

文章编号:1671-6833(2010)05-0052-03

石膏对高铁灌浆材料早期强度的影响机理研究

郑娟荣

(郑州大学 土木工程学院,河南 郑州 450001)

摘要:对石膏对高铁灌浆材料的早期强度影响机理进行了研究.通过选用合适的原材料(特别是石膏的种类)配制出符合早期强度要求(2 h 抗压强度 ≥ 20 MPa)的高铁灌浆材料;采用X射线衍射(XRD),并通过石膏的溶解特性和水化产物的溶度积等化学基本原理解释早期强度试验结果.试验结果表明:当使用硬石膏时,灌浆材料的2 h 抗压强度达23 MPa,而使用天然二水石膏时,2h 还测不出强度,并且使用硬石膏比使用二水石膏的灌浆材料各个龄期的抗压强度都高;用硬石膏配制的灌浆材料的水化产物是钙矾石,而用二水石膏配制的灌浆材料的水化产物是钙矾石和二水石膏共存.

关键词:高铁灌浆材料;早期强度;石膏,溶解特性;钙矾石

中图分类号: U214.1 **文献标识码:** A

0 引言

近年来,随着中国高速铁路的迅速发展,中国铁路进入了又一个黄金期,各种预制梁架设的灌浆以及支座底板与墩台支承垫石之间的灌浆对灌浆材料提出较高的要求,这对灌浆料行业既是机遇又是挑战^[1-2].因此,必须寻找一种具有超早强、流动度优异、无收缩的灌浆料,来满足高铁客运专线用的灌浆材料要求.

水泥基灌浆材料因其常温下具有自密实、高强度、无收缩等优异性能,在设备基础二次灌浆、地脚螺栓锚固、混凝土加固、修补等方面具有广泛应用.经过近十年的研究,我国普通水泥基灌浆材料的技术已成熟^[3-4],并已制定了行业标准(JC/T986—2005)^[5],其中1 d、3 d和28 d的抗压强度分别满足 $\geq 22.0, 40.0$ 和 70.0 MPa.高铁灌浆材料对性能指标提出了更高的要求(目前国内还没有统一标准,但已有建议指标要求),例如早期(2 h)抗压强度要求 ≥ 20.0 MPa,流动度初始值不小于320 mm,30 min保留值不小于240 mm,弹性模量不应小于30 GPa,浆体水灰比不宜大于0.34,标准养护条件下浆体28 d自由膨胀率为0.02%~0.1%.目前用普通水泥基灌浆材料技术满足不了高铁灌浆材料性能要求.国内的高铁工程用灌

浆材料一方面靠进口(价格昂贵),另一方面有关部门也正在加紧研究和生产,但技术处于保密阶段.笔者针对高铁灌浆材料对早期抗压强度的要求,通过合理选择原材料(特别是石膏的种类),采用XRD分析,根据石膏的溶解特性以及水化产物的溶度积理论,试图在高铁灌浆材料的配制和形成机理方面取得突破.

1 试验部分

1.1 原材料

高铁灌浆材料以硫铝酸盐水泥熟料、石膏、熟石灰、干净河砂(中砂)、减水剂和缓凝剂为主要原材料.硫铝酸盐水泥熟料是以铝矾土、石膏原料,经配料、煅烧成熟料,直接磨细而成的粉状材料,是一种早强矿物材料,是快硬、膨胀、自应力水泥的主要组成部分.硫铝酸盐水泥熟料、石膏和熟石灰之间的比例在实验室试验确定.笔者使用了天然硬石膏和天然二水石膏,其化学成分见表1.

表1 两种石膏的化学成分(质量分数)

Tab. 1 Chemical compositions of gypsums %

石膏种类	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
天然二水石膏	20.09	1.71	0.11	30.86	1.61	44.85
天然硬石膏	4.28	1.02	0.12	39.68	1.07	51.79

收稿日期:2010-03-20;修订日期:2010-06-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50572096)

作者简介:郑娟荣(1964-),女,湖南道县人,郑州大学教授,博士,从事新型建筑材料的研制及应用研究,E-mail:zjr@zzu.edu.cn.

减水剂为瓦克聚合物材料有限公司生产的2651F 高效减水剂.缓凝剂为自配的复合缓凝剂.

