

DIMIAN ZILIUPING Cailiao Gaixing Ji Yingyong Jishu Yanjiu

国家“十二五”科技支撑项目（2014BAL03B04）资助

地面自流平 材料改性及应用技术研究

李东旭 著

中国矿业大学出版社

国家“十二五”科技支撑项目(2014BAI03B04)资助

地面自流平材料改性及 应用技术研究

李东旭 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书涵盖了水泥基自流平材料、石膏基自流平材料以及具有保温功能的自流平材料的制备和应用技术研究,为地面自流平材料生产制备和施工应用提供技术和理论指导。系统地研究了自流平材料各组分对材料性能的影响以及改性方法,将宏观性能和微观性能结合起来,深入分析了材料各组分的作用机理。首次提出了具有保温功能的自流平材料的概念,并对该材料的制备方法进行了全面的研究。在此基础上,进行了研究成果转化,建立应用示范生产线一条,开展应用示范工程,并对地面自流平材料的施工技术进行了汇总和改进。

图书在版编目(CIP)数据

地面自流平材料改性及应用技术研究 / 李东旭著.

. — 徐州 : 中国矿业大学出版社, 2016. 10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3303 - 5

I. ①地… II. ①李… III. ①水泥基复合材料—研究
IV. ①TB333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 253247 号

书 名 地面自流平材料改性及应用技术研究

著 者 李东旭

责任编辑 杨 洋

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印刷科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 8.25 字数 200 千字

版次印次 2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷

定 价 32.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

自流平砂浆是以无机胶凝材料为基料,加入精细骨料、填料,并使用可再分散乳胶粉和各种化学添加剂进行改性,通过一定的生产工艺均匀混合成的粉状产品。使用时,加水搅拌成浆状后具有极好的流动性,可采用泵送浇注,稍经摊铺即可自动找平形成光滑表面。自流平砂浆可分为石膏基和水泥基两大类,是建筑物地面精找平的理想材料,可作为各类地面装饰材料(如地毯、PVC、木地板等)的铺垫基底。水泥基自流平砂浆强度高、耐水耐腐、透气性好、耐磨损,可直接作为面层地坪,亦可添加无机颜料、涂刷水性树脂类地坪涂料,形成复合彩色地坪。

目前中国地面自流平市场绝大部分被外企所垄断,国内企业技术上还不成熟,尤其是对于面层自流平和彩色自流平等高端产品生产厂家很少,只能抢占中、低端市场。因此研究具有自主知识产权的高性能自流平材料,以及通过掺加轻质保温颗粒或发泡的方式制备具有保温功能的自流平材料对于民族企业的振兴、推动砂浆行业的发展具有积极的作用。

本书由李东旭(南京工业大学教授)、李清海(中国建筑材料科学研究总院教授级高工)、张树鹏(南京工业大学博士)等撰写,具体分工如下:李东旭撰写第一章、第五章并负责全书统稿;张树鹏、戴浩撰写第二章;张树鹏、琚诚兰撰写第三章;琚诚兰、李琳、刘贺撰写第四章。

本书在编写过程中吸纳了同行相关论著、专利和论文等,得到了焦作市强耐建材有限公司王文战总经理、天津炬实科技发展有限公司刘安义总经理、凯诺斯(中国)铝酸盐技术有限公司武海龙经理以及南京工业大学卢都友教授等多位研究人员的帮助,同时,本书得到了国家“十二五”科技支撑项目“农村传统特色建材关键技术研究(2014BAL03B00)”的课题“传统建材改性复合新技术集成与示范(2014BAL03B04)”的资助,在此表示衷心感谢。

由于本书涉及内容较多,知识面较广,鉴于编者水平有限,本书难免有不完善之处,敬请同行和读者批评指正。

作 者

2016年6月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 自流平材料的性能要求	1
第二节 自流平材料的材料组成	2
第三节 水泥基自流平材料	4
第四节 石膏基自流平材料	6
第五节 保温自流平材料	8
第六节 自流平砂浆的应用状况	8
参考文献	8
第二章 水泥基自流平砂浆	12
第一节 试验原料与方法	12
第二节 硅酸盐水泥基自流平材料	16
第三节 铝酸盐水泥基自流平材料	26
第四节 自流平材料的性能优化与应用	40
参考文献	52
第三章 石膏基自流平砂浆	55
第一节 试验原料与方法	55
第二节 石膏基自流平材料的制备及性能	60
第三节 复合石膏基自流平材料的制备及性能	76
参考文献	94
第四章 自流平保温材料的制备及性能研究	95
第一节 试验原材料与测试方法	95
第二节 石膏基自流平材料的制备及性能研究	96
第三节 相变保温材料的制备及性能研究	107
第四节 发泡自流平保温材料的制备及性能研究	111
参考文献	116
第五章 自流平砂浆应用示范生产线	118
附录 十二五项目期间发表的论文及专利	124

