non evaporated water was increased obviously in the early stage, but the increment of the non evaporated water in the late stage was slow. The synergistic effect of nanosilica and fly ash improves the performance of cement mortar, which is beneficial to the performance complementarity.

Key words nano silica, fly ash, synergistic effect, pozzolanic activity

0 引言

粉煤灰是一种广泛用于水泥基建筑材料领域的粉体材料, 采用部分粉煤灰代替水泥将大幅度减少水泥的消耗, 有利于建筑业的可持续发展。粉煤灰的火山灰活性可以增强水泥基材料的力学性能^[1]; 其小尺寸效应可减少孔隙率^[2], 增强致密性, 提升混凝土的力学性能与耐久性能^[3]; 粉煤灰的球形形态效应可以起到润滑滚珠的作用^[4], 进而改善混凝土的工作性能。但是, 由于低钙粉煤灰的早期活性低^[5], 取代部分水泥后会影响水泥的水化进程, 降低混凝土的早期力学性能。

近年来, 众多学者对纳米 SiO₂ 进行了深入研究, 并发现纳米 SiO₂ 可以显著提升硬化水泥浆体的力学性能, Rong

等^[6]发现 3% 纳米 SiO₂ 可以显著提升水泥基材料的抗压强度与抗折强度, 促进水化, 减少孔隙率, 纳米 SiO₂ 具有较高的火山灰活性和较好的孔隙填充效应。Fallah 等^[7]通过研究硅灰和纳米 SiO₂ 对高强聚丙烯纤维混凝土性能的影响, 发现纳米 SiO₂ 可以提升聚丙烯纤维混凝土的力学性能和耐久性能。Chithra^[8]通过研究不同掺量的纳米 SiO₂ 对含有 40% 矿渣的高性能混凝土的影响, 发现纳米 SiO₂ 掺量为 2% 的矿渣混凝土具有较好的工作性能和耐久性能。Shah 等^[9]发现纳米 SiO₂ 溶胶对水泥基材料的早期水化促进效果明显, 后期水化促进效果不显著, 纳米 SiO₂ 溶胶可以改善 C-S-H 凝胶的形貌, 从而改善水泥基材料的性能。

粉煤灰的平均粒径一般在 10~20 μm, 具有较宽的粒径分布 (几到几十微米甚至 100 μm 的粒径分布), 纳米 SiO₂ 的

* 国家 863 项目 (2015AA034701); 国家自然科学基金 (51778269); 高性能土木工程材料国家重点实验室 (2013CEM003)

张秀芝: 女, 1974 年生, 博士, 副教授, 主要研究方向为高性能水泥基复合材料 E-mail: zhangxz74@126.com

平均粒径小于 100 nm,通过两者粒径的匹配可以进一步提升水泥基材料的密实程度。同时,粉煤灰的早期火山灰活性较低^[10],活性在后期逐渐发挥出来,纳米 SiO₂ 的早期火山灰活性较高^[11],后期活性不显著,Shaikh 等^[12]的研究表明,纳米 SiO₂ 可以大幅提高大掺量粉煤灰混凝土的抗氯离子侵蚀性能,Liu 等^[13]发现纳米 SiO₂ 与矿渣具有协同改性效应,矿渣与粉煤灰粒径相似,都属于活性粉体材料,所以粉煤灰与纳米 SiO₂ 也可能具有一定的协同改性效应。

本工作通过对掺加纳米 SiO₂ 与粉煤灰的水泥砂浆的抗压强度、抗冻性、抗氯离子渗透性、水化速率等性能的分析,研究了 NS 与粉煤灰协同作用对水泥砂浆性能的影响,并筛选出具有较好性能的 NS 与粉煤灰协同改性的砂浆配合比参数。

1 实验设计

1.1 原材料

水泥(C)采用山东山水水泥集团生产的 P·O42.5 水泥,3 d 抗压强度为 27.5 MPa,28 d 抗压强度为 52.3 MPa;粉煤灰(FA)为浙江合力新型建材有限公司生产的Ⅱ级粉煤灰;砂子(S)采用厦门艾思欧标准砂有限公司生产的中国 ISO 标准砂;实验采用阿拉丁亲水型气相纳米 SiO₂(NS);萘系高效减水剂减水率为 30%,推荐掺量为 2.5%。原材料的化学组成如表 1 所示。

表 1 原材料的化学组成(质量分数/%)及物理性质
Table 1 Chemical composition (mass fraction/%) and physical properties of raw material

Chemical composition	Cement	Fly ash	Nano silica
CaO	60.1	2.47	—
SiO ₂	21.37	60.65	>99.8
Al ₂ O ₃	5.67	27.4	—
MgO	3.94	0.75	—
Fe ₂ O ₃	3.09	5.09	—
SO ₃	2.65	0.21	—
LOI	3.18	3.43	—
Fineness/ μ m	13.6	9.6	0.007—0.04
Specific surface area/(m ² /kg)	385	540	300 000
Activity index	/	75	/

1.2 实验配合比

实验中发现,虽然粉煤灰对水泥砂浆的流动性能有一定的提升作用,但是纳米 SiO₂ 的掺入大幅降低了新拌砂浆的流动性,当 NS 的掺量达到 4%时,即便提高减水剂的掺量也无法满足砂浆成型的需求,因此实验中将 NS 的最高掺量定为 3%,将纳米 SiO₂ 和实验所用 90%的水在超声清洗器中超声分散 5 min,超声波功率为 80 W。通过调整减水剂的用量保证砂浆流动性相近,实验配比如表 2 所示。

1.3 实验方法

依据 GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》进行成型及养护。在尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm,养护温度为(20±1)℃,相对湿度不低于 95%的标准条件下进行实验,并测定砂浆 3 d、7 d、28 d 强度。采用水泥净浆测试其水化性能、孔隙率和非蒸发水含量,水灰比为 0.5,试件尺寸为

表 2 实验配合比
Table 2 Mix proportion

Sample	C g	W g	S g	NS %	FA %	FDN %	Fluidity mm
0NS	450	225	1 350	0	0	0	240
1NS	445.5	225	1 350	1	0	1	240
2NS	441	225	1 350	2	0	1.6	240
3NS	436.5	225	1 350	3	0	2.5	220
3NS+10FA	392.5	225	1 350	3	10	1.6	240
3NS+20FA	346.5	225	1 350	3	20	2.0	240
3NS+30FA	302.5	225	1 350	3	30	2.2	240
3NS+40FA	256.5	225	1 350	3	40	2.5	240

20 mm×20 mm×20 mm,配合比为参照组、单独掺加 10%FA、20%FA、30%FA、40%FA 和复合掺加 10%FA+3%NS、20%FA+3%NS、30%FA+3%NS、40%FA+3%NS。耐久性试验配合比采用以下几种砂胶比为 3:1 的水泥砂浆:参照组、单独掺加 1%NS、2%NS、3%NS、30%FA 和复合掺加 30%FA+1%NS、30%FA+2%NS、30%FA+3%NS。参照 GB/T 50082-2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》快速氯离子迁移系数法(RCM 法)测定抗氯离子渗透系数,试件为直径(100±1)mm、高度(50±2)mm 的圆柱体。采用 RCM-6D 型氯离子扩散系数测定仪测定氯离子在水泥混凝土中的非稳态迁移系数,从而确定抗氯离子的渗透性能。采用 KDR-28V 全自动混凝土快速冻融试验机进行快速冻融实验,并通过 25 次冻融循环后试件质量损失率、强度损失率以及观察表面的破损情况来判定砂浆的抗冻性能,试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。参照 JC/T 603-2004《水泥胶砂干缩试验方法》,将拌合好的砂浆装入尺寸为 25 mm×25 mm×280 mm 试模中,振动密实,砂浆带模在标准养护条件(温度为(20±1)℃)、相对湿度不低于 90%的养护室中养护。(24±2)h 后拆模,编号,标明测试方向,放入水中养护 2 d;测定试件的初始长度前,用标准杆调整收缩仪的百分表的原点,然后按标明的测试方向立即测定试件的初始长度;测定砂浆试件初始长度后,置于温度为(20±3)℃、相对湿度为(60±5)%的养护箱内,到第 7 d、14 d、21 d、28 d 分别测定试件的长度,即为自然干燥后的长度,并计算相应龄期的干燥收缩率。

采用 TAM Air 八通道等温微量热仪(瑞典 RetracHB 公司)测量水胶比为 0.5 的水泥浆体的水化热。取一定龄期硬化后的水泥净浆测定非蒸发水含量,用研钵将取好的水泥净浆块磨成细粉,再称取一定质量的细粉放入坩埚中;将试样在普通干燥箱中 105℃烘干至恒重;将烘干后的试样放置在 1 000℃的高温炉中煅烧至恒重,其质量损失即为非蒸发水含量。

采用 Quantachrome 公司生产的 PoreMaster-60 孔结构分析仪(Mercury intrusion porosimeter, MIP)测定硬化水泥浆体的孔结构。其压力范围为 0.5~60 000 psi,测量的孔直径范围为 0.003 5~200 μ m。取 7 d 龄期的水泥净浆强度试验破坏后靠试样中间部位的水泥石颗粒,敲碎成体积小于 1 cm³的小块,立即放入无水乙醇中中止水化。实验前,将中

止水化的水泥石颗粒置于 60 °C 真空干燥箱干燥至恒重。

2 结果与分析

2.1 抗压强度

由图 1(a)可以看出,砂浆的抗压强度随着纳米 SiO₂ 掺量的增加而增大,掺加 3% 纳米 SiO₂ 的水泥砂浆 3 d 强度较未掺加时增加了 27.23%, 28 d 强度达 49.64 MPa, 增长 16.3%。由于纳米 SiO₂ 具有高早期火山灰活性, 与水泥水化产物 Ca(OH)₂ 反应生成更多的水化硅酸钙^[14], 未水化的纳米 SiO₂ 填充于水泥颗粒的空隙之间, 起到微集料填充的作用, 从而提高了水泥砂浆的抗压强度。由图 1(b)可以看出, 在水泥-粉煤灰体系中掺加纳米 SiO₂, 随着粉煤灰掺量的增加, 试件抗压强度下降, 这是由于粉煤灰等量取代部分水泥, 导致水化硅酸钙凝胶减少, 抗压强度降低。3% 纳米 SiO₂ 和 30% 掺量的粉煤灰具有较好的协同效应, 相较于单一掺加纳米 SiO₂, 其 28 d 强度仅降低 2.33 MPa(2%)。并且 3% 纳米 SiO₂ 与 10% 粉煤灰的复合效果优于单一掺加 3% 纳米 SiO₂, 因此, 适量的纳米 SiO₂ 与粉煤灰共同作用可以提升水泥基材料的抗压强度。由于纳米 SiO₂ 的早期水化发挥火山灰活性, 粉煤灰在后期发挥火山灰活性, 从而使胶凝体系整个水化过程均具有较高活性。并且颗粒更小的纳米 SiO₂ 填充于未水化的水泥颗粒、粉煤灰颗粒、水化硅酸钙的空隙之间^[15], 进一步降低了水泥砂浆的孔隙率, 提高了致密程度, 进而提升了砂浆的抗压强度。基于上述结果, 为了尽可能多地掺加粉煤灰, 并综合考虑抗压强度与粉煤灰用量, 选择掺加 3% 的纳米 SiO₂ 和 30% 的粉煤灰体系为研究对象。

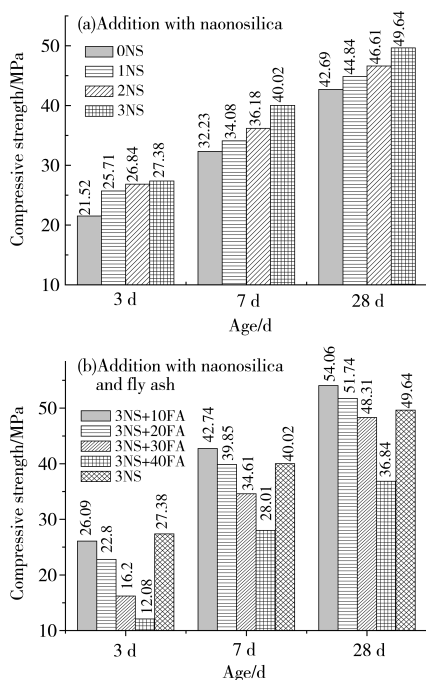


图 1 纳米 SiO₂ 与粉煤灰协同作用对水泥砂浆抗压强度的影响
Fig. 1 Synergistic effect of nano silica and fly ash on the compressive strength of mortar

2.2 干燥收缩

干燥收缩会对水泥基材料的性能产生有害影响。从图 2 可以看出, 掺加纳米 SiO₂ 后干燥收缩率均大于空白对照组,

且随着纳米 SiO₂ 掺量的增加, 干燥收缩率增大。这是因为纳米 SiO₂ 吸收了一定的水分使体积收缩变大, 从而使干燥收缩率增大; 另一方面, 纳米 SiO₂ 早期消耗了更多的水化产物 Ca(OH)₂, 导致体积收缩增大。由于纳米 SiO₂ 早期水化活性较高, 与参照组相比, 单独掺加纳米 SiO₂ 的试样早期干缩迅速增加, 而由于粉煤灰取代了部分水泥, 导致水化硅酸钙凝胶减少, 粉煤灰早期的水化活性较低, 导致单独掺加粉煤灰的试样早期干缩减少。由图 2 还可以看出, 掺加 2% 纳米 SiO₂ 和 30% 粉煤灰与单独掺加纳米 SiO₂ 之间的干燥收缩率差值最大, 为 1.74×10^{-4} 。水泥浆体中掺入粉煤灰后, 其早期火山灰活性较低, 从而导致消耗 Ca(OH)₂ 产生的体积收缩较小, 而粉煤灰的微集料效应和填充效应可减少孔隙率, 改善孔隙结构, 使部分毛细孔的通道堵塞, 提高基体的密实度, 从而使干缩率大幅度减小。另外, 粉煤灰颗粒具有较高的弹性模量, 因此, 掺加粉煤灰后可以改善纳米 SiO₂ 对干燥收缩的影响。由此可见, 纳米 SiO₂ 与粉煤灰两者之间的协同作用有利于减少由纳米 SiO₂ 造成的体积收缩。

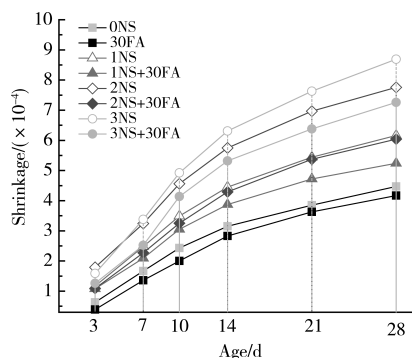


图 2 纳米 SiO₂ 和粉煤灰对砂浆干缩的影响
Fig. 2 Effect of nano SiO₂ and fly ash on dry shrinkage of mortar

2.3 抗氯离子渗透性能

由图 3 可以得出, 单独掺加 30% 粉煤灰时, 试件的氯离子迁移系数大于参照组, 这是由于粉煤灰等量取代部分水泥, 导致 28 d 时体系内水化硅酸钙凝胶减少, 内部密实度降低, 从而导致氯离子更容易进入试件内部。随着纳米 SiO₂ 掺量的增加, 氯离子迁移系数减小, 说明掺入纳米 SiO₂ 后, 水泥胶砂的抗氯离子渗透能力提高。这是因为纳米 SiO₂ 可以填充水泥基材料的毛细管空隙、凝胶孔隙和水化硅酸钙层

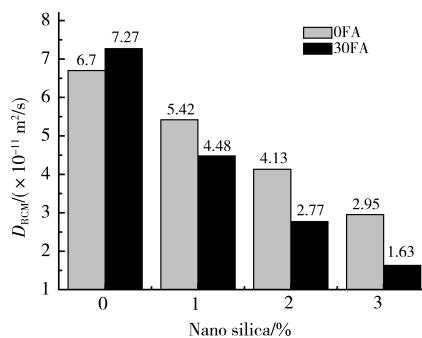


图 3 纳米 SiO₂ 掺量对砂浆氯离子迁移系数的影响
Fig. 3 Effect of nano SiO₂ on chloride migration coefficient of mortar

结晶空隙,降低了孔隙率,提高了水泥混凝土的密实度^[16-17]。并且在水化反应进行的同时以纳米 SiO₂ 为晶核,在其颗粒表面形成水化硅酸钙凝胶相,把松散的水化硅酸钙凝胶变成致密的网状结构,改善了水泥基材料的界面结构。再掺入粉煤灰后,与单一掺加纳米 SiO₂ 相比氯离子迁移系数进一步减小,且当 3% 的纳米 SiO₂ 与 30% 的粉煤灰复合掺入后,抗氯离子渗透能力提高了 44.74%,说明纳米 SiO₂ 与粉煤灰协同作用能大幅提高抗氯离子渗透能力。

2.4 抗冻性能

由图 4 和表 3 可知,经过 25 次冻融循环后试件表面均有所破坏,单独掺加 30% 粉煤灰时,试件表面破坏更严重。这是由于粉煤灰等量取代部分水泥,导致水化硅酸钙凝胶减少,内部密实度降低,试件内部毛细孔增多,毛细孔中水结冰时膨胀应力随之增大,从而试件更容易被破坏。掺加纳米

SiO₂ 的试件表面完整性更好,质量损失率也较未掺加的减少。掺加 1% 纳米 SiO₂ 试件的质量增加,可能是因为冻融循环过程中,试件吸水导致质量增加。由图 5 可以看出,随着纳米 SiO₂ 掺量的增加,试件的强度损失率逐渐减小,复合掺加纳米 SiO₂ 和粉煤灰的强度损失率小于单独掺加纳米 SiO₂,表明纳米 SiO₂ 可以改善水泥基体的抗冻性。这是由于纳米 SiO₂ 的尺寸较小,能填充于水泥浆体的小孔隙中。此外,粉煤灰的填充效应也可以减少水泥浆体中的空隙和较粗大的孔隙,从而优化孔隙结构,提高结构的密实性。掺加纳米 SiO₂ 可促进水泥水化以及 Ca(OH)₂ 与粉煤灰的二次水化,生成 C-S-H 凝胶,使水泥石结构密实度提高,从而在一定程度上防止孔隙水结冰膨胀而导致试块内出现裂缝^[18]。因此,纳米 SiO₂ 和粉煤灰两者复合比单独掺加纳米 SiO₂ 的效果更好,两者协同作用可以提高水泥石的抗冻性。

表 3 经过 25 次冻融循环后试件的质量损失率
Table 3 Mass loss of the mortar after 25 freeze-thaw cycles

Samples	0NS	30FA	1NS	1NS+30FA	2NS	2NS+30FA	3NS	3NS+30FA
Mass loss/%	0.89	0.74	-0.35	0.42	0.78	0.34	0.24	0.25

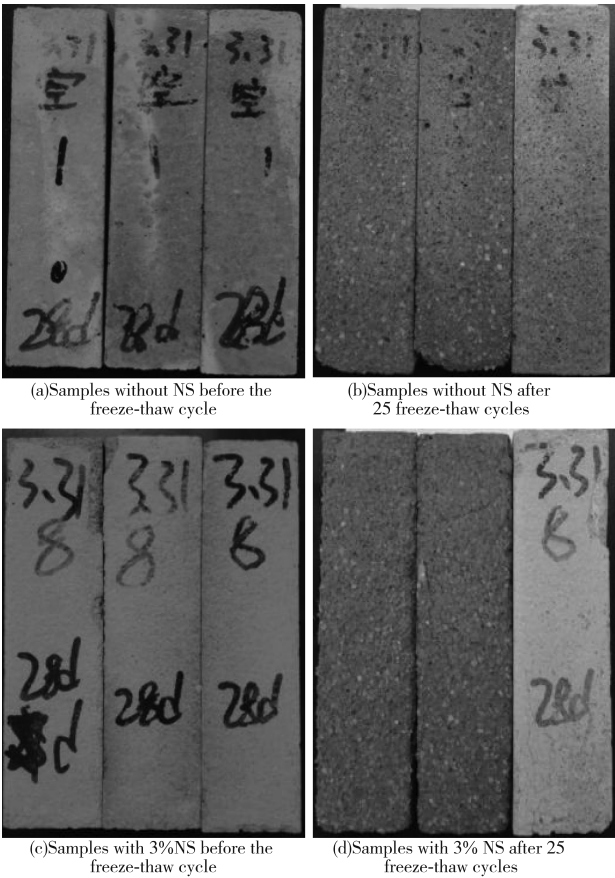


图 4 砂浆试件 25 次冻融循环前后的外观对比图
Fig. 4 Comparison of the specimens before and after 25 freeze-thaw cycles

2.5 水化放热

根据水泥放热速率将水泥水化分为五个阶段:初始水化期、诱导期、加速期、衰减期、稳定期。图 6 为掺加纳米 SiO₂ 的水泥净浆的 3 d 水化放热曲线。

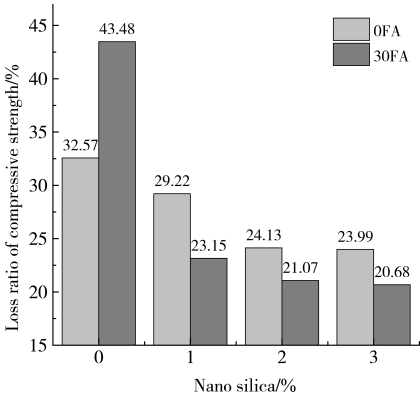


图 5 经过 25 次冻融循环后试件的强度损失率
Fig. 5 Compressive strength loss rate of the samples after 25 freeze-thaw cycles

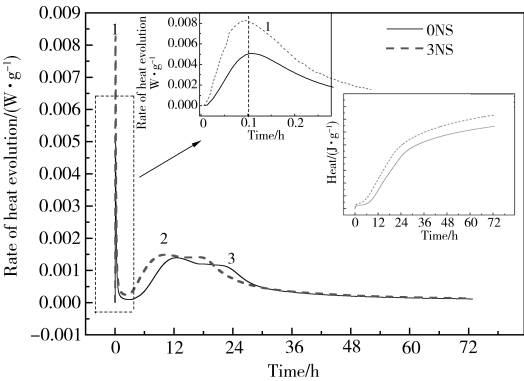


图 6 掺加纳米 SiO₂ 的水泥的 3 d 水化放热曲线
Fig. 6 Effect of the nano silica on the hydration heat at 3 days

图 6 为掺加 3% 纳米 SiO₂ 后水泥的 3 d 水化放热曲线,其中累计放热也在图中表示。峰 1 为初始水化期,峰 1 与峰 2 之间经历诱导期和加速期,峰肩表示的是 AFt 向 AFm 转化的放热峰^[9],其次是衰减期。当掺加纳米 SiO₂ 后,峰 1 和

峰 2 比对照组明显向左移动,由此可见,掺入纳米 SiO_2 会使 C_3A 与石膏水化加速,缩短了水泥水化诱导期,使得水泥提前进入初始水化期和水化加速期,促进水泥的水化和硬化。同时,纳米 SiO_2 与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应形成 C-S-H 凝胶^[19],增加了水化放热的峰值。由水泥水化速率曲线可以发现,在水化 30 h 后,掺加纳米 SiO_2 与对照组的水化放热速率基本相同,说明纳米 SiO_2 主要对前 30 h 的水化有明显影响。从累计放热曲线可以看出,总放热量增加,其主要是来自水泥熟料矿物快速水化和纳米 SiO_2 水化所产生热量的总和。

图 7 为掺加纳米 SiO_2 和 30% 粉煤灰的水泥的 3 d 水化放热曲线。从图 7 可以看出,粉煤灰-水泥体系的水化同样产生三个放热速率峰,第一个峰是在 6 min 时,第二个峰出现在 14 h 左右,第三个峰在 24 h。与纯水泥体系相比,由于 30% 粉煤灰替代了部分水泥,使铝酸三钙(C_3A)数量减少,从而使水化放热第一个峰的峰值明显减小,水化速率降低。当掺加纳米 SiO_2 后,其水化放热速率明显增加,说明纳米 SiO_2 的存在使得大量 C_3A 快速发生水化反应,迅速产生大量热量。水化放热峰 2 和峰 3 明显向左移动,水化得到了加速,说明纳米 SiO_2 可以显著缩短水泥-粉煤灰体系的诱导期,促使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 快速成核,提前进入加速期。当水泥浆体水化 24 h 后,掺加纳米 SiO_2 的水泥浆体的放热速率明显降低。这可能是纳米 SiO_2 及水泥水化形成的 C-S-H 凝胶等水化产物包裹在水泥表面,高强度的水化产物使基体更密实,导致水泥颗粒和溶液之间的接触面积减少,阻碍了水泥的进一步水化,从而使 24 h 后放热速率降低。在 30 h 后,其水化放热曲线趋于稳定,纳米 SiO_2 的晶核诱导作用也受到限制,水化完全由扩散速率决定。

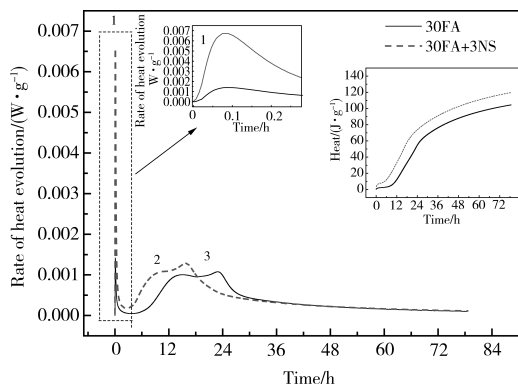


图 7 掺加纳米 SiO_2 和 30% 粉煤灰的水泥的 3 d 水化放热曲线

Fig. 7 Effect of nano silica on the rate of heat development in 30%FA cement paste at 3 days

2.6 纳米 SiO_2 与粉煤灰协同作用对孔隙率的影响

3% 的纳米 SiO_2 和 30% 比表面积为 $540 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的粉煤灰掺加到水泥体系中,水灰比为 0.5,通过调整减水剂来调节流动度,浆体硬化后取小块试样养护 28 d,终止水化后干燥,然后进行压汞试验来研究纳米 SiO_2 与粉煤灰的协同作用对硬化浆体孔径分布和孔隙率的影响。

由图 8 和表 4 可以看出,掺加纳米 SiO_2 比掺入粉煤灰的试样的孔径分布更好,无害孔量增加,有害孔和少害孔量减

少。而纳米 SiO_2 与粉煤灰协同作用,孔径分布得到进一步优化,在 $0.02 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 范围内的少害孔从 32.95% 降低到了 14.37%,而且无害孔从 54.64% 增加到了 75.63%。说明纳米 SiO_2 与粉煤灰共同作用,使得水泥基体的少害孔向无害孔进一步转化,改善了水泥基体的孔径分布,优化了水泥基材料的孔结构,密实了水泥基体,从而进一步提高了水泥石的耐久性能。

表 4 硬化水泥石的 28 d 孔径分布

Table 4 Pore size distribution and porosity of the hardened paste cured for 28 d

	Pore size/ μm				Porosity
	<0.02	$0.02 \sim 0.05$	$0.05 \sim 200$	>200	
0NS/%	46.04	36.59	4.31	13.06	25.34
3NS/%	54.64	31.95	13.60	0.01	13.30
30FA/%	46.68	47.6	1.35	4.37	19.22
3NS+30FA/%	75.63	14.37	9.89	0.11	12.87

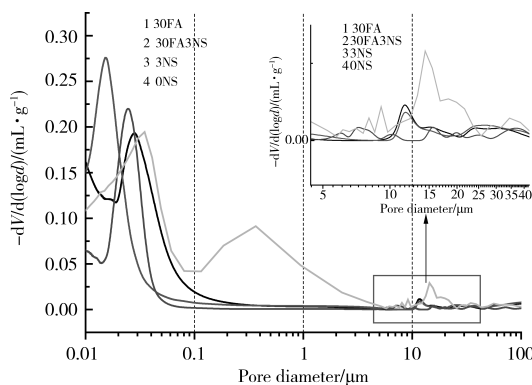


图 8 纳米 SiO_2 与粉煤灰协同作用对水泥石 28 d 孔径分布的影响

Fig. 8 Pore size distribution curves of hardened paste with and without nanosilica after cured for 28 d

2.7 非蒸发水含量

非蒸发水一般是指水化产物的结合水, C-S-H 的层间水以及 AFm、AFt 的结晶水。对于某一特定水化产物,非蒸发水含量是在一定范围内水泥完全水化结合的水^[20]。图 9 所示为不同掺量粉煤灰的水泥净浆及掺加 3% 纳米 SiO_2 与不同掺量粉煤灰协同作用的水泥净浆硬化试样的非蒸发水含量。由图 9 可知,随着粉煤灰掺量的增多,各龄期的非蒸发水含量均减少,这是由于粉煤灰取代一定量的水泥,粉煤灰二次水化需要水泥的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 达到一定的碱度才可发生,所以掺加粉煤灰后相对于对照组活性发展缓慢,且生成的水化产物少,致使非蒸发水含量小。随着龄期的增加,水化不断进行,生成的水化产物增多,所以同一掺量水泥-粉煤灰体系的非蒸发水含量增多。在水泥-粉煤灰体系中掺入纳米 SiO_2 后,相对于单掺粉煤灰而言,早期非蒸发水含量明显增多,这进一步说明掺入纳米 SiO_2 后,早期促进了水泥的水化,且使粉煤灰的二次水化提前。而 28 d 和 60 d,水泥-粉煤灰-纳米 SiO_2 体系的非蒸发水含量增加并不明显,这是由于后期纳米 SiO_2 和粉煤灰的二次水化均消耗部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

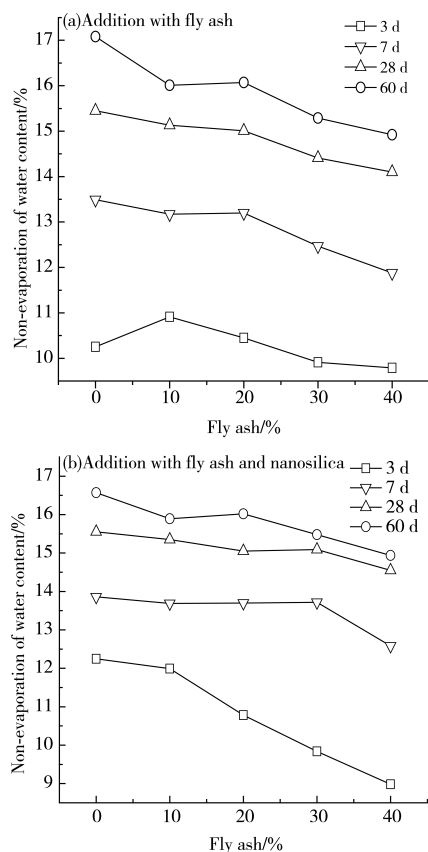


图9 纳米 SiO₂ 与粉煤灰协同作用对非蒸发水含量的影响
Fig.9 Effect of synergism of FA dosages and nano-silica on non-evaporable water content in cement pastes

