

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201709133

聚合物-水泥基注浆材料早期流变及水化特性

宋国壮¹,王连俊¹,张艳荣¹,郭颖¹,曹元平²

(1.北京交通大学 土木建筑工程学院,北京 100044;2. 中铁第一勘察设计院集团有限公司,西安 710043)

摘 要: 为制备满足复杂地层加固工程需求的高性能水泥基注浆材料,探究以偏铝酸钠(SA)、聚羧酸(Sp)及高吸水性树脂(SAP)为组分的聚合物体系及其掺量对新拌水泥浆体流变特性与泌水率的影响,并采用水化放热监测与倒置荧光显微技术,对不同体系下水泥浆体早期水化进程及微米级颗粒的悬浮分散形态进行分析. 结果表明:新拌水泥浆液流动性和泌水率与 SA、SAP 掺量呈负相关,随 Sp 掺量增加而提高. Sp 及 SAP 延缓了水泥早期水化进程,改性样延迟近 1 h 进入水化诱导期,诱导期内水化放热速率显著降低. 在不同掺量 SA 的促凝效应、Sp 的分散效应以及 SAP 的“水库”作用下,新拌水泥浆液表现为初始及经时流动度大于 200 mm 的高流态期可分别被控制在 10、20、30 min 内且析水率小于 5%(稳定性浆液),接近临界期时流动度陡降、流变参数突增并迅速凝结的流变特性. 结合微观结构观测结果,建立了新拌水泥浆体流变演化模型,揭示多聚合物协调效应下水泥浆体呈现分散-储水-流变-水化的早期流变机制.

关键词: 注浆材料;聚合物体系;流变特性;水化;微观结构

中图分类号: U213.14;TU528.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2018)09-0031-05

Rheological and hydration properties of polymer-cementitious grouting material at early stage

SONG Guozhuang¹, WANG Lianjun¹, ZHANG Yanrong¹, GUO Ying¹, CAO Yuanping²

(1. School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;
2. China Railway First Survey and Design Institute Group Ltd., Xi'an 710043, China)

Abstract: To develop a high performance cement-based grouting materials and use it in complex stratum, the effects of sodium aluminate (SA), superplasticizer (Sp), super-absorbent polymer (SAP) and their dosage on rheological properties and bleeding of fresh cement paste were investigated. The hydration evolution of cement paste at early stage and suspension morphology of particles in different polymers system were also analyzed by heat monitoring and fluorescent inverted microscope. Results indicated that the flowability and bleeding of fresh cement paste negatively related to the dosage of SA and SAP, which were enhanced with the increase of Sp contents. The stage of hydration induction was delayed for about 1 h, then the rate of heat flow decreased significantly with the incorporation of Sp and SAP. Affected by the procoagulant of SA, the dispersion of Sp, and reservoir function of SAP, the period with high flowability (greater than 200 mm) of fresh cement paste could be controlled within 10 min, 20 min, and 30 min respectively with a bleeding ratio lower than 5% (stable slurry). Then the rheological parameters suddenly increased while the fluidity sharply decreased. Combined with microstructure test results, the evolution model was established to reveal the rheological mechanism of dispersion-absorption-rheological-hydration at early stage affected by the synergetic effects of polymers system.

Keywords: grouting material; polymer system; rheological property; hydration evolution; microstructure

注浆技术已发展成为针对岩溶发育等复杂地层应用最为广泛的加固手段. 目前常用的传统注浆材料普遍存在高析水、流动度不可控、可泵期不易调节等流变性能方面的缺陷,并导致冒浆、注浆管堵塞等工程问题^[1]. 以上工程问题出现的实质在于无法实现对注浆浆液运移过程中流变性能的定量控制.

混凝土外加剂中,速凝剂的促凝效应^[2-3]、减水剂的分散效应^[4-6]以及保水剂的“储水”作用^[7-8]决定了新拌水泥浆体流动度、流变参数、析水率等流变性能,并显著影响水泥浆体分散相及早期水化放热特性^[9]. 目前针对分别单掺速凝剂、减水剂、保水剂的作用机理已有较多研究^[10],但将上述 3 种添加剂作为三元聚合物体系复合应用于注浆材料制备并对其协调效应下水泥浆体早期流变机制及水化行为的研究鲜有报道.