第一章 绪 论

自流平材料(Self-leveling mortar, SLM)由无机或有机胶凝材料、骨料、矿物填料和化学外加剂组成,是功能性建筑砂浆的一种,具有承载能力和装饰功能。使用时,按照规定的水料比加水搅拌均匀,经机械泵送或人工施工后,依靠砂浆的高度流动性可自动流平形成平整的平面,可有效提高施工效率,降低劳动成本^[1-4]。

第一节 自流平材料的性能要求

自流平材料最突出的特性是高流动度,但其需水量较高,且以薄层的形式施工,容易出现因干燥收缩而产生开裂和翘起变形。合格的自流平材料应当满足施工和使用条件的需求,其性能应当满足以下要求^[1,4]:

① 加水拌和后,具有良好的流动性,流动度经时损失要小,具有足够的开放时间;砂浆黏度适中,有较好的稳定性,无离析、分层和泌水等现象。

② 砂浆铺设完毕之后,能快速凝结硬化,有较快的强度增长速度;表面平整度好,无明显缺陷。

③ 抗折强度、抗压强度、黏结强度、耐磨性、抗冲击性等物理力学性能要满足行业标准或使用条件的要求。

④ 表面无粉化起灰现象,尺寸变化率控制在合理范围内,无收缩裂纹、空鼓和翘起变形。

此外,还需满足使用环境、条件和耐久性的要求。

在《地面用水泥基自流平砂浆》(JC/T 985—2005)和《石膏基自流平砂浆》(JC/T 1023—2007)行业标准中,关于自流平材料的物理力学性能规定见表 1-1、表 1-2。

表 1-1 水泥基自流平材料物理力学性能要求

	项 目		技术指标
1	流动度/mm	初始流动度	≥130
		20 min 流动度	≥130
2	拉伸黏结强度/MPa		≥1.0
3	耐磨性/g		≥0.5
4	尺寸变化率/%		-0.15~+0.15
5	抗冲击性		无开裂或脱离底板
6	24 h 抗压强度/MPa		≥6.0
7	24 h 抗折强度/MPa		≥2.0

表 1-2 石膏基自流平材料物理力学性能要求

项 目		技术指标
30 min 流动度损失/mm		3
凝结时间/h	初凝	1
	终凝	6
强度/MPa	24 h 抗折强度	≥ 2.5
	24 h 抗压强度	≥ 6
	绝干抗折强度	≥ 7.5
	绝干抗压强度	≥ 20
	绝干拉伸黏结	≥ 1
收缩率/%		0.05

第二节 自流平材料的材料组成

一、胶凝材料

复合水泥基自流平材料的胶凝体系主要分为硅酸盐水泥系和铝酸盐水泥系。铝酸盐水泥系的强度增长更快,体积稳定性更好,但经济成本高。胶凝材料的使用量除了要满足设计要求的物理力学性能外,还要兼顾流动度和体积收缩率,水泥基自流平材料中的胶凝材料的用量应为 30%~40%,而石膏基自流平材料的用量一般为 40%~60%。胶凝材料的配比要视水泥和石膏的具体性能而定,根据砂浆的工作性和力学强度来调整。

二、骨料及填料

较好的骨料形状和级配可以改善砂浆的和易性和密实程度,有利于提高力学性能^[5]。自流平材料骨料的形状以近似于球状为最佳,粒径不宜过大,最大尺寸一般不超过 40 目。骨料掺量不变的情况下,提高粗骨料的比例可以改善砂浆流动度,但比例过高会导致离析和泌水。细骨料含量越高,其吸水量就越大,且会有更多的质点发生相互作用,从而导致浆体黏度增大^[6]。

填料可以优化颗粒的级配,改善砂浆的流动性、稳定性和后期强度,常用的填料有重钙、粉煤灰、矿渣、硅灰等^[7]。具有火山灰活性的填料会与水泥水化产物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 C—S—H 凝胶,可提高材料结构的密实性和力学性能^[8]。肖佳等^[9]研究了粉煤灰和矿粉对水泥自收缩的影响,结果表明,粉煤灰能够降低水泥砂浆的自收缩,矿渣降低了水泥砂浆早期自收缩,但会使后期自收缩增大。根据 Valcuende^[10]的研究结果,随着矿渣掺量的增加,水泥砂浆的自收缩和干燥收缩增大,总孔隙率增加,但孔径尺寸减小。

近年来,越来越多的研究者在自流平材料中引入工业和农业废弃物,如沸石粉、磷渣、钢渣、稻壳灰、黏土砖粉、棕榈油灰等^[11-13],以实现废弃物资源化利用和节约成本。也有研究者在水泥砂浆中引入纳米级改性填料,如纳米碳纤维、纳米二氧化硅等^[14],以改善力学性能。