Ca(OH)₂ 的生成量小于消耗量,但二者的火山灰效应均可以生成更多的水化产物^[21],从而使水泥基结构密实度提高(如表4所示)。这在一定程度上防止了孔隙水结冰膨胀而导致内部出现裂缝,从而造成的结构破坏,提升了水泥基材料的抗冻融性能;并且致密程度的提升也阻碍了有害离子进入材料内部,提升了砂浆的抗氯离子侵蚀性能。

3 结论

(1)纳米 SiO₂ 的加入可以提高水泥-粉煤灰体系的早期强度,当3%纳米 SiO₂ 与不大于30%的粉煤灰共同作用时,对水泥砂浆的28 d强度影响不大。

(2)随着纳米 SiO₂ 掺量的增加,砂浆的干燥收缩率增大,粉煤灰可以减少纳米 SiO₂ 引起的干燥收缩;纳米 SiO₂ 可以显著提升水泥基材料的耐久性能,提升砂浆的抗冻融性能与抗氯离子渗透性能。

(3)掺加纳米 SiO₂ 可以缩短水化诱导期,加速水泥水化进程,且掺加纳米 SiO₂ 后总放热量是增加的,加速了水泥-粉煤灰体系的早期水化速率;在水泥-粉煤灰体系中掺入纳米 SiO₂ 后,非蒸发水含量在早期明显增多,但后期由于水泥水化和火山灰效应消耗,两者共同作用对非蒸发水含量影响不明显。

(4)纳米 SiO₂ 和粉煤灰协同作用与单一掺加纳米 SiO₂ 相比,孔径分布进一步得到改善,少害孔从31.95%降低到了14.37%,无害孔从54.64%增加到75.63%,从而提高了硬化水泥石的耐久性。

参考文献

- Sarkar A, Sahani A K, Roy D K S, et al. Compressive strength of sustainable concrete combining blast furnace slag and fly ash[J]. IUP J Struct Eng, 2016,9(1):17.
- Temuujin J, Ruescher C, Minjigmaa A, et al. Characterization of efflorescences of ambient and elevated temperature cured fly ash based geopolymer type concretes[J]. Adv Mater Res, 2016,1139:25.
- Criado M, Sobrados I, Bastidas J M, et al. Corrosion behaviour of coated steel rebars in carbonated and chloride-contaminated alkali-activated fly ash mortar[J]. Prog Org Coat, 2016,99:12.
- Mehdipour I, Vahdani M, Amini K, et al. Linking stability characteristics to material performance of self-consolidating concrete-equivalent-mortar incorporating fly ash and metakaolin[J]. Constr Build Mater, 2016,105:206.
- Chi M. Synthesis and characterization of mortars with circulating fluidized bed combustion fly ash and ground granulated blast-furnace slag[J]. Constr Build Mater, 2016,123:565.
- Rong Z D, et al. Effects of nano-SiO₂ particles on the mechanical and microstructural properties of ultra-high performance cementitious composites[J]. Cem Concr Compos, 2015,56:25.
- Fallah S, Nematzadeh M. Mechanical properties and durability of high-strength concrete containing macro-polymeric and polypropylene fibers with nano-silica and silica fume[J]. Constr Build Mater, 2017, 132:170.
- Chithra S, Kumar S R R S, Chinnaraju K. The effect of colloidal nano-silica on workability, mechanical and durability properties of high performance concrete with copper slag as partial fine aggregate [J]. Constr Build Mater, 2016,113:794.
- Shah S P, Hou P, Konsta-Gdoutos M S. Nano-modification of cementitious material: Toward a stronger and durable concrete[J]. J Sustainable Cement-Based Mater, 2016,5(1-2): 2.
- Karoriya D, Gupta R. Performance of concrete with fly ash and kaolin inclusion[J]. Imperial J Interdisciplinary Res, 2016,2(7):179.
- Wang D, Yang P, et al. Effect of SiO₂ oligomers on water absorption of cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2016,87:22.
- Shaikh F U A, Supit S W M. Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles[J]. Constr Build Mater, 2015,99:208.
- Liu M, Zhou Z, Zhang X, et al. The synergistic effect of nano-silica with blast furnace slag in cement based materials[J]. Constr Build Mater, 2016,126:624.
- Land G, Stephan D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement[J]. J Mater Sci, 2012,47(2):1012.
- Xu Xun, Lu Zhongyuan. Effect of nano-silicon dioxide on hydration and hardening of portland cement[J]. J Chin Ceram Soc, 2007,35 (4):478(in Chinese).
- 徐迅, 卢忠远. 纳米二氧化硅对硅酸盐水泥水化硬化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007,35(4):478.
- Zhang M, Li H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement[J]. Constr Build Mater, 2011,25(2):608.
- Zahedi M, Ramezani-pour A A, Ramezani-pour A M. Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration[J]. Constr Build Mater, 2015,78:354.

(下转第62页)

硅质机制砂改性剂的机理研究与应用*

张广田^{1,2}, 刘娟红¹, 隋宝龙³, 陈朝阳²

(1 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083; 2 河北省建筑科学研究院, 石家庄 050227;

3 河北建研科技有限公司, 石家庄 050227)

摘要 硅质机制砂由于石粉含量高, 石粉吸附减水剂能力强, 制备的混凝土工作性较差。通过制备出一种小分子表面活性剂(简称改性剂), 来改善硅质机制砂出现的问题。首先分析了机制砂石粉的成分、形貌等特点。比较了掺加改性剂与不掺加改性剂时不同石粉含量的砂浆的扩展度, 并应用在两种硅质机制砂混凝土中。最后利用粒度分析、显微粒度图像、SEM、Zeta 电位等方法, 分析了改性剂的作用机理。实验结果表明: 硅质机制砂改性剂可以有效地增加砂浆扩展度, 提高混凝土的初始坍落度, 减少混凝土的坍落度损失, 并且对强度没有太大影响。改性剂主要通过超强分散与吸附络合作用来提高硅质机制砂混凝土的工作性, 减少负面影响。

关键词 硅质机制砂 石粉 改性剂 减水剂

中图分类号: TU525 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.012

Mechanism Study and Application of the Modifier for Siliceous Machine-made Sand

ZHANG Guangtian^{1,2}, LIU Juanhong¹, SUI Baolong³, CHEN Zhaoyang²

(1 College of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; 2 Hebei Academy of Building Research, Shijiazhuang 050227; 3 Hebei Institute of Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050227)

Abstract Because of the high content of stone powder and the ability of stone powder to absorb water reducing agent, the workability of concrete prepared by siliceous machine-made sand is poor. A small molecule surfactant, referred to as modifier, was prepared to improve the occurrence of siliceous sand. Firstly, the composition, morphology and characteristics of machine-made sand powder were analyzed. Then, the expansion degree of mortar of different stone powder with and without the addition of modifier was compared and applied in two kinds of siliceous machine-made sand concrete. Finally, the mechanism of modifier was analyzed by means of particle size analysis, micrograph, SEM and Zeta potential. Experimental results show that the modified agent of siliceous mechanism sand can effectively increase the degree of expansion of concrete mortar which improve the initial slump effectively and reduce slump loss of concrete. And it has little influence on the strength. The modified agent is mainly used to improve the workability of the siliceous mechanism sand concrete by complexation with strong dispersion and adsorption, and reduce the negative influence.

Key words siliceous machine-made sand, sandstone powder, modifier, water reducing agent

0 引言

随着建筑行业的发展, 大量的混凝土被消耗, 导致优质河砂十分短缺, 严重制约了混凝土的生产。为了减少这种制约, 机制砂被大量地用在混凝土生产中。由于我国地域广阔, 各地的岩石成分都不尽相同, 生产出的机制砂成分差异较大, 现在用得比较多的是石灰岩质机制砂。北京建筑大学宋少民教授^[1]研究发现, 级配良好的石灰岩类钙质机制砂可以替代河砂。石粉在钙质机制砂中发挥了重要作用^[2-4]。石粉不仅具有一定的减水作用, 提高混凝土的和易性, 还可以为水泥水化过程提供晶核, 提高混凝土的早期强度, 其优良的微集料效应还可以增强混凝土的耐久性。

然而, 我国西部以及山东一些地区生产的机制砂在使用时出现了很多问题: 初始坍落度低、坍落度损失大, 这类机制

砂大部分使用的母岩是花岗岩、片麻岩类, 经过 XRF 分析, 发现这类机制砂中硅含量特别高。国内外的专家对机制砂的研究主要集中在钙质机制砂, 对硅含量高的机制砂的研究还是空白。为了使机制砂有良好级配, 砂子中应含有一定量的石粉, 一般在 10% 左右^[5]。在前期试验中发现, 这种硅质石粉对减水剂的吸附量远大于钙质石粉, 导致混凝土在拌合过程中大量减水剂被吸附, 混凝土初始坍落度低, 坍落度损失大^[6]。另外研究发现这种硅质石粉对亚甲蓝不敏感。这使得硅质机制砂在使用过程中受到了极大的限制。为了减少硅质石粉对减水剂的吸附, 技术人员使用了国内生产的多种抗泥剂, 效果都比较差, 另外直接增加减水剂用量, 不仅不能解决问题, 还增加了生产成本^[7]。

本工作在研究硅质机制砂的基础上, 首先研究了不同含量的硅质石粉对砂浆扩展度的影响, 制备出一种小分子改性

* 国家自然科学基金(51578039); 河北省建设科技研究计划项目(2016-104); 河北省建设科技研究指导性计划项目(2017-2014)

张广田: 男, 1985 年生, 博士研究生, 工程师, 从事高性能混凝土与外加剂研究 E-mail: syzx1206@163.com 刘娟红: 通讯作者, 女, 1966 年生, 博士, 教授, 主要从事水泥基材料方面的研究 E-mail: juanhong1966@hotmail.com

剂,把这种改性剂掺加到砂浆中,对比未掺加改性剂砂浆的流动度,并把改性剂用在甘肃地区、山东地区的硅质机制砂混凝土中,取得较好的效果。通过激光粒度分析、SEM 等手段对改性剂的作用机理进行了分析。该改性剂可以显著提高混凝土的和易性,并且掺量少、成本较低,对硅质机制砂的综合利用具有良好的推动与示范作用。

1 实验

1.1 机制砂及硅质石粉特性

本工作采用由甘肃天水地区、山东青岛灰埠地区生产的硅质机制砂,砂子的主要性质见表 1。这两种砂子中石粉含

量都超过 10%,取砂子中的石粉进行 SEM 分析,结果见图 1,发现石粉大量团聚在一起,形成一团一团的聚集状态。图 2、图 3 是甘肃石粉粒度分布及成分组成,表 2 和表 3 分别是两种石粉的粒度特征及成分结果。通过上述结果综合分析发现,两种石粉颗粒粒度主要集中在 90 μm 以下,其中甘肃石粉粒度相对细一些。通过 XRD 及 XRF 分析发现,两种石粉的主要成分是硅类化合物,其中二氧化硅含量较高。由于砂子在生产过程中,硅类化合物中硅氧化合键大量断裂,表面存在大量电荷和活性基团,颗粒表面处于热力学不稳定状态,大量的原子裸露在表面,因而具有较高的化学活性,颗粒物之间吸引力较强,导致大量细颗粒物团聚在一起。

表 1 甘肃与山东地区硅质机制砂主要指标
Table 1 Main properties of siliceous machine-made sand in Gansu and Shandong region

种类	筛余百分率/%							其他指标		
	4.75 mm	2.36 mm	1.18 mm	0.6 mm	0.3 mm	0.15 mm	筛底	细度模数	亚甲蓝	石粉含量
甘肃	1	18	12	9	18	31	11	2.3	0.75	14.7%
山东	2	26	18	12	13	14	15	2.8	1.6	16.2%

表 2 硅质机制砂石粉粒度分布特征值
Table 2 Particle size distribution characteristic of silica sand stone powder

指标	D10	D25	D50	D75	D90	D97	D(3,2)	D(4,3)	Span	比表面积
甘肃	10.668 μm	20.634 μm	42.121 μm	68.191 μm	92.841 μm	—	24.386 μm	47.673 μm	1.951	241.038 m ² /kg
山东	11.332 μm	19.636 μm	46.106 μm	70.172 μm	98.821 μm	—	20.836 μm	43.653 μm	1.761	252.069 m ² /kg

表 3 硅质机制砂石粉元素 XRF 成分分析(%)
Table 3 XRF component analysis of silica sand powder elements(%)

类别	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	BaO
甘肃	3.95	0.76	17.06	64.64	0.05	0.48	0.05	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35
山东	5.04	0.58	18.24	63.59	0.06	0.30	0.07	5.03	4.84	0.25	0.06	1.48	0.03	0.16	0.28

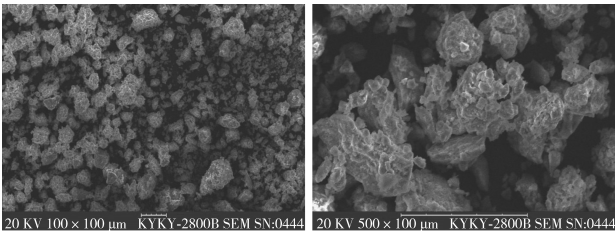


图 1 甘肃石粉颗粒形态 SEM 图
Fig. 1 SEM images of particle size of Gansu stone powder

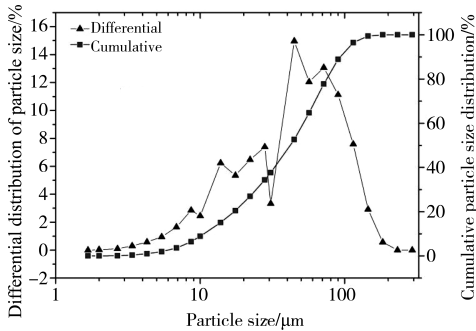


图 2 甘肃硅质机制砂石粉粒度分布分析
Fig. 2 Particle size distribution analysis of Gansu silica sand stone powder

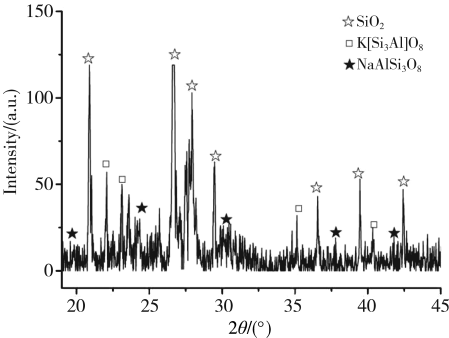


图 3 甘肃硅质机制砂石粉 XRD 分析
Fig. 3 XRD analysis of Gansu silica sand stone powder

1.2 硅质机制砂改性剂的制备与特点

改性剂制备装置示意图见图 4,在油溶的环境中,把一定比例的原料放入三口烧瓶中,经过减压蒸馏过程制备成一种黄色的小分子聚合物,然后水洗,用碱液中和 pH 到 7.0 左右,配制成硅质机制砂改性剂。改性剂的浓度为 5%,推荐掺量为胶凝材料总和加石粉质量的 1%~1.5%。

制备的改性剂的分子结构中含有大量的羧基和肽键(见图 5),由于两种基团的作用,这种小分子物质带有正负两种电荷,是一种两性表面活性剂^[8-9]。

1.3 其他实验原材料

水泥:北京金隅股份有限公司(P.O 42.5),主要性质见

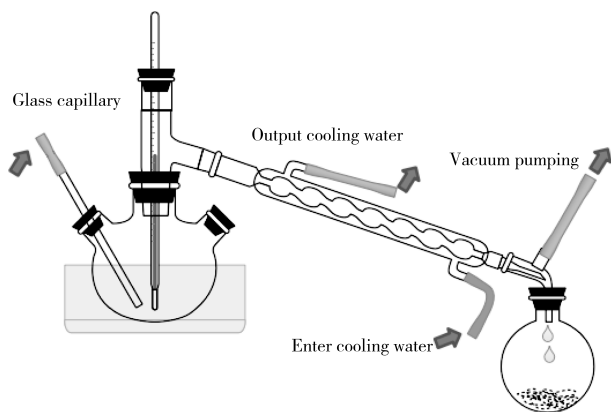


图 4 改性剂合成装置示意

Fig. 4 Sketch map of modifier synthesis device

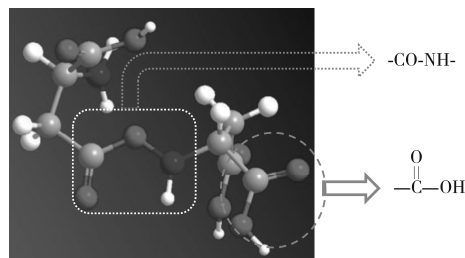


图 5 硅质机制砂改性剂分子结构

Fig. 5 Molecular structure diagram of silica sand modifier

表 4:水:实验室自来水;减水剂:西卡减水剂,固含量 15%,掺量为胶凝材料总量的 0.8%~1.5%;粉煤灰:I 级粉煤灰,细度(45 μm 筛余)为 8.7%,需水量比 98%。矿粉:金泰成公司生产的 S95 级矿渣粉,比表面积 429 m^2/kg ,活性指数 101%;石子:碎石,5~26.5 连续级配,表观密度 2.62 g/cm^3 ,压碎值 11.6%。

表 4 水泥的主要物理性能

Table 4 Physical performance of cement

比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	安定性	初凝时间 min	终凝时间 min	标准稠度用水量 %	抗压强度		抗折强度	
					3 d	28 d	3 d	28 d
320	合格	156	190	28.5	19.5 MPa	45 MPa	4.5 MPa	8.6 MPa

1.4 主要实验方法

(1)根据 GB/T2419-2005《水泥砂浆流动度测定方法》测定机制砂砂浆的 0 min、30 min、60 min 扩展度。根据 GB/T17671-1999《水泥砂浆强度检测方法(ISO 法)》进行砂浆试件的成型、养护和强度测试。

(2)根据 GB/T50080-2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》规定的坍落度法测试混凝土拌合物的和易性。根据 GB/T50107-2010《混凝土强度检验评定标准》测定机制砂混凝土的强度。混凝土配合比见表 5。

(3)激光粒度:采用湿法测试水泥颗粒与石粉颗粒混合物(质量比 5:1 均匀混合)0 min、30 min、60 min 粒度的变化。0 号只加水泥颗粒与石粉颗粒混合物、水;1 号加水泥颗粒与石粉颗粒混合物、水、减水剂;11 号加水泥颗粒与石粉颗粒混合物、水、改性剂;10 号加水泥颗粒与石粉颗粒混合物、水、减水剂、改性剂;并对 0 号和 10 号进行粒度显微图像分析。

(4)Zeta 电位:首先测定流动度相同条件下掺加聚羧酸减水剂和改性剂水泥颗粒表面的 Zeta 电位,然后配制两种浆体测试 Zeta 电位。A 浆体配制: $m(\text{水泥}+\text{石粉}):m(\text{外加剂}):m(\text{水})=420:5:140$;B 浆体配制: $m(\text{水泥}+\text{石粉}):m(\text{外加剂}):m(\text{改性剂}):m(\text{水})=420:5:140:2.5$ 。取少许净浆用去离子水稀释 500 倍后在磁力搅拌器中搅拌 5 min,然后测试 Zeta 电位。

(5)SEM 分析:按 $m(w)/m(c)=0.40$ 制备水泥和石粉浆体,然后制成不同龄期浆体试块,试块标准养护至规定龄期后取出破碎,用无水乙醇终止水化。选取 5~8 mm 小块水化样用于扫描电子显微镜(SEM)测试。A 水泥浆: $m(\text{水泥}):m(\text{石粉}):m(\text{水})=350:70:14$;B 水泥浆: $m(\text{水泥}):m(\text{石粉}):m(\text{水}):m(\text{减水剂})=350:70:140:5$;C 水泥浆: $m(\text{水泥}):m(\text{石粉}):m(\text{水}):m(\text{减水剂}):m(\text{改性剂})=350:70:140:5:2.5$,观察 3 d、7 d 的 SEM 图像。

表 5 甘肃、山东硅质机制砂 C30、C50 混凝土配合比

Table 5 Mix ratio of C30 and C50 concrete for siliceous machine-made sand in Gansu, Shandong

类别	水泥 kg/m^3	砂子 kg/m^3	水 kg/m^3	矿粉 kg/m^3	粉煤灰 kg/m^3	减水剂 kg/m^3	石子 kg/m^3	改性剂/%	石粉含量
GS-C30-N	210	858.6	171	70	60	4.7	968.2	0	10%
GS-C30-Y	210	858.6	171	70	60	4.7	968.2	4.3	10%
GS-C50-N	290	690	171	80	60	12.06	950	0	10%
GS-C50-Y	290	690	171	80	60	12.06	950	4.6	10%
SD-C30-N	220	790	178	70	50	4.8	1 030	0	10%
SD-C30-Y	220	790	178	70	50	4.8	1 030	4.3	10%
SD-C50-N	300	680	178	80	80	11.04	1 020	0	10%
SD-C50-Y	300	680	178	80	80	11.04	1 020	4.6	10%

2 结果及分析

2.1 石粉对砂浆扩展度与强度的影响

按 $m(\text{标准砂}):m(\text{水泥}):m(\text{水}):m(\text{减水剂})=700:350:140:3$ 制备砂浆试件,分别掺加 0%、6%、8%、10% 的石粉代替标准砂,探究不同掺量硅质石粉对砂浆扩展度的影响,结果见图 6。当石粉掺量为 0% 时,砂浆的扩展度在 180 mm 左右,并且 30 min、60 min 后的扩展度几乎没有变化;当石粉掺量为 6% 时,初始扩展度略微降低,但是 30 min、60 min 的扩展度降低很多;当石粉掺量达到 10% 时,初始扩展度降低到 110 mm 左右,30 min 后扩展度为零。

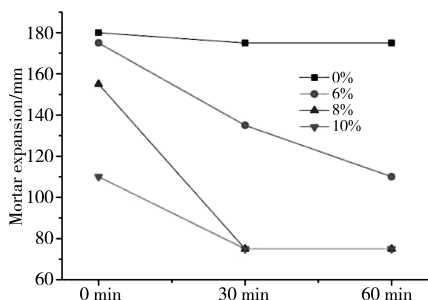


图 6 不同硅质石粉含量对砂浆扩展度的影响
Fig. 6 Influence of silica stone powder content on the expansion of mortar

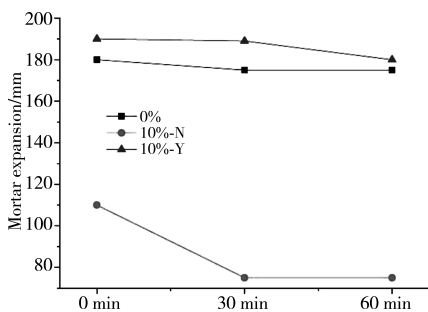


图 7 改性剂对掺加硅质石粉砂浆扩展度的影响
Fig. 7 Effect of modifier on the expansion of mortar added with silica stone powder

在石粉含量为 10% 的基础上,加上改性剂(10%-Y)与不掺加石粉(0%)、掺加 10% 石粉不加改性剂(10%-N)进行比较,10%-Y 初始流动度与 30 min、60 min 后的砂浆扩展度都在 190 mm 以上,扩展度损失很小,比不掺石粉(0%)组效果还要好,表明改性剂可以明显地降低硅质石粉带来的影响,使得砂浆初始流动度和 30 min、60 min 的扩展度有明显的改善。主要原因在于:加入的改性剂可以优先吸附在石粉颗粒表面,减少石粉对聚羧酸减水剂的吸附,使得砂浆的流动度变大,另外扩展度损失变小。

图 8 是砂浆的抗压强度和抗折强度,其中符号 KY 表示抗压强度,符号 KZ 表示抗折强度,符号 Y 表示掺加改性剂,符号 N 表示不掺加改性剂。结果显示,不掺加石粉的一组砂浆 3 d、7 d、28 d 抗折强度与抗压强度均略小于其他两组,掺加 10%-Y 与 10%-N 两组砂浆的 3 d、7 d、28 d 抗折强度与抗压强度相差不大。其原因在于,掺加石粉之后,石粉颗粒粒度大于胶凝材料粒度,小于标准砂颗粒粒度,使得颗粒之间填充更加密实,强度更高,另外,掺加改性剂与不掺加改性剂

组的强度相差不大,表明改性剂不会降低砂浆的强度,对砂浆强度的影响较小^[8-10]。

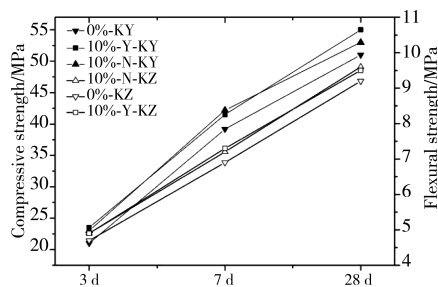


图 8 改性剂对掺加硅质石粉砂浆强度的影响
Fig. 8 Influence of modifier on strength of mortar added with silica stone powder

2.2 石粉对混凝土和易性与强度的影响

在砂浆研究的基础上,将改性剂用在混凝土中,机制砂分别是山东硅质机制砂(SD)、甘肃地区硅质机制砂(GS)。两种机制砂的石粉含量都为 10%,混凝土的和易性试验结果见图 9。由图 9 可知,不掺加改性剂的机制砂混凝土的初始坍落度在 160 mm 左右,粘稠,不易流动,在混凝土初始搅拌时,混凝土有较好的流动度,出锅之后混凝土和易性变得很差,另外 0.5 h 之后坍落度降低到 60 mm 左右,坍落度损失大。其中甘肃石粉相对于山东石粉对混凝土的影响大。掺加了改性剂之后,C30 混凝土的初始坍落度在 220 mm,C50 混凝土的初始坍落度在 210 mm,1 h 之后,坍落度均在 180 mm 以上,表明改性剂均提高了混凝土的初始坍落度,降低了混凝土的坍落度损失。

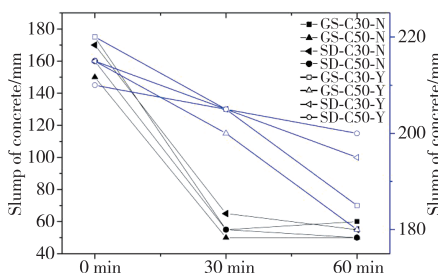


图 9 改性剂对甘肃、山东硅质机制砂 C30、C50 混凝土工作性的影响(电子版为彩图)

Fig. 9 Effect of modifier on workability of C30 and C50 concrete of siliceous machine-made sand in Gansu, Shandong

图 10 是混凝土的强度,可以明显看出,C30、C50 混凝土掺加改性剂的 3 d 强度略低于不掺加改性剂的混凝土,7 d、

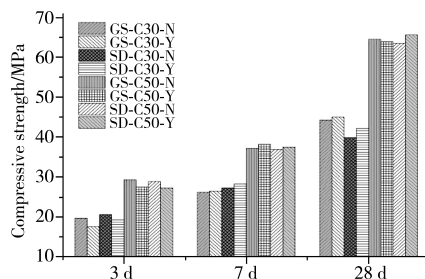


图 10 改性剂对甘肃、山东硅质机制砂 C30、C50 混凝土强度的影响

Fig. 10 Effect of modifier on strength of C30 and C50 concrete of Gansu and Shandong siliceous machine-made sand

28 d 强度几乎没有影响。其主要原因是小分子改性剂中含有羧基、羟基等基团,由于络合作用,会对混凝土有一定的缓凝作用,造成掺加改性剂的混凝土的早期强度略低于不掺加改性剂的混凝土。

2.3 改性剂分散作用

图 11、图 12 是改性剂对石粉粒度的影响,其中 0 号溶液中只加石粉和水泥,1 号是在 0 号的基础上添加聚羧酸减水

剂,10 号是在 1 号的基础上掺加改性剂,11 号是在 0 号的基础上只添加改性剂。从实验结果可以看出掺加改性剂的 10 号、11 号在溶液搅拌 2 min 及稳定 2 min 后,小颗粒部分分布曲线上移,大颗粒部分分布曲线下移,表明溶液中的小颗粒部分明显增加,大颗粒减少。这说明改性剂可以对颗粒物起到非常明显的分散作用,减少颗粒物之间的团聚及大颗粒物的产生。

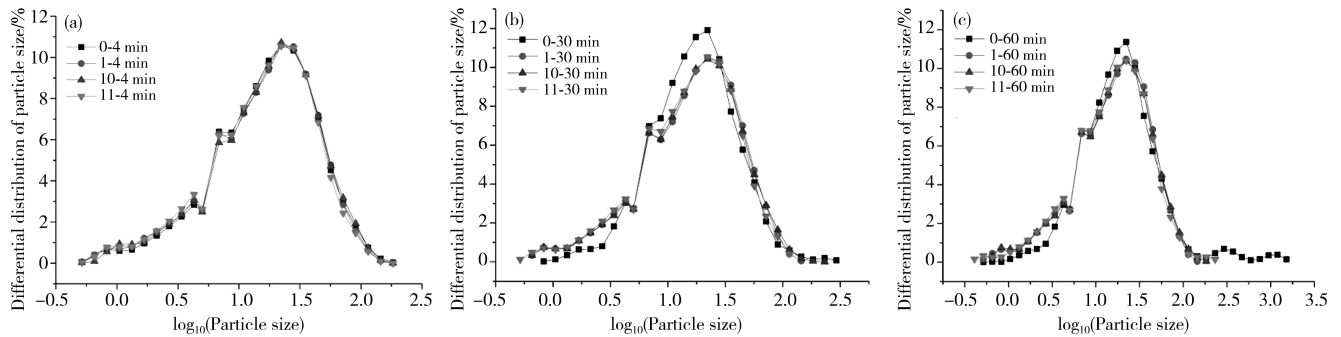


图 11 硅质石粉与水泥颗粒混合物在四种溶液中的(a)初始、(b)30 min、(c)60 min 粒度分析实验结果
Fig. 11 Experimental results of (a)initial, (b)30 min, (c)60 min particle size analysis of silica powders and cement particles in four solutions