基于此,本文通过大量室内样本试验,对速凝剂、聚羧酸减水剂及保水剂复合影响下水泥浆液流

收稿日期: 2017-9-25
基金项目: 国家自然科学基金(U1234211);
黔张常铁路科研开发项目(KCL14107530)
作者简介: 宋国壮(1990—),男,博士研究生;
王连俊(1962—),男,教授,博士生导师
通信作者: 宋国壮,14115340@bjtu.edu.cn

变特性展开试验研究,并对水泥浆体早期水化放热特征展开跟踪监测;最后利用显微技术对新拌水泥浆体微观结构进行细致观察.旨在从放热和微观结构角度探究聚合物体系的协调效应对新拌水泥浆体微观结构、宏观流变性能及两者间关联的影响机制,为新型水泥基注浆材料的研发提供参考.

表 1 基准水泥化学成分组成

Tab.1 Chemical composition of cement

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O _{eq}	CaO	Cl ⁻	Fe ₂ O ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
w/ %	21.58	4.03	61.49	2.60	2.83	0.51	0.67	0.01	3.46	57.34	18.90	11.25	6.47

本研究采用的速凝剂主要成分为偏铝酸钠(SA),质量浓度为 65%;聚羧酸高效减水剂(Sp)采用 3 种单体共聚合成,固体含量占 40%. 保水剂主要成分为高吸水树脂(SAP),粒径为 180~420 μm.

1.2 试验方案

试验方案中聚合物掺入方式为分别单掺偏铝酸钠速凝剂(SA₁)、聚羧酸减水剂(Sp₁)、高吸水性树脂(SAP₁、SAP₂),复掺偏铝酸钠和聚羧酸(SA₁Sp₁)、偏铝酸钠和高吸水性树脂(SA₁SAP₁)以及复掺偏铝酸钠、聚羧酸和高吸水性树脂(SA₁Sp₁SAP₁、SA₂Sp₁SAP₁、SA₂Sp₂SAP₁),试验所用各聚合物体系及其掺量见表 2. 其中,3 种聚合物外加剂配合比分别为偏铝酸钠、聚羧酸及高吸水性树脂的折固含量与水泥质量之比;试样水灰质量比均为 1 : 1,水的质量为各聚合物所含水与拌合水质量之和.

表 2 各聚合物体系组成及其配合比

Tab.2 Formulationand mix proportion of different polymers system

样品名	m_{SA}/m_c	m_{Sp}/m_c	m_{SAP}/m_c
blank			
SA ₁	5		
Sp ₁		0.25	
SAP ₁			0.25
SAP ₂			0.50
SS(SA ₁ Sp ₁)	5	0.25	
AA(SA ₁ SAP ₁)	5		0.25
S ₁ (SA ₁ Sp ₁ SAP ₁)	5	0.25	0.25
S ₂ (SA ₂ Sp ₁ SAP ₁)	8	0.25	0.25
S ₃ (SA ₂ Sp ₂ SAP ₁)	8	0.50	0.25

1.3 试样制备及测试

1) 试样制备.聚合物-水泥浆液试样按下述试验步骤制备成型:向水泥搅拌机内分别加入水泥、拌合水和称量完毕的速凝剂、减水剂,以 120 r/min 的转速快速搅拌 2 min;加入保水剂(折固质量:水质量=1 : 30),慢速搅拌 2 min,转速为 60 r/min. 由于 SAP 高分子具有引气功能,导致搅拌后混合液中含有少量气泡,需对试样进行多次振捣至试样达到稳定状态. 试样制备流程如图 1 所示.

1 试 验

1.1 原材料

本研究采用混凝土外加剂性能检测专用基准水泥(细度为 0.5%,比表面积为 341 m²/kg),其化学及矿物组分见表 1.

