



硫铝酸盐水泥和丁苯乳液对水泥基修补材料性能的影响

李洪军

(江苏淮安盖特建材科技有限公司, 江苏 淮安 223001)

摘要:将硫铝酸盐水泥与硅酸盐水泥复合,并引入丁苯乳液作为聚合物改性剂制备高性能修补材料,研究硫铝酸盐水泥和丁苯乳液对修补材料的强度、凝结时间和黏度的影响和作用机制。结果表明:硫铝酸盐水泥明显提高复合水泥的早期强度,缩短初凝和终凝时间,增大黏度;适量丁苯乳液能在复合水泥浆体中形成网状结构,提高力学强度;丁苯乳液中的羧基能够减小熟料矿物铝酸钙、硅酸三钙和硅酸二钙的水化速率,复合水泥净浆的初凝和终凝时间均明显延长,黏度减小。

关键词:复合水泥;硫铝酸盐水泥;丁苯乳液;性能

中图分类号:TQ172.79 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2016)01-0105-04

Effect of Sulphoaluminate Cement and Styrene Butadiene Latex on Properties of Cement-based Patching Materials

LI Hongjun

(Gate Building Materials Technology Company of Huaian,
Huaian 223001, China)

Abstract: Sulphoaluminate cement was added into Portland cement, and styrene butadiene latex was used as polymer modified agent to prepare the patching materials with high performance. The influence and mechanism of sulphoaluminate cement and styrene butadiene latex on compressive strength, setting time and viscosity of patching materials were studied. The results show that sulphoaluminate cement can obviously increase the early strength, shorten the initial setting time and final setting time, and increase the viscosity of the composite cement. The styrene butadiene latex can form a network structure and increase the compressive strength of the composite cement. The carboxyl groups can slow the hydration rate of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, so the initial setting time and final setting time increase obviously and the viscosity decreases.

Keywords: composite cement; sulphoaluminate cement; styrene butadiene latex; property

由于建筑结构设计不合理、施工过程存在问题以及使用维修不当、环境侵蚀等原因,因此我国早期建设的民用与工业建筑陆续进入加固和维修时期,尤其是处于恶劣环境中的建筑工程。在未来的一段时期

内,我国将处于由新建基础设施到修补和翻新为主导的转变^[1],因此,具有科研前瞻性和广泛的市场前景及应用价值的修补材料被广泛关注。通常,无机类修补材料收缩率大,粘结强度小,结构不稳定,有机类修补材料与水泥混凝土相容性差,在建筑工程修补中暴露出很多问题。有机改性类修补材料利用有机聚合物来改善建筑修补材料的柔性,增大材料之间的粘结强度,同时其中有机聚合物的含量相对较少,从而保证了与水泥混凝土基材的相容性,很好地解决了无机类和有机类修补材料存在的问题。王培铭等^[2]以丁苯乳液改性水泥砂浆,发现水泥砂浆的早期抗压强度增长缓慢,后期强度增长较快。张金喜等^[3]研究了聚合物乳液改性水泥砂浆基本性能。Singh等^[4]研究发现,聚乙烯醇等水溶性聚合物不同程度地减小水泥浆体早期的水化速率。

根据硅酸盐水泥的特性,可以有针对性地选择合适材料对其进行改性,如从性能的角度出发,选择与硅酸盐水泥性能互补的其他熟料矿物来改善硅酸盐水泥的性能^[5-6]。由于硫铝酸盐水泥熟料的矿物组成不同于硅酸盐水泥熟料,因此其水化过程和水化产物也与硅酸盐水泥有很大的不同。在性能上,硫铝酸盐水泥具有早强的特性,水化产物中的钙矾石的数量较多,浆体产生微膨胀使得试件结构致密,抗渗性能和抗盐离子侵蚀的能力增强,可以一定程度地弥补硅酸盐水泥耐久性较差的不足^[7]。

本文中将硫铝酸盐水泥与硅酸盐水泥复合,引入丁苯乳液作为聚合物改性剂制备高性能修补材料,并研究硫铝酸盐水泥和丁苯乳液对修补材料的强度、黏度和凝结时间的影响规律和作用机制,为高性能修补材料的制备和应用提供参考。

