

DOI :10.3880/j.issn.1006-7647.2010.06.010

聚合物水泥砂浆的耐久性能试验

刘大智 ,储洪强 ,蒋林华

(河海大学力学与材料学院 ,江苏 南京 210098)

摘要 :对比了聚合物水泥砂浆和普通水泥砂浆的耐久性能 ,主要包括收缩、抗渗、碳化和抗冻性能 ,并采用 XRD 及 SEM 对其微观机理进行分析 ,结果表明 :聚合物的掺入使得水泥砂浆的收缩值明显降低 ,而且随掺量的增加其收缩率降低 ,水泥砂浆的抗渗、抗碳化以及抗冻性能随着水泥砂浆中聚合物掺量的增加而逐步提高 ,掺加纳米级 SiO₂ 的聚合物水泥砂浆抗渗性能最好 ,抗碳化性能相对较差 ,但仍远优于普通水泥砂浆。

关键词 :聚合物 ;改性水泥砂浆 ;砂浆耐久性试验

中图分类号 :TQ172.1⁺2 文献标识码 :A 文章编号 :1006-7647(2010)06-0039-04

Durability properties of polymer modified cement mortar//LIU Da-zhi , CHU Hong-qiang , JIANG Lin-hua (College of Mechanics and Materials , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract : The durability properties of polymer modified cement mortar such as drying shrinkage , impermeability , carbonation and frost resistance were compared with those of ordinary cement mortar . Their micro-mechanism was analyzed by use of XRD and SEM . The results show that the drying shrinkage of the polymer modified cement mortar evidently decreases and it is lower with the increase of the ratio of polymer . The impermeability , carbonation and frost resistance gradually increase with the increase of the ratio of polymer . The impermeability of Nano-SiO₂ polymer modified cement mortar is the best , and the carbonation is relatively poor , but it is better than that of ordinary cement mortar .

Key words : polymer ; modified cement mortar ; durability test of mortar

混凝土是现代土木建筑工程中不可缺少、用量最大、用途最广的一种建筑材料。用混凝土材料建造的建筑物随着运行年限的增长,由于设计、施工、材料耐久性及管理不良等多因素引起的工程老化与病害不断发生。对于有实质性危害的混凝土缺陷,必须用好的补强加固材料进行补强处理,以控制这些缺陷对建筑物的危害。因此,新型修补加固材料的研制十分必要。聚合物水泥砂浆是有机和无机的复合材料,是将分散于水中或溶于水中的聚合物掺入普通水泥砂浆中配制而成的,用聚合物高分子材料对水泥砂浆改性有着十分重大的意义^[1-8]。砂浆的耐久性能主要包括收缩性能、抗渗性能、碳化性能、抗冻性能。本文重点探讨不同聚灰比水泥砂浆的耐久性能是否优于普通水泥砂浆,以适应修补加固的需要。

1 试验原材料及配合比

试验所用水泥为江苏双龙集团龙潭水泥厂生产

的 P.O42.5 级水泥,砂为Ⅱ区天然河砂,细度模数为 2.8,高分子材料是经优选后的机械稳定性较好的醋酸乙烯-乙烯共聚乳液^[9],固含量为 54.0% ,pH 值为 5.0,密度为 1.07 g/cm³。

砂浆配合比设计时,遵循新拌水泥砂浆和易性相同(胶砂流动度指标为(140±5)mm)的原则来确定聚合物水泥砂浆的水灰比。聚合物水泥砂浆的配合比见表 1。

2 试验过程及结果分析

2.1 收缩性能

试验参照 DL/T5150—2001《水工混凝土试验规程》进行。试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的棱柱体,两端预埋金属收缩测头。在标准养护室养护 7 d 后,移入温度 20℃±2℃、相对湿度 60%±5% 的恒温干缩室中用精度为 0.01 mm 的立式砂浆收缩仪测定试件的初始长度,然后到规定干缩龄期时测定

基金项目 :国家自然科学基金(50978085)