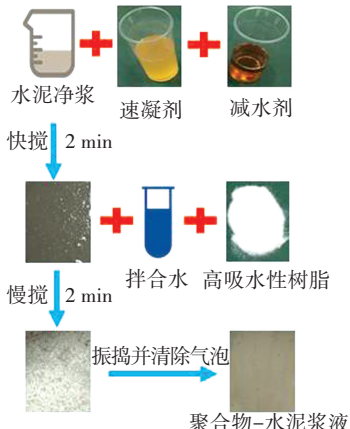


图 1 聚合物-水泥浆液制备流程

Fig.1 Preparation process of polymers-cement paste

2) 流动性测试.将制备完毕的试样倒入圆锥试模中,注满后匀速提起试模,使浆体在玻璃板上自由流动;待浆液达到稳定状态后,测量圆饼的平均直径并记录数据.

3) 流变参数测定.采用 Brookfield RV-III 型流变仪对新拌水泥浆体的流变参数进行测试. 其中,不同量程的原盘转子和桨式转子用以测定塑性粘度和屈服应力. T 时刻测得的塑性粘度和屈服应力分别记为 $\eta(t)$ 、 $\tau_0(t)$.

4) 泌水率.按照普通混凝土拌合物性能试验方法^[11],将水泥浆体置于 250 mL 标准量筒内,为减小试验误差,防止水分蒸发,对该容器进行密封放置.浆体析水后,用移液管将析水吸出并测量其体积,试验观察时间为 60 min,测量间隔为 10 min. t 时刻泌水率即为 t 时间内析出水总体积与原浆体体积之比.

5) 水化热监测.采用清华大学建筑材料研究所自主研发的八通道温升测试仪对不同聚合物体系下水泥浆体水化放热特征进行跟踪监测. 数据采集间隔为 1 min,监测时间为 2 h.

6) 显微结构观察.采用 Olympus 倒置荧光显微镜对新拌水泥浆体微观结构进行观测. 为保证浆体中各颗粒充分分散,将水泥与掺有聚合物的水溶液按 1 : 200 的质量比拌合均匀后滴加至载玻片上,置于显微镜下对浆体分散相的演化发展进行原位观察.

2 结果与讨论

2.1 新拌聚合物-水泥浆液流动性

不同聚合物体系下新拌水泥浆体流动度经时变化规律如图 2 所示,水泥浆体初始及经时流动度均随 S_p 的掺入而显著提高,其中,初始流动度较水泥净浆提高 108%;而对比 S_2 体系与 S_3 体系发现复掺 3 种聚合物时,单一提高 S_p 掺量对新拌水泥浆体初始及经时流动性的改善效应与上述规律相近. 而速凝剂则大幅降低了水泥浆体的初始流动度,并使经时流动度显著衰减,10 min 时流动度损失率高达 65%. 而 SA_1 与 AA 体系下的试验结果对比表明,由于具有高吸液能力的 SAP 分子吸附了一定量的自由水,导致 AA 体系新拌浆体流动度低于 SA_1 体系.

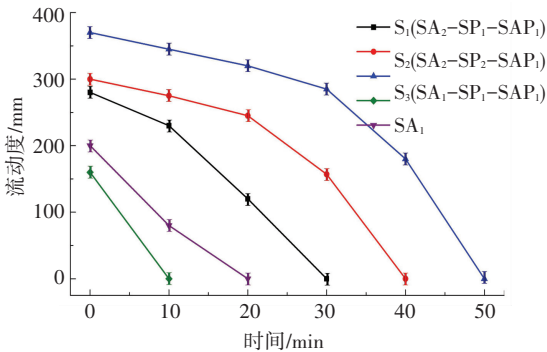
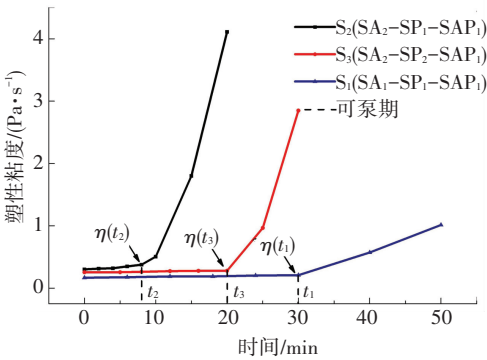