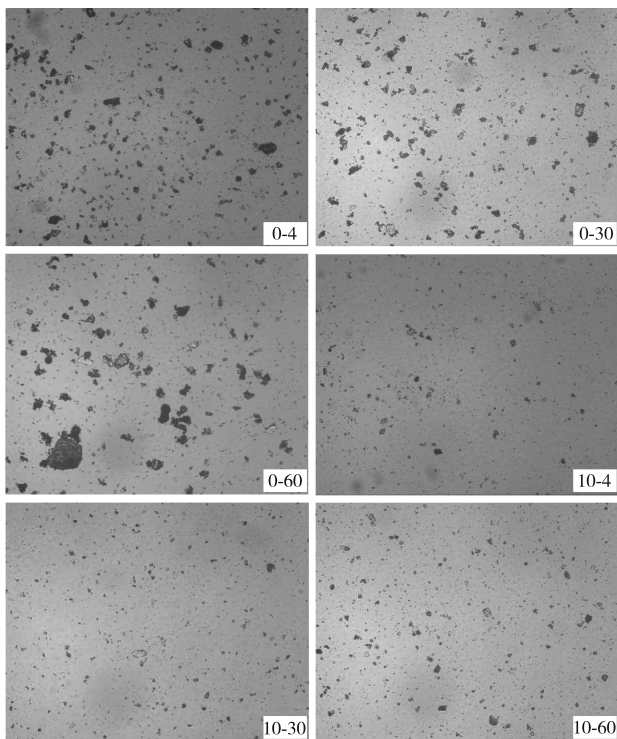


图 12 硅质石粉与水泥颗粒混合物在不掺加改性剂与掺加改性剂溶液中颗粒显微分析变化图

Fig. 12 Microscopic analysis of particles of silica powder and cement particles without addition of modifiers and modifiers samples

溶液放置 30 min、60 min 后的粒度分析结果见图 11(b)、(c),发现掺加改性剂的 10 号、11 号,相对于不掺加改性剂的 0 号和 1 号,溶液中的小颗粒物含量相对较高,大颗粒物含量相对较低,主要原因是改性剂具有强烈的分散作用,并且分散保持时间较长。图 12 是利用粒度图像分析仪对 0 号和 10 号溶液中粒度形态进行分析的结果,可以看出掺加改性剂的

10 号溶液中颗粒的初始粒度都比较小,随着时间的延长,颗粒有一定团聚,但是相对于不掺加改性剂的 0 号,团聚的粒度小很多,这表明改性剂可以使得颗粒物分散开,并且作用时间较长,减少颗粒物之间团聚成大颗粒。在浆体溶液中,如果体系中颗粒物能保持在一定范围之内,体系的稳定性较好,如果颗粒物团聚过大,就会破坏体系的稳定性,导致颗粒物沉聚。这也表明了由于改性剂具有较好的分散能力和分散保持能力,使得砂浆和混凝土都具有良好的初始流动度及较小的坍落度损失,并且混凝土还具有良好的和易性。

2.4 Zeta 电位分析试验结果

表 6 是 Zeta 电位分析的试验结果,结果显示加改性剂浆体的电位值绝对值明显高于加聚羧酸减水剂浆体的电位值,聚羧酸减水剂主要依靠空间位阻效应发挥减水作用,而改性剂的分子链较短,没有支链,属于短的刚性分子,电位值较低,发挥分散作用主要依靠分子之间的静电斥力作用。由于改性剂结构中含有大量的羧基,很容易和钙离子、铁离子形成螯合物,在水化初期,改性剂形成的螯合物包裹在颗粒表面,使得水泥颗粒表面的电位值低于不加改性剂的一组。另外改性剂和钙离子形成的螯合物在水化初期比较稳定,可以使得水泥水化过程中电位值一直保持较低状态,水泥颗粒间静电斥力较强,混凝土的初始、30 min、60 min 坍落度保持稳

表 6 硅质石粉与水泥颗粒混合物浆体的 Zeta 电位和凝结时间

Table 6 Zeta potential and setting time of slurry of siliceous stone powder and cement particle

溶液种类	聚羧酸	改性剂	A 浆体	B 浆体- 0 min	B 浆体- 30 min	B 浆体- 60 min
电位值 mV	-5.9	-19.05	-6.5	-19.6	-19.2	-18.9
凝结时间 min			155/195	165/210		

定状态^[11-12],但是会使浆体凝结时间变长,这与表6中的凝结时间结果一致,会造成混凝土的3 d强度略微降低。

2.5 SEM 试验结果分析

水化产物的 SEM 图像见图13,其中(a)是水化3 d的图像,(b)、(c)是水化7 d的图像。很明显水化3 d的硬化体结构比水化7 d的疏松,浆体中存在许多未水化的水泥矿物,这是由于改性剂在水化早期和钙离子形成螯合物,抑制了C₃S的水化,导致浆体中氢氧化钙、水化硅酸钙凝胶类物质生长缓慢。水化7 d后,水化不断进行,水化产物越来越多,另外改性剂有超强的分散作用,水泥和石粉颗粒分散均匀,水泥水化产物更加均匀,结构中出现了较多的珊瑚状水化硅酸钙凝胶,促进了硬化结构更加密实,这使得混凝土硬化结构的3 d强度略微降低,后期强度与不参加改性剂的空白组相差不多,甚至超过空白组^[13-15]。

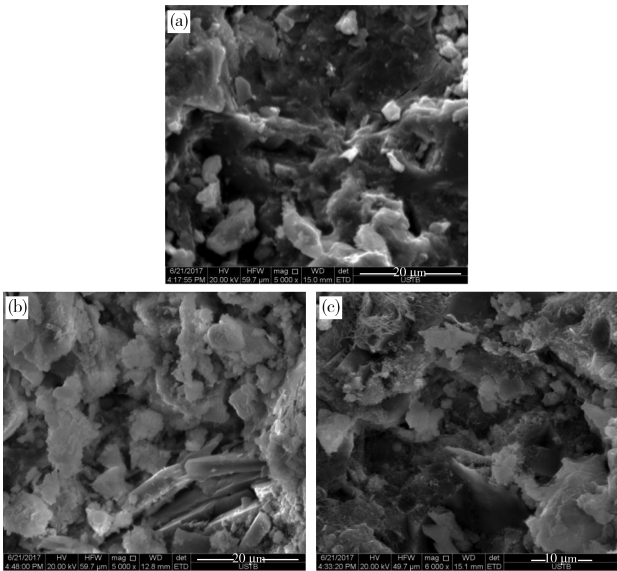


图13 掺加改性剂混凝土3 d、7 d龄期硬化结构的SEM图
Fig. 13 SEM images of hardened concrete with 3 d and 7 d age

3 改性剂作用机理分析

硅质石粉表面存在着硅氧断键,由于硅氧键具有强极性作用,当石粉加入水中后,产生极化作用,在水泥形成的碱性浆体中带负电,会吸附大量正离子(钙离子等),见图14,聚羧酸减水剂属于阴离子表面活性剂,会吸附在正电荷层的外围,

形成类似于双电层结构。由于硅质石粉作用极强,表面会吸附大量的减水剂,当吸附的减水剂达到极限之后,减水剂大量互生胶连^[16],颗粒和颗粒之间结合在一起产生聚沉,宏观上会出现混凝土在拌合时开始状态较好,但随着搅拌时间变长,和易性越来越差。

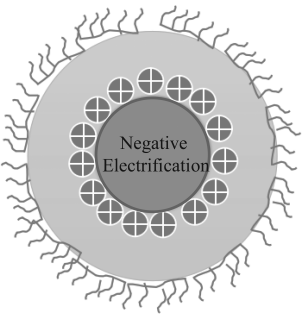


图14 聚羧酸减水剂分子在硅质石粉表面吸附的示意图
Fig. 14 Diagrammatic sketch of adsorption of polycarboxylate superplasticizer on silica stone powder

3.1 分散作用

当石粉和水泥加入水中后,由于改性剂的分子量远小于聚羧酸减水剂的分子量,根据分子扩散规律可以得出,改性剂在溶液中的扩散速度远快于聚羧酸减水剂分子。由于改性剂分子量小且吸附能力强,改性剂吸附在固体颗粒表面的表面能远小于聚羧酸减水剂,改性剂分子带正电的基团很快而且稳定地吸附在带负电的固体颗粒(硅质石粉以及硅酸二钙、硅酸三钙等)表面上,吸附改性剂的颗粒由于强静电的作用、减水剂的空间位阻作用,使得粒子分散开,浆体处于一种稳定的悬浮状态,工作性较好。改性剂分子由于分子量小,并且分子链段属于刚性分子,在固体表面是单分子吸附,不容易出现分子之间的胶连作用。而聚羧酸减水剂属于长链的大分子物质,减水剂在固体颗粒表面吸附过多时,颗粒之间容易团聚到一起,从而产生胶连现象,出现颗粒的聚沉。

3.2 吸附络合作用

(1)由于改性剂分子中的羧基与Ca²⁺发生配位络合(见图15),具有一定缓凝作用,可以使混凝土拌合物在较长时间保持塑性^[17]。(2)在浆体中,颗粒物吸附层和扩散层存在Zeta电位,吸附大量改性剂,使得扩散层增厚,加大Zeta电位,增加胶团斥力,使胶团能长期悬浮于水中,减弱黏土胶团由于布朗运动产生的吸引力^[18-19],导致浆体黏度大为降低。(3)改

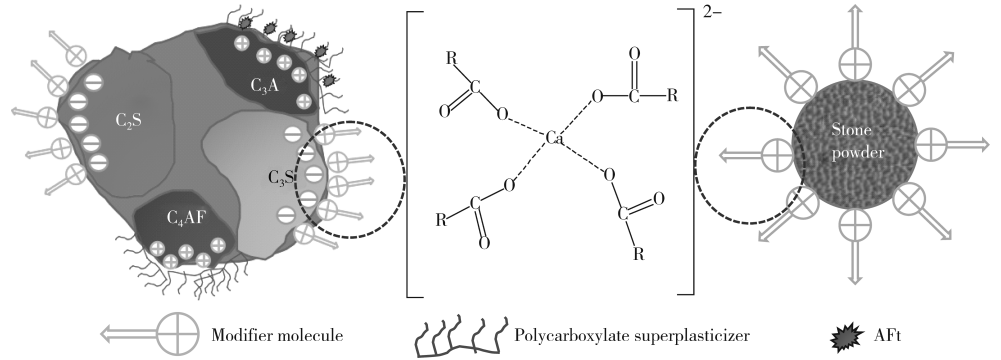


图15 硅质机制砂改性剂作用机理示意图
Fig. 15 Diagrammatic sketch of mechanism of modified silicon sand

性剂分子具有较强的络合能力,生成的钙络合物较为稳定,使泥浆中的 Ca^{2+} 浓度减小,起反凝聚的作用,促进浆体稀释^[18-19]。

4 结论

(1)硅质机制砂的吸附作用主要是由于石粉表面存在大量硅氧断键,使得表面带负电,大量减水剂被吸附,导致混凝土的性能变差。(2)在不增加聚羧酸减水剂含量的情况下,硅质机制砂改性剂可以有效地增大硅质机制砂混凝土的初始坍落度,降低混凝土的 30 min、60 min 坍落度损失,另外其对强度的影响较小。(3)硅质机制砂改性剂由于分子结构存在带正电结构,依靠静电作用可以有效吸附在颗粒表面,依靠分散作用和吸附络合作用使得混凝土具有良好的和易性。

参考文献

- Song Shaomin, Liu Juanhong, Xu Guoqiang. The summarize and study of the application of limestone powder in concrete[J]. China Concret, 2009(12):38(in Chinese).
宋少民,刘娟红,徐国强. 石灰石粉在混凝土中应用的综述与研究[J]. 混凝土世界, 2009(12):38.
- Liu Zhanao, Zhou Mingkai, Li Beixing. Research progress on influence of micro-fines on manufactured sand concrete's performance[J]. Mater Rev: Rev, 2014, 28(10): 100(in Chinese).
刘战鳌,周明凯,李北星. 石粉对机制砂混凝土性能影响的研究进展[J]. 材料导报:综述篇, 2014, 28(10):100.
- Chen Jianxiong, Li Hongfang, Chen Hanbin. Study of super high strength concrete containing super fine limestone powder and titanium slag powder[J]. J Build Mater, 2005, 8(6):672.
- Zhou Yongxiang, Wang Yonghai, Wang Siya, et al. The characteristic of limestone powder and its effect on performance of concrete[J]. Constr Technol, 2014(9):23(in Chinese).
周永祥,王永海,王思娅,等. 石灰石粉的特性及对混凝土性能的影响[J]. 施工技术, 2014(9):23.
- Cai Jiwei. Research of effects and mechanism of micro fine aggregate concretes[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006 (in Chinese).
蔡基伟. 石粉对机制砂混凝土性能的影响及机理研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2006.
- 周昱程,等. 机制砂中硅质石粉含量对混凝土流动性能的影响及改善[C]//第八届全国特种混凝土技术交流会论文集. 中国土木工程学会混凝土及预应力分会混凝土质量专业委员会, 2017:8.
- Sui Baolong, Yuan Jie, Zhang Guangtian, et al. An overview of the effects of mud content on the performance of concrete and its control methods[J]. Fly Ash Composit, 2016(4):61(in Chinese).
隋宝龙,袁杰,张广田,等. 含泥量对混凝土性能的影响及解决方法[J]. 粉煤灰综合利用, 2016(4):61.
- Zhang Guangtian, Gao Zhenguo, Liu Juanhong. Effect of different molecular weight of PASP on the performance of concrete[J]. China Concr Cem Products, 2016(5):12(in Chinese).
张广田,高振国,刘娟红. 不同分子量聚天冬氨酸对混凝土性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2016(5):12.
- Tang Yuchao, Chen Liang, Luo Zuoqiu, et al. Development and performance research of new high-plastic-superretarding admixture[J]. Mater Rev, 2015, 29(S1):354(in Chinese).
唐玉超,陈良,罗作球,等. 新型高保塑超缓凝剂的研制与性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(专辑 25):354.
- Ma Kunlin, Long Guangcheng, Xie Youjun, et al. Rheological properties of compound pastes-cement-fly ash-limestone powder[J]. J Chin Ceram Soc, 2013(5):582(in Chinese).
马昆林,龙广成,谢友均,等. 水泥-粉煤灰-石灰石粉复合浆体的流变性能[J]. 硅酸盐学报, 2013(5):582.
- Ezziane K, et al. Evaluation of rheological parameters of mortar containing various amounts of mineral addition with polycarboxylate superplasticizer[J]. Constr Build Mater, 2014, 70:549.
- Miao C W, Ran Q P, Liu J P, et al. New generation amphoteric comb-like copolymer superplasticizer and its properties[J]. Polym Polym Compos, 2011, 19(1):1.
- Fu Shifeng, Zhang Guangtian, Liu Juanhong. Study on mechanical and durability of recycled lightweight aggregate concrete[J]. Building Struct, 2016(12):41(in Chinese).
付士峰,张广田,刘娟红. 再生轻骨料自密实混凝土力学和耐久性性能研究[J]. 建筑结构, 2016(12):41.
- Jalal M, et al. Comparative study on effects of class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete[J]. Constr Build Mater, 2015, 94:90.
- Shen Yeqing, Zhai Chao, Sun Chengyu. Influence of molding process on the structure and performance of hardened cement pastes[J]. Mater Rev: Rev, 2016, 30(8):100(in Chinese).
沈业青,翟超,孙成玉. 水泥材料成型过程对硬化体结构与性能的影响[J]. 材料导报:综述篇, 2016, 30(8):100.
- Guo W J, Sun N, Qin J J, et al. Synthesis and properties of an amphoteric polycarboxylic acid-based superplasticizer used in sulfoaluminate cement[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 125(1):283.
- Zhang Ronghua, Zhu Zhiliang, Deng Shouquan, et al. Study on the coordination chemistry of ATMP with Ca^{2+} , Mg^{2+} in aqueous solution[J]. Ind Water Treatment, 2003, 23(7):25(in Chinese).
张荣华,朱志良,邓守权,等. ATMP 对钙、镁离子阻垢作用机理的配位化学研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(7):25.
- 秦廉. 复合屏蔽剂对高含泥量骨料混凝土性能的改善效果及其机理[C]//2011 年混凝土与水泥制品学术讨论会论文集. 中国硅酸盐学会混凝土与水泥制品分会, 2011:7.
- Lei L, Plank J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(10):1299.

(责任编辑 杨霞)

(上接第 55 页)

- Lu Feifeng, Wu Yong, Gan Lifeng, et al. Effect of fly ash and admixtures on the hydration heat evolution process of portland cement[J]. Mater Rev: Res, 2011, 25(3):124(in Chinese).
卢飞峰,吴勇,甘莉芬,等. 掺粉煤灰和不同外加剂对水泥水化放热过程的影响[J]. 材料导报:研究篇, 2011, 25(3):124.
- Zhu Hongbo, Wu Kaifan, Li Chen, et al. Nano coating fly ash by fluidized bed reactor vapor deposition (FBR-VD) and its hydration

characteristics at early age[J]. J Build Mater, 2016, 19(2):229.

- Neville A M. Properties of concrete[M]. 3th Edition. London: ELBS with Longman, 1981:275.
- Asgari H, Ramezani-pour A, Butt H J. Effect of water and nano-silica solution on the early stages cement hydration[J]. Constr Build Mater, 2016, 129:12.

(责任编辑 汪禹汛)

超疏水沥青混凝土抗凝冰性能及评价*

高英力^{1,2}, 代凯明², 李学坤², 马 路², 何 倍²

(1 山西省交通科学研究院, 黄土地区公路建设与养护技术交通行业重点实验室, 太原 030006;

2 长沙理工大学交通运输工程学院, 长沙 410114)

摘要 引入超疏水设计理念, 制备了具有超疏水抗凝冰性能的沥青混凝土试件。通过模拟试验和理论分析相结合, 开展了超疏水沥青混凝土抗凝冰性能研究, 测定了普通试件及超疏水试件抗凝冰性能差异, 分析了不同工况下超疏水沥青混凝土试件的抗凝冰性能。通过接触角测定及表面能计算, 评价了超疏水沥青混凝土的防冰、疏冰性能。结果表明, 超疏水沥青混凝土可有效促进液滴滚落, 滚落率高达 80%。通过自行设计的落锤冲击试验间接测定了超疏水沥青混凝土试件的“冰-路”附着力, 仅为普通沥青混凝土试件的 38.5%。基于不同工况, 降雪环境下超疏水沥青混凝土试件冰的残留率最低。接触角试验和表面能计算表明, 超疏水沥青混凝土的表面能为 1.97 mJ/m², 仅为普通沥青混凝土的 5.1%, 体现了良好的抗凝冰性能。

关键词 超疏水 抗凝冰 沥青混凝土 评价 表面能

中图分类号: U416 **文献标识码**: A **DOI**: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.013

Performance and Evaluation of Anti-icing Super-hydrophobic Asphalt Concrete

GAO Yingli^{1,2}, DAI Kaiming², LI Xuekun², MA Lu², HE Bei²

(1 Key Laboratory of Highway Construction & Maintenance Technology of Transportation Industry in Loess Region,

Shanxi Transportation Research Institute, Taiyuan 030006; 2 School of Traffic and Transportation

Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114)

Abstract Asphalt concrete specimens with super hydrophobicity and ice resistance were made through introducing the principle of super hydrophobicity. The difference of anti-icing performance of common specimens and super hydrophobic specimens, the difference of anti-icing performance of super hydrophobic asphalt concrete under different environments were tested by simulation test and theoretical analysis. Anti-icing performance of super hydrophobic asphalt concrete was evaluated by contact angle and surface energy. The results showed that super-hydrophobic asphalt concrete could promote the drop of water, the dropping rate could reach 80%. The adhesion between ice and road surface was measured indirectly by self-designed impact test, and the adhesion was 38.5% of the ordinary specimen. The residual rate of ice on the specimen was the least in snowy conditions. The surface energy of super hydrophobic asphalt concrete was 1.97 mJ/m², which was measured by the measurement of contact angle and the calculation of surface energy, it was only 5.1% of ordinary asphalt concrete and showed a good anti-icing performance.

Key words super-hydrophobicity, anti-icing, asphalt concrete, simulation test, surface energy

0 引言

我国幅员辽阔, 南方部分地区极端气温在 0℃ 以下^[1]。尤其是长江中下游地区, 在极端雨雪条件下, 极易出现凝冻现象。在公路交通领域, 一旦发生凝冻, 则极易造成路面结冰, 路面抗滑性能降低, 造成严重的安全隐患, 甚至引发交通事故。

有关资料表明^[2], 沥青混凝土结合料与集料间的粘结力以及沥青混合料的强度都会在凝冻天气下大幅降低, 导致路面直接或间接破坏。目前, 传统路面除冰法大多强调事后除冰, 如人工除冰法、化学除冰法和导电混凝土除冰法等^[3]。但这些传统的除冰方法均存在一定不足, 如人工除冰法工作量大, 化学除冰法易对路面造成侵蚀, 导电混凝土除冰法则能耗较高。因此, 增加路面自身在低温下的抗凝冰性能, 不

失为一种针对沥青路面易结冰、难除冰问题的解决方法, 为路面抗凝冰问题的解决提供了新思路。根据沥青路面凝冰损伤基本原理, 如果能够有效地降低冰与沥青路面间的附着力, 抑制冰、水进入路面内部, 就能有效提高沥青路面的抗凝冰性能^[4-5]。超疏水材料表面自由能较低^[6], 具有良好的疏水性能^[7-11], 已在电力、航天等领域的防冰、除冰中广泛应用, 如发电的风机叶片、绝缘子^[12]、电缆线等, 航天航空飞行器^[13]等。但是超疏水材料在沥青混凝土防冰、除冰中的应用却少见报道。

因此, 本方案通过制备具有超疏水抗凝冰性能的沥青混凝土试件, 采用路面结冰模拟试验及不同工况下的路面凝冰试验, 开展了沥青混凝土抗凝冰性能研究。同时, 通过接触角测定及表面能计算分析, 评价了超疏水沥青混凝土的防覆冰性能。

* 湖南省交通厅科技计划项目(201313); 黄土地区公路建设与养护技术交通行业重点实验室和山西省重点实验室开放课题(KLTLR-Y14-12)

高英力: 男, 1977 年生, 博士, 教授, 主要研究方向为道路工程材料 E-mail: yingligao@126.com

1 超疏水沥青混凝土结冰模拟试验

1.1 原材料及试验方案

为测试所制备的超疏水沥青混凝土试件的抗凝冰性能,了解疏水性能提升后,普通沥青混凝土试件防冰、疏冰性能的改变,设计了疏水性能由弱到强的沥青混凝土试件。所用原材料有:90 号基质沥青,湖南爱因新材料有限公司生产,相关技术指标如表 1 所示;粗集料粒径范围为 10~20 mm、5~10 mm、3~5 mm;细集料采用石灰岩,视密度为 2.963 g/cm³,粒径在 2.36 mm 以下;疏水材料为市售疏水性硅烷类物质;市售纳米粉体材料,粒径为 20 nm;乙醇,市售,工业分析纯;氨水,市售,用于调节 pH 值;去离子水,市售。

表 1 90 号沥青的技术指标

Table 1 Technical indicators of 90# asphalt

检测项目	90 号基质沥青
针入度(25℃,100 g,5 s)/0.1 mm	80~100
软化点(R&B)/℃	≥42
15℃延度/cm	≥100
溶解度/%	≥99.5

本方案设计 3 组试验,分别为空白组、疏水组和超疏水组。其中,空白组为普通沥青混凝土试件,疏水组为未改性的疏水沥青混凝土试件,超疏水组为改性后的疏水沥青混凝土试件。

在试验过程中,利用硅烷类物质的水解反应(在 pH 值大于 7 的条件下进行)。反应产物为硅烷醇,并获得含有 R'(低表面能疏水官能团)的支链,最后掺入适量纳米改性颗粒,得到网状结构的粗糙表面。

具体操作步骤为:取适量的乙醇溶液及去离子水,将硅烷类物质匀速掺入,加入一定量的氨水,加热到 60~75℃。待水解反应充分后,加入纳米改性颗粒。在(25±2)℃的环境下,利用高速磁力搅拌机,将所得溶液在 5 000 r/min 的转速下搅拌 15 min,得到混合均匀的超疏水乳液。

采用涂层处理技术,将制备好的超疏水材料涂覆在沥青混凝土试件表面。依据工程量大小,可使用人工涂刷或机械喷涂,也可二者互补使用。

1.2 液滴滚落性能测定

路面结冰量直接影响了驾驶安全性及除冰工效。为进一步了解超疏水沥青混凝土试件在寒冷复杂环境下的结冰情况,本方案模拟降雨结冰天气,以测试超疏水沥青混凝土试件促进液滴滚落性能。

液滴滚落性能测定方法为选取 3 块材料相同、级配一致的沥青路面试件,随后将各个试件用水浸透后取出,放入冷冻箱中冷冻 2 h。待沥青路面试件整体结冰完毕,称得各个沥青路面试件的质量,作为试验前的质量。称重结束后,将沥青路面试件放回冷冻箱中,接着将沥青路面试件两个板角处垫高,用以模拟路拱横坡。以每 10 min 喷洒 20 mL 的速度,分别给 3 块沥青路面试件洒水(共 200 mL)。喷洒完毕后,继续将试件冷冻 2 h,最后取出各个沥青路面试件并测定其质量,作为试验后的质量。

图 1 所示为 3 组试样的液滴滚落效果。从图 1 可以看

出,超疏水试件表面水滴更为圆润,可有效促进液滴滚落。从试验结果可以看出,每组沥青路面试件的质量都有所增加,如表 2 所示。将 200 g 水质量减去冰质量,可得到滚落水滴的质量分别为 30 g、90 g、160 g,表明超疏水沥青混凝土试件能够有效地促进液滴滚落,从而减少结冰质量。

表 2 试验前后沥青路面试件的质量变化(单位:kg)

Table 2 Quality change of pavement slab before and after test (unit: kg)

组别	试验前	试验后	结冰质量
普通组	7.85	8.02	0.17
疏水组	7.91	8.02	0.11
超疏水组	7.95	8.03	0.04

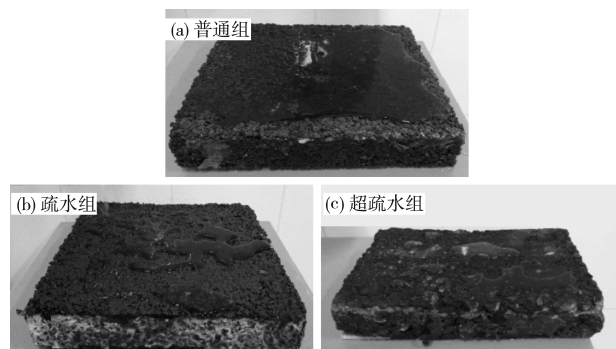


图 1 液滴滚落效果图

Fig. 1 Rolling effect chart of droplet

1.3 模拟降水结冰试验

在降水条件下,雨水极易由沥青混凝土表面进入内部孔隙结构。在寒冷天气下,这些孔隙内的降水极易凝结成冰,使除冰难度加大。对于超疏水沥青混凝土试件,其路面凹槽中存在“气垫”结构,过冷水及冻雨不易进入这些孔隙中,从而降低了冰与路面间的附着力。

为了间接测试冰与路面间的附着力,本研究设计了落锤冲击试验,据此判断“冰-路”附着力大小。试件在-5℃的冷柜中进行结冰,试件为 Φ101.6 mm×63.5 mm 的标准马歇尔试件。试验锤及试验简图如图 2 所示。

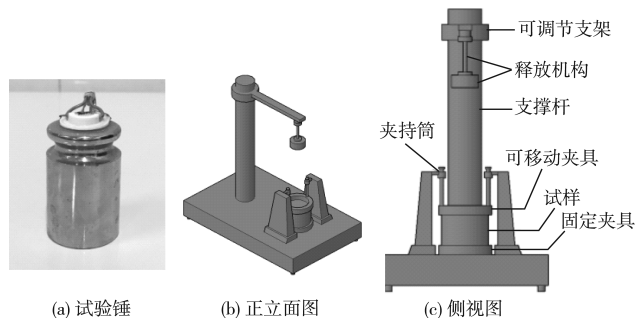


图 2 落锤式试验机

Fig. 2 Drop hammer type testing machine

将试验锤从指定高度落下,撞击冰表面,通过称量各组试件表面破碎冰的质量,间接判断冰在试件表面附着力的大小。将 1 kg 试验锤置于距试件顶面高 20 cm 的位置进行锤击试验。

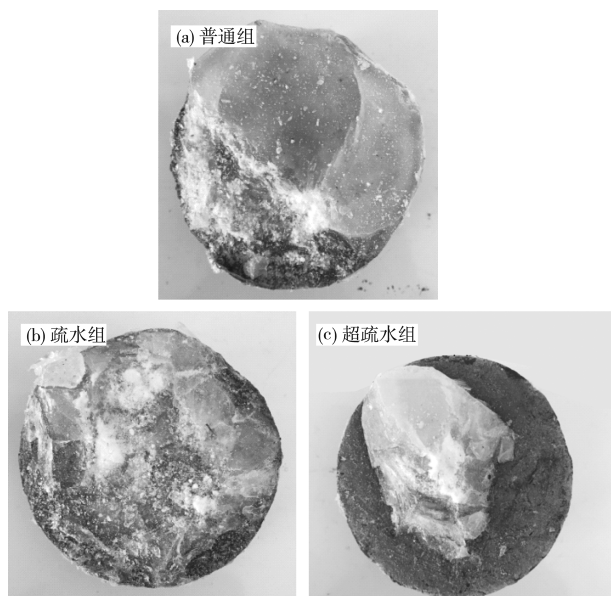


图3 沥青混凝土试件锤击效果图

Fig. 3 Impact diagram of asphalt concrete specimens

试验具体步骤为:①将试件放置于冷冻室中。②用密封

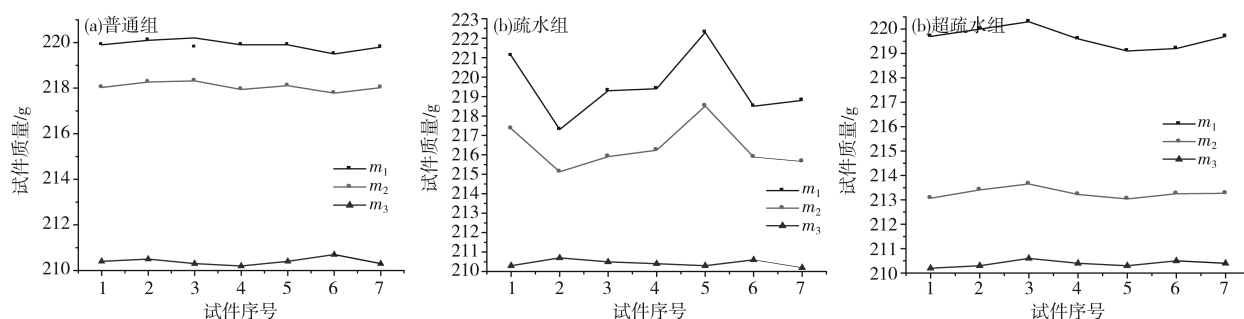


图4 (a)普通组,(b)疏水组及(c)超疏水组试件结冰和除冰后的质量

Fig. 4 Mass of icing and deicing samples in (a) common group, (b) hydrophobic group and (c) super-hydrophobic group