作者简介 :刘大智(1966—),男,江苏兴化人,实验师,硕士,从事工程材料研究及教学工作。E-mail :liudaz@hhu.edu.cn

表 1 聚合物水泥砂浆配合比

编号	聚灰比/%	灰砂比	水灰比	水泥:砂:聚合物:水
P0	0	1:2	0.42	1:2:0:0.42
P5	5	1:2	0.31	1:2:0.05:0.31
P10	10	1:2	0.28	1:2:0.10:0.28
P15	15	1:2	0.26	1:2:0.15:0.26
PN	10	1:2	0.34	1:2:0.10:0.34

注 :PN 代表掺加纳米粉体材料 SiO_2 (在聚合物水泥砂浆中的配合比为 0.02 %)

试件的长度 ,即可得出自然干缩后的长度。

参考文献 [10] ,本试验设计在聚合物水泥砂浆中掺入了 MgO ,以观察 MgO 对聚合物水泥砂浆干缩性能的影响。试验结果见图 1 ,其中编号为 PM1 和 PM2 的试件代表编号为 P10 的砂浆中掺入 MgO 试剂分别占水泥用量的 1% 和 2%。

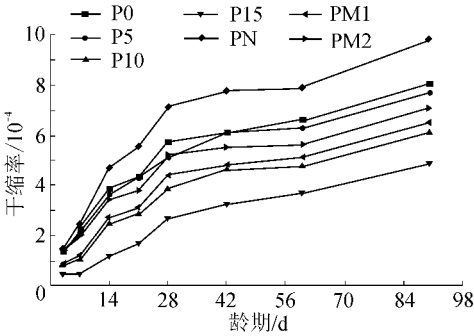


图 1 砂浆干缩对比曲线

试验结果表明 ,随着聚合物掺量的增加 ,收缩值逐渐降低 ,原因主要是由于掺入的聚合物硬化后形成了交织的网状胶膜结构 ,这种胶膜结构不存在干燥收缩问题 ,在一定程度上降低了水泥砂浆的收缩程度 ;另一方面 ,聚合物的引气效果使得聚合物水泥砂浆的孔结构趋于封闭化 ,从而改善砂浆的收缩性能。聚合物水泥砂浆中掺入纳米级 SiO_2 后 ,其收缩性能远差于相同聚灰比的聚合物水泥砂浆 ,甚至比普通水泥砂浆的收缩值还大 ,原因有待于进一步试验研究。

另外 ,聚合物水泥砂浆中掺入占水泥用量的 1% 和 2% 的 MgO 试剂后 ,其收缩性能与未掺 MgO 的聚合物水泥砂浆相比并未呈现明显改善 ,因此在后续试验中未对 MgO 的掺入影响做进一步研究。

2.2 抗渗性能

对于水工混凝土而言 ,往往要求其具有抵抗压力水渗透的能力 ,用于水工混凝土的修补材料 ,其抗渗性能好坏至关重要。因此 ,有必要对普通水泥砂浆和聚合物水泥砂浆的抗渗性能进行对比试验研究。

试验参照 DL/T5150—2001《水工混凝土试验规程》,在 SS-15 型砂浆渗透仪上进行渗透试验 ,采用上口直径 70mm、下口直径 80mm、高 30mm 的圆锥形试件 ,养护到 28 d ,在试件侧面和试模内表面涂 1 层

有机硅橡胶 ,把试件压入试模使上下底面齐平 ,静置 24 h 后装入渗透仪上逐级加压。水压从 0.2 MPa 开始 ,保持 2 h ,增至 0.3 MPa ,以后每隔 1 h 增加水压 0.1 MPa ,直至所有试件顶面均渗水为止。记录每个试件各压力段的水压力和相应的恒压时间。若水压增至 1.5 MPa 而试件仍未透水 ,则不再升压 ,持荷 6 h 后停止试验。未透水的试件劈开测量试件的渗水高度。试验结果表明 ,砂浆试件都未透水。