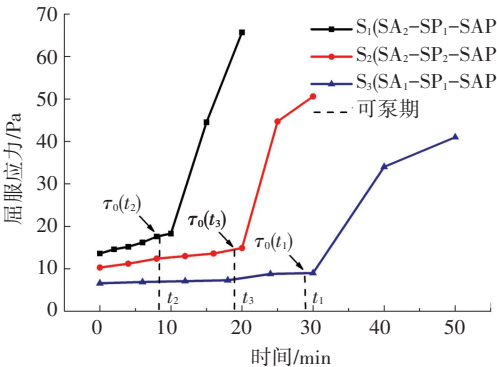
图 2 不同聚合物影响下新拌水泥浆体流动度-时间曲线
Fig.2 Spread diameter-time curves of fresh cement paste under the influence of different polymers

2.2 流变参数时变特性

图 3 为复掺 3 种聚合物作用下水泥浆体流变参数随时间演变曲线. 由图 3 可知,水泥浆体塑性粘度及屈服应力随着 S_p 掺量的增加呈逐渐减小;这是由于 S_p 的“解絮-分散”使材料内部固相分布率显著降低,从而降低了水泥浆体的塑性粘度及屈服应力. 由图 3 可看出,各聚合物体系下水泥浆体流变参数在一定时间内呈稳定状态, t_1 、 t_2 、 t_3 分别对应 S_1 、 S_2 、 S_3 体系下浆体流变参数的稳定期,稳定期内浆体塑性粘度及屈服应力均较低,故具有高流态;而接近临界稳定期时,浆体表现为塑性粘度及屈服应力突增的流变特性,这与水泥浆体流动度的研究结论基本一致,其中 $\eta(t_1)$ 、 $\eta(t_2)$ 、 $\eta(t_3)$ 与 $\tau_0(t_1)$ 、 $\tau_0(t_2)$ 、 $\tau_0(t_3)$ 分别为各体系下水泥浆体的塑性粘度突变值及屈服应力突变值. 研究表明,SA、 S_p 、SAP 3 种聚合物的协调效应实现了对水泥浆体流态期的定量控制:即在流态期内,水泥浆液初始流动度较大、经时流动性保持良好;接近可控期临界时流变参数突增、流动度陡降、浆液逐渐丧失流动性并迅速凝结硬化.



(a) 塑性粘度



(b) 屈服应力

图 3 聚合物作用下水泥浆体流变参数时变曲线

Fig.3 Time-dependent behavior of cement paste rheological parameters with different polymers system

2.3 新拌聚合物-水泥浆液体积稳定性

泌水率是评价水泥基材料均匀性及稳定性的重要指标,用以定量表征水泥基注浆材料在颗粒重力作用下自由水分析出的难易程度^[12-13]. 由于传统注浆材料的高水灰比和地下水冲刷作用,往往导致新拌浆液在介质注浆运移过程中存在较严重的泌水. 其由于析水损失而引起的体积失稳机制如图 4 所示.

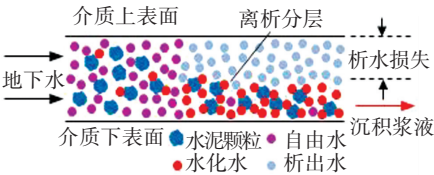


图 4 传统注浆材料早期体积失稳机制

Fig.4 Schematic diagram of traditional grouting materials with dimensional instability at early stage

图 5 揭示了不同聚合物体系下水泥浆体泌水率经时演变趋势. 由图 5 可知,随着 SAP 掺量的提高,浆体析水率显著降低;当 m_{SAP} 为 0.5% 时,泌水率由空白试样的 23% 降至 7.3%,浆体均匀性及稳定性得到明显改善. 而复掺 SA、 S_p 、SAP 时,随着 SA 速凝剂及 S_p 减水剂掺量的单一提高,浆体泌水率分别呈下降和上升趋势. 通过对聚合物体系掺量的调配,3 种体系下浆体由稳定状态向初凝状态转化过程中析水率均小于 5%,达到稳定性浆液标准^[13].