三、化学外加剂

(1) 减水剂

减水剂可以在低水胶比条件下提高水泥砂浆的流动度,在不降低流动性的情况下减少拌和用水量,提高水泥硬化体结构的密实程度,改善力学性能^[15]。减水剂技术的发展经历了木质素系、萘系、聚羧酸系三个时代。与前两代减水剂相比,聚羧酸减水剂具有掺量低、分散性好、减水率高、流动性保持能力好和性能优化空间大等优势^[16,17]。但减水剂用量过多,不但不能提高砂浆的流动度,反而会导致离析和泌水^[13,14]。

(2) 缓凝剂

缓凝剂能够延缓水泥水化,降低自流平砂浆的流动度经时损失,确保砂浆足够的可操作时间^[18]。水泥基自流平材料中使用的缓凝剂多为有机缓凝剂,主要包括酒石酸、柠檬酸、葡萄糖酸钠等,其作用机理主要有表面吸附假说和络盐假说^[19]。缓凝剂与减水剂复合使用时,存在着相适应的问题。复掺聚羧酸减水剂与酒石酸缓凝剂可使得减水剂的分散作用加强,减水效率提高。聚羧酸减水剂与柠檬酸盐或葡萄糖酸钠复合使用时,会使砂浆流动性变差,主要因为柠檬酸盐和葡萄糖酸钠的阴离子电荷密度过高,会阻碍减水剂分子的吸附^[20,21]。

(3) 保水剂

保水剂能够赋予砂浆触变性稠度、减少水分的蒸发和吸收,有利于延长可操作时间、提高稳定性。应用于自流平砂浆中的保水剂(纤维素醚),主要包括羟乙基甲基纤维素醚(HEMC)、羟丙基甲基纤维素醚(HPMC)和甲基纤维素醚(MC)等。纤维素醚是一种三维网状结构的高分子聚合物,在交联的网状结构上存在着许多亲水性基团,这些基团可与水分子缔合形成氢键,吸持大量的自由水,起到保水和增稠作用^[22]。砂浆的保水性和稠度主要取决于纤维素醚的添加量、黏度、细度和溶解速度。

(4) 可再分散乳胶粉

可再分散乳胶粉可以有效提高水泥砂浆拉伸黏结强度、耐磨性、韧性、抗渗性和抗冲击性,对改善工作性和减少干燥收缩也有一定的效果。目前,市场上应用较为广泛的胶粉是醋酸乙烯酯—乙烯共聚胶粉(VAC/E)和氯乙烯—乙烯—月桂酸乙烯酯三元共聚胶粉(E/VC/VL)。可再分散乳胶粉掺入水泥后,遇水形成乳液并均匀地分布在水泥浆体中,聚合物分散体在水化物的表面形成了薄膜,最终形成了连续的聚合物网络结构,填充了砂浆内部的孔隙。聚合物薄膜与水泥水化产物相互交联渗透,当水泥浆体受到外力时,聚合物网络能够有效吸收和传递能量,减少应力集中,抑制裂纹的形成与扩展^[23]。

(5) 消泡剂

消泡剂可以消除砂浆中由机械搅拌和表面活性剂引入的气泡,从而提高强度,改善表面的平整度^[1]。此外,气泡被消除之后,可释放一定量的自由水,因此,消泡剂还起到了一定的减水作用。消泡剂兼具消泡和抑泡作用^[24],常用的消泡剂有聚醚类、有机硅类和磷酸酯类。消泡剂的消泡作用是有限的,在达到饱和用量后将不再明显。

(6) 膨胀剂和减缩剂

掺入适量的膨胀剂或减缩剂是控制水泥收缩的有效措施。膨胀剂在水泥水化过程中生成具有膨胀性的钙矾石^[25],可以补偿自流平砂浆的干缩,增强致密性,如 UEA 膨胀剂、明矾

膨胀剂等。减缩剂能降低砂浆孔隙水的表面张力,增强水分子在水泥石中的吸附作用^[26],对干缩和自收缩都有抑制作用,主要有聚氧乙烯类、多元醇类。

(7) 早强剂

早强剂可加速水泥水化,提高水泥早期强度,多用于硅酸盐水泥基自流平材料中。不同的早强剂,其促凝机理是不同的。常用的早强剂为锂盐类和无机钙盐类,前者可加快水化膜破裂,缩短水化诱导期;后者通过降低体系 pH 值,以加速 C_3S 、 C_2S 的水化^[27,28]。