抗渗试验结果如下 :编号为 P0 ,P5 ,P10 ,P15 ,PN 的试件 ,渗水高度分别为 15 mm ,8 mm ,6 mm ,5 mm ,3 mm。由此可见 ,随着水泥砂浆中聚合物掺入量的提高 ,水泥砂浆的抗渗性能逐步提高 ,其主要原因是聚合物在水泥砂浆中硬化后形成相互交织的网状胶膜结构 ,提高了水泥砂浆的密实性 ,而且在聚灰比 0~15% 范围内聚合物掺量越大则胶膜结构越完善 ,进而使水泥砂浆结构更致密 ,其抗渗性能更好。掺入纳米级 SiO_2 的聚合物水泥砂浆由于 SiO_2 的水化作用能进一步密实水泥砂浆结构 ,因此其抗渗性能最好。

2.3 碳化性能

这里涉及的聚合物水泥砂浆系作为混凝土修补材料使用 ,故应考虑其抗碳化性能 ,基于此设计以下试验。试验参照 DL/T5150—2001《水工混凝土试验规程》进行 ,试件尺寸为 40 mm × 40 mm × 160 mm ,测试龄期分别为 3 d ,7 d ,14 d ,28 d ,60 d。碳化箱中的 CO_2 体积分数控制在 20% ± 3% ,温度和湿度分别控制在 20 ℃ ± 2 ℃ 和 70% ± 5% 范围内。

聚合物水泥砂浆的碳化试验结果见图 2。由图 2 可见 ,随着水泥砂浆中聚合物掺入量的提高 ,水泥砂浆的抗碳化性能逐步提高。其主要原因是由于掺入聚合物在水泥砂浆中硬化后形成相互交织的网状胶膜结构 ,提高了水泥砂浆的密实度 ,而且在聚灰比 0~15% 范围内聚合物掺量越大则形成的胶膜结构越完善 ,进而使水泥砂浆结构更为密实 ,从而提高其抗碳化性能。在聚合物水泥砂浆中 ,掺加纳米级 SiO_2 的水泥砂浆由于 SiO_2 的水化作用消耗了一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,因此导致该材料的抗碳化性能相对较差 ,但其抗碳化性能仍远优于普通水泥砂浆。

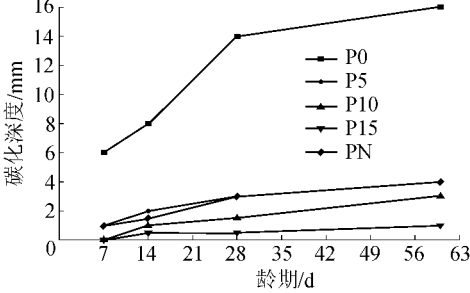


图 2 砂浆碳化曲线

2.4 抗冻性能

本文除了比较聚合物水泥砂浆和普通水泥砂浆抗冻性的优劣外,还探讨聚合物水泥砂浆和普通水泥砂浆新老黏结后的抗冻性。试验参照 DL/T 5150—2001《水工混凝土试验规程》进行,试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。砂浆试件中心冻融温度控制在(−17±2)~(8±2)℃,每个冻融循环时间为 4~5 h。每隔25 个循环测其动弹性模量和质量。测试前洗净试件表面浮渣,擦去表面水分并检查外部损伤情况。

聚合物水泥砂浆和普通水泥砂浆抗冻性试验结果见表 2。由表 2 可见,随着水泥砂浆中聚合物的掺入,聚合物水泥砂浆的抗冻性得到极大的提高,抗冻等级达到 D300。其主要原因是掺入的聚合物在水泥砂浆中硬化后形成相互交织的网状胶膜结构,提高了水泥砂浆的密实度,而且掺量越大胶膜结构越完善,进而使得水泥砂浆结构更密实,从而提高其抗冻性能。

表 2 冻融试验结果

编号	冻融循环次数	质 量			初始基准频率
		冻前/g	冻后/g	损失率/%	
P0	50	584.5	552.6	5.45	1936
P5	300	573.7	584.2		2088
P10	300	577.5	573.3	0.73	2101

编号	冻融循环后的自振频率			相对动弹性模量/%	抗冻等级
	25 次循环	50 次循环	300 次循环		
P0	1896	1357		49.1	D25
P5	2055	1945	1858	79.2	≥D300
P10	2046	2040	1947	85.9	≥D300

聚合物水泥砂浆和普通水泥砂浆新老黏结后的抗冻性试验结果见表 3。由表 3 可见,聚合物水泥砂浆和普通水泥砂浆新老黏结后的抗冻性明显好于普通水泥砂浆新老黏结后的抗冻性。