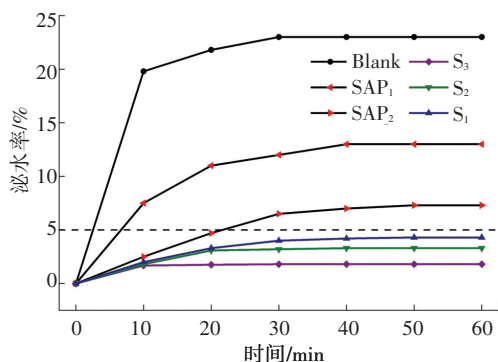


图5 不同聚合物-水泥浆体泌水率随时间变化曲线

Fig. 5 Bleeding-time curves of cement paste with multiple polymers system

2.4 水泥浆体早期水化放热特征

水泥水化是决定新拌水泥浆体经时流动性的关键因素,水泥早期水化速率越低,浆体经时流动性越强.不同聚合物体系下水泥浆体2 h内水化放热速率曲线如图6所示.由图6可见,SA掺量的增大显著提高了初始放热速率,即 $m_{SA}/m_C = 8\%$ 时水泥浆体初始放热速率明显高于 $m_{SA}/m_C = 5\%$.这是由于SA中的 AlO_2^- 大量消耗水泥浆体中的矿物分子,加

速了水泥的水化放热.初始期过后,水泥浆体进入诱导期.由于 Sp 吸附于水泥颗粒表面,阻碍了矿物相与水之间的充分接触,导致诱导期内水泥放热速率随之降低.而与SS体系相比, S_1 体系下水泥浆体在初始期及诱导期内放热速率均显著降低,这表明SAP分子对于浆体中游离水的包覆作用一定程度上降低了体系的液相分布及水泥颗粒与水的接触面积,延缓了水泥水化程度与放热速率.不同体系中颗粒悬浮分散状态如图7所示.

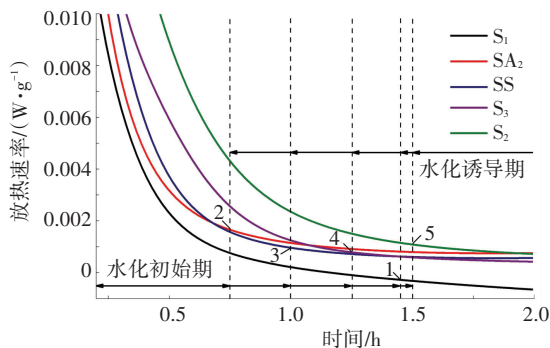
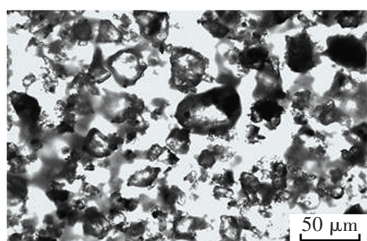
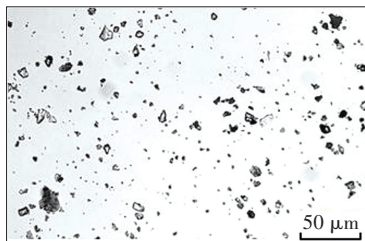


图6 不同聚合物体系下水泥浆体早期放热速率曲线

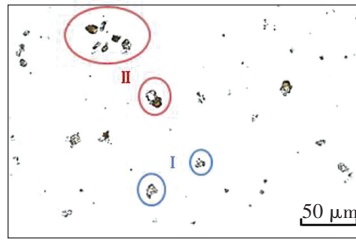
Fig. 6 Heat curves of cement hydration in various polymers system at early stage