1.2 试验方法

(1)浆体的制备:按配方(见表2)称取一定量的原材料于搅拌锅中,用砂浆搅拌机室温搅拌5 min,加入一定量的水继续搅拌2 min,制成浆体,进行流动性(按照GB 50119—2003附录A)和凝结时间(按照GB 1346—89的方法)的测定.

表2 灌浆材料的配比

Tab.2 Mix ingredients of poured paste materials

石膏种类	g						水
	熟料	石膏	熟石灰	中砂	减水剂	缓凝剂	
天然二水石膏	114.4	36.6	16.0	233.3	0.8	1.6	60
天然硬石膏	114.4	36.6	16.0	233.3	0.8	1.6	60

(2)抗折抗压强度的测定:将重新制备好的浆体浇注成尺寸为40 mm × 40 mm × 160 mm的试件,养护条件为:温度为(20 ± 1) °C,相对湿度大于90%,养护到规定龄期,用TYE-300D抗折抗压试验机测定其抗折抗压强度.

(3)石膏溶解速度的测定方法:将0.3 g石膏粉(通过0.080 mm方孔筛,准确称量至0.001 g)放入200 mL锥形瓶内,加入100 mL石灰饱和溶液,用橡皮塞盖紧,在电磁搅拌器上搅拌,温度控制在(20 ± 1) °C,将溶液过滤,吸取滤液50 mL,加热至微沸,加入100 mL沸水,再加入5 g“732”苯乙稀型强酸性阳离子交换树脂,立即置于电热电磁搅拌器上搅拌5 min,以不密滤纸过滤,用热水洗涤7~8次.向滤液中加入5~6滴酚酞指示剂,用0.05 mol/L NaOH标准溶液滴至红色.根据单位体积NaOH标准溶液相当于SO₃的质量和滴定时消耗NaOH的体积,计算出溶液中CaSO₄浓度.

(4)X衍射分析:制备的浆体(与抗压试验样品配比相同,但排除砂)养护到规定龄期,用无水乙醇反复洗涤后,在低温(50~60 °C)下干燥,供X衍射分析.分析仪器为D/MAX-AR,分析条件50 KV-80 mA,扫描速度为8°/min, CuK_{α1}(λ = 1.540 56)靶.

2 试验结果及讨论

2.1 不同石膏对灌浆材料性能的影响

某工程要求灌浆材料流动度初始值不小于320 mm,30 min后保留值不小于240 mm;凝结时间为初凝45~60 min,初凝与终凝时间间隔10 min以内;2 h抗压强度≥20 MPa.

按照表2制备的灌浆材料的早期性能见表

3,抗压强度发展规律见图1.

表3 灌浆材料的早期性能

Tab.3 Early properties of poured paste materials

石膏种类	流动度/mm		凝结时间/min		2 h 强度/MPa	
	初始值	30 min 后保留值	初凝	终凝	抗折	抗压
天然二水石膏	325	295	51	60	0	0
天然硬石膏	325	290	51	60	5.3	23.0

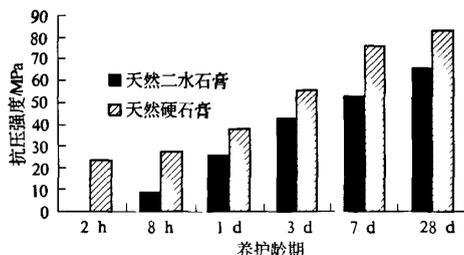


图1 灌浆材料的养护龄期与抗压强度的关系

Fig.1 Relationship between curried ages and compressive strengths of poured paste materials

从表3和图1可以看出,当灌浆材料的原材料和配比不变,只改变石膏的种类,对灌浆材料的流动度和凝结时间影响不大,但对灌浆材料的强度影响很大,特别是2 h强度;当使用硬石膏时,灌浆材料的2 h抗压强度达23 MPa,而使用天然二水石膏时,2 h还测不出强度;使用硬石膏的灌浆材料比使用二水石膏的灌浆材料各个龄期的抗压强度都高.

2.2 不同石膏对灌浆材料性能的影响机理

灌浆材料的流动度和凝结时间是由配方中减水剂、用水量和缓凝剂决定的.灌浆材料的强度与石膏种类有很大关系,为了了解其机理,分析了两种石膏在饱和石灰水中的溶解速度,结果见表4.

可以看出:硬石膏开始溶解较慢并且有逐步溶解的特点;而二水石膏在5 min内的溶解度达到24 h内容解度的80%左右,具有快速溶解的特点.