第三节 水泥基自流平材料

单独使用一种水泥制备的自流平材料难以满足自流平材料的基本性能要求。而用复合水泥作为自流平材料的胶凝体系,可使材料获得较优的性能。复合水泥基自流平材料的胶凝体系是由硅酸盐水泥、铝酸盐水泥或硫铝酸盐水泥、石膏组成的混合体系。硅酸盐水泥强度发展慢,且硬化后收缩率较大。铝酸盐水泥强度发展快,早期强度高,抗硫酸盐性能强,但其水化产物易发生晶型转变,增加水泥石的孔隙率,导致后期强度倒缩,这种现象在湿热环境下尤为显著。当硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、石膏三者混合比例适当时,可制得早期强度高、后期强度不倒缩,且能够持续增长的复合水泥^[8]。三者之间反应生成的钙矾石,不仅可以提高体系强度,还能补偿体积收缩^[29]。因此,由复合水泥制备的自流平材料具有早期强度高、长期强度稳定、体积稳定性好等特点。

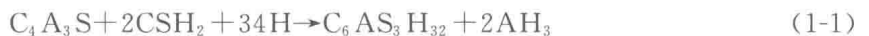
一、二元胶凝体系

(1) 硅酸盐水泥—铝酸盐水泥体系

铝酸盐水泥的主要矿物为 CA,具有较高的水硬活性,硬化迅速,是铝酸盐水泥强度的主要来源。由硅酸盐水泥和铝酸盐水泥组成的二元体系,凝结时间与任一种水泥相比,都有不同程度的缩短,混合比例接近 1:1 时,甚至会出现快凝、假凝和闪凝。因为铝酸盐水化产物中的 CAH_{10} 、 C_2AH_8 和 AH_3 与 CH 发生反应,立即生成 C_3AH_6 ,CH 的减少,加速了 C_3S 、 C_2S 的水化。同时,石膏被铝酸盐水泥消耗了一部分之后,其缓凝作用被减弱了^[8,29]。总的来说,在一种水泥中掺入另一种水泥都会导致强度降低,且两者混合比例越接近 1:1 强度就越低^[8]。比较普遍的解释是,在水化早期,铝酸盐水泥和硅酸盐水泥中迅速反应,生成了大的水化物来不及分散,堆积在未水化的颗粒表面,限制了水泥的继续水化^[29,30]。

(2) 硅酸盐水泥—硫铝酸盐水泥体系

硅酸盐水泥—硫铝酸盐水泥体系的凝结时间和强度变化规律与硅酸盐水泥—铝酸盐水泥体系相似^[31]。硫铝酸盐水泥由以 C_4A_3S 、 C_2S 为主要矿物的熟料和适量的石灰石、石膏磨细制成,与硅酸盐水泥复合使用时, C_4A_3S 会发生如下反应^[8,32]:



C_4A_3S 消耗了大量的石膏和氢氧化钙,加速了水化进程。在硅酸盐水泥中掺加少量的硫铝酸盐水泥,可以提高复合体系的早期强度、增加膨胀量,过量的硫铝酸盐水泥则会使强度降低、膨胀量减少。文献^[33]提到,式(1-2)反应生成的钙矾石能提高体系的膨胀性,式(1-1)反应生成的钙矾石能提高体系的早期强度,但不能提高膨胀性。

二、三元胶凝体系

(1) 水化机理

三元胶凝体系由硅酸盐水泥、铝酸盐水泥和石膏组成,三者之间反应形成的钙矾石是早期强度的主要来源。铝酸盐水泥能与石膏反应生成钙矾石和氢氧化铝凝胶,其反应式为^[34]:



在三元体系中,硅酸盐水泥提供了大量的氢氧化钙,能够参与反应并形成更多的钙矾石,反应式如下:



如果石膏掺量较少,在石膏被耗尽之后,钙矾石又能与 CA 反应生成单硫型水化硫铝酸钙,反应式如下:



复合水泥的水化产物有钙矾石、C—S—H 凝胶、氢氧化铝凝胶和少量的低硫型水化铝酸钙等^[2]。三元胶凝体系强度的发展与钙矾石的生成速度、生成量和形貌有着密切的关系,石膏的种类对钙矾石的形成有着较大的影响,这是由石膏的溶解度和溶解速率决定的。但钙矾石生成量过多则会导致硬化浆体膨胀开裂、强度下降。要准确掌握钙矾石的生成量,还需要考虑硅酸盐水泥中的 C_3A 和石膏的含量^[6]。

(2) 石膏对材料性能的影响

石膏的种类和掺量对砂浆流动度有着较大的影响。掺 β -半水石膏的砂浆始流动度要低于掺其他种类石膏的砂浆,主要因为 β -半水石膏表面是多孔结构,使得砂浆的需水量更大^[35],且 β -半水石膏溶解速率和水化速率快,加水拌和后即能生成较多的钙矾石,从而使砂浆流动度降低。无水石膏溶解速率较低,水化初期生成的钙矾石较少,砂浆的流动度更大。自流平砂浆流动度经时损失与砂浆的凝结速度有关,掺半水石膏的砂浆硬化速度快,流动度经时损失大,半水石膏掺量过多会使可操作时间缩短,甚至产生假凝。适量的二水石膏和无水石膏可以降低流动度损失,但过量的则会导致砂浆无法正常凝结。