(a)水泥-水体系



(b)水泥-Sp-水体系



(c)水泥-SAP-水体系

图7 不同体系中颗粒悬浮分散状态

Fig. 7 Suspension morphology of particles in different admixtures system

3 聚合物-水泥浆体早期流变-水化机制

结合微观结构观测结果及各聚合物对水泥浆体物理化学效应的研究成果,建立了聚合物协调效应下水泥浆体早期流变演化模型,如图8所示.水泥颗粒作为水泥基注浆材料的主要组分,除了以单个分散形态存在外,往往在范德华力与静电作用下形成不均匀尺寸的絮凝结构悬浮于游离水中^[14-16].此时体系中另一重要组分-水的存在形式主要分为两种:自由水以及絮凝水. Sp 分子吸附于水泥颗粒表面形成的静电排斥效应将絮凝结构拆解为单一水泥颗粒,浆液内部颗粒的平均粒径显著降低,大量絮凝水被释放转化为自由水;且其空间位阻作用导致水泥颗粒间的搭接概率显著降低,从而使水泥浆体在早期具备高分散性.SAP高分子的吸液能力使体系中部分自由水转化为吸附水,SAP的“储水”效应使浆体析水量大幅降低,体积保持稳定.由于流变初期减水剂消耗较大,残

余在水泥浆液中起补偿分散效应的 Sp 不足,导致其物理效应达到极限.SA的“沉淀-溶解”化学效应促进了浆体中水化产物的快速生成,使得体系内固相分布明显升高,水泥浆体迅速凝胶硬化.

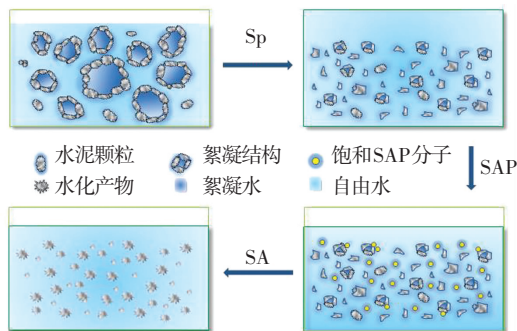


图8 聚合物协调效应下水泥浆体早期流变演化模型

Fig. 8 Evolvement model of cement paste rheological properties under coordination effect of multiple polymers

综上所述, Sp 的“解絮-分散”效应、SAP的“吸附-储水”效应以及SA的“促凝”效应共同决定了新

拌水泥浆体早期流变性能的演化规律;3种聚合物协调效应下,水泥浆液呈现分散-储水-流变-水化的早期流变机制,宏观表现为初始及经时流动性较好、流变参数及析水率可控,接近临界期并达到预期注浆效果时流变参数突增、流动度陡降、浆体迅速凝结硬化的流变特性。

4 结 论

1) 随着 SA、SAP 的掺入及其掺量提高,水泥浆液初始流动度大幅减小且经时流动度损失严重;SAP 高分子的吸液能力使体系有效水灰比及析水量降低。Sp 使体系中絮凝结构的数量及尺寸大幅降低,与水泥净浆相比,“水泥-Sp-水”体系颗粒平均粒径由 9.09 μm 降至 2.86 μm ,水泥浆体流动性显著增强。

2) 偏铝酸钠(SA)、聚羧酸(Sp)及高吸水树脂(SAP)构成的聚合物体系可实现将水泥浆液高流态期分别控制在 10、20、30 min 内且析水率小于 5%,达到稳定性浆液标准。浆液具备初始及经时流动度大、接近可控临界期时流变参数突增、流动度陡降的流变特性。

3) Sp 和 SAP 可有效延缓水泥早期水化进程,改性水泥试样延迟近 1 h 进入水化诱导期,且诱导期内放热速率及累计放热量均显著降低。建立了新拌水泥浆体流变演化模型,揭示在多聚合物物理-化学效应的协调影响下,水泥浆液呈现分散-储水-流变-水化的早期流变机制。