1 实验

1.1 原材料

1.1.1 水泥

实验所用水泥为山东曲阜中联水泥有限公司生产的52.5#普通硅酸盐水泥和42.5#硫铝酸盐水泥。其化学组成和物理性能如表1、2所示。

收稿日期:2015-08-29,修回日期:2015-10-10。

作者简介:李洪军(1975—),男,高级工程师,从事混凝土生产经营与管理工作。电话:13852498818,E-mail:2403133611@qq.com。

表 1 水泥中主要化学组分的质量分数

Tab. 1 Mass fractions of main chemical compositions in cement

%

试样	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃
硅酸盐水泥	62.27	20.23	4.62	2.50	1.02	0.10	4.01	2.99
硫铝酸盐水泥	45.16	9.60	21.64	10.73	0.38	0.17	1.28	2.45

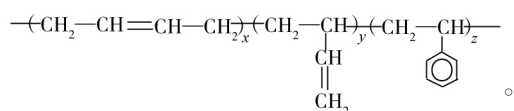
表 2 水泥的主要物理性能

Tab. 2 Main physical properties of cement

试样	标准稠度 需水量/%	比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹)	凝结时间/min		抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
			初凝	终凝	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
硅酸盐水泥	29.0	369	140	232	5.5	7.5	6.4	27.4	39.1	54.6
硫铝酸盐水泥	27.2	358	18	37	4.5	6.2	6.4	29.6	37.1	44.1

1.1.2 丁苯乳液

丁苯单体结构式为



实验所用丁苯乳液为德国巴斯夫公司生产,7623 型,固相质量分数为 51%,玻化温度为 14 ℃,黏度为 50 mPa·s,无氨味,具有良好的环保性能和很好的水泥适应性及工作性。

1.1.3 减水剂

实验所用减水剂为减水率达 25%的聚羧酸减

水剂。

1.2 配合比设计

将硫铝酸盐水泥与硅酸盐水泥按照表 3 中的配合比混合均匀,得到复合水泥。水与水泥的质量比(简称水灰比)为 0.28,按照表 3 中的掺量将丁苯乳液与复合水泥搅拌均匀,即得到聚合物改性水泥浆体。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

将净浆试件标准养护 3、7、28 d,测定抗压强度,结果列于表 3。在复合水泥组成一定时,随着丁苯乳液

表 3 复合水泥配合比设计

Tab. 3 Proportioning design of composite cement

试样编号	硫铝酸盐水泥 质量分数/%	复合水泥 质量/g	丁苯乳液 质量分数/%	抗压强度/MPa		
				3 d	7 d	28 d
A ₁	6	320	2	47.2	55.2	59.5
A ₂	6	320	4	58.6	74.7	85.1
A ₃	6	320	6	48.4	60.8	67.3
A ₄	6	320	8	45.1	54.3	58.8
B ₁	8	320	2	52.5	69.4	78.7
B ₂	8	320	4	53.6	62.4	80.6
B ₃	8	320	6	55.5	62.9	74.0
B ₄	8	320	8	53.4	59.4	73.6
C ₁	10	320	2	41.5	53.6	80.3
C ₂	10	320	4	52.5	61.6	70.5
C ₃	10	320	6	52.2	59.3	73.6
C ₄	10	320	8	50.4	55.2	68.2
D ₁	12	320	2	53.9	60.1	63.6
D ₂	12	320	4	56.6	69.1	69.4
D ₃	12	320	6	54.5	64.1	69.7
D ₄	12	320	8	53.7	62.1	62.8

掺量的增加, 养护至 3、7、28 d 的试件的抗压强度均呈现先增大后减小的趋势。以 3 d 抗压强度为例, 试样 A_1 的数值为 47.2 MPa, A_2 的则增大为 58.6 MPa, A_3 和 A_4 的数值又明显减小, 分别为 48.4、45.1 MPa, 其主要原因是适量的丁苯乳液能在水泥浆体中形成网状结构, 改善了水泥浆体的致密性, 使得试件的强度增大。当丁苯乳液含量很小时, 它在水泥石中不能形成膜状结构, 仍主要以颗粒的形式存在, 这些颗粒间通过分子间引力相连接, 堆积成不完全连续的网络结构, 存在较多结构缺陷, 导致试件的强度减小。当丁苯乳液掺量过多时, 它的引气作用导致水泥浆体中产生大量的气泡, 改变了水泥浆体中的孔隙结构, 增大了试样的孔隙率, 从而使试件的强度减小。