半水石膏的水化速度快,有利于砂浆早期强度的发展^[30], β -半水石膏溶解度和水化速率都比 α -半水石膏快些^[35],更能提高砂浆早期强度。无水石膏的溶解速率小,使水化初期形成的钙矾石较少,早期强度相对较低,但是溶解度比二水石膏和半水石膏都要大,有利于提高后期强度^[2]。黄明城^[30]研究了 β -半水石膏和二水石膏对三元体系性能的影响,结果表明, β -半水石膏对早期强度的改善效果比二水石膏好,复合胶凝体系的强度随着石膏掺量呈先增后降的趋势。徐玲琳等^[36]研究了温度对三元体系强度的影响,结果表明,在 $0 \sim 20^\circ\text{C}$ 条件下,掺无水石膏的三元体系随着温度升高先增后减,并且在 10°C 达到最大值;掺半水石膏三元体系的强度则随温度的升高而逐步增加。

复合水泥水化反应生成的钙矾石能够补偿体积收缩,但膨胀量并不与钙矾石的生成总量成正比^[3]。根据 Onishi^[35]的研究结果,掺半水石膏的三元体系在 24 h 内的膨胀比掺二水石膏的三元体系要大,而掺无水石膏的砂浆则有少量的收缩;在以硅酸盐水泥为主的三元体系中,钙矾石引起的膨胀量较以铝酸盐水泥为主的三元体系更大。Evju^[37]研究了钙矾石的形成与三元体系尺寸变化率之间的关系,研究发现,在掺无水石膏的体系中,钙矾石在孔溶液中成长,填充了毛细孔,不产生膨胀,有利于提高强度;在掺 β -半水石膏的体系中,钙矾石

形成在水化物晶粒的表面,使膨胀量增大。徐玲琳^[38]则发现,在掺半水石膏的三元体系中,钙矾石在水化后期更容易转换成单硫型水化硫铝酸钙,从而导致砂浆的后期干缩率增大。

第四节 石膏基自流平材料

石膏基材料凝结硬化体的耐水性、耐磨性较差,表面硬度低,从而导致其使用范围受限^[1]。与水泥基材料相比,石膏基材料凝结硬化速度快,且硬化后会有尺寸微膨胀。鉴于此,石膏基自流平材料仍有着广泛的应用前景,但强度和耐水性是该材料的主要缺点,也是制约其应用推广的主要原因。随着我国工业化进程的推进,产生了大量的工业副产石膏,如脱硫石膏、磷石膏等,堆放这些副产石膏,不仅需要占用大量的土地,对环境也造成了一定的污染。因此,实现工业副产石膏的资源化利用有着重要的意义。

一、常用的石膏种类

我国石膏资源丰富,特别是硬石膏,居世界前列。目前,用来生产石膏制品的原材料主要可以划分为两大类:① 天然石膏。据统计,我国已探明的以二水石膏和硬石膏为主的天然石膏资源在 600 亿 t 以上,其中硬石膏占到天然石膏总量的一半左右。② 工业副产石膏。工业副产石膏主要包括电厂对含硫烟气燃烧处理得到的烟气脱硫石膏(FGD)、制备磷素化肥产生的磷石膏、生产氟化氢时产生的氟石膏等,这些工业副产石膏主要是以二水硫酸钙为主要矿物相。石膏共具有五种矿物相,七个晶体变种,具体包括:二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); α -半水石膏与 β -半水石膏($\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$); α -Ⅲ型硬水石膏和 β -Ⅲ型硬水石膏($\alpha\text{-CaSO}_4 \text{Ⅲ}$ 和 $\beta\text{-CaSO}_4 \text{Ⅲ}$);Ⅱ型硬石膏($\text{CaSO}_4 \text{Ⅱ}$);Ⅰ型硬石膏($\text{CaSO}_4 \text{Ⅰ}$),其中 α -半水石膏与 β -半水石膏分别为建筑石膏和高强石膏,通过对工业副产石膏的二次加工可制得。

(1) 建筑石膏

建筑石膏的晶粒较细,往往具有较大的长径比,形貌不规则,晶体上面会有大量的细缝,所以在水化时往往需要 0.6 以上的水膏比才能保证石膏浆体具有良好的流动性和可操作性。而根据半水石膏的水化理论,半水石膏水化时只需要 0.186 的水膏比^[39],所以在 β -半水石膏凝结硬化后,内部会残留多余的水分,这些多余的水分是为了提高石膏制品的初始流动性以及改善其可操作性,随着时间的推移,这些多余的水分会蒸发,水分蒸发后会在石膏制品内部留下大量的连通或者封闭的毛细空隙,这些毛细空隙就是石膏制品强度低和耐水性差的重要原因。