硫酸铝盐水泥的主要水化产物是钙矾石(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O),快速灌浆材料的2 h抗压强度主要是由于大量的钙矾石形成而得到.

根据溶解度平衡理论,钙矾石(成为E盐)和二水石膏的溶解式和溶度积方程式如下:

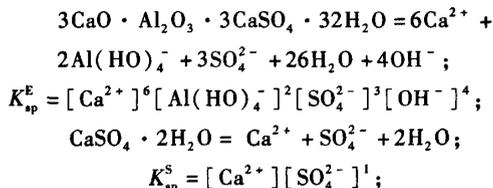


表4 石膏在饱和石灰水中的溶解速度

Tab.4 Dissolving speed of gypsum in saturated lime water

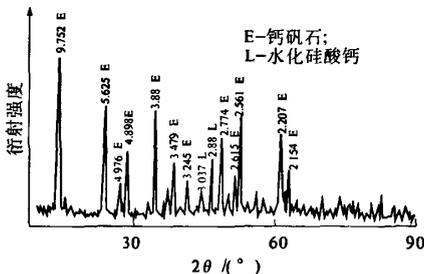
石膏的种类	CaSO ₄ g · L ⁻¹						
	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min	3 h	24 h
天然硬石膏	0.32	0.42	0.45	0.48	0.55	0.70	1.20
天然二水石膏	1.65	1.68	1.68	1.70	1.70	1.86	1.86

当上述反应达到平衡时, $\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_{sp}$. 式中, ΔG_{298}° 为标准状态 298 K 下反应的吉布斯自由能变化, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K; K_{sp} 为溶解积平衡常数.

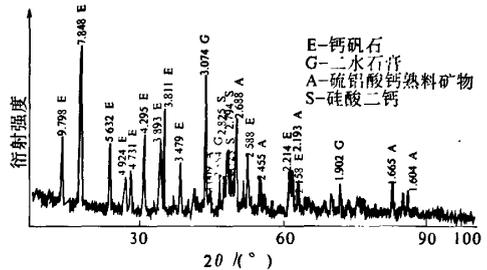
$\Delta G_{298}^{\circ}(\text{反应}) = \sum \Delta G_{298}^{\circ}(\text{产物}) - \sum \Delta G_{298}^{\circ}(\text{反应物})$, 通过查表^[6]计算;再根据 $\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_{sp}$ 计算得到: $K_{sp}^E = 10^{-32.73}$; $K_{sp}^S = 10^{-4.60}$.

从上述计算结果可知, 钙矾石的溶解积平衡常数远比二水石膏小. 当使用硬石膏制备灌浆材料时, 溶液中的 SO_4^{2-} 离子浓度低并且是逐步溶出, 这时钙矾石的溶解积平衡常数达到而二水石膏的溶解积平衡常数还没达到, 溶液中 SO_4^{2-} 离子会完全形成钙矾石, 所以, 用硬石膏配制的灌浆材料中含铝熟料矿物养护 7 d 内完全形成钙矾石, 见图 2(a). 当使用二水石膏时, 溶液中 SO_4^{2-} 离子浓度较高, 这时钙矾石和二水石膏的溶解积平衡常数都容易达到, 而二水石膏的生成, 将使溶液中 SO_4^{2-} 离子浓度进一步下降, 以至破坏钙矾石存在所必需的 SO_4^{2-} 离子的极限平衡浓度, 溶解积平衡常数较大的二水石膏最后会达到平衡, 结果水化产物是钙矾石和二水石膏并存, 见图 2(b).

钙矾石是一种针状结晶体, 比二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 结晶水大得多, 用硬石膏比用二水石膏配制的灌浆材料生成的钙矾石速度快并且生成量多, 这就是前者比后者强度高的原因.



(a) 用硬石膏配制



(b) 用二水石膏配制

图2 用不同石膏配制灌浆材料水化 7d 的 XRD 图

Fig.2 XRD at cured 7d of poured paste materials formed by different gypsums

3 结论

(1) 当灌浆材料的原材料和配比不变, 只改变石膏的种类, 对灌浆材料的流动度和凝结时间影响不大, 但对灌浆材料的强度影响很大, 特别是 2 h 强度; 当使用硬石膏时, 灌浆材料的 2 h 抗压强度达 23 MPa, 而使用天然二水石膏时, 2 h 还测不出强度; 使用硬石膏比使用二水石膏的灌浆材料各个龄期的抗压强度都高.

