

多功能水泥复合助磨剂研究

江朝华¹, 严 生²

(1. 河海大学交通与海洋工程学院, 江苏 南京 210098 ; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要 : 采用有机-无机复合技术途径研究具有助磨、增强、减水等作用的多功能水泥复合助磨剂。结果表明, 采用复合助磨剂比采用单组分助磨剂明显提高了水泥的筛余细度和比表面积, 改善了水泥粉体的流动性; 在掺量小于 1% 的前提下, 有效提高了水泥的强度。对水泥水化样的 TG-DTA 及 SEM 分析表明, 掺入多功能复合助磨剂后, 大幅度提高了水泥的水化速率, 促进更多水化产物的生成, 使硬化浆体结构更加致密。

关键词 : 水泥 ; 复合助磨剂 ; 助磨效果

中图分类号 : TQ172.4 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-1980(2003)04-0428-04

无论是助磨剂还是混凝土外加剂, 多数都具有借助电荷作用、范德华力以及吸附等作用对物料进行分散、破坏细颗粒团聚的共性^[1]。如果把某些混凝土制备过程中使用的外加剂在水泥粉磨中加入, 一方面使之对水泥起到助磨、增强的作用; 另一方面外加剂在水泥粉磨时与物料一起进入球磨机, 可使其在水泥中分布均匀, 无需在混凝土拌制现场再加此类外加剂, 简化了混凝土的制备工艺。因此, 研究开发在水泥粉磨和混凝土施工中均起有效作用的助磨剂既节约能源、简化工艺, 又提高混凝土的性能, 可以起到一举多得的作用。俄国及我国学者^[2,3]近年来对此类外加剂已开展了研究, 但还很不系统。本文采用有机-无机复合技术途径, 选择具有减水作用的表面活性剂、小极性分子助磨剂及无机盐早强剂复合成具有助磨、增强、减水等作用的多功能水泥助磨剂。

1 试验原料及方法

1.1 原料

试验所用立窑熟料及二水石膏来自南京青龙山水泥厂, 熟料的化学成分及矿物组成见表 1。其他原料为: 二水石膏: SO₃ 占 35.48%, 结晶水占 17.86%; 矿渣: 来自九四二四厂, 质量系数为 1.71; 助磨剂: 含羧基、酰胺基等表面活性剂, 化学纯试剂; 早强剂: 化学纯试剂; 减水剂: 工业用品, 由江都外加剂厂生产。

1.2 方法

将熟料、石膏经颚式破碎机破碎, 矿渣在 100℃ 下烘干后配料。每次配料 4 kg, 矿渣水泥配比为: 立窑熟料: 矿渣: 二水石膏 = 50% : 45% : 5%; 将复合后的各组多功能水泥外加剂以一定的配比与配合料混合后置入 Ø500 mm × 500 mm 实验磨粉磨。各组试样粉磨相同时间(13 min)。粉磨过的水泥经 0.8 mm 筛过筛后, 进行一系列测试。粉体物料的筛余测定按照国家标准 GB1345—91 进行; 比表面积测定按照国家标准 GB8074—87 进行; 水泥粉体休止角采用等高注入法测定。水泥强度的测定按照国家标准 GB177—85 进行。

表 1 熟料的化学成分及矿物组成

Table 1 Chemical compositions and mineral compositions of clinker

化学成分		矿物组成	
物质	含量 / %	物质	含量 / %
Loss	0.54	KH	0.97
S ₂ O ₂	20.86	SM	2.05
Al ₂ O ₃	5.34	IM	1.58
Fe ₂ O ₃	4.82	C ₃ S	56.60
CaO	64.67	C ₂ S	18.68
MgO	1.04	C ₃ A	6.00
f-CaO	1.89	C ₄ AF	14.65

2 结果与分析

2.1 多功能水泥复合助磨剂对矿渣水泥的助磨作用

选择混凝土减水剂、小极性分子助磨剂及无机盐早强剂复合或具有减水助磨作用的表面活性剂与无机盐复合.单掺高效减水剂 FDN(0.2%)、普通减水剂木钙(0.2%)、小极性分子助磨剂 SS(0.03%)为对比(编号依次为 D₁、D₂、D₃).粉磨后的物料进行筛余细度、勃氏比表面积、粉体流动性检测.结果见表 2.