(2) 高强石膏

高强石膏与建筑石膏相比晶粒较粗,Gallitelli 发现的 α -半水石膏往往具有较规则的短柱状形貌,而 α -半水石膏所属晶系尚无定论,但是从其 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去 1.5 个 H_2O 变成 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,失去的水分子在 α -半水石膏的水分子结构层中形成了直径约为 0.3 nm 的通道^[40],故 α -半水石膏在水化过程中,其本身的特殊晶体结构能够为浆体提供一定的流动性,使 α -半水石膏与 β -半水石膏相比在比较低的水膏比条件下就可以具有良好的流动性和可操作性,硬化后的孔隙率也会相对较低,所以利用 α -半水石膏制备的石膏产品往往比利用 β -半水石膏制备的石膏产品具有更大的强度和更好的耐水性。目前, α -半水石膏已

经在精密铸造、汽车制造和飞机等复杂零件以及建筑建材、陶瓷、医学等许多领域取得了不错的应用^[41,42]。

二、石膏的耐水性

耐水性差是石膏制品普遍存在的缺点和应用受到限制的原因,关于石膏硬化浆体耐水性差的原因汇总如下^[43-47]:

① 石膏水化理论的需水量只有石膏质量的 18.6%,但是石膏实际需水量要比理论用水量大多得多, α -半水石膏的需水量一般在 0.3 以上,而 β -半水石膏的需水量更多,一般在 0.6 以上。这样高的需水量在石膏凝结硬化后,内部会留有多余的水分,这些多余的水分随着时间的推移会逐渐蒸发,水分蒸发后在石膏制品内部留下大量的毛细空隙,这些毛细空隙会造成石膏制品强度降低,且外界的水分会顺着这些毛细空隙渗透到石膏制品内部,使石膏制品吸水率升高,耐水性降低。

② 石膏属于气硬性的胶凝材料,其水化产物二水石膏在水里有较大的溶解度,使得晶体间的结合力降低,结构破坏,强度和耐水性降低。

③ 石膏硬化体中存在大量的微裂缝,当石膏制品与水接触时,内部表面吸水,水膜便产生了一个楔入作用,导致石膏对水有了吸附作用,耐水性降低。

提高石膏制品耐水性的方法可以归纳为以下几点:

① 在石膏制品表面涂刷耐水涂料。在石膏制品表面涂刷一层具有憎水性的物质,例如有机硅、石蜡,可以有效地隔绝石膏与水分的接触,水分难以进入石膏内部,从而提高石膏的耐水性。

② 降低石膏在水中的溶解度。在石膏制品中添加生石灰,生石灰会生成碳酸钙,碳酸钙覆盖在石膏颗粒表面,而碳酸钙与石膏相比溶解度低得多,故耐水性大幅度提高。

③ 在石膏制品中添加防水外加剂,减少石膏的吸水率。防水剂可以在石膏水化产物表面形成保护膜,从而使吸水率降低。吴其胜等^[48]将分子量不同的聚丙烯酰胺乳液按照不同的掺量添加到脱硫建筑石膏中,结果显示,石膏软化系数可由 0.34 提高到 0.69;刘贤萍等^[49]在建筑石膏中添加羧基丁苯乳液,增加了建筑石膏的体积密度,吸水率大为降低;陈莹等^[50]利用石蜡和玻璃纤维使石膏砌块产品的软化系数增大到 0.65。

④ 通过降低表面能提高石膏耐水性能。例如有机硅,可以改变石膏与水的接触角,水分子聚集在一起形成水膜,拦截其进入内部,达到耐水的效果。李英丁等^[51]通过在石膏制品中掺加有机硅防水剂,其可以在保证力学强度的情况下使吸水率降低。

⑤ 通过添加水硬性矿物填料提高石膏耐水性。权刘权等^[52]通过在石膏粉中掺加水泥,研究水泥在不同掺量下对石膏基自流平材料工作性能和力学强度的影响,结果显示当水泥掺量达到 8% 时,工作性能和力学强度达到最优。黎良元等^[53]研究碱激发石膏—矿渣胶凝材料,结果发现,在碱性环境下,石膏与矿渣中的活性 Al^{3+} 、 Si^{4+} 反应,生成 C—S—H 凝胶和钙矾石,材料的力学性能和耐水性能提高。张翔^[54]在脱硫石膏中掺入硅酸盐水泥和粉煤灰,利用石膏、硅酸盐水泥和粉煤灰水化形成的水化硅酸钙和钙矾石来提高砂浆力学性能和耐水性能。