在相同水灰比和丁苯乳液掺量的条件下, 硫铝酸盐水泥掺量的增大使得试件的早期抗压强度增大。D 系列试件的 7 d 抗压强度全部大于 60 MPa, 比 C 系列的分别大 7~11 MPa。由于硫铝酸盐水泥具有快硬、早强的特性, 其中的无水硫铝酸钙 ($C_4A_3\bar{S}$) 水化产物为钙矾石 (AFt), 该水化产物具有微膨胀性, 因此可以促进复合水泥试件早期强度的发展。实验所用的硫铝酸盐水泥的 28 d 强度远小于硅酸盐水泥的, 因此随着硫铝酸盐水泥掺量的增加, 复合水泥试件 28 d 强度明显减小, D 系列试件的 28 d 抗压强度比 C 系列的分别小 4~7 MPa。

2.2 凝结时间

根据复合水泥试件的抗压强度结果优选出 B、C 系列试样测定其凝结时间, 结果如表 4 所示。

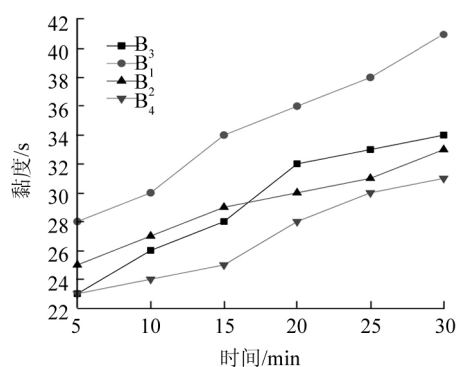
在相同水灰比和丁苯乳液掺量的条件下, 随着硫铝酸盐水泥掺量的增加, 试样的初凝和终凝时间明显缩短。硫铝酸盐水泥的主要矿物为快硬早强的 $C_4A_3\bar{S}$, 它的凝结时间远短于硅酸盐水泥的, 因此掺入适量的硫铝酸盐水泥可以有效调控并改善复合水泥的凝结

时间。

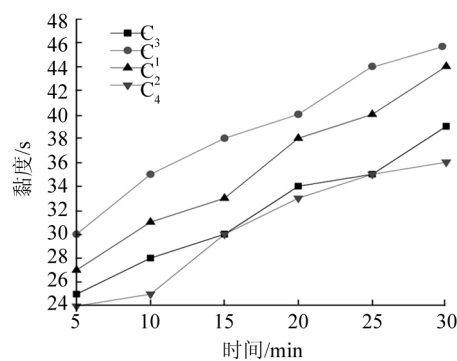
当硫铝酸盐水泥掺量一定时, 随着丁苯乳液掺量的增加, 复合水泥试样的初凝和终凝时间明显延长。这是由于丁苯乳液中的羧基能够减缓硅酸盐熟料矿物铝酸钙 (C_3A)、硅酸三钙 (C_3S) 和硅酸二钙 (C_2S) 的水化速率^[10], 同时羧基能与水泥水化过程中产生的钙离子产生离子键合生成 $-COOCa^{2+}$ 型的化合物, 使得有机聚合物分子链通过钙离子产生交联, 从而影响硅酸盐矿物的水化进程, 因此延长了复合水泥的凝结时间。同时由丁苯乳液带入的水量增加, 导致水泥浆体中孔径和孔隙增大, 需要更多的水化产物来不断地填充其中以满足水泥浆体失去塑性而逐渐凝结的要求, 因此也导致复合水泥的凝结时间延长。

2.3 黏度

复合水泥净浆的流动性用黏度来评价, 这里的黏度定义为在规定的条件下流出固定浆体体积所需的时间。实验分别测定了试样在搅拌均匀后标准养护 5、10、15、25、30 min 的黏度, 结果见图 1。可以看出: 随着水化时间的延长, 试样的黏度逐渐增大, 说明在此期间试样的水硬化反应在持续进行; 当硫铝酸盐水泥掺量一定时, 随着水灰比和丁苯乳液掺量的增大, 水化相同时间的试样的黏度逐渐减小, 说明水灰比的增大和丁苯乳液的掺入有助于改善试样



(a) B 系列



(b) C 系列

图 1 复合水泥净浆黏度随水化时间的变化

Fig. 1 Relation between viscosity of composite cement paste and hydrating time

表 4 复合水泥试样的凝结时间
Tab. 4 Setting time of composite cement samples

试样编号	凝结时间/min	
	初凝	终凝
B ₁	190	274
B ₂	221	296
B ₃	247	350
B ₄	294	481
C ₁	183	260
C ₂	200	273
C ₃	230	340
C ₄	280	463