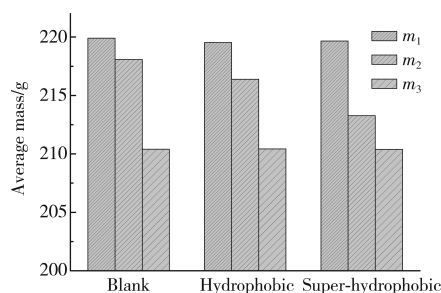


图5 3组试件的质量变化对比

Fig. 5 Comparison of the three specimens of quality change

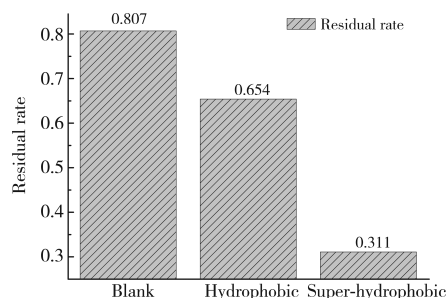


图6 3组试件残留率对比

Fig. 6 Comparison of the three specimens of residual rate

材料在试件周围形成高 3 cm 的围挡,防止水在结冰过程中溢出。喷洒 100 mL 清水,冷冻至试件表面结冰,称量试件质量,记为 m_1 。③开动仪器,撞击冰表面。④去除表面的破碎冰,称量试件质量,记为 m_2 。清除试件表面所有冰块,再次称得质量,记为 m_3 。⑤重复上述操作 3 次。锤击效果如图 3 所示,从图 3 可以看出,冰在超疏水试件表面的附着力较小,残留率较低,因而容易大面积除冰。

各组试件冰的残留率可由式(1)计算得到。

$$\rho = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_3} \quad (1)$$

式中: ρ 为残留冰质量与冰总质量的比值。按照上述步骤进行试验,根据式(1)将试验结果记录于图 4,计算出残留率 ρ ,并求出其平均值。

此外,将 3 组试件的质量变化对比绘制于图 5,计算得到的残留率 ρ 的平均值绘制于图 6。

冰的残留率具有更加直观的反映,普通组、疏水组以及超疏水组试件的 ρ 值分别为 0.807、0.654 与 0.311。以普通组为参照,其余两组的残留率仅为普通组的 81.04% 和 38.54%,从而间接验证了不同组“冰-路”附着力的大小关系为: $\sigma_{\text{超疏水组}} < \sigma_{\text{疏水组}} < \sigma_{\text{普通组}}$ 。

根据水初始物理状态的不同,可以将结冰方式分为凝霜结冰、降雪结冰及冻雨成冰。在不同初始物理状态下,水在基质表面具有不同的物理力学性质。本研究以普通沥青混凝土为参照,分析超疏水沥青混凝土试件在不同工程状况下的抗凝冰性能。

1.4 模拟凝霜试验

本研究通过模拟凝霜试验来分析超疏水沥青混凝土试件对凝霜的抑制作用。取标准环境下养护的两组沥青混凝土试件,放置于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷冻室中,将冷冻室湿度调至 90%,每隔 10 min 观察试件表面凝霜情况。从试验结果来看,普通沥青混凝土试件表面有明显泛霜现象,而超疏水沥青混凝土试件表面凝霜较少,如图 7 所示。可见超疏水沥青混凝土试件具有显著的抗凝霜作用。形成这种现象主要有以下两个原因:(1)超疏水表面具有微米结构的乳突^[14],因此液滴会与微纳米结构发生点接触。当点接触释放的表面张力大于液体与基质表面间的附着力,液滴会在基质表面弹起,抑制路面结冰产生。有关学者将这种现象称为“自驱动机制”^[15],如图 8 所示。(2)超疏水沥青混凝土试件的超疏水材料及表面微纳米构造,使得路面凹槽存在“气垫”结构,液滴与基质表面间的热交换会因为“气垫”结构而受到一定程

度的延缓,从而抑制了霜的形成。

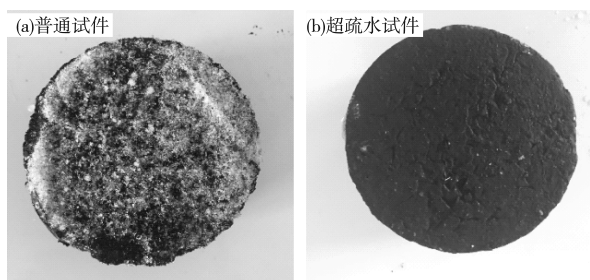


图 7 凝霜形貌

Fig. 7 The morphology of frost

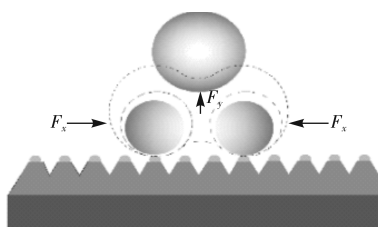


图 8 液滴在超疏水沥青混凝土试件的自驱动机制

Fig. 8 The self-driven mechanism of droplet in super-hydrophobic asphalt concrete specimen

1.5 模拟降雪结冰试验

为研究超疏水沥青混凝土试件对降雪结冰附着力的影响,根据落锤冲击试验,分别计算普通组与超疏水组路面层降雪结冰的附着强度。模拟降雪结冰试验具体过程为:将试件放置于冷冻室中,并在其表面撒上质量为 30 g 的人工雪,重复 1.3 中的撞击试验。根据式(1)将试验结果记录于图 9。计算出残留率 ρ 并求出平均值。计算得到残留率 ρ 的平均值分别为 0.862、0.186,绘制于图 10。从图 10 可以发现,对于普通组,冰

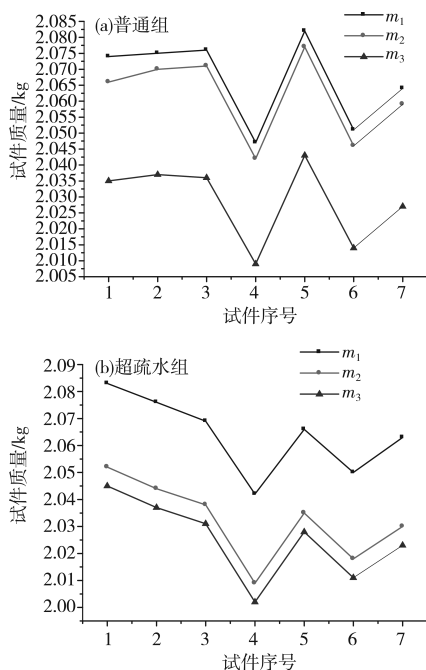


图 9 (a)普通组和(b)超疏水组试件结冰和除冰后的质量

Fig. 9 Mass of icing and deicing samples in (a) common group and (b) super-hydrophobic group

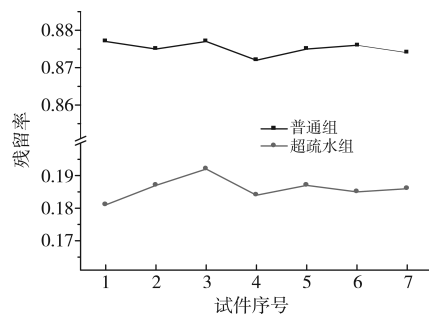


图 10 降雪环境下冰的残留

Fig. 10 Residual rate of ice in the snow environment

的残留率 ρ 保持在 0.87~0.88 范围内,超疏水组 ρ 值则保持在 0.18~0.19 范围内。结果表明,对于降雪结冰,超疏水沥青混凝土试件表面的附着力显著小于普通沥青混凝土表面。

1.6 模拟冻雨结冰试验

在南方部分地区,冬季室外气温可达到 -10°C ,极易出现冻雨天气。落在路面的冻雨粘附力较强,可大幅降低道路通行能力。本研究通过模拟冻雨成冰试验来测试超疏水沥青混凝土试件在冻雨环境下抑制路面结冰的性能。将 30 g 人工雪换为 30 g 碎冰,随后重复 1.5 小节中的试验步骤。根据式(1)将试验结果记录于图 11,计算出残留率 ρ 并求出平均值。

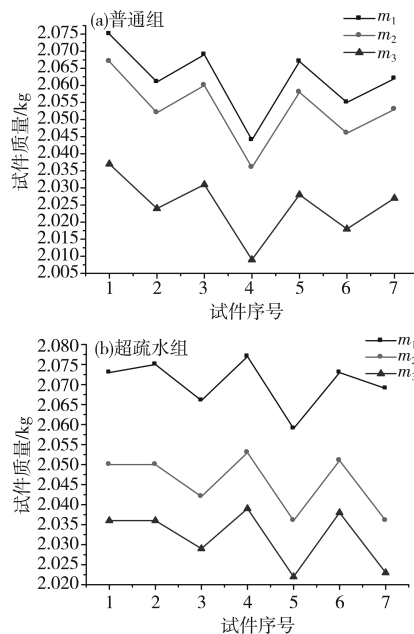


图 11 冻雨环境下(a)普通组和(b)超疏水组试件结冰和除冰后的质量

Fig. 11 Common group Super-hydrophobic group

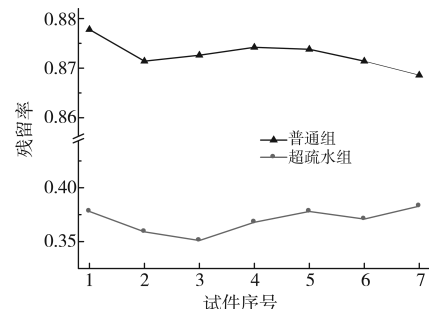


图 12 冻雨环境下冰的残留率

Fig. 12 Residual rate of ice in the freezing-rain environment

计算得到残留率 ρ 的平均值分别为 0.763、0.371,绘制于图 12。

从图 12 可以发现,对于普通组,冰的残留率 ρ 保持在 0.76~0.78 范围内,超疏水组 ρ 值则保持在 0.36~0.38 范围内。结果表明,在发生冻雨或二次结冰的情况下,超疏水沥青混凝土试件表面冰的附着力低于普通沥青混凝土试件。

因此,超疏水沥青混凝土试件在凝霜、降雪结冰以及冻雨成冰等不利气候环境下,都具有良好的防冰霜性能。

2 抗凝冰理论计算及分析

2.1 计算原理与方法

表面能大小是影响材料表面浸润性的关键因素,可直接表征材料表面抗凝冰性能^[16]。本工作对超疏水沥青混凝土试件进行表面能分析,以探求超疏水沥青混凝土试件抗凝冰性能与表面能之间的关系。

以测量的接触角为试验数据,根据杨氏方程^[17]及范奥斯(van Oss)理论^[18-19],固体表面自由能可以在接触角测量的基础上计算,联立 3 个杨氏方程,得到计算公式(见式(2))。

表 3 3 种测试液在试件上的接触角及其值计算得到的试件表面能

Table 3 Contact angle of three kinds of test liquid on the test piece and the calculation of surface energy of the specimen

组别	接触角/(°)			$\gamma_s^{LW}/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^A/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^B/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^{AB}/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s/(\text{mJ}/\text{m}^2)$
	水	甘油	甲酰胺					
普通组	86.0	105.0	90.0	20.40	2.95	27.60	18.05	38.45
超疏水组	150.7	133.0	145.0	0.25	3.42	0.22	1.72	1.97

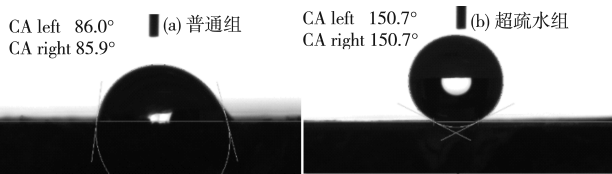


图 13 两组试件表面接触角大小

Fig. 13 Surface contact angle of the two groups

从表 3 可以看出,普通沥青混凝土具有一定的疏水性,

$\gamma_l(1+\cos\theta)=2(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{1/2}+2(\gamma_s^A\gamma_l^A)^{1/2}+2(\gamma_l^B\gamma_s^B)^{1/2}$ (2)
式中: γ_s (即 γ_{sv})为固-气表面自由能, mJ/m^2 ; γ_l (即 γ_{lv})为液-气表面张力, mN/m ; θ 为液体在固体表面形成的接触角, (°); γ_s^{LW} 为固体表面 LW 分量, mJ/m^2 ; γ_s^A 为固体表面酸分量, mJ/m^2 ; γ_s^B 为固体表面碱分量, mJ/m^2 ; γ_l^{LW} 为液体表面 LW 分量, mJ/m^2 ; γ_l^A 为液体表面酸分量, mJ/m^2 ; γ_l^B 为液体表面碱分量, mJ/m^2 。

液体的 γ_l^{LW} 、 γ_l^A 、 γ_l^B 可以从化学手册中查到,而只有固体材料的 γ_s^{LW} 、 γ_s^A 、 γ_s^B 未知,因此只需要测量 3 种液体的接触角 θ 并带入式(2)解一个三元方程组即可算出固体的表面能。

2.2 液体的选择与相关参数的确定

本试验挑选既不会跟沥青表面发生化学反应,也不会对沥青表面产生溶解作用的水、甘油、甲酰胺 3 种液体^[20],并查询上述液体的表面能大小。

将 3 种液体分别滴在普通沥青混凝土试件与超疏水沥青混凝土试件表面,利用接触角测定仪,测出两组试件表面不同液体接触角大小,如图 13 所示,并记录于表 3。

其表面能为 $38.45 \text{ mJ}/\text{m}^2$,而超疏水沥青混凝土试件的表面能只有 $1.97 \text{ mJ}/\text{m}^2$,体现了良好的超疏水性能。

3 抗滑性能测试

通过摆式摩擦系数测定仪与构造深度测定试验,分别测定超疏水沥青混凝土路面与普通沥青混凝土路面的路表摩擦系数、构造深度,同时参考《公路沥青路面设计规范》JTG D50-2006 等标准,试验数据如表 4 所示。

表 4 抗滑性能试验数据

Table 4 Test data of anti slide performance

试验类型		摆 值 (BPN)					构造深度 (TD)					
组别	1	2	3	4	5	平均	1	2	3	4	5	平均
普通路面	74	70	68	72	71	71	0.57	0.56	0.54	0.58	0.55	0.56
超疏水路面	68	46	60	56	70	60	0.55	0.56	0.54	0.55	0.55	0.55

表 4 的试验结果表明,超疏水沥青路面的摆值相比于普通沥青路面稍有降低,构造深度几乎不变,两项指标均满足规范中的要求。由此可见,超疏水涂层对沥青路面的抗滑性能影响较小。

4 经济效益分析

超疏水材料具有低能耗、环保、便于施工等优势。但是,如果材料的造价较高,其在路面养护中的推广将会受到影响。下面将从成本、性价比等方面分析该技术方案的经济性。

实验所用主要材料及其价格见表 5 所示。根据实验室所用配比,每升涂层材料所需材料总价大致为 $200 \times 0.2 +$

$200 \times 0.05 + 100 \times 0.005 + 0.5 \times 0.1 + 0.5 \times 0.8 = 50.95$ (元/L)。按照实验室的涂覆浓度 $400 \text{ mL}/\text{m}^2$,采用双向四车道,按每车道 3.75 m 计算,路面宽度共计 15 m,每公里 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^2$,则每单位公里数需要的材料费用为 $1.5 \times 50.95 \times 0.4 = 30.57$ (万元)。虽然前期造价较高,但是在因冰雪导致事故的路段使用此种涂层材料,其优异的性价比就能够很好地体现出来。例如,在冬季易结冰的长桥路段、急弯等路段涂覆此种材料,将有效降低交通事故发生的概率,保证人民生命财产安全,同时可减少因人工与机械除冰对路面造成的损害,有效地提高路面使用寿命,减少路面维护费用以及人工、机械除冰费用。

表 5 主要材料及其价格
Table 5 Main materials and their prices

项目	疏水材料	纳米 SiO ₂	复合改性剂	氨水	去离子水
指标	200 元/L	200 元/kg	100 元/kg	0.5 元/L	0.5 元/L
用料	0.2 L	50 g	5 g	0.1 L	0.8 L

综上所述,虽然超疏水沥青混凝土抗凝冰涂层的前期投资较大,但从长远来看,将具有很好的经济效益。

5 结论

(1)模拟降雨结冰试验,结果表明,随着疏水性能提升,路面结冰量逐渐降低,证明了超疏水沥青混凝土试件具有良好的抗凝冰能力。

(2)“自驱动”机制能使附着于路面层的微小液滴弹起,降低冰与基质表面间的附着力。同时,超疏水沥青混凝土试件具有的“气垫”结构,能抑制水滴与路面层的热交换。在两种因素共同作用下,超疏水沥青混凝土试件能够有效抑制霜在其表面形成。

(3)利用落锤式附着强度表征法,通过模拟路面降雪结冰和冻雨结冰试验,间接反映了冰与超疏水沥青混凝土试件及普通沥青混凝土试件间的附着力强度,数据表明,冰的残留率满足 $\rho_{\text{超疏水降雪}} < \rho_{\text{超疏水冻雨}} < \rho_{\text{普通冻雨}} < \rho_{\text{普通降雪}}$ 。

(4)利用三液法及杨氏方程,计算出超疏水沥青混凝土试件表面能大小为 1.97 mJ/m^2 ,属于低表面能范畴,从表面能层面验证了超疏水沥青混凝土试件具有良好的抗凝冰性能。

参考文献

- 1 Zeng B, Yan C X, Yu L, et al. Analysis of winter temperature in south china during 1960-2009[J]. Plateau Mountain Meteorology Res, 2016,36(2):46(in Chinese).
曾波,闫彩霞,余莲,等.我国南方地区 1960-2009 年冬季气温分析[J].高原山地气象研究,2016,36(2):46.
- 2 Tan Y Q, Zhao L D, Lan B W, et al. Performance of asphalt mixture under repeated condensation of ice[J]. J Build Mater, 2011,14(6):761(in Chinese).
谭忆秋,赵立东,蓝碧武,等.反复凝冰作用下沥青混合料性能研究[J].建筑材料学报,2011,14(6):761.
- 3 Yu W B, Li S Y, Feng W J, et al. Snow and ice melting techniques of pavement: State of the art and development tendency[J]. J Glaciology Geocryology, 2011(4):933(in Chinese).
喻文兵,李双洋,冯文杰,等.道路融雪除冰技术现状与发展趋势分析[J].冰川冻土,2011(4):933.
- 4 Xiao Q Y, Hu H X, Wang L J, et al. Study on erosion of new de-icing salt on asphalt mixture based on surface energy theory[J]. J Hebei University of Technology, 2012,41(4):64(in Chinese).
肖庆一,胡海学,王丽娟,等.基于表面能理论的除冰盐侵蚀沥青-矿料界面机理研究[J].河北工业大学学报,2012,41(4):64.
- 5 Kang J. The research on anticoagulant mixture of ice [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2011(in Chinese).
康捷.抗凝冰沥青混合料技术研究[D].重庆:重庆交通大学,2011.
- 6 Xu R, Ma Y Z, Xiao X Y, et al. Progress in biomimetic superhydrophobic surface coating[J]. New Chemical Materials, 2009,37(12):1

(in Chinese).

徐蕊,马英子,肖新颜,等.仿生超疏水涂层材料研究新进展[J].化工新型材料,2009,37(12):1.

- 7 Arabzadeh A, Ceylan H, Kim S. Superhydrophobic coatings on asphalt concrete surfaces: Toward smart solutions for winter pavement maintenance[J]. National Res Council, 2016,2551:10.
- 8 Konstantin S, Michael N, Tom K. Anti-icing and de-icing superhydrophobic concrete to improve the safety on critical elements on road-way pavements[R]. Report No. CFIRE07-03, National Center for Freight & Infrastructure Research & Education, 2013.
- 9 Konstantin S, Habib T, Jian Z. Superhydrophobic engineered cementitious composites for highway applications: Phase I[R]. Report No. CFIRE 04-09, National Center for Freight & Infrastructure Research & Education, 2013.
- 10 Konstantin S, Habib T, Jian Z. Superhydrophobic engineered cementitious composites for highway bridge applications: Technology transfer and implementation[R]. Report No. CFIRE06-03, National Center for Freight & Infrastructure Research & Education, 2013.
- 11 Scott M, Ismael F V, Konstantin S. Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications[J]. Cem Concr Compos, 2015,57(3):68.
- 12 Li X Y, Yang B B, Zhang Y Q. A study on super-hydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2014,69(2):441.
- 13 Xiao J, Chaudhuri S. Design of anti-icing coatings using supercooled droplets as nano-to-microscale probes[J]. Langmuir, 2012,28:4434.
- 14 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997,202(1):1.
- 15 Sun B. Fabrication of superhydrophobic surface on cooper and its application in anti-icing and anti-frosting[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014(in Chinese).
孙宝.铜基超疏水界面构筑及抗结冰、抗结霜性能研究[D].南京:南京理工大学,2014.
- 16 Wang H, Gu G H, Qiu G Z, et al. Evaluation of surface free energy of polymers by contact angle goniometry[J]. J Central South University (Science and Technology), 2006,37(5):942(in Chinese).
王晖,顾帼华,邱冠周,等.接触角法测量高分子材料的表面能[J].中南大学学报(自然科学版),2006,37(5):942.
- 17 Liu Y M, Shi J Y, Lu Q Q, et al. Research progress on calculation of solid surface tension based on Young's equation[J]. Mater Rev: Rev, 2013,27(6):123(in Chinese).
刘永明,施建宇,鹿芹芹,等.基于杨氏方程的固体表面能计算研究进展[J].材料导报:综述篇,2013,27(6):123.
- 18 Van O C J, Chaudhury M K, Good R J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems[J]. Chem Rev, 1988,88(6):927.
- 19 Van O C J, Chaudhury M K, Good R J. The mechanism of phase separation of polymers in organic media-apolar and polar systems[J]. Separation Sci Technol, 1989,24(1-2):15.
- 20 Chen Y, Shan L Y, Tan Y Q, et al. Research on functional repairing material for asphalt pavement to resist condensate ice damage[J]. J Build Mater, 2013,16(3):529(in Chinese).
陈瑶,单丽岩,谭忆秋,等.沥青路面抗凝冰损伤功能性修复材料试验研究[J].建筑材料学报,2013,16(3):529.

(责任编辑 汪禹汛)

矿物外加剂对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料凝结硬化过程的影响及机制*

王 茹,张绍康,王高勇

(同济大学材料科学与工程学院,先进土木工程材料教育部重点实验室,上海 201804)

摘要 为了比较沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰这3种矿物外加剂对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料凝结硬化过程作用的差异,分别采用这3种矿物外加剂为调凝材料,并从凝结时间、早期强度、水化进程以及水化产物等角度比较3种矿物外加剂对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的影响。结果表明,3种矿物外加剂都能促进复合胶凝材料的凝结硬化,大幅缩短凝结时间,提高早期强度。但3种矿物外加剂的调凝效果互不相同,调凝机理也有差异:沸石对AFt的生成有较大的促进作用,它不仅能促进 C_3A 的水化,自身也能与 $Ca(OH)_2$ 反应生成AFt和CSH凝胶;而纳米二氧化硅和稻壳灰对 C_3S 水化的促进作用较强,自身也会与 $Ca(OH)_2$ 反应生成CSH凝胶。

关键词 水泥 丁苯聚合物 沸石 纳米二氧化硅 稻壳灰 凝结硬化

中图分类号:TU562 **文献标识码**:A **DOI**:10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.014

Influence and Mechanism of Mineral Admixtures on Setting and Hardening of Styrene-Butadiene Copolymer/Cement Composite Cementitious Material

WANG Ru, ZHANG Shaokang, WANG Gaoyong

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804)

Abstract In order to compare the influence of three kinds of mineral admixtures (zeolite, nano-silica (NA) and rice husk ash (RHA)) on the setting and hardening process of styrene-butadiene copolymer/cement composite cementitious material, the three kinds of mineral admixtures was used as set conditioning material respectively. The influence of the mineral admixtures on the composite cementitious material was compared from setting time, early strength, hydration process, hydration products and so forth. The results showed that all the three kinds of mineral admixtures could promote the setting and hardening of the composite cementitious material. The setting time was shortened greatly and the early strength development was improved. But the set conditioning performance of the three kinds of mineral admixtures was different from each other. Moreover, there were some differences in setting conditioning mechanism: Zeolite had a great promoting effect on the formation of AFt, it not only promoted the hydration reaction of C_3A , but also reacted with $Ca(OH)_2$ to generate AFt and CSH gel; NA and RHA had a strong promoting effect on the hydration of C_3S , it also reacted with $Ca(OH)_2$ to generate CSH gel.

Key words cement, styrene-butadiene copolymer, zeolite, nano-silica, rice husk ash, setting and hardening

0 引言

水泥是建筑工程中用量最大,用途最广的胶凝材料之一。但因水泥基材料内部的多孔结构以及本身的非均质性,导致普通水泥基材料普遍存在脆性大、自重大、易开裂、延伸率低、耐久性差和耐腐蚀性弱等缺点。聚合物改性水泥基材料的出现使这一问题得以改善。但是很多聚合物的加入都会延缓水泥的凝结硬化^[1-5],这在一定程度上限制了聚合物/水泥复合胶凝材料的广泛应用。沸石是一种资源丰富、容易开采且非常廉价的含水铝硅酸盐天然矿物,其化学式成分以活性 SiO_2 和活性 Al_2O_3 为主,而且具有巨大的内表面积、出色的吸附性和离子交换特性。在水泥浆体或混凝土中掺入适量的沸石能提高其强度和密实度,抑制碱骨料反应,并提

高其耐久性^[6-9]。稻壳灰是一种经济、高效、绿色环保的新型材料。在600℃制得的稻壳灰保留了大量的活性 SiO_2 ,并且具有多孔以及大比表面积的特征。笔者前期研究表明沸石和稻壳灰都可以促进聚合物/水泥复合胶凝材料的凝结硬化^[10-11]。纳米二氧化硅(Nano-silica, NA),即颗粒尺寸达到纳米级别的活性极高的二氧化硅,为无定型白色粉末,呈三维网状结构,表面存在大量不饱和残键和不同状态的羟基,这使得纳米二氧化硅表面能较高,处于热力学非稳定状态,具有很高的化学活性^[12]。近些年来,越来越多的纳米二氧化硅被用来改性水泥^[13-19]。本工作将对比3种矿物外加剂(沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰)在最佳掺量时在宏观和微观上对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的影响,比较分析3种物质在复合胶凝材料中的调凝效果和调凝机理。

* 国家自然科学基金(51572196;51202162);中德科学中心资助项目(GZ1290)

王茹:女,1975年生,博士,教授,主要从事聚合物水泥基复合材料以及建筑功能材料方面的研究 E-mail: ruwang@tongji.edu.cn

1 实验

1.1 实验原料

实验所用水泥为 P·II52.5R 硅酸盐水泥,其化学组成和矿物组成如表 1 和表 2 所示。所用聚合物为 ECO7623 丁苯乳液,其平均粒径为 $0.2\ \mu\text{m}$,pH 值为 7.0~9.0,最低成膜温度为 $15\ ^\circ\text{C}$,玻璃化转变温度为 $14\ ^\circ\text{C}$,固含量为 $(51\pm 1)\%$,粘度为 $35\sim 150\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 。所用沸石(Zeolite)的化学式为 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$,颗粒粒径主要分布在 $48\sim 75\ \mu\text{m}$ 之间。所用纳米二氧化硅(NA)为气凝胶,其化学式为 SiO_2 ,纯度为 99.5% ,颗粒粒径在 $150\ \text{nm}$ 左右。所用稻壳灰(RHA)为实验室制备,主要成分为活性 SiO_2 ,颗粒粒径在 $37\sim 48\ \mu\text{m}$ 之间。拌合水为自来水。

表 1 P·II52.5R 硅酸盐水泥的化学组成(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of P·II52.5R Portland cement(mass fraction,%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
62.1	20.7	4.76	3.33	1.20
SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	f-CaO
2.57	0.85	0.33	0.26	0.28

表 2 P·II52.5R 硅酸盐水泥的矿物组成(质量分数,%)

Table 2 Mineral composition of P·II52.5R Portland cement(mass fraction,%)

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
61.36	13.14	6.98	10.12	4.36

1.2 实验配比及搅拌过程

本实验所用的水灰比(水与水泥的质量比)固定为 0.4,聚灰比(聚合物与水泥的质量比,聚合物质量以乳液的固含量计)固定为 0.1。沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰在丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料中的掺量(相对于水泥质量)分别为 10%、1.25% 和 10%。

搅拌过程:将称量好的丁苯乳液与水混合均匀,再加入水泥搅拌均匀(若有矿物外加剂,先将水泥与矿物外加剂混合均匀)。在搅拌机中慢速搅拌 120 s、停拌 15 s、快速搅拌 120 s。

1.3 实验方法

凝结时间的测定参照国标 GB/T 1346-2011 进行。为了研究与水化的关系,在测定凝结时间时也采用了固定的水灰比 0.4。

将水泥浆体装入 $20\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$ 的模具中,人工振动 10 次,随即将试样放入 $20\ ^\circ\text{C}/\text{RH}(90\pm 5)\%$ 的养护室内养护。24 h 后脱模,脱模后立即测试或者在 $20\ ^\circ\text{C}/\text{RH}(90\pm 5)\%$ 的养护条件下继续养护至 36 h、48 h、60 h 或 72 h,然后用水泥强度压力机测试抗压强度。

使用等温微量热仪(TAM Air 08 Isothermal Calorimeter)测量水化热。测量条件设定为:环境温湿度为 $(20\pm 2)\ ^\circ\text{C}/\text{RH}(60\pm 5)\%$,量热仪的量程调至 600 mW,水化温度为 $20\ ^\circ\text{C}$,1 min 记录一次数据,测量时间长达 3d。