表 3 聚合物水泥砂浆和普通水泥砂浆新老黏结后抗冻性试验结果

编号	冻融循环 25 次的黏结强度/MPa	未冻融对比试件的黏结强度/MPa	强度损失率/%
P0	3.4	5.9	42.4
P5	5.3	6.0	11.7
P10	5.8	6.3	7.9

注:黏结强度测试采用新老砂浆黏结后的抗折强度试验方法。

3 微观机理分析

3.1 XRD 分析

编号为 P0、P10、PN 试件的 XRD 图谱见图 3。比较图 3(a)和图 3(b)可以看出,聚合物水泥砂浆的衍射图谱中未发现与普通水泥砂浆不同的水化产物的衍射峰。28 d 龄期的普通水泥砂浆和聚合物水泥砂浆图谱的最明显区别是:普通水泥砂浆的Ca(OH)₂

CH—Ca(OH)₂ F—钙长石 S—SiO₂ CC—CaCO₃

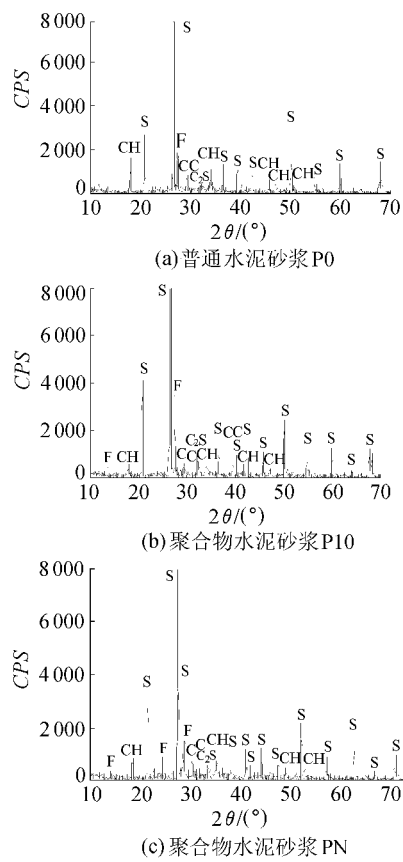


图 3 XRD 图谱

特征峰强度(衍射峰峰值)明显高于聚合物水泥砂浆,而未水化水泥熟料β-C₂S的特征峰强度则低于聚合物水泥砂浆。这说明普通水泥砂浆的水化程度比聚合物水泥砂浆的高,出现这种现象主要是由于在水泥砂浆中掺加了高分子材料聚合物乳液,其养护条件是先湿养 7 d,后干养 21 d,以利于高分子材料聚合物乳液的成膜,因此普通水泥砂浆中的水泥比聚合物水泥砂浆中的水泥水化程度充分得多。在水泥水化不完全的条件下,聚合物水泥砂浆仍普遍表现出高于普通水泥砂浆的强度,从另一个方面也说明高分子聚合物对水泥砂浆的强度增长有较大的贡献。

通过图 3(b)和图 3(c)比较可以发现,掺入纳米级 SiO₂ 后其水化产物与未掺的砂浆没有明显差别。未水化的水泥熟料β-C₂S的特征峰强度则低于聚合物水泥砂浆,与普通水泥砂浆特征峰强度大体相等。这主要是由于生成的部分Ca(OH)₂与SiO₂发生反应,使Ca(OH)₂含量偏低,同时也促使β-C₂S的水化反应向生成产物的方向进行。换言之,β-C₂S的水化反应加速进行。