(2) 硬石膏在饱和石灰水中开始溶解较慢并且有逐步溶解的特点, 而二水石膏在 5 min 内的溶解度达到 24 h 内溶解度的 80% 左右, 具有快速溶解的特点.

(3) 用硬石膏配制的灌浆材料中含铝熟料矿物养护 7 d 完全形成钙矾石, 而用二水石膏配制的灌浆材料养护 7 d 的水化产物是钙矾石和二水石膏共存; 由于钙矾石比二水石膏结晶水大得多, 这就是用硬石膏比用二水石膏配制的灌浆材料各龄期强度都高的原因.

参考文献:

- [1] 王红霞, 王星, 何廷树, 等. 灌浆材料的发展历程及研究进展[J]. 混凝土, 2008(10): 26-28.
- [2] 蒋硕忠. 灌浆材料与灌浆工艺研究[C]//中国国际建筑干混砂浆生产应用技术研讨会论文集. 北京: 中国建设业协会, 2008: 198-202.
- [3] 朱建辉, 田宇宏. 聚合物改性超细水泥灌浆材料性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2008, 40(6): 23-25.
- [4] 冷达, 张雄, 沈中林. 减水剂和早强剂对水泥基灌浆材料性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2008, 35(11): 14-20.
- [5] 中国建筑材料研究院. JC/T 986—2005 水泥基灌浆材料[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005.

(下转第 85 页)

- 究现状及发展[J]. 防灾减灾工程学报,2007,27(5):243-246.
- [2] 李大望,陈立喜,王建强. 杜芬型滑移系统振动非线性评估[J]. 振动与冲击,2007,26(5):22-24.
- [3] 孙广俊,李爱群. 基础隔震结构动力可靠度分析及参数优化[J]. 东南大学学报:自然科学版,2009,39(2):320-327.
- [4] 樊剑,唐家祥. 滑移隔震结构的地震反应分析[J]. 工程力学,2003,20(1):72-75.
- [5] 李大望,茹大江,赵桂峰,等. 滑移系统随机振动非线性分析[J]. 河南科学,2005,23(6):829-831.
- [6] 朱位秋. 随机振动[M]. 北京:科学出版社,1998.
- [7] 汪荣鑫. 随机过程[M]. 西安:西安交通大学出版社,2001.
- [8] 欧进萍,王光远. 结构随机振动[M]. 北京:高等教育出版社,1998.

The Steady - state Dynamic Response of Sliding System with Hardening Restoring Force Undergoing the Narrow Band Stochastic Excitation

ZHAO Geng - qi¹, ZHAO Gui - feng¹, LI Da - wang²

(1. School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Using Monte Carlo simulation, the statistical characteristics of the steady - state response under the narrow band stochastic excitation of sliding system with hardening restoring force is investigated. The results show that its oscillation amplitude jumps under the narrow band stochastic excitation, and a strong non - linear correlation exists between the steady - state displacement response and the steady - state velocity response, the change of the systematic parameters can greatly affect the oscillation amplitude jumping phenomenon and the responses nonlinear correlation.

Key words: Monte Carlo; narrow band stochastic excitation; oscillation amplitude; nonlinear correlation; sliding friction

(上接第54页)

[6] [苏]B. N. 巴步什金. 硅酸盐热力学[M]. 蒲心诚,

曹建华,译. 北京:中国建筑工业出版社,1983:195-377.

Research on Influencing Mechanism of Gypsum on the Early Strength of Poured Paste Materials

ZHENG Juan - rong

(School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Research on influencing mechanism of gypsum on the early strength of poured paste materials was carried out. The purpose of this paper was that the poured paste materials with meeting the requirement of the 2 h compressive strength (≥ 20 MPa) were formed by selecting proper raw materials (especially the type of gypsum). The research methods of this paper were that the test results of the early strength were explained by using XRD analyses, dissolving properties of gypsums and dissolving degree product of hydration products and so on. The results showed that the 2 h compressive strength of poured paste materials reached 23 MPa when anhydrite gypsum was used and that of poured paste materials could not be measured when dihydrate gypsum was used, and the compressive strengths at different ages of the former was higher than that of the latter; the hydration products of poured paste materials formed by clhydrate gypsum was ettringite and that of poured paste materials formed by gypsum was ettringite and gypsums.

Key words: poured paste materials used in high speed railway construction; early strength; gypsum; dissolving properties; ettringite