水化产物测试仪器为 Rigaku D/max 2 550 VB3+/PC 型 X 射线粉末多晶衍射仪。以 $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源,镍滤波片,

工作电压 40 kV,工作电流 200 mA,分别在 2θ 为 $8\sim 13^\circ$ 、 $17\sim 19^\circ$ 和 $30\sim 36^\circ$ 范围内进行步进扫描,步长 0.02° ,扫描停留时间 4 s。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间

表 3 分别列举了掺 3 种矿物外加剂前后丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的凝结时间,可以看出,沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰都对复合胶凝材料有促凝作用。

对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料而言,水灰比为 0.4、聚灰比为 0.1 时,其初凝和终凝时间分别为 420 min 和 490 min。当加入沸石、纳米二氧化硅、稻壳灰时,初凝和终凝时间分别较原来缩短了 71% 和 56%、76% 和 45%、76% 和 51%。改性后的复合胶凝材料的凝结速度已经达到了普通水泥的凝结速度。3 种矿物外加剂在相对较佳掺量时都能达到相似的调凝效果,但每种矿物外加剂的最佳掺量却大不相同。相比而言,纳米二氧化硅所需掺量最少、促凝效率最高。

表 3 掺矿物外加剂前后复合胶凝材料的凝结时间(min)

Table 3 Setting time of the composite cementitious material before and after adding mineral admixture(min)

	Control	Zeolite	NA	RHA
Initial setting time	420	120	100	100
Final setting time	490	215	270	240

2.2 早期强度

图 1 是掺 3 种矿物外加剂前后复合胶凝材料的早期强度与水化时间的关系。对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料而言,其 24 h、36 h、48 h、60 h、72 h 的强度分别为 10.1 MPa、15.5 MPa、18.7 MPa、19.0 MPa、21.0 MPa。加入沸石时,其相应龄期的强度较原来分别提高了 21%、24%、28%、40%、29%;加入纳米二氧化硅时,该材料同龄期的强度较原来分别提高了 35%、59%、34%、37%、26%;加入稻壳灰时,其同龄期的强度较原来分别提高了 67%、49%、43%、49%、38%。由此可见,沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰对复合胶凝材料的早期强度都有很大的提高。48 h 以内沸石对复合胶凝材料强度的促进效果弱于纳米二氧化硅,而 60 h 以后沸石

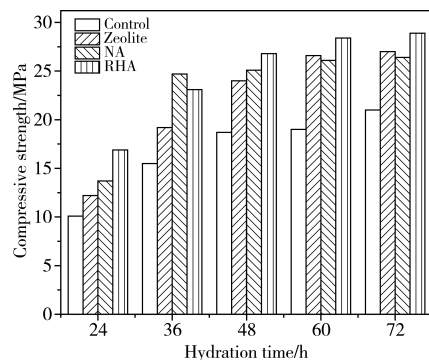


图 1 掺矿物外加剂前后复合胶凝材料的抗压强度与水化时间的关系

Fig. 1 Relationship between compressive strength and hydration time of the composite cementitious material before and after adding mineral admixture

对复合胶凝材料强度的促进效果赶上甚至略优于纳米二氧化硅。总体而言,整个龄期内稻壳灰对复合胶凝材料强度发展的促进效果最好。

2.3 水化进程

2.3.1 水化放热速率

图2展示了掺3种矿物外加剂前后丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的水化放热速率与水化时间的关系。表4分别列举了掺3种矿物外加剂前后复合胶凝材料的水化诱导期和加速期的持续时间以及水化加速期的最大放热速率。结合图2和表4可以发现,对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料来说,其水化诱导期约为5 h,水化加速期为13 h,加速期的最大放热速率为2.5 mW/g,而分别加入相对较佳掺量的沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰后,水化诱导期分别缩短为2.5 h、2 h和4 h,水化加速期则分别缩短为9.5 h、11 h和9 h,加速期最大放热速率分别为2.8 mW/g、2.7 mW/g和2.7 mW/g。可见,沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰都能影响丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的水化放热速率。总体上讲,这3种物质都会缩短复合胶凝材料的水化诱导期、加速期和减速期,提早了第二水化放热速率峰,并且提高了水化加速期的最大放热速率。从主放热峰来看,沸石的效果最好,纳米二氧化硅次之,稻壳灰的效果最弱。

表4 分别掺3种矿物外加剂前后复合胶凝材料的水化诱导期和加速期的持续时间以及水化加速期最大放热速率
Table 4 Duration of the induction and acceleration periods and the highest hydration heat released rate in acceleration period of the composite cementitious material before and after adding the mineral admixture

	Control	Zeolite	NA	RHA
Induction period/h	5.0	2.5	2.0	4.0
Acceleration period/h	13.0	9.5	11.0	9.0
The highest hydration heat released rate in acceleration period/(mW·g ⁻¹)	2.5	2.8	2.7	2.7

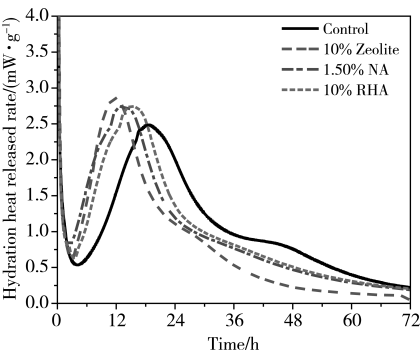


图2 分别掺3种矿物外加剂前后复合胶凝材料的水化放热速率
Fig.2 Hydration heat released rate of the composite cementitious material before and after adding the mineral admixture

2.3.2 水化放热量

图3展示了矿物外加剂改性前后丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的水化放热量。总体而言,改性样与空白样之间水化放热量的差距随着时间延长先增大后减小,水化48 h内改

性样的水化放热量始终大于空白样。到水化72 h时,沸石和稻壳灰改性样与相应空白样的水化放热量已经比较接近了,而纳米二氧化硅改性样的水化放热量仍然比其相应的空白样大许多。这主要得益于纳米二氧化硅的颗粒尺寸,纳米级的尺寸给予了纳米二氧化硅其他两种矿物外加剂无可比拟的反应活性,才使得其对水泥水化的影响在72 h后仍然存在。

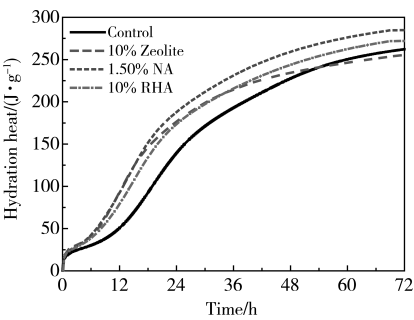


图3 矿物外加剂改性前后复合胶凝材料的水化放热量
Fig.3 Hydration heat of the composite cementitious material before and after adding the mineral admixture

2.3.3 水化程度

水泥水化程度与时间存在函数关系,即用在某一时刻水泥发生水化作用的量和完全水化的量的比值来衡量水泥与水反应的程度。水泥水化程度在理论上可以达到100%,但在实际中几乎不可能。水化程度的测量方法有多种,其中水化热法常用于研究水泥早期水化程度。由于水化放热量的多少与水泥的水化程度正相关,因此可以通过水化放热量来间接计算水泥的水化程度^[20-21]。水泥水化程度具体计算如式(1)、式(2)所示。

$$\alpha(t)=\frac{Q(t)}{Q_c} \tag{1}$$

$$Q_c=500\omega(C_3S)+260\omega(C_2S)+866\omega(C_3A)+420\omega(C_4AF)+624\omega(SO_3)+1\,186\omega(f-CaO)+850\omega(MgO) \tag{2}$$

式中: $\alpha(t)$ 为水泥在 t 时刻的水化程度; $Q(t)$ 为经矿物外加剂改性的单位质量的聚合物/水泥复合胶凝材料在 t 时刻的水化放热量(J/g); Q_c 为单位质量的聚合物/水泥复合胶凝材料完全水化的水化放热量(J/g); ω 为各组分的质量分数。

表5分别列出了经3种矿物外加剂改性前后丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的水化程度。可见,在水化的前72 h内,改性样与空白样在水化程度上的差距随着时间的延长先增大后减小。掺入沸石时,48 h内改性样的水化程度始终大

表5 分别掺3种矿物外加剂前后复合胶凝材料的水化程度(%)

Table 5 Hydration degree of the composite cementitious material before and after adding the mineral admixture(%)

Hydration time/h	12	24	36	48	60	72
Control	10	30	41	48	53	55
Zeolite	20	37	45	50	52	53
NA	20	40	49	55	58	61
RHA	17	37	46	52	55	59

于空白样,而后 60~72 h 改性样的水化程度略低于空白样。而掺入纳米二氧化硅和稻壳灰后,72 h 内改性样的水化程度始终大于空白样。可见 3 种矿物外加剂主要是促进了复合胶凝材料的早期水化,从而促进其凝结硬化。

2.4 水化产物

2.4.1 铝酸盐水化产物

通过软件“MDI Jade 6.5”对 XRD 测得的各物质的特征衍射峰进行积分,可以得到峰的积分强度 I_{integ} 。对于沸石以及稻壳灰这种掺量较大、反应活性相对较低的矿物外加剂,可根据式(3)计算出某时刻添加矿物外加剂后的复合胶凝材料(改性样)与未改性样(空白样)中各晶相生成量的比值 R 。

$$R = \frac{I_{\text{integ}} + \left(1 + \frac{m_a}{m_c}\right)}{(I_{\text{integ}})_{\text{control}}} \quad (3)$$

式中: m_a/m_c 表示矿物外加剂与水泥的质量比。

表 6 分别掺 3 种矿物外加剂前后复合胶凝材料中 AFt 特征衍射峰积分强度 I_{integ} 及其晶相生成量比值 R
Table 6 Integrated intensity (I_{integ}) of XRD peak of AFt and the ratio of the amount of AFt crystal phase (R) of the composite cementitious material with and without adding the mineral admixture

Hydration time	1 h		6 h		12 h		24 h		48 h		72 h	
	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R
Control	11 849	1.00	15 586	1.00	19 281	1.00	26 137	1.00	19 686	1.00	17 201	1.00
Zeolite	12 295	1.14	20 783	1.47	28 009	1.60	22 309	0.94	15 534	0.87	15 301	0.98
NA	13 357	1.13	16 833	1.08	22 177	1.15	21 888	0.84	18 909	0.96	12 254	0.71
RHA	10 553	0.98	16 490	1.16	20 997	1.20	24 923	1.05	17 020	0.95	14 901	0.95

纳米二氧化硅和稻壳灰在化学成分上属于同一类物质,两者对 AFt 生成的促进作用都是间接的,所以效果均不如沸石好。纳米二氧化硅改性样在 1 h、6 h、12 h 的 AFt 含量分别为空白样的 1.13 倍、1.08 倍、1.15 倍,而后 AFt 含量开始下降;稻壳灰改性样的 AFt 含量在 1 h、6 h、12 h、24 h 时分别为空白样的 0.98 倍、1.16 倍、1.20 倍、1.05 倍,24 h 后 AFt 的含量开始下降。可见,掺了纳米二氧化硅或稻壳灰之后,AFt 的生成速率也有所提高。3 种矿物外加剂虽然都能促进 AFt 的生成,但是沸石的效果最显著,且作用机理也不同。

2.4.2 硅酸盐水化产物

表 7 列出了分别掺 3 种矿物外加剂前后丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征衍射峰的积分强度 I_{integ} 以及相应的比值 R 。在丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料中,经

而对于纳米二氧化硅这种反应活性极高的矿物外加剂,由于其在掺入水泥后迅速参与水泥的水化反应,可根据式(4)计算出相应的 R 值。

$$R = \frac{I_{\text{integ}}}{(I_{\text{integ}})_{\text{control}}} \quad (4)$$

表 6 列出了分别掺 3 种矿物外加剂前后复合胶凝材料中 AFt 特征衍射峰的积分强度 I_{integ} 以及相应的 R 值。掺入沸石后,改性样在 1 h、6 h、12 h 时 AFt 的含量分别是空白样的 1.14 倍、1.47 倍和 1.53 倍。可见经沸石改性后,改性样在水化前 12 h 的 AFt 含量都远多于未加沸石的空白样。经沸石改性后,AFt 含量在 12 h 达到最大值。而空白样中 AFt 含量在 24 h 才达到最大值。可见沸石改性后 AFt 的生成速率比原来近乎快了一倍。而此时改性样比空白样多出的 AFt 含量,一部分是沸石促进 C_3A 水化产生的,另一部分是沸石自身发生化学反应产生的^[11]。

过沸石改性后,改性样在 1 h、6 h、12 h、24 h、48 h、72 h 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量分别是空白样的 0.97 倍、1.81 倍、1.87 倍、1.93 倍、1.58 倍、1.32 倍,相对含量比值在 24 h 时达到最高(1.93 倍);经过纳米二氧化硅改性后,改性样在水化 1 h、6 h、12 h、24 h、48 h、72 h 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量分别是空白样的 1.60 倍、1.49 倍、1.65 倍、1.16 倍、1.05 倍、1.03 倍,相对含量比值在 12 h 时达到最高(1.65 倍);经过稻壳灰改性后,改性样在 1 h、6 h、12 h、24 h、48 h、72 h 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量分别是同龄期空白样的 0.43 倍、0.95 倍、1.36 倍、1.32 倍、1.38 倍、1.34 倍,相对含量比值在 12 h 时后变化不大。在丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料中,由于自身水化速度较快,如果 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成速率快于矿物外加剂消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的速率,则 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量将一直增长;而当水化到一定时间, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的消耗速度大于生成速率时则其含量将下降^[10-11]。

表 7 分别掺 3 种矿物外加剂前后复合胶凝材料中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征衍射峰积分强度 I_{integ} 及其晶相生成量比值 R
Table 7 Integrated intensity (I_{integ}) of XRD peak of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the ratio of the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystal phase (R) of the composite cementitious material with and without adding the mineral admixture

Hydration time	1 h		6 h		12 h		24 h		48 h		72 h	
	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R
Control	7 976	1.00	13 289	1.00	57 852	1.00	107 273	1.00	141 675	1.00	157 345	1.00
Zeolite	7 089	0.97	21 880	1.81	98 253	1.87	188 618	1.93	203 893	1.58	160 644	1.12
NA	12 730	1.60	19 838	1.49	95 232	1.65	124 927	1.16	149 360	1.05	162 102	1.03
RHA	3 088	0.43	11 471	0.95	71 707	1.36	128 699	1.32	178 323	1.38	191 524	1.34

表 8 列出了分别掺 3 种矿物外加剂前后丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料中 C_3S 特征衍射峰的积分强度 I_{integ} 以及相应的比值 R 。对于每个改性样,其剩余的 C_3S 的量均少于同

龄期的空白样,即参与水化的 C_3S 均多于同龄期的空白样,这也说明这 3 种矿物外加剂均能促进复合胶凝材料中 C_3S 的水化。

表8 分别掺3种矿物外加剂前后复合胶凝材料中C₃S特征衍射峰积分强度 I_{integ} 及其含量比值R
Table 8 Integrated intensity (I_{integ}) of XRD peak of C₃S and the ratio of the amount of C₃S crystal phase (R) of the composite cementitious material with and without adding the mineral admixture

Hydration time	1 h		6 h		12 h		24 h		48 h		72 h	
	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R	I_{integ}	R
Control	320 344	1.00	313 937	1.00	278 699	1.00	246 665	1.00	205 020	1.00	140 951	1.00
Zeolite	256 275	0.88	232 977	0.82	221 329	0.87	212 592	0.95	174 733	0.94	125 225	0.98
NA	310 734	0.97	281 903	0.90	240 258	0.86	214 630	0.87	179 393	0.88	128 138	0.91
RHA	265 012	0.91	261 329	0.92	217 811	0.86	192 206	0.86	168 909	0.91	128 138	1.00

3 结论

(1)沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰都能促进丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的凝结硬化,大幅缩短凝结时间,提高早期强度。从调凝效率来看,纳米二氧化硅在达到最优调凝效果时的掺量最小,调凝效果也最好;而从调凝经济性来看,稻壳灰最优;综合调凝效果和从经济性来看,沸石最优。(2)沸石、纳米二氧化硅和稻壳灰都能加快丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的早期水化,缩短水化诱导期,增大水化加速期的最大水化放热速率,提高早期水化放热量和水化程度。(3)沸石对AFt的生成有较大的促进作用,它不仅能促进C₃A的水化,自身也能与Ca(OH)₂反应生成AFt和CSH凝胶;而纳米二氧化硅和稻壳灰对C₃S水化的促进作用较强,自身也会与Ca(OH)₂反应生成CSH凝胶。

参考文献

1 Kong X M, Emmerling S, Pakusch J, et al. Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2015,75:23.
2 Zhang G F, et al. Effects of vinyl redispersible polymer on cement hydration products[J]. J Build Mater, 2010,13(2):143(in Chinese).
张国防,等. 乙烯基可再分散聚合物对水泥水化产物的影响[J]. 建筑材料学报, 2010,13(2):143.
3 Ma B G, Tan H B, Xu Y H, et al. Cement hydration process of sodium gluconate[J]. J Wuhan University of Technol, 2008(11):50 (in Chinese).
马保国,谭洪波,许永和,等. 葡萄糖酸钠对水泥水化微观结构的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2008(11):50.
4 Gretz M, Plank J J. An ESEM investigation of latex film formation in cement pore solution[J]. Cem Concr Res, 2011,41(2):184.
5 Wang R, Shi X X. Influence of styrene-butadiene rubber latex on the early hydration of cement[J]. Cem Wapno Beton, 2016,21(1):36.
6 Li S J, Wu K R. The application study on zeolite in the high performance concrete[J]. Shangdong Build Mater, 2004, 25(1):40 (in Chinese).
李淑进,吴科如. 沸石粉及其在高性能混凝土中的应用[J]. 山东建材, 2004, 25(1):40.
7 Nagrockiene D, Girska G. Research into the properties of concrete modified with natural zeolite addition[J]. Constr Build Mater, 2016, 113:964.
8 Feng N L, Jia H W. Study on the inhibition of alkali aggregate reaction in cement concrete by natural zeolite powder[J]. China Concr Cem Products, 1995(2):8(in Chinese).
冯乃廉,郑红卫. 关于利用天然沸石粉抑制水泥混凝土中碱骨料反

应的研究[J]. 混凝土与水泥制品, 1995(2):8.
9 Wu T M, Lin H L. The research of high performance concrete incorporated with zeolite powder[J]. Concrete, 2001(10):17 (in Chinese).
武铁明,林怀立. 利用沸石粉配制高性能混凝土的应用研究[J]. 混凝土, 2001(10):17.
10 Wang R, Wang G Y, Zhang T, et al. Function of rice husk ash in setting and hardening process of styrene-butadiene rubber latex/cement composite cementitious material[J]. J Chin Ceram Soc, 2017,45(2):191(in Chinese).
王茹,王高勇,张韬,等. 稻壳灰在丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料凝结硬化过程中的作用[J]. 硅酸盐学报, 2017,45(2):191.
11 Wang R, et al. Influence and mechanism of zeolite on the setting and hardening process of styrene-acrylic ester/cement composite cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2016,125:757.
12 Lu Y, Lu J T, He X F, et al. Research progress on preparation and effect on cement hydration of nano silica[J]. Bull Chin Ceram Soc, 2013(7):1335(in Chinese).
路阳,卢军太,何小芳,等. 纳米二氧化硅的制备及其对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013(7):1335.
13 Xu X, Lu Z. Effect of nano-silicon dioxide on hydration and hardening of portland cement[J]. J Chin Ceram Soc, 2007,35(4):478(in Chinese).
徐迅,卢忠远. 纳米二氧化硅对硅酸盐水泥水化硬化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007,35(4):478.
14 Kong D, Du X, Yang Y, et al. Effect of nano-silica agglomeration on hydration and hardening of cement[J]. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(11):1599(in Chinese).
孔德玉,杜祥飞,杨杨,等. 纳米二氧化硅团聚特性对水泥水化硬化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012,40(11):1599.
15 Ba Hengjing, et al. Hydration reaction between C₃S and fly ash, silica fume, nano-SiO₂ and microstructure of hydrated pastes[J]. J Chin Ceram Soc, 2002,30(6):780(in Chinese).
巴恒静,等. 粉煤灰、硅灰及纳米硅与C₃S水化反应产物的显微结构研究[J]. 硅酸盐学报, 2002,30(6):780.
16 Ye Q, Zhang Z N, Kong D Y, et al. Comparison of properties of high strength concrete with nano-SiO₂ and silica fume added[J]. J Build Mater, 2003,6(4):381(in Chinese).
叶青,张泽南,孔德玉,等. 掺纳米SiO₂和掺硅粉高强混凝土性能的比较[J]. 建筑材料学报, 2003,6(4):381.
17 Tang M, Ba H J, Li Y. Study on compound effect of silica fume and nano-SiO_x for cementing composite materials[J]. J Chin Ceram Soc, 2003,31(5):523(in Chinese).
唐明,巴恒静,李颖. 纳米级SiO_x与硅灰对水泥基材料的复合改性效应研究[J]. 硅酸盐学报, 2003,31(5):523.

水溶性单体对聚合物乳液在水泥浆体中稳定性的影响

韩冬冬¹, 陈维灯^{1,2}, 钟世云¹

(1 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2 福建省建筑科学研究院, 福州 350025)

摘要 以水泥浆的流动性和筛上残余率为评价指标研究了水溶性单体丙烯酸(AA)、N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)单独使用或组合使用对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的影响, 并对其影响机制进行探讨。结果表明, 不管水溶性单体是单独使用还是组合使用, 随其总含量(0%~4%)的增加, 聚合物乳液在水泥浆中的稳定性增加。在相同含量时, 不同结构的水溶性单体对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的贡献大小为 NMA>AA>HEMA, 与它们的无机性值/有机性值的比值有着很好的一致性。水溶性单体的含量和种类决定着聚合物乳液的钙离子临界凝聚浓度(CCC), 聚合物乳液的 CCC 值越高, 其在水泥浆中稳定性越好。水溶性单体越倾向于分布在乳胶粒表面, 越有利于聚合物乳液的稳定。

关键词 聚合物乳液 水溶性单体 稳定性 水泥浆

中图分类号: TQ172.79 文献标识码: A DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.015

Making Latex Suitable for the Modification of Cement Paste by Selecting Water-soluble Monomer

HAN Dongdong¹, CHEN Weideng^{1,2}, ZHONG Shiyun¹

(1 Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804;
2 Fujian Academy of Building Research, Fuzhou 350025)

Abstract Three water-soluble monomers with different molecular structures were selected to prepare the styrene-acrylate latex used for the modification of cement-based materials. The flowability test and the residue on sieve test of cement paste were applied to evaluate the stability of latex in cement paste. Results show that the stability of latex in cement paste increases with the increase of water-soluble monomer content (0%—4%). At the same content of water-soluble monomer, the latex containing N-methylol acrylamide (NMA) has the best stability when mixed with cement, followed by the latex containing acrylic acid (AA), then the latex containing hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Which shows a good accordance with the inorganic value/organic value (I/O) of water-soluble monomer (I/O: NMA>AA>HEMA). It is also found that the content and structure of water-soluble monomer determine the critical coagulation concentration (CCC) of latex, and the higher CCC leads to the better stability of latex in cement paste. The greater the tendency of water-soluble monomer distributed on the surface of polymer particles contributes to the better stability of latex.

Key words latex, water-soluble monomer, stability, cement paste

0 引言

聚合物乳液能提高砂浆的粘结强度、抗弯性能和耐久性^[1]等, 被广泛用于混凝土修补、瓷砖粘结、建筑防水等领域^[2-3]。然而, 只有很少的聚合物乳液能够用于改性水泥基材料^[4-6]。大多数普通聚合物乳液与水泥拌合时会发生凝聚破乳, 尤其是低玻璃化转变温度(T_g)的聚合物乳液在低聚灰比应用的时候^[5,7-10], 这种现象被认为是聚合物乳液在水泥浆中不稳定的表现。聚合物乳液不稳定导致聚合物对水泥基材料的改性效果变差^[7-9]。为此, 一些跨国大公司专门开发了一些用于水泥基材料改性的聚合物乳液, 但可选择性较少。另外, 如何开发这种水泥基材料专用聚合物乳液, 似乎是技术秘密, 很少有文献报道。

乳化剂和水溶性单体是影响聚合物乳液稳定性的主要

因素^[11]。一些研究者发现在乳液聚合反应结束后加入表面活性剂可以在一定程度上提高聚合物乳液在水泥浆中的稳定性^[7-10], 但过多的表面活性剂会导致乳液与水泥拌合时产生大量的气泡, 并且小分子表面活性剂的迁移和渗出也会对改性水泥基材料的耐水性产生影响^[12]。水溶性单体对聚合物乳液本身稳定性的影响已经有了广泛的研究^[11,13], 但其对聚合物乳液在水泥浆环境中稳定性的影响尚未见报道。本实验通过改变乳液聚合过程中水溶性单体的含量和种类制备了一系列不同性能的低 T_g 苯丙乳液, 并研究了使聚合物乳液在水泥浆中稳定所需添加的稳定剂掺量, 可供制备水泥基材料改性用聚合物乳液时参考。

1 实验

1.1 实验原材料

水泥: PI 42.5 基准水泥(GB8076-2008), 曲阜中联水泥

韩冬冬: 女, 1988 年生, 博士研究生, 研究方向为聚合物改性水泥基材料 E-mail: hdd880216@163.com 钟世云: 通讯作者, 男, 1961 年生, 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为聚合物改性水泥基材料、固体废弃物综合利用等 E-mail: syzhong@tongji.edu.cn

有限公司生产,其勃氏比表面积为 3 530 cm²/g,主要化学组成见表 1(其中 IL 代表烧失量);水:自来水,去离子水(合成聚合物乳液时使用);消泡剂:矿物油疏水气相白炭黑及金属皂类消泡剂(NXZ),江苏省海安石油化工厂生产。

表 1 水泥化学组成(质量分数,%)
Table 1 The chemical compositions of the cement(mass fraction,%)

IL	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	f-CaO
1.4	20.98	4.87	3.52	63.25	2.81	2.41	0.57	0.89

所用聚合物乳液的基本性能见表 2 和表 3。聚合物乳液

采用预乳化半连续种子乳液聚合方法制备。乳化体系为相对于总单体质量 1%的十二烷基硫酸钠(C₁₂H₂₅SO₄Na)与 1.5%的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO9(C₁₂₋₁₄H₂₅₋₂₉O(CH₂CH₂O)₉H)复配。引发剂为过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈),其用量为总单体质量的 0.6%。将聚合所得到的聚合物乳液用氨水(NH₃·H₂O)调至 pH 值为 7~9 之间,用 120 目的滤网过滤,并掺入占聚合物乳液质量 0.5%的消泡剂。采用 OP10(C₈H₁₇C₆H₄O(CH₂CH₂O)₁₀H)作为聚合物乳液的稳定剂,其掺量为相对于乳液固体成分质量的百分比。聚合物乳液的代号用水溶性单体的缩写代号和其在总单体中所占的质量分数来表示。

表 2 使用单一水溶性单体聚合物乳液的基本组成和性能
Table 2 The compositions (by mass) and properties of latex prepared with one water-soluble monomer

Items		AA0	AA1	AA2	AA3	AA4	NMA2	HEMA2
Styrene/%		35	34.3	34	33.6	33.3	34	34
Butyl acrylate/%		65	64.7	64	63.4	62.7	64	64
AA/%		0	1	2	3	4	—	—
NMA/%		—	—	—	—	—	2	—
HEMA/%		—	—	—	—	—	—	2
Solid content/%		48	49	50	50	51	43	46
Monomer conversion/%		98.5	99.1	98.3	99.3	99.0	98.7	97.6
pH		8.0	7.5	7.0	8.1	7.2	8.0	8.0
T _g /℃		—	—	-2.1	—	—	-2.0	-2.1
Particle size (pH≈7)	Number average diameter/nm	115	128	132	130	127	118	118
	Polydispersity index, PDI	0.12	0.06	0.04	0.09	0.04	0.06	0.06
Stability test (GB/T20623)	Ca ²⁺ stability	Unqualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Unqualified
	Mechanical stability	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified

表 3 使用两种水溶性单体聚合物乳液的基本组成和性能
Table 3 The compositions (by mass) and properties of latex prepared with two water-soluble monomers

Items		AA1/NMA1	AA1/HEMA1	AA2/NMA2	AA2/HEMA2
Styrene/%		34	34	33.3	33.3
Butyl acrylate/%		64	64	62.7	62.7
AA/%		1	1	2	2
NMA/%		1	—	2	—
HEMA/%		—	1	—	2
Solid content/%		49	46	40	47
Monomer conversion/%		99.3	97.9	98.5	99.5
pH		7.5	7.9	8	7.0
T _g /℃		—	—	-2.0	-2.0
Particle size (pH≈7)	Number average diameter/nm	129	123	147	142
	Polydispersity index, PDI	0.02	0.04	0.06	0.04
Stability test (GB/T20623)	Ca ²⁺ stability	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified
	Mechanical stability	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物乳液在水泥浆中的稳定性评价

聚合物乳液稳定性的标准评价方法(离子稳定性、机械稳定性)并不能很好地评价聚合物乳液在水泥浆中的稳定性,因为许多通过了离子和机械稳定性评价的乳液,并不能在水泥浆体中保持稳定。其中一个现象是拌合物形如散砂,

没有工作性;或者刚刚拌合好的时候工作性较好,但很快失去流动性。另外一个现象是尽管水泥浆体有较好的工作性,但出现部分凝聚,凝聚量越大,稳定性越差,这种部分凝聚现象并不容易察觉。本实验用流动性随时间的变化和筛上残余率分别表征水泥浆的工作性和凝聚程度。

在流动性实验中,水灰比为 0.35,聚灰比为 0.1。先将

稳定剂 OP10 与聚合物乳液混合均匀,然后再将聚合物乳液与水混合均匀,加入水泥,用行星式净浆搅拌机搅拌 180 s。将拌好的水泥浆倒入一个置于水平玻璃板上的圆管(内径 23 mm,高度 50 mm)内,然后将圆管沿垂直方向缓慢提起,让浆体在玻璃板上流动 30 s,测量浆体相互垂直两个方向上的直径,取平均值为水泥浆的流动度。