⑥ 通过使硬化体结构密实来提高石膏耐水性。通过在石膏中添加减水剂,使得石膏用水量减少,石膏水化硬化后,内部空隙减少,结构密实,吸水率减少,强度和耐水性提高。孙

浩等^[55]在建筑石膏中加入聚羧酸减水剂,提高了建筑石膏的流动性和强度,当其掺量为1.5%时,减水率达到21.4%,当掺量为0.7%时,抗折强度提高31%、抗压强度提高76%。

第五节 保温自流平材料

随着社会的发展,人们对居住和工作环境的舒适度要求越来越高,导致建筑能耗占社会总能耗的比例越来越大,建筑节能就显得尤其重要,而保温材料的使用可以有效减少建筑消耗,起到建筑节能的作用。无机保温砂浆是在胶凝材料、外加剂和填料组成的干粉料中混合膨胀珍珠岩或闭孔珍珠岩或膨胀玻化微珠等轻骨料,使用时加水拌和制成浆料并施抹于基层工作面,硬化后形成保温层,无机保温砂浆耐火性好,为不燃材料,一般的导热系数在 $0.075\sim 0.12\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间,其保温性能主要取决于无机轻骨料的性能和掺量^[34,35]。具有保温功能的自流平材料是将普通的保温砂浆赋予自流平砂浆的工作性,浇筑时,可自动流成平面。

将脂肪酸类相变储能材料运用到建筑维护结构、装饰结构中能产生蓄热效果,在降低室内温度波动的幅度并提高人体舒适度的同时实现节能的目的。将相变材料应用于自流平材料将使材料多功能化。

第六节 自流平砂浆的应用状况

我国自流平材料的发展大约起源于20世纪80年代末、90年代初,虽然自流平材料的研究已开展多年,但在工程方面的应用并不多,主要原因是材料的整体性能还不高,无法解决各种性能的相协调问题;施工技术还相对落后,施工质量难以保证。2005年8月和2007年4月,《地面用水泥基自流平砂浆》(JC/T 985—2005)和《石膏基自流平砂浆》(JC/T 1023—2007)行业标准正式实施,对产品的质量提高和推广应用起到了重大作用。2007年11月,北京市建设委员会发布了《自流平地面施工技术规范》(DB11/T 511—2007)北京市地方标准,规范了施工工法。而在实际应用中,影响自流平砂浆质量的因素更多、更复杂,砂浆在大批量拌和时,均匀性难以保证,搅拌时间和搅拌方式的调整,也会使砂浆的性能发生变化^[58]。砂浆在铺设完毕后,还会受到施工条件和环境的影响,可能会导致耐久性的降低。

目前,国内的自流平材料以水泥基为主,主要用作地坪材料和灌浆修补材料^[4],胶凝体系以硅酸盐水泥为主,辅助性胶凝材料以铝酸盐水泥和石膏为主。所制备的自流平砂浆具有早强、快硬、体积收缩率低等特点,但更多用作垫层,很难达到面层自流平材料的要求,与国外比较知名企业的产品相比,依然存在着较大的差距。国内自流平材料的品种相对较少,且适应范围不够广。应根据使用要求和施工条件来丰富产品的类型,如快硬高强型、耐磨型、微膨胀型、耐腐蚀型等;或开发新性能,如防水性、保温性等。另外,还需完善施工技术,加强自流平材料施工机械、机具、仪器的开发和引进,以提高施工效率和质量。