如表 2 所示,各组多功能复合助磨剂均对筛余细度和比表面积有一定的改善.在相同的粉磨时间内,掺入复合助磨剂比掺入单组分助磨剂提高了水泥的细度,改善了水泥粉体的流动性.如与不掺助磨剂的对照样 K₀ 相比,单掺助磨剂 SS 的 K₃ 水泥细度提高了 35%,而加入以助磨剂 SS 为组分复合的 K₆ 水泥细度则提高了

表 2 多功能复合助磨剂对矿渣水泥的助磨作用

Table 2 Grinding effect of multifunctional grinding aid on slag cement

水泥样品 编号	助磨剂 编号	助磨剂 组成	助磨剂掺量 /%	筛余细度 /%	勃氏比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	休止角 ($^\circ$)
K ₀				4.5	310	48
K ₁	D ₁	FDN	0.20	3.4	335	47
K ₂	D ₂	木钙	0.20	3.3	332	47
K ₃	D ₃	SS	0.03	2.9	312	45
K ₄	D ₄	FDN + SS + Al ₂ (SO ₄) ₃	0.73	2.5	328	44
K ₅	D ₅	FDN + SS + NH ₄ NO ₃	0.83	2.4	329	44
K ₆	D ₆	FDN + SS + WM	0.31	2.4	330	44
K ₇	D ₇	FDN + SS + Na ₂ SO ₄	0.33	2.3	331	44
K ₈	D ₈	FDN + SS + CaCl ₂	0.73	2.4	327	44
K ₉	D ₉	FDN + 尿素 + Ca(NO ₃) ₂	0.90	2.5	353	46
K ₁₀	D ₁₀	FDN + JS + NaNO ₂	0.80	2.2	350	44
K ₁₁	D ₁₁	JS + WM	0.18	2.5	332	46
K ₁₂	D ₁₂	木钙 + JS	0.38	2.2	354	45
K ₁₃	D ₁₃	YS + WM	0.18	2.7	326	46
K ₁₄	D ₁₄	木钙 + YS	0.38	2.2	345	45
K ₁₅	D ₁₅	CS + WM	0.18	2.6	331	46
K ₁₆	D ₁₆	木钙 + CS + WM	0.38	2.3	355	45

注:WM 为无机盐早强剂,JS、YS、CS 为含羧基的混凝土早强剂.

47%.由于助磨剂 SS 的主要成分为三乙醇胺,因此它有大幅度降低筛余而在普通粉磨阶段对勃氏比表面积无有益影响的特点^[4].但助磨剂 SS 与减水剂及无机盐复合后,水泥比表面积就有了明显提高,相比于对照样 K₀ 单掺助磨剂 SS 时比表面积几乎没有提高,而掺复合助磨剂的 K₆ 水泥比表面积提高了 7%,同时休止角有所下降,即流动性提高了.加入以混凝土早强剂 JS、YS、CS 复合的助磨剂 D₁₁ ~ D₁₆,趋势也基本类同.因此,多功能复合助磨剂对水泥有更好的助磨效果.

2.2 多功能水泥复合助磨剂对矿渣水泥物理性能的影响

粉磨好的各组物料按砂浆流动度 120 ~ 130 mm 成型,养护至规定龄期,测得水泥强度见表 3.

表 3 的强度结果表明,掺入多功能复合助磨剂后,各龄期水泥强度均有不同程度的提高,尤其是 D₆、D₇、D₈、D₁₁ ~ D₁₆ 几种助磨剂作用明显.其中助磨剂 D₇ 对早期强度的促进作用最明显,3d 使强度提高了 50% 左右,但其后期强度增长缓慢;助磨剂 D₈ 能很好地兼顾早后期强度的发展,但 Cl⁻¹ 有可能会引起钢筋锈蚀.以 WM 为增强组分的助磨剂 D₆ 能很好地促进水泥早后期强度的发展,掺量为 0.31% 即可使矿渣水泥 3 d、28 d、180 d 的抗压强度分别提高了 44.1%、30.3% 和 14.8%.而以具有助磨减水作用的 JS、YS、CS 为复合基体复合的各组多功能复合助磨剂同