筛上残余率参考 SHT 0099.6-91(乳化沥青水泥拌合性测定法)。该标准规定用手工搅拌沥青水泥混合物后过 0.15 mm 孔径筛,但本实验采用聚合物乳液与水泥机械搅拌后过筛孔直径为 125 μm 的方孔筛,因为机械搅拌更符合聚合物改性水泥基材料的实际工作情形。实验前先将聚合物乳液通过 125 μm 的方孔筛过滤。水泥浆体的制备方法与流动性实验相同。将筛子干燥称重,然后将制备好的水泥浆稀释至水灰比为 1,用行星式净浆搅拌机搅拌均匀后倒入筛中,并用水冲洗直至从筛中流出的水变清,最后将带有残留物的筛子在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重并记下重量。两次称量的差值除以实验中加入的固体总量即为聚合物改性水泥浆的筛上残余率。

1.2.2 聚合物乳液的 Zeta 电位和粒径分析

采用马尔文公司的 Zetasizer Nano ZS90 粒径电位分析仪测试。评价钙离子对聚合物乳液粒径和电位的影响时,用 1% (质量分数) CaCl_2 水溶液进行滴加调整。用 3% (质量分数) 的 NaOH 溶液或 1% (质量分数) 的稀 HCl 调整样品的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 水溶性单体含量对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的影响

不同 AA 含量的聚合物乳液在水泥浆中保持稳定所需 OP10 的掺量如表 4 所示。从表 4 可以看出,随 OP10 掺量的增加,所有聚合物乳液改性水泥浆的流动性均提高,筛上残余率均降低,说明 OP10 能够有效地提高聚合物乳液在水泥

表 4 AA 含量对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的影响

Table 4 Influences of AA content on the stability of latex in cement paste

Paste type	Dosage of OP10 %	Flowability of paste/mm			Residual ratio on sieve/%
		0 min	60 min	120 min	
Cement paste(C)	0	50	40	40	0.2
C+AA0	10	58	23 ^(a)	23 ^(a)	1.9
	13	67	40	40	1.8
C+AA1	8	23 ^(a)	— ^(b)	— ^(b)	30.6
	10	80	45	40	1.8
C+AA2	3	23 ^(a)	— ^(b)	— ^(b)	25
	5	57	100	89	2
C+AA3	3	25	37	38	7.9
	4	133	143	122	1.4
C+AA4	1	23 ^(a)	— ^(b)	— ^(b)	8.5
	3	104	139	137	1.2

Note: (a) the flowability of 23 mm means that the paste does not flow because it is the diameter of the tube for the test; (b) the symbol “—” means the paste is not a real paste but cohesionless particles

浆中的稳定性。若以(1)聚合物改性水泥浆的流动性超过纯水泥浆的流动性(2)聚合物改性水泥浆的筛上残余率不大于 2% 作为聚合物乳液在水泥浆中稳定的参考标准,那么,保持 AA0、AA1、AA2、AA3、AA4 乳液在水泥浆中稳定分别需要的 OP10 掺量为 13%、10%、5%、4%、3%,说明水溶性单体含量的增加有利于聚合物乳液在水泥浆中保持稳定。这一结果与聚合物乳液的稳定性随 AA 含量增加而增加的研究结果^[13]相一致。因为在乳液聚合过程中,水溶性单体参与共聚反应,并且由于其强亲水性,倾向于分布在乳胶粒的表面,与水分子形成较厚的水合层,使得乳胶粒的运动阻力增大,减少了乳胶粒之间的碰撞,并且较厚的水合层还可以通过空间障碍作用阻碍乳胶粒之间的聚结,因此在一定范围内,水溶性单体含量的增加有利于聚合物乳液保持稳定。

2.2 水溶性单体结构对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的影响

经典乳液聚合中水溶性单体的含量在 2% 左右^[14]。保持水溶性单体含量均为 2%,含不同结构水溶性单体的聚合物乳液在水泥浆中保持稳定所需 OP10 的掺量见表 5。仍以改性水泥浆的流动性超过纯水泥浆和筛上残余率不大于 2% 作为聚合物乳液在水泥浆中稳定的标准,那么含 AA、NMA、HEMA 的聚合物乳液在水泥浆中保持稳定所需要的 OP10 掺量分别为 5%、1%、13%。这说明在相同单体质量含量时,三种不同结构的水溶性单体对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的贡献大小分别为 NMA>AA>HEMA。

表 5 水溶性单体的结构对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的影响

Table 5 Influences of the structure of water-soluble monomer on the stability of latex in cement paste

Paste type	Dosage of OP10 %	Flowability of paste/mm			Residual ratio on sieve/%
		0 min	60 min	120 min	
C+AA2	3	23 ^(a)	— ^(b)	— ^(b)	25
	5	57	100	89	2
C+NMA2	0	— ^(b)	— ^(b)	— ^(b)	78.5
	1	90	93	71	1.7
C+HEMA2	8	53	30	28	2.0
	13	88	53	45	1.4

Note: (a) and (b) please see the notices after Table 4

2.3 两种水溶性单体共用对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的影响

以经典乳液聚合配方 2% AA 为基础,水溶性单体总量保持不变,用 NMA 或 HEMA 等质量比例替代 AA,聚合物乳液在水泥浆中保持稳定所需 OP10 的掺量见表 6。从表 6 中可以看出,AA1/NMA1 在水泥浆中保持稳定所需要的 OP10 掺量为 2%,介于 AA2(5%) 和 NMA2(1%) 之间。AA1/HEMA1 在水泥浆中保持稳定所需要的 OP10 掺量为 8%,介于 AA2(5%) 和 HEMA2(13%) 之间。

保持水溶性单体 AA 含量为总单体质量 2% 不变,在此基础上额外加入占总单体质量 2% 的 NMA 或 HEMA,聚合物乳液在水泥浆中保持稳定所需 OP10 的掺量也在表 6 中列

出。由表 6 可见,2% AA 和 2% NMA 共用的聚合物乳液(AA2/NMA2)不用添加稳定剂就能够在水泥浆中保持稳定,2%AA 和 2%HEMA 共用的聚合物乳液(AA2/HEMA2)只需要添加 1%OP10 即能在水泥浆中保持稳定。说明两种水溶性单体共用时,随水溶性单体总含量的增加,聚合物乳液在水泥浆中的稳定性增加。当保持水溶性单体的总含量不变时,聚合物乳液在水泥浆中的稳定性取决于所用水溶性单体的结构。这些实验结果进一步验证了前面的结论。

表 6 水溶性单体共用对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的影响
Table 6 Influences of the mixed water-soluble monomer on the stability of latex in cement paste

Paste type	Dosage of OP10 %	Flowability of paste/mm			Residual ratio on sieve/%
		0 min	60 min	120 min	
C+AA1/NMA1	1	23 ^(a)	— ^(b)	— ^(b)	17.3
	2	85	81	105	2.0
C+AA1/HEMA1	5	55	26	26	2.3
	8	103	55	59	1.8
C+AA2/NMA2	0	170	162	170	1.6
C+AA2/HEMA2	0	— ^(b)	— ^(b)	— ^(b)	66.9
	1	161	133	122	1.6

Note: (a) and (b) please see the notices after Table 4

2.4 水溶性单体对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的影响机制分析

聚合物乳液与水泥混合时,聚合物乳液的稳定性受水泥浆体的化学环境影响很大。对于阴离子型聚合物乳液,水泥浆体的高碱性环境会增加乳液的 Zeta 电位绝对值,有利于聚合物乳液的稳定,而水泥水化产生的钙离子会降低乳液的 Zeta 电位绝对值,降低聚合物乳液的稳定性^[15-16]。本研究所有乳液在聚合时的主要单体比例和乳化体系完全相同,因此聚合物乳液在水泥浆中的稳定性完全受水溶性单体的影响。水溶性单体由于其强亲水性,在参与共聚时往往倾向于分布在乳胶粒表面影响乳胶粒的表面性质,所以水溶性单体对聚合物乳液稳定性的影响又可以归因为其对乳胶粒表面性质的影响。为探索水溶性单体对本研究所用阴离子乳液在水泥浆中稳定性造成差异的原因,考察了钙离子浓度对聚合物乳液稳定性的影响,并对乳胶粒的表面性质进行了测试和分析。

2.4.1 水溶性单体对聚合物乳液钙离子稳定性的影响

含不同水溶性单体聚合物乳液乳胶粒径与钙离子浓度之间的关系见图 1。其中,乳胶粒径开始变大(乳胶粒之间发生聚结,聚合物乳液开始失去其稳定性)的钙离子极限浓度,称为聚合物乳液的钙离子临界凝聚浓度(CCC 值)^[17]。由图 1 可见,随水溶性单体总含量的增加,聚合物乳液的 CCC 值先提高后稳定。在水溶性单体含量相同时,含 NMA 聚合物乳液的 CCC 值最高,其次为含 AA 的聚合物乳液,再次为含 HEMA 的聚合物乳液。将聚合物乳液的 CCC 值与其在水泥浆中保持稳定所需 OP10 的掺量作图,如图 2 所示。两者之间虽然没有明确的相关关系,但总体来说,聚合物乳液的 CCC 值越高,其在水泥浆中稳定所需 OP10 越少。

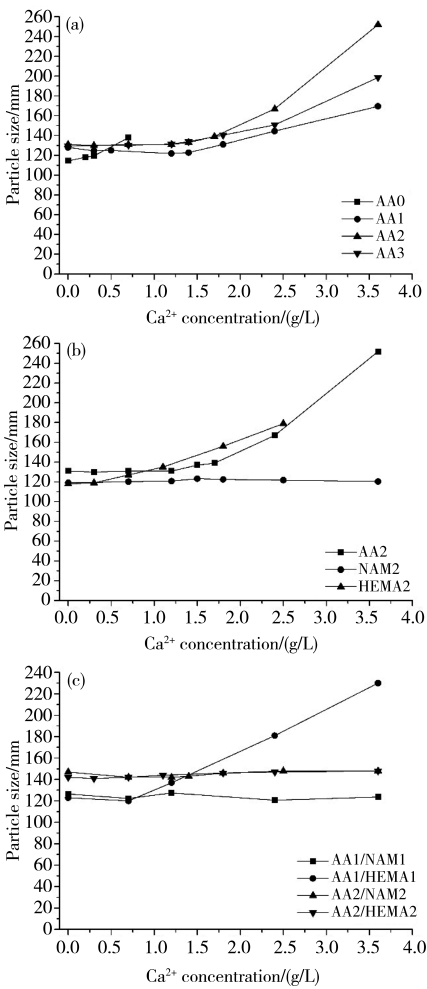


图 1 水溶性单体对聚合物乳液乳胶粒径和钙离子浓度之间关系的影响(pH≈7): (a)水溶性单体含量的影响, (b)水溶性单体结构的影响, (c)两种水溶性单体共用的影响

Fig. 1 Influences of water-soluble monomer on the relationship between Ca²⁺ concentration and particle size of latex (pH≈7):

- (a) influences of the content of water-soluble monomer,
- (b) influences of the structure of water-soluble monomer,
- (c) influences of the mixed water-soluble monomers

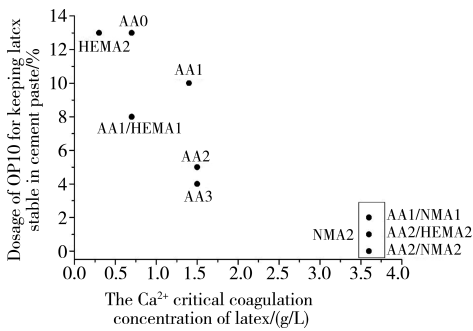


图 2 聚合物乳液临界钙离子凝聚浓度与其在水泥浆中稳定所需 OP10 量之间的关系(图中右下角方框中聚合物乳液在此钙离子浓度下粒径均未变大)

Fig. 2 The relationship between the critical coagulation concentration (CCC) of latexes and the dosage of OP10 required for keeping latexes stable in cement paste (the particle sizes of the samples in the box had no change at Ca²⁺ concentration of 3.6 g/L)

2.4.2 水溶性单体对聚合物乳液 Zeta 电位的影响

水溶性单体含量和种类对聚合物乳液 Zeta 电位的影响见表 7。不含钙离子时,AA0 乳液的 Zeta 电位为 -45.8 mV ,这应该是合成过程中所用的阴离子型乳化剂和引发剂所带电荷的贡献。随 AA 含量增加,聚合物乳液的 Zeta 电位绝对值增加,这是丙烯酸所带羧基在水中电离的结果。但在 AA 含量超过 2% 时,聚合物乳液的 Zeta 电位趋向于恒定,说明乳胶粒表面的羧基与表面活性剂的分布趋向于饱和。NMA 和 HEMA 的加入会降低乳胶粒表面的 Zeta 电位绝对值,这是由于 NMA 和 HEMA 在水中不会电离,而它们在乳胶粒表面的分布会降低吸附在乳胶粒表面的阴离子型乳化剂分子的数量。当 AA 与 NMA 共用时,不管是 AA1/NMA1 乳液还是 AA2/NMA2 乳液的 Zeta 电位均在 AA2 乳液和 NMA2 乳液的电位区间内。可以推测,乳胶粒表面能够容纳的水溶性单体有限,AA 和 NMA 各以一定比例占据乳胶粒的部分表面,从而使得聚合物乳液的 Zeta 电位绝对值低于 AA2 乳液而高于 NMA2 乳液。AA 与 HEMA 共用时对聚合物乳液 Zeta 电位的影响与 AA 与 NMA 共用时相似。

表 7 水溶性单体对聚合物乳液 Zeta 电位的影响($\text{pH}\approx 7$)

Table 7 Influences of water-soluble monomer on the Zeta potential of latex ($\text{pH}\approx 7$)

Latex type	Zeta potential/ mV	
	No Ca^{2+}	With 1.5 g/L Ca^{2+}
AA0	-45.8	-25.3
AA1	-51.4	-29.6
AA2	-56.3	-32.5
AA3	-54.5	-31.9
AA4	-56.6	-33.3
NMA2	-44.6	-23.7
HEMA2	-42.9	-22.5
AA1/NMA1	-45.8	-23.9
AA1/HEMA1	-49.6	-24.5
AA2/NMA2	-44.7	-23.3
AA2/HEMA2	-44.4	-24.1

当聚合物乳液中含有 1.5 g/L 钙离子时,由于钙离子对乳胶粒表面化学双电层的压缩作用,聚合物乳液的 Zeta 电位绝对值均出现大幅度的降低,但水溶性单体对聚合物乳液 Zeta 电位的影响与不含钙离子时表现出相同的趋势。很显然,水溶性单体的种类和含量会显著影响乳胶粒的表面电性质,但聚合物乳液的 Zeta 电位变化趋势与聚合物乳液的 CCC 值和聚合物乳液在水泥浆中的稳定性之间并没有表现出相关性。因此,水溶性单体对乳胶粒表面电位的影响不是影响聚合物乳液稳定性的主要因素。

2.4.3 水溶性单体在乳胶粒表面的分布分析

本实验所用三种水溶性单体虽然都能够以一定比例溶解在水中,但是由于分子结构不同,它们的亲水性也存在差异。根据有机概念图^[18],列出三种水溶性单体的无机性值(I)、有机性值(O)及其比值 I/O(见表 8),三种水溶性单体的 I/O 值大小顺序为 $\text{NMA} > \text{AA} > \text{HEMA}$,与水溶性单体对聚合物乳液的 CCC 值和对聚合物乳液在水泥浆中稳定性的贡献大小有很好的 consistency。可以推测水溶性单体的 I/O 值越

大(亲水性越强),其对聚合物乳液的稳定性提高效果越好。由文献[19-20]可知,当乳液聚合过程中主要单体相同时,水溶性单体的亲水性越强,其在主要单体中分布的浓度越低,越倾向于分布在水相中。可以推测,在乳液聚合过程中,NMA 单体更倾向于分布在水相中,从而使得参与共聚的 NMA 更倾向于分布在乳胶粒表面,其次为 AA,再次为 HEMA。水溶性单体在乳胶粒表面分布比较多时,能够结合更多的水分子,形成更厚的水合层,发挥更大的空间障碍作用,从而有效阻碍乳胶粒之间的聚结。

表 8 水溶性单体的无机性值/有机性值(I/O)

Table 8 The inorganic value/organic value (I/O) of water-soluble monomer

Type of water-soluble monomer	Inorganic value(I)	Organic value(O)	I/O
AA	152	60	2.50
NMA	302	80	3.75
HEMA	162	120	1.35

3 结论

(1)水溶性单体总含量在 $0\% \sim 4\%$ 范围内时,聚合物乳液在水泥浆中的稳定性随其含量的增大而提高。

(2)水溶性单体含量相同时,含 NMA 的聚合物乳液在水泥浆中的稳定性最好,其次是含 AA 的聚合物乳液,再次是含 HEMA 的聚合物乳液,与水溶性单体的无机性值和有机性值的比值大小表现出很好的一致性。

(3)聚合物乳液本身的钙离子临界凝聚浓度越高,其在水泥浆中的稳定性越好。

(4)水溶性单体越倾向于分布在乳胶粒表面,对聚合物乳液的稳定性越有利。

参考文献

- Jenni A, Holzer L, Zurbruggen R, et al. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars[J]. Cem Concr Res, 2005,35(1):35.
- Medeiros M H F, Helene P, Selmo S. Influence of EVA and acrylate polymers on some mechanical properties of cementitious repair mortars[J]. Constr Build Mater, 2009,23(7):2527.
- Zhao F Q, Li H, Liu S J, et al. Preparation and properties of an environment friendly polymer-modified waterproof mortar [J]. Constr Build Mater, 2011,25(5):2635.
- Fowler D W. Application of PC and PMC in industry and industrial environment[J]. Adv Mater Res, 2013,687:21.
- ACI 548.3R-9. Report of polymer-modified concrete[R]. Detroit: American Concrete Institute, 2009:4.
- Fowler D W. Polymers in concrete: A vision for the 21st century [J]. Cem Concr Compos, 1999,21(5):449.
- Zhao W J, Zhang Y, Zhao Y Z, et al. Effects of twain-20 on performance of PB-g-PSG latex modified cement mortar and its mechanism of action[J]. J Build Mater, 2014, 17(4): 566 (in Chinese).
- 赵文杰, 张羽, 赵彦芝, 等. 吐温-20 对 PB-g-PSG 胶乳改性水泥砂浆性能影响及作用机理[J]. 建筑材料学报, 2014,17(4):566.

(下转第 90 页)

老化 SBS 改性沥青二次改性再生工艺及机理研究*

姚晓光^{1,2}, 张万磊², 张争奇³, 栗培龙³

(1 滁州学院地理信息与旅游学院, 滁州 239000; 2 江苏中路工程技术研究院, 南京 211800;

3 长安大学特殊地区公路工程教育部重点实验室, 西安 710064)

摘要 为研究老化 SBS 改性沥青的二次改性再生效果, 比较不同工艺对再生效果的影响, 首先通过常规试验、SHRP 试验选择恰当的 SBS 改性沥青老化模拟方式, 然后对添加 SBS 改性剂、新沥青进行再生的 3 种工艺展开研究, 并借助红外光谱试验分析不同添加顺序对老化 SBS 改性沥青再生效果的影响, 确定了改性剂及新、旧沥青的最佳比例和最佳工艺。结果表明: 采用 RTFOT 试验进行老化模拟更加方便、科学, RTFOT 试验 5 h 获得的改性沥青指标与服务年龄为 7 年的 SBS 改性沥青一致; SBS 改性剂、新沥青添加顺序与老化沥青再生效果关系密切, 先将 SBS 改性剂和新沥青混合制备改性沥青, 再将改性沥青与老化沥青混合的工艺可使再生沥青性能最佳, 其中 SBS 最佳掺量为 4%, 新、旧沥青质量比为 2。

关键词 道路工程 SBS 改性沥青 二次改性再生 最佳工艺 最佳掺量

中图分类号: U416 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.016

Re-modification Recycling Process and Mechanism of
Aged SBS Modified AsphaltYAO Xiaoguang^{1,2}, ZHANG Wanlei², ZHANG Zhengqi³, LI Peilong³

(1 School of Geographic Information and Tourism, Chuzhou University, Chuzhou 239000; 2 Jiangsu Sinoroad Engineering Research Institute, Nanjing 211800; 3 Key Laboratory of Highway Engineering in Special Region of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064)

Abstract To study the re-modified recycling effect of SBS modified asphalt and compare the influence of different recycling process, the SBS modified asphalt aging simulation method was selected by the routine test and the SHRP test firstly in this paper. Then three kinds of processes were researched about recycling method that adding SBS modifier and new asphalt. On the basis of infrared spectrum test, the influence of different processes on recycling effect of aging SBS modified asphalt were analyzed. Finally, the optimal ratio and best process were determined, which including the content of SBS modifier, the ratio of new to old asphalt. The results showed that using RTFOT experiment in aging simulation is more convenient and scientific. The indicators of SBS modified asphalt after five hours RTFOT experiment accords with the asphalts applied for seven years. And the addition order between the SBS modifier and the new asphalt is closely related to the recycling effect of aging asphalt. The best process is that preparing modified asphalt with SBS modifier and new asphalt firstly, then mixing the modified asphalt and aging asphalt, with 4% SBS modifier and the ratio of new and old asphalt of 2.

Key words road engineering, SBS modified asphalt, re-modified recycling, best process, optimal content

0 引言

目前我国早期修建的改性沥青路面已处于养护维修期, 路面废料累积越来越多, 使得改性沥青路面的再生研究成为主流趋势^[1-4]。根据以往再生经验可知, 废改性沥青混合料重复利用之前需充分研究旧改性沥青的性能状况。目前, 关于 SBS 改性沥青再生的研究颇为丰富, Negulescu 等^[5-6]对改性沥青再生技术进行了研究, 通过添加新沥青的方式对回收沥青和实验室老化沥青进行再生, 发现利用新沥青再生老化改性沥青是可行的。Mohammad 等^[7]利用红外光谱和热分析技术研究了回收的改性沥青路面旧料中的沥青, 分析了其物理性能和化学成分, 并测试添加新改性沥青后其性能变化, 发现利用改性沥青再生后的沥青性能恢复效果较好。陈

华鑫等^[8-10]通过红外光谱及 GPC 试验分析了 SBS 改性沥青的老化与再生机理, 认为沥青老化主要是由于发生了氧化聚合反应, 老化沥青再生即进行组分调节, 实现新的化学平衡。况栋梁等^[11]对比研究了不同再生剂的优劣, 发现复合再生剂对老化 SBS 改性沥青的再生效果更佳, 可以修复 SBS 断裂的分子链, 当复合再生剂掺量达到老化沥青质量的 8% 时, 再生 SBS 改性沥青的性能基本接近原样改性沥青。甘新立等^[12]比较了不同再生方式对老化 SBS 改性沥青性能的影响, 建议利用新 SBS 改性沥青对老化沥青进行再生。但归纳可知, 现阶段关于老化 SBS 改性沥青的再生研究内容主要集中在微观层面或再生方式的优选。

此外, 通过试验研究发现, 采用 SBS 改性沥青对老化 SBS 沥青进行再生, 其各项性能均有较大幅度的改善, 尤其

* 安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2016B02); 国家自然科学基金(51008031); 交通运输部应用基础研究项目(2014 319 812 151)

姚晓光: 男, 1991 年生, 硕士, 助教, 主要从事高性能沥青路面材料及道路养护技术研究 E-mail: yxg19910815@126.com

是低温性能较添加基质沥青再生有很大优势,可以认为 SBS 改性沥青的添加对老化 SBS 沥青具有一定程度的二次改性^[9]作用。考虑到目前对老化 SBS 改性沥青二次改性再生效果的分析不够深入,而且老化 SBS 改性沥青的获取手段并不统一^[13],为解决此类问题,本实验针对性研究了 SBS 改性沥青的老化模拟手段,并对添加新沥青、SBS 改性剂的二次改性再生效果进行分析,研究不同工艺对再生沥青性能的影响,所得结论可为工程应用提供参考。

1 实验材料

1.1 基质沥青

选用 SK-90[#] 基质沥青作为研究对象,按规范进行性能检测,指标如表 1 所示。

1.2 SBS 改性剂

选用燕山石化星型 SBS 改性剂,型号 4303,主要质量技

表 1 基质沥青的性能指标

Table 1 Performance indexes of base asphalt

项目	单位	实测值	技术要求	试验方法
针入度(25℃,100 g,5 s)	0.1 mm	91.1	80~100	T0604
针入度指数 PI	—	0.967	-1.0~+1.0	T0604
软化点(环球法)	℃	43.5	≥42	T0606
10℃延度	cm	>100	≥45	T0605
含蜡量(蒸馏法)	%	1.10	≤2.2	T0615
15℃密度	g/cm ³	0.976	实测值	T0603
25℃密度	g/cm ³	1.031 7	实测值	T0603
RTFOT 后 质量变化	%	-0.31	≤±0.8	T0609
残留值 针入度比	%	70.1	≥57	T0604

术指标见表 2,值得注意的是,下文中改性剂的比例指占 90[#] 基质沥青的质量比。

表 2 SBS 改性剂的技术指标

Table 2 Technology indexes of SBS modifier

结构类型	嵌段比 S/B	充油率	挥发分	灰分	300%定伸应力	拉伸强度	扯断伸长率	扯断永久变形	熔体流动速率 g/10 min
星型	30/70	0%	≤0.7%	≤0.2%	≥2.2 MPa	≥16.0 MPa	≥700%	≤40%	0.5~2.5

2 SBS 改性沥青老化模拟试验筛选

2.1 老化模拟试验分析

目前获得老化沥青的渠道主要有 RTFOT、PAV、60℃烘箱及直接从旧沥青混合料中抽提等方式,本研究将根据获得老化沥青的质量、数量、时间三个因素,综合考虑选择合理的老化方式。

由于抽提试验获得的老化沥青常混有矿粉、三氯乙烯等杂质,严重影响老化沥青的各项指标;而且试验对抽提设备的精度要求也非常严格;此外,每次抽提所得的沥青不足 100 g,尚不足以进行三大指标试验,故根据需要,以及从所获沥青的质量、数量上而言,此法并不可取。

60℃烘箱老化试验更为接近路面夏季高温的环境,理应是较好的方法,但是此法至今并未推广,尚有争议之处。此外,通过 60℃烘箱老化试验获得使用 2~3 年的沥青需要 20 d 的老化模拟,而本研究回收沥青是已经使用了 7 年的沥青,因此获得服务年数相当的沥青需要更久的时间,故从时间和试验推广度上来说,此法不是最优的沥青老化模拟方法。

通过以上比较分析可知,对于本试验安排来说,通过抽提和 60℃烘箱进行 SBS 改性沥青的老化模拟都不是最佳的选择。考虑到目前长期老化试验常用的是 PAV,此外,通过延长 RTFOT 老化时间进行长期老化模拟的方法也逐渐被推广。因此,本研究着重比较这两种老化模拟方法,并与所用旧料中的沥青指标进行比较,以期得到最优的 SBS 改性沥青老化模拟方法。

2.2 RTFOT、PAV 老化模拟试验对比

改变 RTFOT 试验时间可以模拟使用不同年数的老化沥青,但对于该部分的研究大多针对基质沥青,研究^[13]指出基质沥青经 RTFOT 试验 4.5 h 后可以模拟已使用 5~6 年的老化基质沥青。由于基质沥青与 SBS 改性沥青在成分上

差异较大,故以成品 SBS 改性沥青为研究对象,对 RTFOT 与 PAV 试验之间的老化能力关系进行探讨,以确定最佳的改性沥青老化模拟方法及老化过程所需时间。

(1) RTFOT、PAV 老化条件对比分析

RTFOT 和 PAV 试验本质上都是沥青发生氧化反应。温度和氧气浓度是控制氧化速率的两个主要因素,温度越高、氧浓度越大,氧化反应速率越大。RTFOT 是在 163℃条件下,常压吹入热空气老化,而 PAV 是在温度为 90~110℃、空气压力为 2.1 MPa 下进行老化,易知两种试验的温度、压力明显不同。研究^[14]表明,沥青在高温下只是加快了老化速度,机理与野外老化无明显不同。另外,RTFOT 与 PAV 这两种老化方法均是通过提高老化温度或反应物浓度来加快老化进程,但是 RTFOT 老化过程中,沥青是在较高温度且开放的体系中进行,存在较大的轻组分挥发;而 PAV 是在加压、密闭的环境下进行的,基本不存在轻组分挥发。

考虑到 PAV 试验是在 RTFOT 试验的基础上进行,猜想延长 RTFOT 试验时间模拟长期老化的过程中,其轻质组分挥发是否可能主要发生在前 85 min。由于 SBS 改性剂有线型和星型之分,因此,为全面分析,选取两种 SBS 改性沥青进行研究,其中 SBS 改性剂分别为星型 SBS 改性剂(4303)、线型 SBS 改性剂(1301),掺量均为 5%,结果如表 3 所示。

表 3 RTFOT 试验过程中沥青质量变化

Table 3 Mass change of asphalt during RTFOT

改性沥青类型	SBS(线型)				SBS(星型)			
老化时间	85 min	2 h	4 h	6 h	85 min	2 h	4 h	6 h
质量损失/%	0.46	0.45	0.42	0.39	0.23	0.23	0.21	0.19

由表 3 中数据可知:

①两种 SBS 改性沥青经 RTFOT 老化 85 min、2 h、4 h 和 6 h 后,其质量变化有减小的趋势,这主要是因为 RTFOT

老化前期轻组分大量挥发,随着易挥发组分逐渐减少,老化后期主要表现为吸氧反应,因此出现质量损失减小的情况。

②星型 SBS 改性沥青随着老化时间的延长,其质量损失同样呈减小的趋势,但是相对于线型 SBS 改性沥青而言,星型 SBS 改性沥青的损失较小,星型 SBS 改性沥青在每个时间段的质量损失几乎是线型的一半。这主要是因为性能方面,星型 SBS 改性剂形成的空间网状结构对基质沥青而言具有更明显的优势,因此损失较小。

③无论线型还是星型 SBS 改性沥青,轻质组分的挥发都主要集中在老化初期。线型 SBS 改性沥青在 85 min 和 6 h 的质量损失仅相差 0.07%;星型 SBS 改性沥青在 85 min 和

6 h 的质量损失相差更小,仅有 0.04%。随着易挥发组分的逐渐减少,后期的挥发非常微弱,主要以吸氧反应为主。因此,先经过 85 min 的 RTFOT 老化再进行 PAV 与延时 RTFOT 老化在机理上差别不大。