3.2 SEM 分析

编号为 P0、P10、P15、PN 试件的 SEM 照片分别见图 4~7。

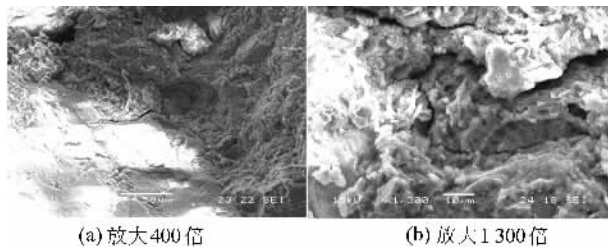


图4 P0水泥砂浆的SEM照片

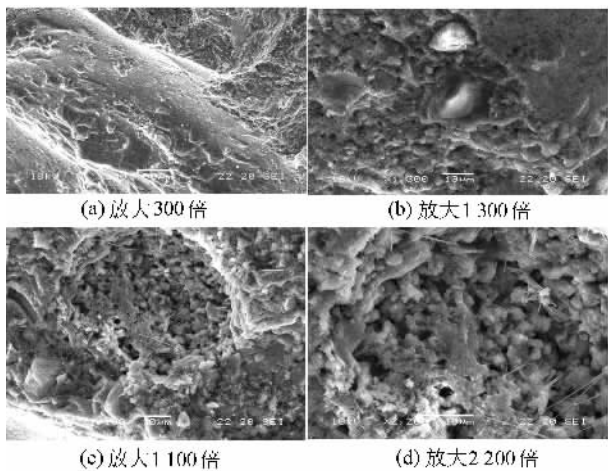


图5 P10水泥砂浆的SEM照片

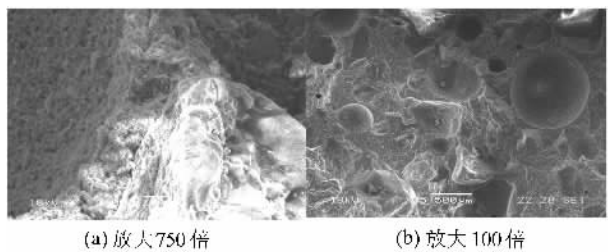


图6 P15水泥砂浆的SEM照片

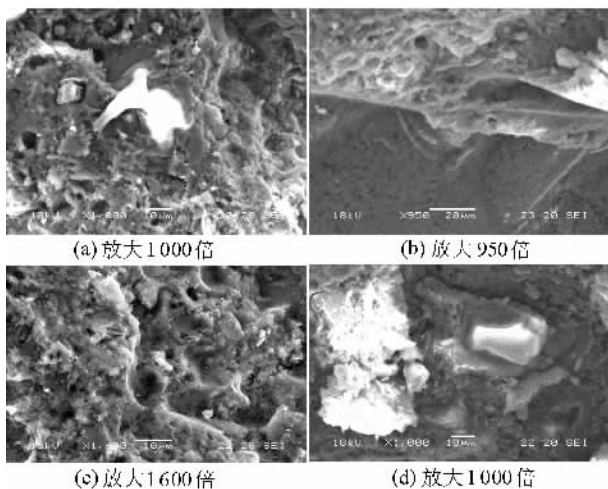


图7 PN水泥砂浆的SEM照片

由图4可以看出,28d龄期的P0普通水泥砂浆的水泥石结构与集料界面存在较多裂缝、缺陷,相对而言其他3种试样的裂纹、缺陷较少,特别是P10试样几乎看不到明显的裂纹。产生裂纹主要是由于水泥水化产生收缩引起,在普通水泥砂浆中加入高

分子聚合物后,形成柔性的网状胶膜结构,有效地改善了水泥石结构与集料的结合形态,使内部结构趋于完善。这就从微观结构上解释了掺入高分子聚合物后其强度、抗渗、抗冻、抗碳化等性能大幅度提高的原因。比较图4和图5可发现,在相似的放大倍数下,P0试件的结构明显较为疏松,在P10试件中未发现有明显的缺陷存在。图6中可以清晰地看到高分子聚合物硬化后所形成的胶膜结构。在P15试样的SEM照片中可发现明显的球状结构,这是过多掺入的高分子材料凝结成团所形成的,这也说明P15试样中高分子聚合物的掺量明显偏高,未能均匀分散,从经济角度考虑存在明显的浪费。PN砂浆的SEM照片中出现了一定量的微裂纹,表明由于掺入 SiO_2 后水泥的水化收缩加大,这也说明PN砂浆不能用做混凝土的修补材料。