表 3 多功能助磨剂对矿渣水泥砂浆强度的影响

Table 3 Effect of multifunctional grinding aid on strength of slag cement mortar

水泥样品 编号	助磨剂 编号	标准稠度 需水量/%	水灰比	抗折/抗压强度/MPa			
				3 d	7 d	28 d	180 d
K ₀		26.50	0.44	4.2/17.7	5.3/27.1	6.2/39.6	8.7/56.6
K ₁	D ₁	23.20	0.41	5.0/21.2	6.2/31.5	6.8/41.1	8.8/59.1
K ₂	D ₂	24.85	0.42	4.8/19.8	5.9/29.9	6.3/40.2	8.8/58.0
K ₃	D ₃	26.20	0.44	4.3/19.1	5.2/28.5	6.7/39.8	8.5/55.5
K ₄	D ₄	23.25	0.41	5.6/22.6	5.9/32.4	6.3/42.1	8.1/50.0
K ₅	D ₅	23.25	0.41	5.7/23.1	6.4/32.9	6.5/41.9	8.0/48.3
K ₆	D ₆	23.50	0.41	5.3/25.5	5.9/35.5	7.4/51.6	9.0/65.0
K ₇	D ₇	23.75	0.41	5.4/27.1	5.8/31.5	6.5/39.5	8.0/46.4
K ₈	D ₈	23.20	0.41	5.0/23.0	6.0/32.9	7.2/48.9	8.9/61.8
K ₉	D ₉	23.25	0.41	5.1/23.3	6.1/32.9	6.9/42.0	8.7/60.3
K ₁₀	D ₁₀	22.20	0.40	5.6/22.1	6.0/33.9	7.1/40.0	8.9/57.0
K ₁₁	D ₁₁	25.00	0.43	4.9/22.6	5.8/32.1	7.1/46.2	8.9/60.2
K ₁₂	D ₁₂	22.75	0.41	5.0/24.9	6.1/34.0	7.5/50.3	9.0/66.1
K ₁₃	D ₁₃	25.50	0.43	4.8/21.9	5.9/31.2	7.0/45.1	8.7/59.2
K ₁₄	D ₁₄	23.25	0.41	5.0/24.6	5.9/33.5	7.3/48.9	9.0/63.8
K ₁₅	D ₁₅	25.25	0.43	4.8/22.2	5.8/31.2	7.0/45.2	8.8/59.81
K ₁₆	D ₁₆	22.50	0.41	5.1/23.9	6.0/34.1	7.2/49.1	8.8/63.0

样具有良好的兼顾早后期强度发展的作用.

2.3 多功能水泥复合助磨剂对水泥水化及水泥石结构的影响

通过 SEM 和 TG-DTA 对掺入多功能复合助磨剂水化样的不同水化龄期水化产物的种类、形貌及硬化水泥石的结构进行测试,探讨多功能助磨剂促进水泥水化的机理.

2.3.1 对水泥水化速度的影响

掺多功能复合助磨剂的 K_6 水泥和对照样 K_0 水化 3 d 和 28 d 的差热曲线如图 1 所示(图中 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右为 C-S-H 凝胶的脱水峰, $443\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱水峰).从图 1 中可看出, K_6 水泥水化样 C-S-H 凝胶的脱水峰明显比对照样 K_0 的大,说明在粉磨时加入多功能助磨剂后加快了水泥的水化速度,生成了更多的水化产物.