(2)RTFOT、PAV 老化能力对比分析

为了研究不同时间 RTFOT 老化与 PAV 老化之间的差异,选取星型 SBS 改性沥青为主要研究对象,通过对其进行常规试验、SHRP 试验,最终得到 RTFOT 与 PAV 之间的关系,测试结果如表 4 所示。

对表 4 中数据进行线性回归,得到相应的回归曲线及其参数,见图 1、表 5。

表 4 不同情况老化后 SBS 改性沥青的性能指标
Table 4 Performance indexes of SBS modified asphalt after different aging ways

测试指标		未老化	RTFOT				PAV	回收 沥青	
			85 min	2 h	4 h	6 h			
BBR	25 ℃ 针入度/0.1 cm	70.9	60.1	54.3	47.9	36.9	43.1	42.8	
	软化点/℃	78.4	60.8	63.3	65.5	68.3	66.7	67.2	
	5 ℃ 延度/cm	42.6	24.9	19.3	13.7	6.1	10.0	9.1	
	135 ℃ 粘度/(Pa·s)	1.534	1.934	2.283	2.849	3.507	3.049	3.234	
	-12 ℃	S/MPa	32.3	34.1	37.9	39.0	42.5	40.6	41.1
		<i>m</i>	0.497	0.482	0.463	0.438	0.397	0.427	0.421
	-18 ℃	S/MPa	90.7	98.3	105.7	112.8	118.3	114.0	116.3
		<i>m</i>	0.441	0.437	0.424	0.391	0.336	0.377	0.352
DSR	64 ℃	(G^* /sinδ)/kPa	3.634	5.736	6.924	8.059	9.510	8.767	8.534
		(G^* • sinδ)/kPa	3.048	4.717	5.814	6.699	7.591	7.153	6.921
	70 ℃	(G^* /sinδ)/kPa	2.091	3.292	3.907	4.652	5.243	4.931	4.899
		(G^* • sinδ)/kPa	1.749	2.747	3.491	4.019	4.242	4.135	4.078

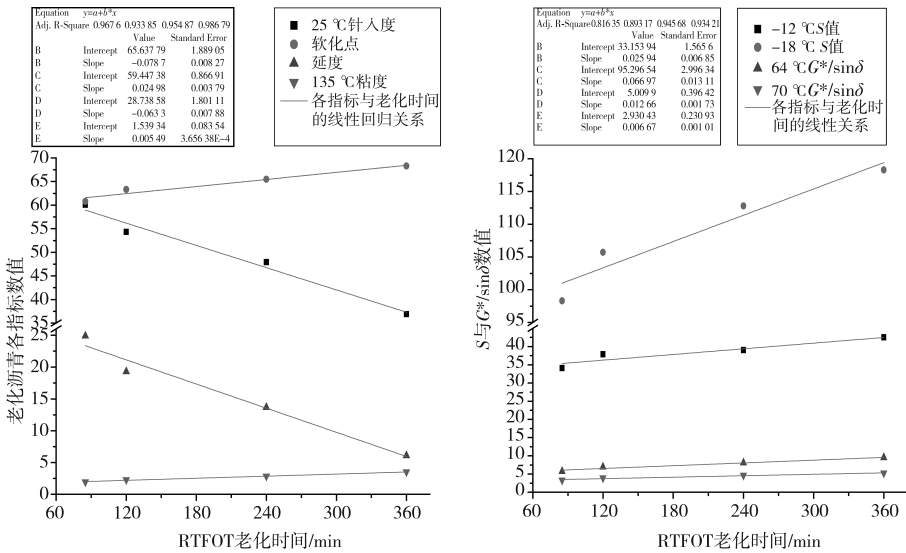


图 1 各指标与 RTFOT 老化时间线性回归曲线

Fig. 1 The linear regression curves of different indicators with RTFOT aging time

对数据进行线性回归分析,发现最小的 R^2 为 0.88,说明 SBS 改性沥青各项指标与 RTFOT 老化时间有很好的相关性,将 PAV 和回收沥青的各项指标数据进行转换,发现 4.8 h 的 RTFOT 试验 PAV 的老化程度相当于服务年龄为 5~6 年的 SBS 改性沥青路面,而约 5 h 的 RTFOT 试验相当于回收沥青的老化程度,即与选用的服务年龄为 7 年的 SBS

改性沥青路面老化程度一致。

虽然 RTFOT 与 PAV 老化均能较好地模拟沥青路面实际使用过程中的老化,但 PAV 要收集 RTFOT 短期老化的残留物,在 2.1 MPa 的压力下老化 20 h,过程复杂,且仪器配备较为困难;而采用延时 RTFOT 老化模拟试验,操作简单、试验周期短、数据可靠,对于缺少长期老化设备的单位可以

表 5 SBS 改性沥青性能指标与老化时间的线性回归结果
Table 5 Linear regression results of performance indexes of SBS modified asphalt and aging time

指标	线性回归	a	b	R^2	PAV (y_1)	x_1/h	回收沥青 (y_2)	x_2/h
25 °C 针入度		65.64	-0.078	0.97	43.1	4.8	42.8	4.9
软化点		59.48	0.025	0.93	66.7	4.8	67.2	5.1
5 °C 延度		28.74	-0.063	0.95	10.0	5.0	9.1	5.2
135 °C 粘度		1.54	0.005	0.99	3.012	4.8	3.049	5.0
S	$y=a+b \times x$							
	-12 °C	33.15	0.026	0.88	40.6	4.7	41.1	5.1
	-18 °C	95.30	0.067	0.89	114.0	4.8	116.3	5.2
$G^*/\sin\delta$	64 °C	5.01	0.013	0.95	8.767	4.8	8.534	4.9
	70 °C	2.93	0.007	0.93	4.931	4.8	4.899	4.8

用延时 RTFOT 代替 PAV 试验进行老化模拟。

因此,根据本试验需要,为方便进行更多的试验研究,下文中统一采用通过 RTFOT 试验 5 h 后的老化 SBS,以期能够更加接近所用的老化沥青指标。

3 老化 SBS 改性沥青二次改性

目前沥青再生主要基于组分调节理论,即向老化沥青中添加新沥青或再生剂以补充缺失的化学成分。以往新沥青多用标号较高的基质沥青,并且再生对象也多为基质沥青,添加新沥青的方法虽可使老化沥青的各项指标得到不同程度的恢复,如针入度、软化点、粘度指标可达到一般基质沥青水平,但其高、低温性能恢复不够理想。文献[12]指出,SBS 改性沥青对老化沥青进行再生后,其各项性能有较大幅度的提升,尤其是低温性能,猜想这一结果可能与改性沥青中的 SBS 改性剂有关。SBS 改性沥青的添加对老化沥青具有一定程度的二次改性作用。目前我国对老化沥青二次改性问题仍处于研究阶段,因此,为有效解决二次改性的相关问题,提出合理化建议,下面通过改变新沥青和 SBS 改性剂的掺加顺序,系统研究掺加工工艺对再生沥青性能的影响。

3.1 二次改性概述

二次改性是基于相似相溶原理完成的,通常有两种途径:

表 6 二次改性再生的三种工艺

Table 6 Three kinds of processes of re-modified recycling

工艺	流程
I (同时)	① 加热基质沥青至 150 °C 左右; ② 15 min 内多次缓慢加入备好的 SBS 改性剂,边加入边人工搅拌; ③ 剪切混合物 45 min,并将沥青置于 175 °C 的烘箱中发育 3 h; ④ 取出,170 °C、5 000 r/min 条件下,高速搅拌 20 min,消除多余气泡和明显颗粒; ⑤ 将制备好的 SBS 改性沥青倒入备好的老化 SBS 改性沥青,在 170 °C 烘箱中恒温 20 min; ⑥ 165 °C、1 000 r/min 条件下处理 15~20 min,最后人工搅拌 5 min 后浇模
II (先)	① 加热老化沥青至 165 °C,并在 20 min 内分多次缓慢加入 SBS,边加边人工搅拌; ② 165 °C、5 000 r/min 条件下高速剪切 45 min 后,倒入新基质沥青,并将混合后的沥青置于 165 °C 的烘箱中发育 2 h; ③ 取出后 5 000 r/min 高速搅拌 20 min,消除多余气泡和明显颗粒,最后人工搅拌 5 min 后浇模
III (后)	① 将基质沥青与旧 SBS 改性沥青在 165 °C 烘箱中恒温混合 20 min; ② 165 °C、20 min 内分多次缓慢加入 SBS,边加边人工搅拌; ③ 以 5 000 r/min 的转速剪切 45 min 后,将沥青置于 165 °C 的烘箱中发育 2 h; ④ 取出,165 °C、5 000 r/min 条件下高速搅拌 20 min,消除多余气泡和明显颗粒,最后浇模

3.2 二次改性的再生工艺优劣比选

(1) 新沥青及改性剂掺量确定

通常情况下,新、旧沥青比例及 SBS 改性剂的比例与二

一是基于再生剂功能,利用再生剂与原样沥青间较小的溶度差,进行“相似者”之间的相溶,使旧沥青中残存的 SBS 或新添加的 SBS 在再生剂中充分溶胀,发挥其改性功能;二是通过添加 SBS 改性沥青,老化沥青再生过程中新沥青的组分调整了老化沥青失衡的组分,使老化沥青得到再生,而改性沥青中的 SBS 改性剂利用再生沥青中新沥青良好的溶胀分解能力,就有可能通过新沥青的油分降低沥青与聚合物表面间的界面张力,从而增加相容性,将有利于重构稳定的新型胶体结构,既可以将普通老化沥青再生成为改性沥青,也可对再生沥青二次改性,成为新的改性沥青,达到二次改性的目的。

鉴于第二种方法简单易行、成本低,且具有广阔的应用前景,故对该途径的三种工艺进行研究。三种工艺以基质沥青、SBS 改性剂在老化沥青中添加的先后顺序命名:其中工艺 I 是老化沥青中同时加入基质沥青和 SBS 改性剂,工序为先加热基质沥青,然后添加 SBS 改性剂制备改性沥青,最后加热混合改性沥青与老化沥青;II 是老化沥青中先添加 SBS 改性剂,再加入基质沥青,即先加热老化沥青,然后添加 SBS 改性剂,最后添加基质沥青;III 是老化沥青中先加入基质沥青,再加入 SBS 改性剂,即先加热混合老化沥青与基质沥青,最后添加 SBS 改性剂。三种工艺中涉及的时间及搅拌速度通过文献查阅^[15]及前期试验确定,如表 6 所示。

次改性过程的工艺没有直接关系,为了能够较直观地比较三种工艺的优劣,根据相关文献^[16-18]及前期试验研究结果选择新、旧沥青质量比范围有 0.5:1、1:1、2:1、3:1、4:1,SBS 改性

剂掺量包括 0%、2%、4%、6%，然后按照规范进行针入度、软化点、延度及粘度试验确定新沥青与旧沥青的比例及 SBS 改

性剂的掺量,最终试验结果如图 2 所示。

根据图 2 中再生沥青各性能指标变化趋势可知:

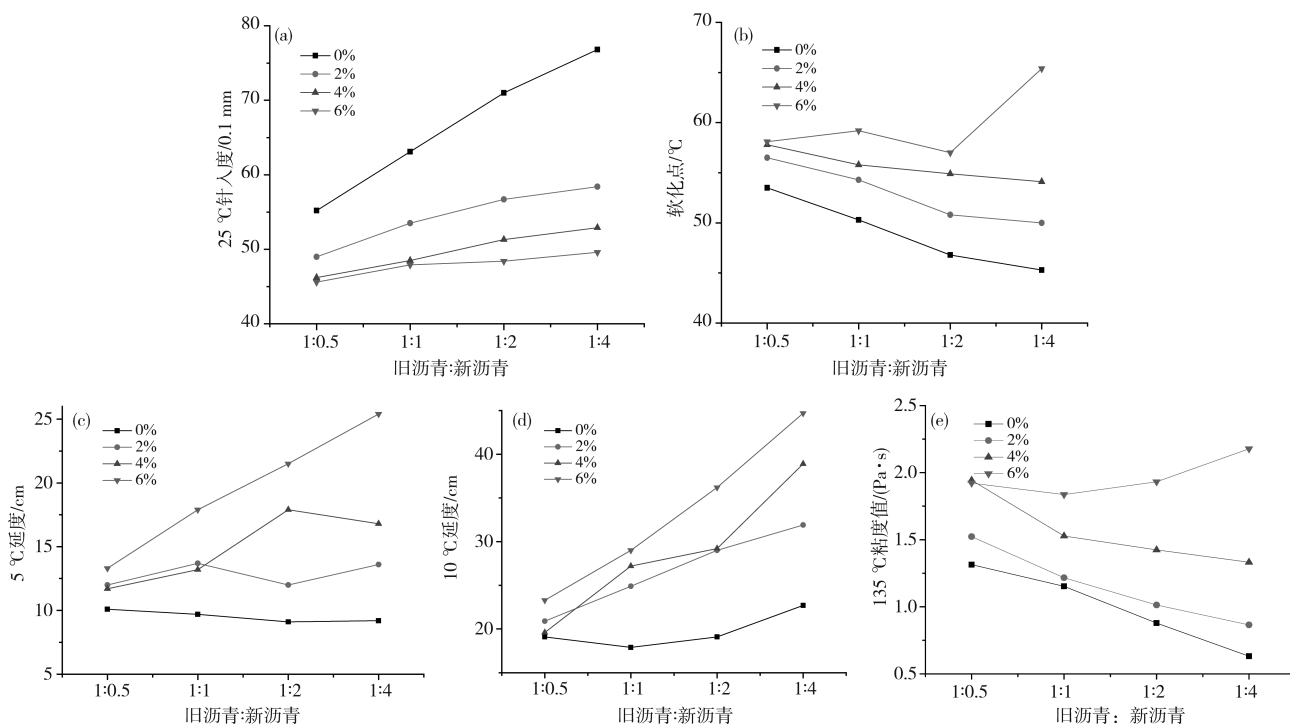


图 2 再生沥青 II 各项性能指标变化趋势

Fig. 2 The variable trend of performance indicators about recycling asphalt II

①图 2(a)表明,改性剂掺量的变化对于老化沥青再生后的 25 °C 针入度指标的变化趋势没有影响。添加不同掺量的改性剂后,老化沥青的 25 °C 针入度随着新沥青量的增加均呈现逐渐增大的趋势,但是增加幅度却与未添加 SBS 的变化情况差异较大。SBS 掺量的逐渐增加使得沥青的稠度变大,因此随着 SBS 改性剂掺量的增大,相同条件下的再生沥青针入度值减小。

②观察图 2(b)、(e)发现,SBS 改性剂的掺量大小对再生沥青的软化点、粘度变化趋势影响较大。当 SBS 掺量为 6% 时,指标值随着新沥青添加量的增加呈逐渐增大的趋势,这与改性剂掺量为 0%、2%、4% 时的变化情况相反,主要是因为聚合物吸收了部分饱和分和芳香分之后,沥青中原有的组分配伍发生明显改变,沥青中的饱和分、芳香分含量相对降低,胶质和沥青质含量相对上升,这必然使沥青自身的物理性质发生变化,导致沥青稠度变大,进而使得软化点和粘度指标出现上升的情况。这也说明过多的改性剂掺量虽然使得延度值恢复情况更好,但粘度增大可能导致施工和易性变差,所以应该选择合适的 SBS 改性剂掺量。

③观察图 2(c)、(d)可以发现,5 °C、10 °C 延度变化差异较大,尤其是 5 °C 延度,其变化趋势相对复杂,在 SBS 改性剂掺量较小时,5 °C 延度变化无规律(如掺量为 2%、4% 时),但是当掺量为 6% 时,变化规律明显,涨幅较大。这可能是因为,在改性剂掺量为 2%、4% 时,新沥青还不能达到常规 SBS 改性沥青的性能,该条件下的新沥青掺入老化沥青中,并不能充分发挥改性沥青的性能,此时添加改性沥青后的混合沥青偏向于基质沥青的性能,所以 5 °C 延度的改善情况相对紊乱,掺入 6% 改性剂的新基质沥青加入基质沥青后则较优。

根据图 2(c),在新、旧沥青比例为 1:1 和 2:1 时,再生后的沥青的 5 °C 延度随改性剂掺量增加变化不同,比例为 1:1 时,2% 与 4% 的情况相差不大,而 2:1 时,4% 则明显优于 2%。这主要是因为改性沥青的性质取决于聚合物与沥青相互作用而形成的界面层性质。低剂量的 SBS 在沥青中均为独立粒子,只有使剂量增至某一限度,缩短粒子间距才能使改性沥青的性质较基质沥青有明显的改变,从而获得较好的改性效果^[19-20]。因此,4% 的 SBS 掺量更适合本研究的老化沥青再生。相对于图 2(c),图 2(d)的变化规律情况较为明显,因为 10 °C 延度对于基质沥青而言也是规范中应该检测的指标,此时再生沥青不会因聚合物与沥青相互作用形成的界面层而产生较大的差异,因此从总体而言,该指标与新沥青掺量、SBS 改性剂掺量呈正相关关系。

综合以上分析可知:各种比例中,在新沥青与旧沥青比值为 2 时最优,并且在此条件下,SBS 改性剂掺量为 4% 时,其各方面性能充分发挥。

(2) 三种工艺之间的比较

为比较不同工艺顺序对老化沥青二次改性再生工艺及再生效果的影响,控制新沥青含量为旧沥青 2 倍,SBS 改性剂掺量为 4%,对 3 种再生沥青相关性能进行试验。

① 常规及 SHRP 试验

按规范对不同工艺制备的三种再生沥青各项性能指标值进行测定,包括三大指标、粘度及 SHRP 指标,结果如图 3、图 4 所示。

由图 3、图 4 可知,在老化的 SBS 改性沥青中掺加 SBS 改性剂、基质沥青后,不同的掺加顺序其性能变化各不相同。从三大指标试验、粘度试验、BBR 试验结果发现,工艺 I、II

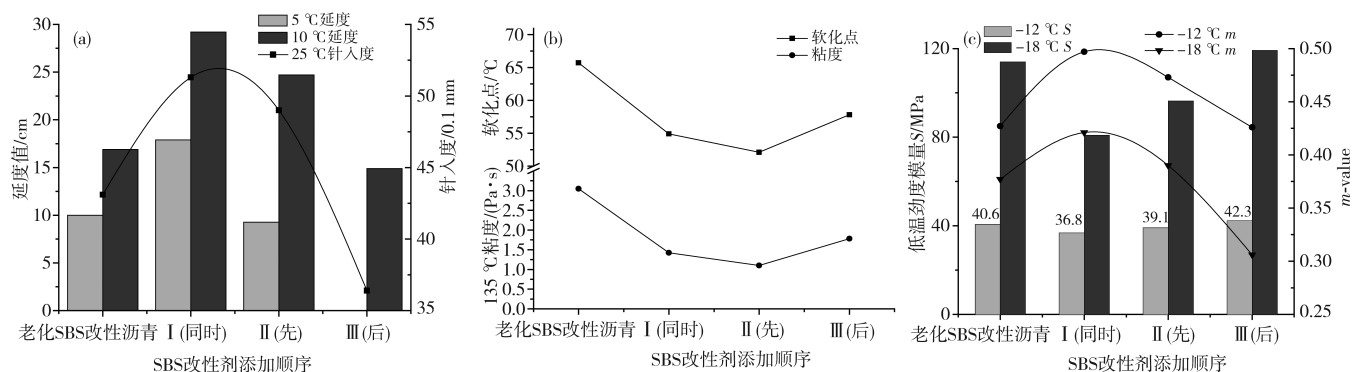


图 3 不同工艺对再生沥青性能的影响

Fig. 3 The performance variable of recycling asphalt in different process

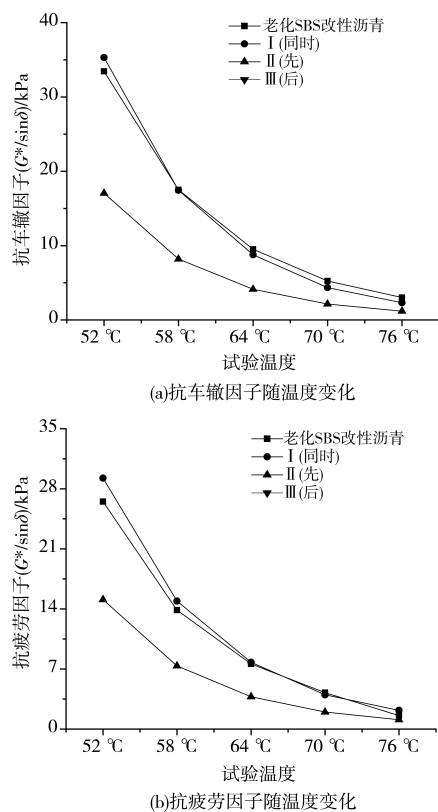


图 4 再生沥青 DSR 试验指标与温度的关系

Fig. 4 Relation between performance indexes of recycling asphalt and temperature in DSR

对老化沥青的再生有利, 均能明显提高沥青的抗低温性能, 降低沥青的粘度及稠度; 而工艺 III 形成的再生沥青在 5 °C 延度试验时出现直接断裂现象, 并且劲度模量值 S 变大, m 值变小, 说明沥青试样越脆, 当温度下降使路面产生收缩时, 材料中的拉应力增大, 路面低温开裂的可能性增大, 因此工艺 III 是不可取的。

另外, 通过 DSR 试验结果可知, 相对于工艺 II, 工艺 I 制备的再生沥青抗车辙因子和抗疲劳因子最大, 因此工艺 I 对再生沥青的高温、低温性能均具有较好的改善作用, 故选择工艺 I 作为老化沥青二次改性及再生的制备流程。

② 红外光谱试验结果

本研究中采用德国 Bruker Optics 公司生产的 TENSOR27

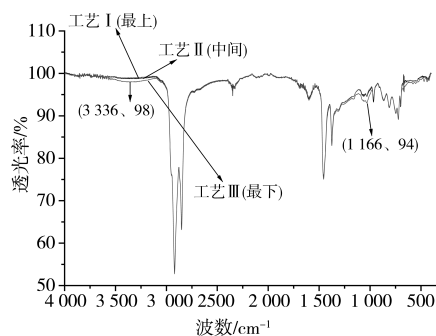


图 5 不同工艺时再生沥青的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectrum of recycling asphalt in different process

傅里叶红外光谱仪, 得到不同工艺时再生沥青的红外光谱如图 5 所示。

通过图 5 同样可以发现, 最后添加 SBS 改性剂的方式, 即工艺 III, 可使再生沥青在 3336 cm^{-1} 和 1666 cm^{-1} 处的吸收峰明显与另外两种不同, 其中 3336 cm^{-1} 处是羟基的吸收峰, 1666 cm^{-1} 处是亚砷的吸收峰, 此时的透光率小, 吸收峰强度高, 说明工艺 III 过程中 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团都有一定程度的增加, 很多短链碳氢化合物发生加成、聚合反应后, 生成了更多的长链化合物, 即老化沥青中的油分含量未增反减, 芳香分和胶质向沥青质转化, 同时伴随着沥青的硬化和脆化^[21]。故可知最后添加 SBS 改性剂不利于老化沥青性能的恢复, 反而导致老化现象更加严重。

4 结论

(1) RTFOT、PAV、60 °C 烘箱或是直接从旧沥青混合料中抽提都可以获得老化沥青, 但是从获得老化沥青的质量、数量、时间上考虑, 应选择通过 RTFOT 试验 5 h 获得需要的老化沥青。

(2) 添加 SBS 改性剂和新沥青可较好地恢复老化沥青的各项性能指标, 通过试验对比发现该再生方式在新、旧沥青质量比例为 2:1, SBS 改性剂掺量为 4% 时, 对再生沥青的性能恢复最有利。

(3) 根据大量试验研究发现, 老化 SBS 改性沥青的二次改性再生是可行的, 但是不同工艺对老化沥青二次改性再生的效果差异较大, 就研究的 3 种工艺而言, 先将 SBS 改性剂

和新沥青混合,即先制备改性沥青,再将改性沥青与老化沥青混合的工艺最优。

(4)本研究解决了老化改性沥青的制备问题,对老化沥青的二次改性再生工艺进行了试验研究,得到了较好的结果,建议进一步研究第一种途径条件下的二次改性结果,以丰富老化沥青的二次改性再生内容。

参考文献

- 1 Cong Peiliang, Luo Weihua, Xu Peijun, et al. Investigation on recycling of SBS modified asphalt binders containing fresh asphalt and rejuvenating agents[J]. Construction Building Mater, 2015,91(30):225.
- 2 Cong Peiliang, Zhang Yihan, Liu Ning. Investigation of the properties of asphalt mixtures incorporating reclaimed SBS modified asphalt pavement[J]. Construction Building Mater, 2016,113(15):334.
- 3 Zhang Zhengqi, Zhang Ke, Yao Xiaoguang, et al. Quantitative analysis of energy consumption and emission of plant-mixed hot recycling technology[J]. J Jiangsu University(Nat Sci Ed),2015,36(5):615(in Chinese).
张争奇,张苛,姚晓光,等. 厂拌热再生技术能耗与排放量化分析[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2015,36(5):615.
- 4 Sun Lu, Wang Yuanyuan, Zhang Yongming. Aging mechanism and effective recycling ratio of SBS modified asphalt[J]. Construction Building Mater, 2014,70(15):26.
- 5 Darange Codrin. Characterization of aged polymer modified asphalt cements for recycling purposes[D]. USA: Louisiana State University, 2005.
- 6 Negulescu Ioan I, Darange Codrin, Wu Zhong, et al. Use of recycled polymer modified asphalt binder in asphalt concrete pavements[C]//61st Annual Technical conference-ANECT, Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers. Nashville, TN, United States, 2003.
- 7 Mohammad Louay N, Negulescu Ioan I, Wu Zhong, et al. Investigation of the use of recycled polymer modified asphalt binder in asphalt concrete pavements[C]// Asphalt Paving Technologists Proceeding of the Technical Sessions, Asphalt Paving Technology,2003.
- 8 Chen Huaxin, Zhou Yan, Wang Binggang. Dynamic mechanics performance of aged SBS modified asphalt[J]. J Chang'an University (Nat Sci Ed), 2009,29(1):1(in Chinese).
陈华鑫,周燕,王秉纲. SBS 改性沥青老化后的动态力学性能[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2009,29(1):1.
- 9 Chen Jingyun, Qiu Longliang. Analysis of the mechanism of aging and regeneration of SBS modified asphalt based on the infrared spectrum[J]. J Shenyang Jianzhu University (Nat Sci), 2012,28(5):859.
陈静云,邱隆亮. SBS 改性沥青老化与再生机理的红外光谱[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2012,28(5):859.
- 10 Feng Xiao, Ye Fen, Huang Peng. Infrared spectrum analysis of carbonyl absorbance on asphalt aging[J]. J Building Mater, 2008,11(3):375(in Chinese).
丰晓,叶奋,黄彭. 基于沥青老化的红外光谱羰基吸光度分析[J]. 建筑材料学报, 2008,11(3):375.
- 11 Kuang Dongliang, Yu Jianying, Cheng Huaxin, et al. Effect of rejuvenators on performance and microstructure of aged asphalt[J]. J Wuhan University of Technology (Master Sci Ed), 2014,29(2):341.
- 12 Gan Xinli, Zheng Nanxiang, Ji Xiaoping. Prediction analysis of recycled performance for aged SBS modified asphalt[J]. J Jiangsu University(Nat Sci Ed), 2014,35(6):715(in Chinese).
甘新立,郑南翔,纪小平. 老化 SBS 改性沥青再生性能预估分析[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2014,35(6):715.
- 13 Li Peilong, Zhang Zhengqi, Wang Binggang, et al. Experimental research on thermo-oxidative aging for simulation of pavement asphalt aging[J]. J Zhengzhou University (Eng Sci), 2008,29(1):119(in Chinese).
栗培龙,张争奇,王秉纲,等. 道路沥青热氧老化模拟试验研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2008,29(1):119.
- 14 Huang Shin Che, Mang Tia, Byron E Ruth. Laboratory aging methods for simulation of field aging of asphalts[J]. J Mater Civil Eng, 1996,8(3):147.
- 15 Chen Huaxin. Characteristics and mechanism of styrene butadiene styrene polymer[D]. Xi'an: Chang'an University, 2006(in Chinese).
陈华鑫. SBS 改性沥青路用性能与机理研究[D]. 西安: 长安大学, 2006.
- 16 Ran Longfei, He Zhaoyi, Cao Qingxia. Performance research of regenerative agent based on SBS modified asphalt[J]. J Building Mater, 2015,18(4):578(in Chinese).
冉龙飞,何兆益,曹青霞. SBS 改性沥青再生剂性能研究[J]. 建筑材料学报, 2015,18(4):578.
- 17 He Zhaoyi, Ran Longfei, Cao Qingxia. Mechanism study of recycle of SBS modified asphalt based on spectrum analysis[J]. J Building Mater, 2015,18(4):900(in Chinese).
何兆益,冉龙飞,曹青霞. 基于光谱分析的 SBS 改性沥青再生机理研究[J]. 建筑材料学报, 2015,18(4):900.
- 18 Li Lihan, Zhang Mingjie, Qi Wenyang. Regeneration of aged SBS modified asphalt and its mechanism analysis[J]. J Chang'an University (Nat Sci Ed), 2017,37(3):1(in Chinese).
李立寒,张明杰,祁文洋. 老化 SBS 改性沥青再生与机理分析[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2017,37(3):1.
- 19 黄晓明,赵永利. 沥青路面再生利用与实践[M]. 北京:科学出版社, 2014:41.
- 20 Chen Jingyun. Experimental study on recycling methods of asphalt pavement[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011(in Chinese).
陈静云. 沥青路面再生方法的试验研究[D]. 大连:大连理工大学, 2011.
- 21 Xu Zhirong, Chen Zhongda, Chang Yanting, et al. Application of infrared spectroscopy to detect the dosage of SBS in modified asphalt[J]. J Chang'an University (Nat Sci Ed), 2015,35(2):7(in Chinese).
徐志荣,陈忠达,常艳婷,等. 改性沥青 SBS 含量的红外光谱分析[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2015,35(2):7.