的流动性,这是丁苯乳液的缓凝作用和较多的水的润滑作用的结果。

在相同水灰比和丁苯乳液掺量的条件下,随着硫铝酸盐水泥掺量的增加,试样的黏度增大,试样的流动性变差,这主要是由硫铝酸盐水泥的快硬、早强的特性所致,随着硫铝酸盐水泥掺量的增加,流动性劣化的幅度明显增大。

3 结论

1)复合水泥中掺入适量的丁苯乳液能在水泥浆体中形成网络结构,提高了水化浆体的致密性,在复合水泥组成一定的前提下,随着丁苯乳液掺量的增加,养护至 3、7、28 d 的试件的抗压强度均呈现先增大后减小的趋势。复合水泥中掺入的硫铝酸盐水泥可以明显增大复合水泥试件的早期强度。

2)在水灰比和丁苯乳液掺量相同的条件下,复合水泥中掺入硫铝酸盐水泥可以缩短净浆的初凝和终凝时间。当硫铝酸盐水泥掺量一定时,由于丁苯乳液中的羧基能够延缓硅酸盐水泥中熟料矿物 C_3S 、 C_2S

和 C_3A 的水化速率,因此试样的初凝和终凝时间明显延长。

3)当硫铝酸盐水泥掺量一定时,丁苯乳液的缓凝作用导致水化时间相同的复合水泥净浆的黏度逐渐减小。

参考文献(References):

- [1] 向才旺,郭俊才,姚大喜.水泥应用[M].北京:中国建材工业出版社,1999:1-2.
- [2] 王培铭,许绮,STARK J.桥面用丁苯乳液改性水泥砂浆的力学性能[J].建筑材料学报,2001,4(1):1-6.
- [3] 张金喜,金珊珊,张江,等.聚合物乳液改性水泥砂浆基本性能研究[J].北京工业大学学报,2009,35(8):1062-1068.
- [4] SINGH N B, RAI S. Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(2): 239-243.
- [5] 王复生,杨海燕,汤仕发.复合硫铝酸盐水泥的试验研究[J].北京建材,1997(6):4-6.
- [6] 吴科如,张雄.土木工程材料[M].上海:同济大学出版社,2003.
- [7] 王燕谋,苏慕珍,张量.硫铝酸盐水泥[M].北京:北京工业大学出版社,1999.

(上接第 104 页)

工艺相比,球磨效率提高 22%,成型周期缩短 8%以上,磁体的综合合格率提高 7.6%以上,产品承受负荷压强极限增大 8.3%,磁体的剩余磁感应强度 B_r 、内禀矫顽力 H_{cj} 分别增大 1.17%、4.4%,成型用料浆的空隙率、生坯密度、磁体的显微结构等也均得到了明显的改善。

参考文献(References):

- [1] 林其壬.铁氧体工艺原理[M].上海:上海科学技术出版社,1987:65-70.
- [2] 电子九所磁性产品信息中心.磁性材料关键工艺技术分析研究[M].绵阳:磁性材料及器件专业情报网,1997:17-32.
- [3] 徐文生,朱红.永磁铁氧体工艺技术的新进展[J].磁性材料及器件,2004,35(5):36-38.
- [4] 周婷,张蓉,李雪莹,等.球磨工艺对钕铁氧体浆料粒径和磁性能的影响[J].中国粉体技术,2010,16(2):39-41.
- [5] 王自敏,李春明,贺大松,等.一种永磁铁氧体预烧料的粉碎方法:

中国,201210014605[P].2012-01-10.

- [6] 章晋叔.选择磨机的直接功耗计算法与相对功耗计算法[J].金属矿山,2001(1):38-40.
- [7] 吴建明. Bond 粉磨功指数研究与应用的进展[J].有色设备,2005(3):1-3.
- [8] 王自敏.高性能永磁铁氧体细粉碎工艺[J].中国陶瓷工业,2009,16(5):36-39.
- [9] POWERLL M S, NURICK G G. A study of charge motion in rotary mills: part 2: experimental work[J]. Minerals Engineering, 1996, 9(3): 343-350.
- [10] 王文涛.复合运动球磨机磨介运动研究及振动参数的选取[D].杭州:浙江工业大学,2010.
- [11] 董铭峰.基于离散元法的球磨介质运动及参数优化[D].杭州:浙江工业大学,2010.
- [12] 马自荣,黄家林,唐文,等.一种永磁铁氧体料浆的球磨工艺:中国,200910216165.1[P].2009-11-06.
- [13] 王自敏.铁氧体生产工艺技术[M].重庆:重庆大学出版社,2009:120-160.