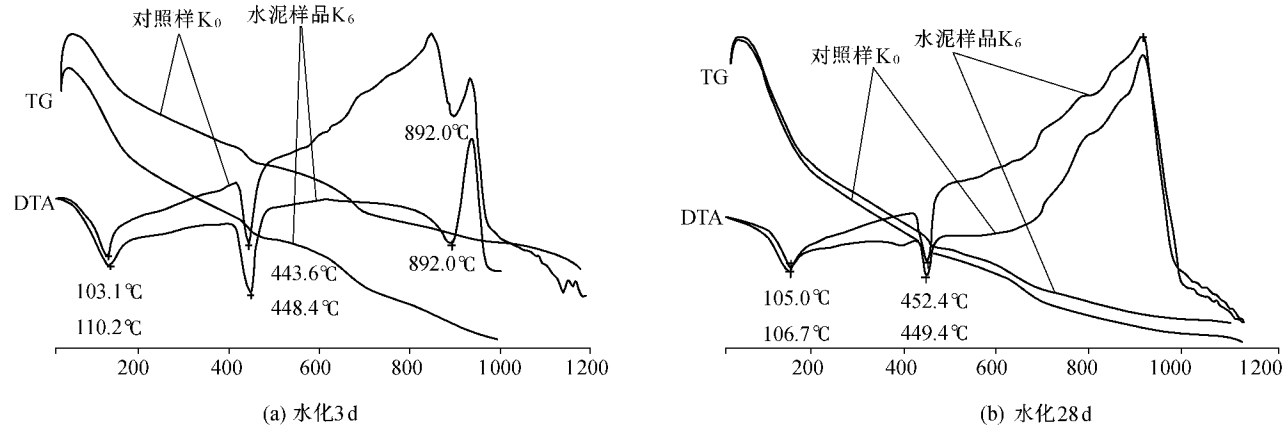


图 1 掺多功能助磨剂的水泥试样的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves for hydrated cement pastes mixed with multifunctional grinding aid

2.3.2 对水泥水化产物结构的影响

图 2 是掺多功能助磨剂的水泥样品 K_6 及对照样 K_0 各个水化龄期的 SEM 照片,通过扫描电镜可以观察到 (a)水化 1 d 时,对照样 K_0 中(图 2(a))可看到絮状无定形 C-S-H 凝胶填充在水泥颗粒中,细小针状的钙矾石穿插其中,偶尔还能见到棒状的钙矾石,但钙矾石的晶体发育很不完全.而掺多功能复合助磨剂的 K_6 水泥样品(图 2(b))的水化程度加深,水化产物的数量明显增多,生成了大量片状的 C-S-H 凝胶,钙矾石晶体发育更完全,到处可看到细长棒状的钙矾石晶体.(b)从对照样 K_0 水化 90 d(图 2(c))及 K_6 水泥样品水化 90 d(图 2(d))可看出两者的水化产物没有明显差别,因此加入多功能助磨剂没有对水泥石后期结构造成不良影响.