(责任编辑 余波)

温度对含模拟 α -高放核废液的磷酸镁水泥固化体性能的影响*

傅明娇¹, 杨海林^{1,2}, 吴传明¹, 张影², 尤超¹, 钱觉时¹

(1 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045; 2 重庆工商大学环境与资源学院, 重庆 400067)

摘要 利用磷酸镁水泥(Magnesium potassium phosphate cement, MPC)对模拟 α -高放核废液(HLW)进行固化, 研究温度对固化体力学性能、物相组成、微观形貌及核素 Cs^+ 浸出率的影响。BET、XRD、SEM 及 AAS 等测试结果表明, 室温下 MgO 、 KH_2PO_4 与高放核废液反应形成致密结构; 随着温度的升高, 固化体脱水, 400 °C 时孔道结构增多, 平均孔径增大, 抗压强度降低, Cs^+ 浸出率增加; 温度继续升高, 磷酸镁水泥烧结陶瓷化, 平均孔径逐渐减小, 抗压强度增大; 900 °C 时固化体表现出良好的陶瓷结构特征, 晶粒完全熔融, 晶粒间没有明显界线, Cs^+ 的 28 d 浸出率为 $7.21 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。不同温度下高放核废液的磷酸镁水泥固化体核素 Cs^+ 的浸出率均能达到玻璃固化体的性能要求, 表明磷酸镁水泥用于固化高放核废液具有明显优势。

关键词 高放核废液 固化 磷酸镁水泥

中图分类号: TU526 **文献标识码**: A **DOI**: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.017

Effects of Temperature on the Properties of α -High-level Radioactive Waste Immobilized, Hardened Magnesium Phosphate Cement

FU Mingjiao¹, YANG Hailin^{1,2}, WU Chuanming¹, ZHANG Ying²,
YOU Chao¹, QIAN Jueshi¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045; 2 College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067)

Abstract The magnesium potassium phosphate cement (MPC) were used for immobilization of liquid acidic α -high-level radioactive waste (HLW). This work focused on the impact of heat-treatment temperature on mechanical property, phase, microstructure and Cs^+ leaching rate of the solidified MPC. BET, XRD, SEM and AAS results showed that the ambient temperature reaction of MgO , KH_2PO_4 and HLW could form a dense structure, several kinds of phosphate was interspersed in the structure. The solidified MPC dehydrated with the increase of heat-treatment temperature, and obtained more pore structure, large average pore size, lower compressive strength and high Cs^+ leaching rate after sintering at 400 °C. As the temperature continued to rise, the solidified MPC was sintered and formed ceramic while the average pore diameter decreased and the compressive strength increased. The solidified MPC turned into ceramic structure after sintering at 900 °C. Crystal grains melt down completely. The 28 d leaching rate of Cs^+ in the solidified MPC was $7.21 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$. The leaching rate of Cs^+ could reach the performance requirements of the vitrification form agent of the MPC solidified liquid with HLW at different heat-treatment temperatures, which showed obvious advantages of MPC in solidifying the HLW.

Key words high-level radioactive waste, immobilization, MPC

0 引言

核能的广泛应用引起核废料的大量积累, 按照放射能水平核废料可分为低水平、中水平和高水平。高水平放射性核废料中的液体主要来源于乏燃料后处理过程中产生的酸性废液, 具有放射性水平高、核素衰变期长、放射毒性高等特点^[1-2], 简称为高放核废液(High-level radioactive waste, HLW)。为防止 HLW 中放射性元素的泄露和迁移, 减少其对生物圈的影响, 对 HLW 进行及时有效的处理显得尤为重要^[2-5]。目前, 对高放核废液的处理手段是将其固化后进行深层地质处置, 固化方法主要有玻璃固化、陶瓷固化、人造岩石固化和热压水泥固化等^[3-7]。

磷酸镁水泥(MPC)具有凝结硬化快、早期强度高等特点^[8], 其中磷酸钾镁水泥由于早期水化放热低, 已广泛应用于重金属及毒性物质的固化^[9-10]。室温条件下, MgO 和 KH_2PO_4 反应形成 K 型鸟粪石 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将其用于核废料和危险废弃物固化时, 需要固化稳定的核素及重金属元素能直接进入 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构中, 实现对核素及重金属元素的良好固化^[11-13]。K 型鸟粪石 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与天然磷酸盐矿物类似, 在地质介质中具有良好的理化稳定性, 且磷酸盐不溶于地下水的性质决定了其具有良好的隔离性能^[14]。Vinokurov 等^[14]通过 PCT、TCLP 两种浸出实验方法测试了磷酸镁水泥高放核废料固化体中 Np 、 Pu 、 Am 、 Cs 等核素离子浸出率, 结果表明磷酸钾镁水泥在室温

* 国家自然科学基金国际合作项目(5141101039); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ1600636)

傅明娇: 女, 1992 年生, 硕士研究生, 研究方向为高放核废液固化 E-mail: fmjblue@163.com 钱觉时: 通讯作者, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为胶凝材料、混凝土和固体废弃物资源化 E-mail: qianjueshi@163.com

下能有效固化高放核废料。与其他胶凝材料相比,MPC 可以在较大的 pH 值范围内固化 HLW 中的阳离子,因此具有较大的 HLW 承载包容量。

高放核废液中的放射性核素在辐射过程中释热率大于 2 kW/m³,在数百年的地质处置中可使固化体升温至 200~400 ℃,引起固化体内晶格畸变,严重影响固化体的耐久性^[5,15]。因此,需考虑温度升高对磷酸镁水泥高放核废液固化体的影响。研究显示,温度升高对磷酸盐水泥水化产物晶粒的发育程度、微观形貌、烧结致密程度以及力学性能等有较大影响^[16]。赖振宇^[17-18]研究了低放射性磷酸镁水泥固化体的热稳定性,结果表明磷酸镁水泥在 1 400 ℃高温烧结后仍保持结构稳定,试样表面没有裂纹,具有良好的热稳定性。黄陈程^[19]证实磷酸镁水泥经高温烧结后结构更加致密,具有类似于陶瓷的特征。

本工作利用磷酸镁水泥的高温稳定性,针对磷酸镁水泥高放核废液固化体在长期地质处置过程中应具有耐久性,研究温度对 MPC 固化体性能的影响,特别探究更高温度下 MPC 固化体的陶瓷化过程,探讨 MPC 用于固化高放核废液

的可能性,并通过高温处理实现对高放核废液的长期和安全处置。

1 实验

1.1 原材料

表 1 为重烧氧化镁、磷酸盐以及缓凝剂硼砂的纯度及产地,表 2 为处理后 α-高放核废液的主要成分^[8]。实验用的 α-高放核废液的主要成分与表 2 相同,采用放射性核素同位素及重金属元素的硝酸盐化学试剂进行模拟制备。模拟 α-高放核废液的 pH 小于 1,不能直接进行固化处理,实验时还需要利用 K₃PO₄·7H₂O 调节模拟核废液的 pH 值。

表 1 原材料品质与产地
Table 1 Characteristics and habitats of raw materials

组成	纯度	产地
重烧氧化镁(MgO)	工业级, W _{MgO} >95%	中国辽宁
磷酸二氢钾(KDP)	工业级, W _{KDP} >98%	中国山东
硼砂(Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O)	工业级, W _{Borax} >95%	中国西藏

表 2 处理后 α-高放核废液的主要组分(g/L, C_{HNO₃}=2.6 mol/L)
Table 2 Composition of typical HLW liquid treated (g/L, C_{HNO₃}=2.6 mol/L)

Al ³⁺	Ba ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺	Mo ⁶⁺	Ce ³⁺	Nd ³⁺
5.9	0.074	2	17.4	0.45	51.2	2	8.2	0.61	0.82	0.78	2.05

1.2 实验方法

磷酸钾镁水泥中氧化镁与磷酸二氢钾的质量比为 4:1,高放核废液掺量为 MgO 质量的 27%(水胶比 0.16),硼砂掺量为 MgO 质量的 12%,在高放核废液中掺入 K₃PO₄·7H₂O 调节高放核废液的 pH 值为 6。净浆在 20 mm×20 mm×20 mm 模具中成型 3 h 后脱模,置于温度(20±2) ℃、湿度 70% 的环境中养护。固化体养护 7 d 后,以 4 ℃/min 的升温速率分别升温至 400 ℃、600 ℃、800 ℃和 1 000 ℃,保温 5 h 后随炉冷却。由于 1 000 ℃试块表面有少量物质析出,调整测试温度范围为 400 ℃、600 ℃、800 ℃和 900 ℃。

核废料固化体的力学强度、热稳定性、抗腐蚀和核素迁移率等性能是评价其能否永久性隔离放射性核素的重要因素^[15],因此本工作测试了经不同温度处理后的 MPC 固化体的力学性能、孔径分布、微观形貌和核素 Cs⁺ 浸出率,以评价 MPC 固化体的性能。固化体强度测试参照 GB/T 17671-1999 水泥胶砂的强度检验方法,浸出试验参考美国材料与试验协会颁布的固化体加速浸出实验标准方法,浸出试验周期为 3 d、7 d、14 d 和 28 d。采用荷兰帕纳科 Panalytical xpert Powder 型 X 射线粉末衍射仪测定固化体的物相组成,采用日本日立 SU1510 型扫描电镜观察分析固化体的微观形貌,采用捷克 TESCAN VEGA3 型场发射扫描电镜分析固化体微区成分,采用北京普析通用 TAS-990 型原子火焰分光光度计测试核素 Cs⁺,采用美国 Micromeritics TriStarII 3020 全自动比表面及孔隙度分析仪测试固化体的孔径分布。

2 结果分析

2.1 温度对 MPC 固化体孔径分布与力学性能的影响

表 3 为 MPC 高放固化体孔结构参数随温度的变化。固

化体经历 400 ℃和 600 ℃高温后,平均孔径增大, $\bar{D}_{400\text{ }^{\circ}\text{C}}=147.94\text{ nm}$, $\bar{D}_{600\text{ }^{\circ}\text{C}}=107.67\text{ nm}$,超过 50% 的孔径大于 100 nm;而 900 ℃高温烧结后,固化体平均孔径约为 40 nm,与未烧结时接近,小于 10 nm 的微孔占到总孔体积的 40% 左右,大于 100 nm 的孔较少。其原因可归结为,未烧结 MPC 固化体的结构孔隙中填充有水化反应形成的水合磷酸盐相,颗粒间孔隙较小。400 ℃时由于固化体刚完成脱水过程,留下较多因脱水形成的孔道结构。温度继续升高,传质速度加快,体系有液相形成且填充在孔道结构中,900 ℃时大孔基本被形成的液相充满。

表 3 不同温度处理后 MPC 固化体的孔结构参数
Table 3 Porosity parameters of solidified MPC
at different heat temperatures

	Average Diameter/nm	Pore size distribution/%			
		<10 nm	10— 50 nm	50— 100 nm	>100 nm
Unsintered	39.2	41.3	12.8	45.8	—
400 ℃	147.9	17.8	23.5	6.6	53.9
600 ℃	107.7	6.8	30.5	11.8	51.6
800 ℃	52.9	23.6	36.9	14.2	21.0
900 ℃	43.7	37.1	27.0	36.0	—

图 1 是经不同温度处理后固化体的强度。400 ℃的抗压强度达到最低值 18.3 MPa,900 ℃的抗压强度与未烧结固化体的抗压强度接近,分别为 52.6 MPa 和 51.5 MPa。所有温度下抗压强度均大于 18 MPa,满足固化体强度最低值 7 MPa 的要求。

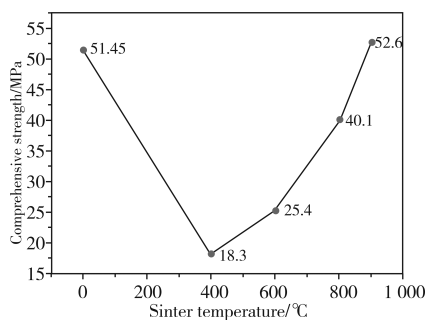


图 1 MPC 固化体抗压强度与温度的关系

Fig. 1 The relationship between compressive strength of solidified MPC and heat treatment temperature

2.2 温度对固化体物相的影响

磷酸钾镁水泥中起固化作用的主要是正磷酸盐 $[\text{PO}_4]^{3-}$, 而磷酸镁水泥高温反应过程中的中间产物焦磷酸盐相 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{5-}$ 性质不稳定, 不利于核废料的长期、稳定固化^[15]。结合高放核废料在存储过程中的辐射放热, 确定后续热处理温度为 400 °C、900 °C。

由图 2 和图 3 固化体的 XRD 谱可知, 室温条件下, MgO 和 KH_2PO_4 反应生成 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 核废液中的 Cs 、 Ce 等核素离子可取代 K 型鸟粪石 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶格中 K^+ 的位置, 形成 $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, 此时水化产物主要有 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。随着温度的升高, 水化产物脱去结合水, 400 °C 时主要物相有 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ 、 MgKPO_4 、 MgCsPO_4

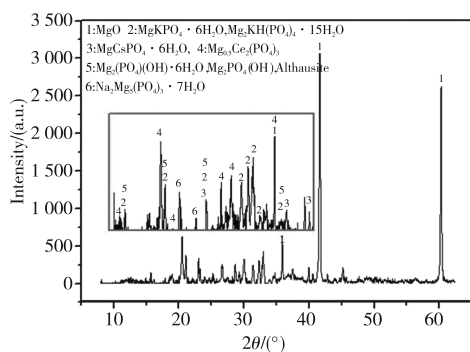


图 2 未烧结固化体的 XRD 谱

Fig. 2 XRD diagram of unsintered solidified MPC

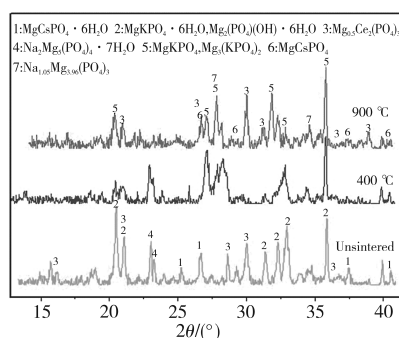
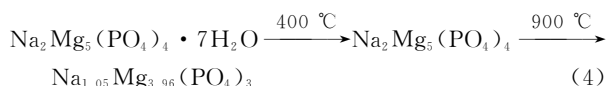
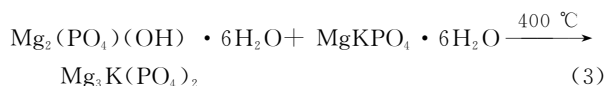
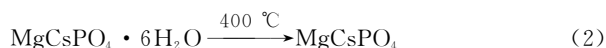
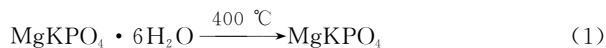


图 3 不同温度处理后固化体的 XRD 谱

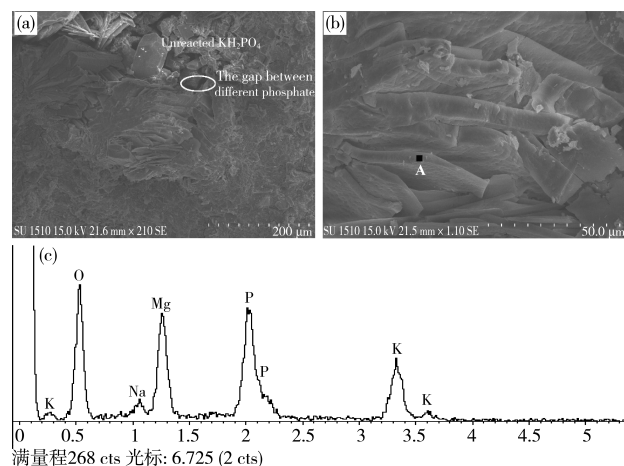
Fig. 3 XRD diagram of solidified MPC at different heat treatment temperatures

等。温度继续升高, 物相转变为 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{1.05}\text{Mg}_{3.96}(\text{PO}_4)_3$ 、 MgKPO_4 、 MgCsPO_4 等。对比 400 °C 和 900 °C 热处理后固化体物相可以发现, 400 °C 与 900 °C 热处理后 K^+ 、 Cs^+ 和 Ce^{4+} 的磷酸盐衍射峰位置基本不变, Na^+ 的磷酸盐衍射峰位置出现较大改变, 且 Na^+ 与 Mg^{2+} 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的配位数也出现较大差异。通过分析 400 °C 和 900 °C 热处理后固化体中的磷酸钠镁相, 可以认为体系中的磷酸钠镁在 400 °C 时为单斜层状的水磷钠镁石 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 在 900 °C 时转变为斜方晶系的磷酸钠镁 $\text{Na}_{1.05}\text{Mg}_{3.96}(\text{PO}_4)_3$ 。式(1)~式(4)为固化体的主要物相及晶型随温度的转变。



2.3 温度对固化体微观形貌的影响

图 4—图 6 为不同温度下磷酸镁水泥固化体的微观形貌和能谱。图 4(a)、(b) 为未烧结磷酸镁水泥固化体的微观形貌, 可观察到体系内含有未反应的 KH_2PO_4 颗粒、反应生成的 K 型鸟粪石 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、水磷镁石 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等磷酸盐晶体。这些磷酸盐相互穿插在磷酸镁水泥体系中, 各晶体之间存在明显界线。从 A 点的能谱(见图 4(c)) 可看出该发育良好的层状晶体结构中主要元素有 P 、 Mg 、 Na 、 K 、 O 等, 结合 XRD 测试的数据, 可判断该层状结构可能主要由水磷镁石 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以及 K 型鸟粪石 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 组成。400 °C 时由于结合水的脱去, 固化体内孔道较多(见图 5(a))。随着温度的升高, 体系内结晶良好的 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等晶体结构遭到破坏, 由未烧结时的块状及层状转变为短针片状(见图 5(b))。从 B 点的能谱(见图 5(c)) 可以发现 Ni 、 Na 、 K 、 P 、 Mg 、 Cs 等元素存在, 并且在图 5(a) 内未观察到完整的独立晶体, 因此可以推测此时体系内 MgKPO_4 、 MgCsPO_4 、 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ 等晶体之间开始发生熔融; 900 °C

图 4 未烧结磷酸镁水泥固化体的(a、b)微观形貌及(c)能谱
Fig. 4 (a,b)SEM and (c) EDS of unsintered solidified MPC

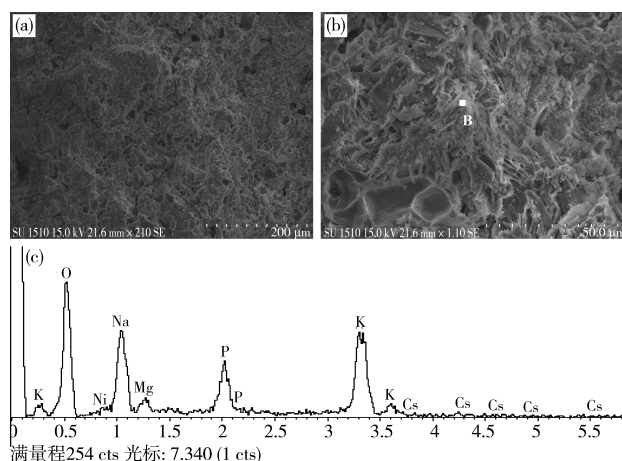


图5 400 °C 烧结磷酸镁水泥固化体的(a,b) 微观形貌及(c)能谱

Fig. 5 (a,b)SEM and (c) EDS of solidified MPC sintered at 400 °C

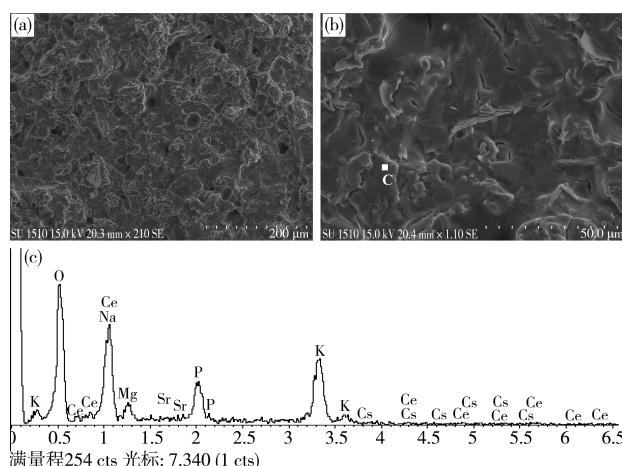


图6 900 °C 烧结磷酸镁水泥固化体的(a,b)微观形貌及(c)能谱

Fig. 6 (a,b)SEM and (c) EDS of solidified MPC sintered at 900 °C

时由于高温烧结作用,固化体断面结构致密,表现出良好的陶瓷体特征(见图6(a)、(b))。从C点的能谱(见图6(c))可以同时观测到Ce、Sr、Ce、Na、Mg、K、P等离子的存在,因此可推断该烧结温度下 $Mg_{0.5}Ce_2(PO_4)_3$ 、 $Na_{1.05}Mg_{3.96}(PO_4)_3$ 、 $MgKPO_4$ 、 $MgCsPO_4$ 等晶体之间反应熔融在一起,形成致密的陶瓷体结构。

2.4 处理温度对核素 Cs^+ 浸出率的影响

采用原子吸收光谱法AAS测试不同浸出周期的核素 Cs^+ 浸出率,浸出率按式(5)计算^[16]。

$$NR_i = \frac{a_i}{S q_i} V \quad (5)$$

式中: NR_i 为浸出周期为 t 时 Cs^+ 的元素归一化浸出率, a_i 为浸出液中 Cs^+ 的浓度, S 为测试样品表面积, q_i 为样品中 Cs^+ 的质量分数, t 为浸出时间, V 为浸出液体积。

表4为不同烧结温度的磷酸镁水泥固化体核素 Cs^+ 浸出率。未烧结固化体的28 d浸出率为 $8.8 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,900 °C高温烧结后固化体的28d浸出率为 $7.2 \times 10^{-6} \text{ g}/$

$(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。400 °C烧结后,由于固化体内形成多孔结构,核素 Cs^+ 浸出率增大,溶液浓度偏高,28 d浸出率为 $2.84 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。对比硼酸盐玻璃固化体的 Cs^+ 浸出率范围 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,以及磷酸盐玻璃固化体的 Cs^+ 浸出率范围 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,可以看出磷酸镁水泥在测试温度范围内具有良好的 Cs^+ 固化能力。

表4 不同处理温度的磷酸镁水泥固化体的核素 Cs^+ 浸出率($10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$)

Table 4 The leaching rate of Cs^+ in solidified MPC at different treatment temperature($10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$)

	3 d	7 d	14 d	28 d
未烧结	3.46	2.24	1.59	0.88
400 °C	20.44	8.17	4.78	2.84
900 °C	2.39	1.91	1.27	0.72

磷酸镁水泥体系的主晶相鸟粪石具有稳定的晶体结构,可避免在储存过程中因辐射放热而引起的晶格畸变导致浸出率增大。通过900 °C高温温度烧结后的磷酸镁水泥具有致密的陶瓷结构,核素浸出低于未烧结以及400 °C烧结样品,固化体性质更为稳定。因此,可以认为高温烧结是磷酸镁水泥能实现高放核废液HLW的长期、稳定处置的有效途径。

3 结论

(1)模拟 α -高放核废液能与 MgO 和 KH_2PO_4 室温下反应形成致密结构的固化体,生成的磷酸盐相互穿插,但磷酸盐间存在明显界线。

(2)随着温度升高,固化体中的水合磷酸盐以及碱性磷酸盐脱水。400 °C时结合水完全失去,将形成比较多的孔隙通道,强度降低,平均孔径增大;温度继续升高,传质速度加快,液相含量增多,固化体形成更为致密的结构;900 °C时固化体中晶粒完全熔融,无明显晶界,表现出良好的陶瓷结构。

(3)室温下固化体28 d核素 Cs^+ 浸出率为 $8.8 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。400 °C时 Cs^+ 28 d浸出率为 $2.84 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,900 °C时 Cs^+ 28 d浸出率为 $7.21 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。各烧结温度固化浸出率在玻璃固化体要求范围内。

参考文献

- Wen Juan. The ion irradiation effects on δ -phase and nanocrystalline pyrochlore[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016(in Chinese). 温娟. δ 相及纳米烧绿石氧化物的离子束辐照效应研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
- Lv Yanjie. Study on monazite phosphate glass-ceramics as wasteform for simulated α -HLLW[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2008(in Chinese). 吕彦杰. 模拟 α -高放废液独居石磷酸盐玻璃陶瓷固化体的研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2008.
- Zhang Ruizhu, Zhao Junhua, et al. Synthesis of $SrTiO_3$ by double-SHS for immobilization of high level radioactive waste[J]. Chin J Raremet, 2009,33(1):66(in Chinese). 张瑞珠, 赵军华, 郭志猛. 二次自蔓延高温合成 $SrTiO_3$ 固化高放废物[J]. 稀有金属, 2009,33(1):66.
- He Yong. Properties of mineral hosts for high-level nuclear waste

- (HLW)[J]. Geological Sci Technol Inf, 2006, 19(3): 73 (in Chinese).
- 何涌. 高放射性废物矿物固化体的特性[J]. 地质科技情报, 2006, 19(3): 73.
- 5 罗上庚. 放射性废物处置预处理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
 - 6 Ke Changfeng. Fundamental research on vetrification of simulated radioactive waste with Pu[D]. Hefei: National University of Defense Technology, 2006(in Chinese).
 - 柯昌凤. 模拟含 Pu 放射性废物玻璃固化的基础研究[D]. 合肥: 国防科技大学, 2006.
 - 7 Liao Changzhong, Shi Minkai. Immobilization of zirconolite-based glass-ceramics and investigation on analogue of actinides[J]. World Nuclear Geoscience, 2014, 33(1): 65(in Chinese).
 - 廖长忠, 施凯. 钙钛锆石基玻璃陶瓷固化铀系核素模拟物的研究[J]. 世界核地质科学, 2014, 33(1): 65.
 - 8 Jae Han Cho, Yujin Eom, et al. Stabilization/solidification of mercury-contaminated waste ash using calcium sodium phosphate (CNP) and magnesium potassium phosphate (MKP) processes[J]. J Hazard Mater, 2014, 278: 474.
 - 9 Daniel Vêras Ribeiro, Marcio Raymundo Morelli. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix[J]. Constr Build Mater, 2009, 23: 3094.
 - 10 Irene Buj, Josep Torras, et al. Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals[J]. J Hazard Mater, 2010, 175: 789.
 - 11 Covill A, Hyatt N C, et al. Development of magnesium phosphate cements for encapsulation of radioactive waste[J]. Adv Appl Ceram, 2011, 3: 111.
 - 12 Singh D, Mandalika V R. Magnesium potassium phosphate ceramic for ^{99}Tc immobilization[J]. J Nucl Mater, 2006, 348: 272.
 - 13 Ma Baoguo, Wang Jingran, et al. Effect of heavy metals and leaching toxicity of magnesium potassium phosphate cement[J]. Appl Mech Mater, 2011, 117: 1080.
 - 14 Vinokurov S E, Kulyako Y M, et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices [J]. J Nuc Mater, 2009, 385: 189.
 - 15 Rehab O. Abdel Rahman, Ravil Z. Rakhimov. Cementitious materials for nuclear waste immobilization[M]. Pondicherry: Spi Publisher Services, 2014.
 - 16 Li Pingguang. Study on solidification technology of simulated radioactive nuclide in borosilicate glass and glass-ceramic systems[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013(in Chinese).
 - 李平广. 模拟核素的硼硅酸盐玻璃及玻璃陶瓷固化技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
 - 17 Lai Zhenyu, Qian Jueshi, et al. Effects of different temperature treatments to properties of magnesium phosphate cement [J]. J Funct Mater, 2015, 15(43): 2065(in Chinese).
 - 赖振宇, 钱觉时, 等. 不同温度处理对磷酸镁水泥性能的影响[J]. 功能材料, 2015, 15(43): 2065.
 - 18 Lai Zhenyu. Immobilization of medium and low level radioactive wastes by magnesium phosphate cement[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012(in Chinese).
 - 赖振宇. 磷酸镁水泥固化中低放射性废物研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
 - 19 Huang Chencheng. Solidification simulated high Level liquid waste by magnesium phosphate cement[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016(in Chinese).
 - 黄陈程. 磷酸镁水泥固化模拟高放废液[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
- (责任编辑 谢 欢)
-
- (上接第 78 页)
- 8 Chen D J, Li J, Zhang Y. Study on effect of emulsifiers to stability of latex cement system[J]. Drilling Fluid Completion Fluid, 2011, 28(5): 60(in Chinese).
 - 陈大钧, 李竞, 张颖. 乳化剂对胶乳水泥体系性能的影响[J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(5): 60.
 - 9 Cai Y, Wang P M, Zhong S Y. Influence of coagulation of polymer dispersion on the properties of polymer-modified mortar[J]. Adv Mater Res, 2015, 1129: 162.
 - 10 Merlin F, Guitouni H, Mouhoubi H, et al. Adsorption and hetero-coagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 281(1): 1.
 - 11 Yu Z Q, Li B G, Chen H Q, et al. Stability of polymer emulsion [J]. Paint Coat Ind, 1998(11): 41(in Chinese).
 - 余樟清, 李伯耿, 陈焕钦, 等. 聚合物乳液的稳定性[J]. 涂料工业, 1998(11): 41.
 - 12 Wang J G, Wang C L, Wu B, et al. Modification of cement mortar by using vinylacetic acid-sodium acrylate anion emulsifier-free latex [J]. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(1): 29(in Chinese).
 - 王金刚, 王成林, 吴波, 等. 醋酸乙烯阴离子型无皂乳液改性水泥砂浆性能的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(1): 29.
 - 13 Wu G F, Tao Y, Yang C, et al. Effect of the content of acrylic acid (AA) on the stability of polyacrylate latex [J]. Chin J Colloid Polym, 2008, 26(2): 7(in Chinese).
 - 吴广峰, 陶悦, 杨超, 等. AA 含量对聚丙烯酸酯乳液稳定性的影响[J]. 胶体与聚合物, 2008, 26(2): 7.
 - 14 钟世云, 袁华. 聚合物在混凝土中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 111.
 - 15 Wang F, Liu Y, Hu S. Effect of early cement hydration on the chemical stability of asphalt emulsion[J]. Const Build Mater, 2013, 42(9): 146.
 - 16 Plank J, Gretz M. Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and Portland cement[J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 330(2): 227.
 - 17 曹同玉, 刘庆普, 胡今生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 607.
 - 18 魏斌. 有机概念图及其应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988: 17.
 - 19 Tripathi A K, Tsavalas J G, Sundberg D C. Partitioning of functional monomers in emulsion polymerization: Distribution of carboxylic acid and hydroxy (meth) acrylate monomers between water and polymers[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(16): 6600.
 - 20 Tripathi A K, Sundberg D C. Partitioning of functional monomers in emulsion polymerization: Distribution of carboxylic acid monomers between water and monomer phases[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(9): 3306.
- (责任编辑 谢 欢)