参考文献

- [1] 裴向军, 张佳兴, 王文臣, 等. SJP 注浆浆液水化进程与流变特性研究[J]. 岩土工程学报, 2017, 39(2): 201
PEI Xiangjun, ZHANG Jiaxing, WANG Wenchen, et al. Study of hydration process and rheological properties of SJP time-varying slurry[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, 39(2): 201
- [2] 蔡熠, 刘晓勇, 孔祥明, 等. 不同碱度液体速凝剂的高低温适应性及促凝机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1563
CAI Yi, LIU Xiaoyong, KONG Xiangming, et al. Influence of liquid accelerator with different alkalinity on setting behavior and mechanical properties of cement pastes at different temperatures[J]. Journal of the Chinese Ceramics Society, 2016, 44(11): 1563
- [3] 林宗良, 张建纲. 液体速凝剂对水泥早期水化的影响研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2011, 11(11): 16
LIN Zongliang, ZHANG Jiangang. Effect of liquid accelerator on hydration of cement at early age[J]. China Concrete and Cement Products, 2011, 11(11): 16
- [4] 庞煜霞, 邱学青, 杨东杰, 等. 木素磺酸钙对水泥净浆的缓凝机理研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(8): 1259
PANG Yuxia, QIU Xueqing, YANG Dongjie, et al. Research on retarding mechanism of calcium lignosulfonate to cement paste[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2006, 38(8): 1259
- [5] 何燕, 张雄, 顾明东, 等. 硅烷改性聚羧酸减水剂对水泥浆体流动性及水化进程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(8): 1166
HE Yan, ZHANG Xiong, GU Mingdong, et al. Effect of organosilane-modified polycarboxylate-superplasticizer on fluidity and hydration process of cement paste[J]. Journal of the Chinese Ceramics Society, 2016, 44(8): 1166
- [6] 孔祥明, 张艳荣, 张敬义, 等. 新拌水泥沥青浆体的流动性及显微结构研究[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(4): 569
KONG Xiangming, ZHANG Yanrong, ZHANG Jingyi, et al. Investigation on flowability and microstructure of fresh cement asphalt binder[J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(4): 569
- [7] 孔祥明, 张珍林. 高吸水树脂对高强混凝土早期减缩效果及机理研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(4): 559
KONG Xiangming, ZHANG Zhenlin. Investigation on the shrinkage-reducing effect of super-absorbent on high-strength concrete and its mechanism[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(4): 559
- [8] 李明, 王育江, 王文彬, 等. 高吸水树脂在水泥基材料中的早期吸水与释水行为[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1595
LI Ming, WANG Yujiang, WANG Wenbin, et al. Early-age water absorption and release behavior of superabsorbent polymers in cement-based materials[J]. Journal of the Chinese Ceramics Society, 2016, 44(11): 1595
- [9] 姚武, 王伟, 魏永起. 硅酸盐水泥水化动力学简化模型[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(10): 81
YAO Wu, WANG Wei, WEI Yongqi. A simplified model of hydration kinetics for portland cement[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2013, 45(10): 81
- [10] 何涛, 赵青林, 徐奇威, 等. 不同外加剂对水泥基灌浆材料流变性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(3): 728
HE Tao, ZHAO Qinglin, XU Qiwei, et al. Effect of different chemical admixtures on rheological properties of cement based grouting[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(3): 728
- [11] 普通混凝土拌合物性能试验方法. GB/T50080-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017
Standard for test method of performance on ordinary fresh concrete. GB/T50080-2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2017
- [12] 成志强, 孔繁盛, 贾蓉蓉. 半柔性路面水泥基灌浆材料泌水性研究[J]. 中外公路, 2016, 36(4): 276
CHENG Zhiqiang, KONG Fansheng, JIA Rongrong. Study on bleeding performance of cement grouting materials on semi flexible pavement[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2016, 36(4): 276
- [13] 马聪, 高义, 范明星, 等. 稻壳灰改性铝酸盐水泥的试验研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2016, 37(7): 986
MA Cong, GAO Yi, FAN Mingxing, et al. Experimental study on the aluminate cement modified with rice hull ash[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2016, 37(7): 986
- [14] 单仁亮, 杨昊, 张雷, 等. 水泥稳定浆液配比及适用条件研究[J]. 煤炭工程, 2014, 46(12): 97
SHAN Renliang, YANG Hao, ZHANG Lei, et al. Research on proportion and application conditions of cement stable slurry[J]. Coal Engineering, 2014, 46(12): 97
- [15] Y Zhang, X Kong. Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 69: 1
- [16] Y Zhang, X Kong, L Gao, et al. Characterization of the microstructural organization of cement particles in fresh cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2016, 124: 1038