4 结 论

通过系统深入的对比试验,研究了聚合物水泥砂浆和普通水泥砂浆的耐久性能,初步分析了掺入高分子聚合物和纳米级 SiO_2 对水泥砂浆性能的影响,得出以下结论:

a. 聚合物的掺入使水泥砂浆的收缩值明显降低,而且随着掺量的增加其收缩率逐渐降低。聚合物水泥砂浆中掺入纳米级 SiO_2 后,其收缩性能远差于相同聚灰比的聚合物水泥砂浆,甚至比普通水泥砂浆的收缩值更大;聚合物水泥砂浆中掺入2%的 MgO 后其收缩性能并未得到明显改善。

b. 水泥砂浆的抗渗性能随着水泥砂浆中聚合物掺量的增加而逐步提高。掺加纳米级 SiO_2 的聚合物水泥砂浆由于 SiO_2 的水化作用能进一步密实水泥砂浆结构,因此其抗渗性能最好。

c. 随着水泥砂浆中聚合物掺量的增加,水泥砂浆的抗碳化性能逐步提高。在聚合物水泥砂浆中,掺入纳米级 SiO_2 的水泥砂浆由于 SiO_2 的水化作用消耗了一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,因此抗碳化性能相对较差,但其抗碳化性能仍远优于普通水泥砂浆。

d. 随着水泥砂浆中聚合物的掺入,水泥砂浆的抗冻性得到极大的提高。聚合物水泥砂浆的黏结强度经过冻融循环后下降幅度很小,可以认为是一种抗冻性能良好的修补材料。

参考文献:

- [1] 林宝玉,吴绍章.混凝土工程新材料设计与施工[M].北京:中国水利水电出版社,1998.
- [2] 梁雪岩.聚合物砂浆在混凝土表面修补中应用[J].低温建筑技术,2005(1):113-115.

(下转第70页)

可知 客观赋权法得到的方案优选顺序为 九坝方案优于十六坝方案 ,十六坝方案优于七坝方案。

2.3 指标权重的综合集成计算及方案优选

将 $p=(0.253\ 0.108\ 0.343\ 0.059\ 0.237)^T$, $q=(0.146\ ,0.357\ ,0.100\ ,0.279\ ,0.118)^T$ 分别代入式 (10)(11) ,得 $k_1^*=0.530$, $k_2^*=0.470$ 。则指标的综合权重 $\omega=(0.203\ 0.225\ 0.229\ 0.162\ 0.181)^T$ 。

比较 p , q , ω 可知 ,客观权重、主观权重和综合权重明显不一致。

将 $k_1^*=0.530$, $k_2^*=0.470$, $s_1=(0.78\ ,0.74\ ,0.76\ ,0.46\ ,0.70)^T$, $s_2=(0.81\ ,0.78\ ,0.80\ ,0.52\ ,0.75)^T$, $s_3=(0.74\ ,0.51\ ,0.88\ ,0.64\ ,0.90)^T$ 代入式 (12) ,得到十六坝方案、九坝方案、七坝方案的综合评价价值分别为 $y_1=0.704$, $y_2=0.743$, $y_3=0.733$ 。

由 $y_2>y_3>y_1$ 可知 ,综合集成赋权法得到的方案优选顺序为 九坝方案优于七坝方案 ,七坝方案优于十六坝方案。

2.4 计算结果分析与方案优选

运用综合集成赋权法得到的坝系布局方案优选结论与客、主观赋权法得到的结论明显不一致。逼近理想点法得到的方案优选结论未能体现各指标之间的相对重要程度 ,尤其是忽略了河道景观的重要性 ,改进的 G_2 法得到的方案优选结论较大程度地体现了人们对指标重要程度的主观认识 ,而基于单位化约束条件的综合集成赋权法综合反映了主客观因素 ,且最大程度地体现了各方案的差异 ,借助该方法得到的布局方案更加科学合理。

综上所述 ,摩尔沟河道整治工程坝系布局方案选用九坝方案。针对该方案存在的问题 ,需要在整治工程下阶段重点做好土石方平衡、临时工程、进度控制等施工设计工作 ,以期达到河道的最佳整治效果。