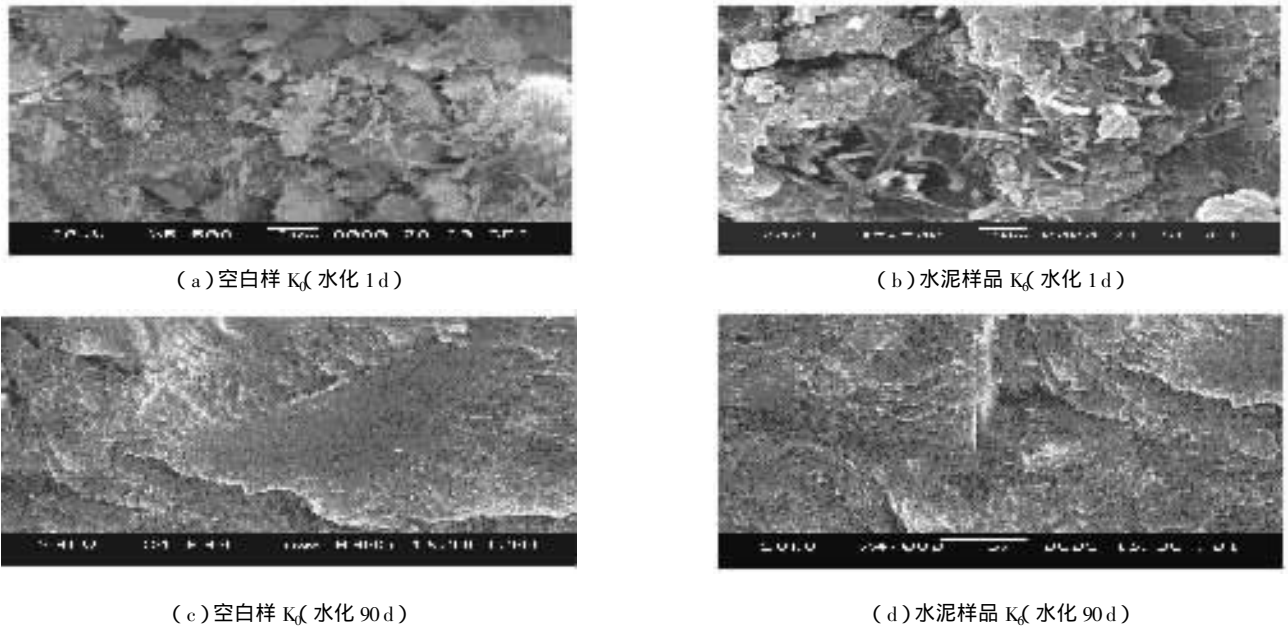


图 2 掺多功能复合助磨剂水泥水化不同龄期的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrographs of cement pastes mixed with multifunctional grinding aid at different ages of hydration

由以上分析可知 :在相同的粉磨时间下 ,由于多功能复合助磨剂的助磨作用 ,提高了水泥的粉磨细度 ,从而加快了水泥的水化速率 ;加入多功能复合助磨剂后 ,减水作用使得水泥需水量大大减少 ,因而浆体中的孔隙率减小 ,硬化浆体中的孔洞减少(SEM 图可证明) ,即水化产物分布十分均匀 ,同时增强组分加速了水化反应 ,形成更多的早期水化产物 ,使浆体迅速密实和大孔洞减少是强度提高的重要原因 ,因此掺入多功能复合助磨剂后能够显著增加强度 ,改善水泥微观结构.

3 结 论

- a. 多功能复合助磨剂与单组分助磨剂相比 ,对矿渣水泥具有更好的助磨效果 ,能明显提高水泥的筛余细度 ,改善水泥的流动性 ,提高水泥的勃氏比表面积.
- b. 在掺量微少(小于 1%)的前提下 ,多功能复合助磨剂有效提高了水泥的强度 ,很好地兼顾了水泥早后期强度的发展.
- c. 掺入多功能复合助磨剂后 ,大大提高了水泥的水化速率 ,促进更多水化产物的生成 ,使硬化浆体结构更加致密.

参考文献 :

[1] 陶珍东 ,赵炜. 掺入复合助磨剂提高粉磨效率改善水泥性能的研究[J]. 山东建材学院学报 ,1994(2) :11—13.
[2] 赵洪义. 论水泥工艺外加剂技术及应用[J]. 中国建材 ,2000(9) :63—65.
[3] 王光进 ,范世光 ,白春梅 ,等. 膨胀珍珠岩复合助磨剂的生产及应用[J]. 水泥 ,1996(11) :29—32.
[4] 江朝华. 新型助磨剂及其作用下水泥微细化过程的研究[D]. 南京 :南京工业大学 ,2002.

Multifunctional composite cement grinding aid

JIANG Chao-hua¹ , YAN Sheng²

(1. College of Traffic and Ocean Engineering , Hohai Univ. , Nanjing 210098 , China ;
2. College of Materials Science and Engineering , Nanjing University of Technology , Nanjing 210009 , China)

Abstract : The multifunctional composite cement grinding aid , showing considerable functions in grinding , water reduction and strength enhancement , is studied based on the organic-inorganic composite technology. The results show that , compared with the monomer grinding aid , the composite grinding aid obviously improves the fineness and Blaine specific surface area of cement and also the fluidity of cement powder , and that with a mixing ratio less than 1% , the composite grinding aid effectively improves the strength of cement. An analysis of TG-DTA and SEM of hydrated cement indicates that the multifunctional composite grinding aid can greatly accelerate the hydration of cement , generate still more hydrates , and further densify the hardened mortar structure.

Key words : cement ; composite grinding aid ; grinding effect