3 结 语

a. 应用综合集成赋权法进行城市景观河道坝系布局方案优选 ,计算得到兼顾主客观因素的综合权重 ,借助该权重对 3 个布局方案总体评估。应用

实例表明 ,基于单位化约束条件的综合集成赋权法综合反映了主客观因素 ,且最大程度体现了各方案的差异 ,借助该方法得到的布局方案更加科学合理。

b. 选用逼近理想点法作为客观赋权法 ,改进的 G_2 法作为主观赋权法 ,通过基于单位化约束条件的“加法”集成法进行权重集成 ,同其他类似的综合集成赋权法应用^[9,11-12]相比 ,原理科学 ,方法灵活 ,更面向实际应用 ,有较好的推广价值。

c. 本文采用的综合集成赋权法及区间映射赋权法同样适用于坝系布局合理性评价。

参考文献 :

[1] 钟春欣 ,张玮 .基于河道整治的河道生态修复 [J].水利水电科技进展 ,2004 ,24(3) :12-14 ,69.
[2] 向龙 ,韦翠娥 ,余钟波 ,等 .城市化地区多尺度水景观系统设计方法 [J].水资源保护 ,2009 ,25(1) :59-62.
[3] 董荣万 ,尤凤 .田家沟小流域坝系工程总体布局方案优选 [J].中国水土保持 ,2004(7) :35-36.
[4] 李宏川 .闫家河小流域坝系工程布局方案比选 [J].山西水利 ,2007(3) :13-14.
[5] 蒋得江 .层次分析法在小流域坝系总体布局合理性评价中的应用 [J].甘肃高师学报 ,2004(5) :33-37.
[6] 郭亚军 .综合评价理论与方法 [M].北京 :科学出版社 ,2002.
[7] 樊治平 ,赵萱 .多属性决策中权重确定的主客观赋权法 [J].决策与决策支持系统 ,1997 ,7(4) :87-91.
[8] 王书吉 ,费良军 ,雷雁斌 ,等 .综合集成赋权法在灌区节水改造效益评价中的应用 [J].农业工程学报 ,2008 ,24(12) :48-51.
[9] 郭齐胜 ,杨秀月 ,王杏林 ,等 .系统建模 [M].北京 :国防工业出版社 ,2006.
[10] 朱逢春 ,徐荣明 ,赵忠卫 ,等 .城市河道生态景观建设实践 [J].水利水电科技进展 ,2008 ,28(S1) :8-11.
[11] 张巍 ,杨焱 .基于综合集成赋权法的工程项目风险评估模型研究 [J].中国管理信息化 ,2008 ,20(11) :90-92.
[12] 李慧伶 ,王修贵 ,崔远来 ,等 .灌区运行状况综合评价的方法研究 [J].水科学进展 ,2006 ,17(4) :543-548.

(收稿日期 :2010-01-22 编辑 :骆超)

+++++

(上接第 42 页)

[3] FLAVIO L M. VANDERLEY M J. Bond strength and transversal deformation aging on cement-polymer adhesive mortars [J]. Construction and Building Materials ,2009 ,23(2) :1022-1027.
[4] 李庚英 ,熊光晶 ,陈晓虎 ,等 .抗酸腐蚀复合改性水泥砂浆的研制及其性能 [J].混凝土 ,2000(6) :39-41.
[5] 韩春源 .单体比例和聚灰比对苯-丙乳液水泥砂浆性能的影响 [J].水利水电科技进展 ,2000 ,20(1) :37-38.
[6] 周志刚 ,程盛 .聚合物改性水泥砂浆性能试验研究 [J].

中外公路 ,2009 ,29(3) :161-163.
[7] 李清海 ,孙蓓 .废旧橡胶微粒对外保温用聚合物砂浆性能影响的研究 [J].混凝土与水泥制品 ,2009(6) :52-54.
[8] 项道阳 ,路永华 ,章银祥 .聚合物抹面砂浆耐候性研究及机理分析 [J].新型建筑材料 ,2009(11) :52-54.
[9] 刘大智 .聚合物水泥砂浆复合材料性能研究 [D].南京 :河海大学 ,2004.
[10] 曹泽生 .MgO 微膨胀混凝土快速筑坝防裂技术研究 [J].水力发电 ,1994(6) :52-54.

(收稿日期 :2010-03-04 编辑 :高建群)