参考文献

- [1] 王祁青. 石膏基础建材及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

- [2] 张杰. 可再分散乳胶粉在自流平地坪材料中的应用[J]. 化学建材, 2003(11):28-30.
- [3] DE GASPARO A, KIGHELMAN J, ZURBRIGGEN R, et al. 自流平地面砂浆的性能机理及应用[J]. 新型建筑材料, 2006(9):4-7.
- [4] 黎力, 吴芳. 自流平材料的应用发展综述[J]. 新型建筑材料, 2006(4):7-11.
- [5] 董素芬. 水泥基自流平砂浆的配制与性能研究[D]. 重庆:重庆大学, 2009.
- [6] 梅宽杰, 李东旭. 地面用自流平砂浆制备[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(6):890-895.
- [7] 任增洲. 地面用高性能水泥基自流平砂浆的配制及应用[D]. 重庆:重庆大学, 2010.
- [8] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 武汉:武汉理工大学出版社, 1996.
- [9] 肖佳, 陈雷, 邢昊. 粉煤灰和矿粉对水泥胶砂自收缩的影响[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(5):604-608.
- [10] VALCUENDE M, BENITO F, PARRA C, et al. Shrinkage of self-compacting concrete made with blast furnace slag as fine aggregate [J]. Construction and Building Materials, 2015, 76:1-9.
- [11] 周盾白, 李国荣, 郭学明. 耐磨水泥基自流平砂浆的研究与开发[J]. 新型建筑材料, 2013(3):9-10.
- [12] SAFIUDDIN M, WEST J S, SOUDKI K A. Flowing ability of the mortars formulated from self-compacting concretes incorporating rice husk ash [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(2):973-978.
- [13] HASSAN I O, ISMAIL M, FOROUZANI P, et al. Flow characteristics of ternary blended self-consolidating cement mortars incorporating palm oil fuel ash and pulverised burnt clay[J]. Construction and Building Materials, 2014, 64:253-260.
- [14] PUENTES J, BARLUENGA G, PALOMAR I. Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concretes[J]. Construction and Building Materials, 2014(73):89-96.
- [15] 潘伟, 王培铭. 缓凝剂和减水剂作用于半水石膏水化硬化的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(7):91-96.
- [16] 伍艳峰, 孙振平. 聚羧酸减水剂用于水泥基自流平砂浆相关问题的研究[J]. 新型建筑材料, 2008(7):28-31.
- [17] 李顺, 余其俊, 韦江雄. 聚羧酸减水剂的分子结构对水泥水化过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(4):613-619.
- [18] 王宝民, 王立久. 超缓凝剂对硅酸盐水泥水化的影响[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(1):90-94.
- [19] 王振军, 何廷树. 缓凝剂作用机理及对水泥混凝土性能影响[J]. 公路, 2006(7):149-154.
- [20] 吴杰, 郭强. 不同缓凝剂对自流平砂浆性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2012(2):93-94.
- [21] 沈晓冬, 姚燕. 胶凝材料学[M]. 北京:高等教育出版社, 2012.
- [22] 田颖, 赵帅, 李国忠. 掺加保水剂对氟石膏抹面材料性能的影响[J]. 砖瓦, 2008(11):

59-60.

- [23] 施展,刘加平.可在分散乳胶粉对自流平地坪砂浆的性能影响及机理研究[C].北京:第五届全国商品砂浆学术交流会,2013.
- [24] 赵玉索.有机硅消泡剂的研究及发展[J].浙江化工,2007,38(3):12-15.
- [25] 彭家惠,董素芬.减缩剂和膨胀剂对水泥基自流平砂浆收缩开裂性能的影响比较研究[J].重庆建筑,2009,70(8):32-35.
- [26] 钱春香,耿飞,李丽.减缩剂的作用及机理[J].功能材料,2006,37(2):287-291.
- [27] 姜梅芬,吕宪俊.混凝土早强剂的研究与应用进展[J].硅酸盐通报,2014,33(10):2527-2533.
- [28] 王成文,王瑞和,陈二丁,等.锂盐早强剂改善油井水泥的低温性能及其作用机理[J].石油学报,2011,32(1):140-144.
- [29] 王培铭,孙磊,徐玲琳,等.硅酸盐水泥与铝酸盐水泥混合体系的研究和应用[J].材料导报,2013,27(1):139-142.
- [30] 黄明城.石膏品种对硅酸盐水泥与铝酸盐水泥复合体系性能影响[C].北京:第二届全国商品砂浆学术交流会,2007.
- [31] 陈娟,李北星,卢亦焱.硅酸盐-硫铝酸盐水泥混合体系的试验研究[J].重庆建筑大学学报,2007,29(4):121-124.
- [32] GEORGIN J F, AMBROISE J, PÉRA J, et al. Development of self-leveling screed based on calcium sulfoaluminate cement: Modelling of curling due to drying[J]. Cement & Concrete Composites, 2008, 30(9): 769-778.
- [33] PÉRA J, AMBROISE J. New applications of calcium sulfoaluminate cement[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 34(4): 671-676.
- [34] BIZZOZERO J, GOSSELIN C, SCRIVENER K L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate[J]. Cement and Concrete Research, 2014(56): 190-202.
- [35] ONISHI K, BIER T A. Investigation into relations among technological properties, hydration kinetics and early age hydration of self-leveling underlayments [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(7), 1034-1040.
- [36] XU LINLIN, WANG PEIMING, ZHANG GUOFANG. Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures[J]. Construction and Building Materials, 2012, 31: 347-352.
- [37] EVJU C, HANSEN S. The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with β -hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate [J]. Construction and Building Materials, 2005, 35(12): 2310-2321.
- [38] 徐玲琳,王培铭,张国防,等.石膏种类对硅酸盐-铝酸盐混合水泥强度的影响机理[J].硅酸盐学报,2013,41(11):1499-1505.
- [39] 孙天文.石膏减水剂对建筑石膏作用的研究[J].新型建筑材料,2000(1):30-32.
- [40] 王志,邹爱红,李国忠,等.高强石膏材料研究最新进展[J].新型建筑材料,1999(9):47-48.

- [41] LING Y, DEMOPOULOS G P. Preparation of α -calcium sulfate hemi-hydrate by reaction of sulfuric acid with lime [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(4): 715-724.
- [42] GUAN B, MA X, WU Z, et al. Crystallization routes and metastability of α -calcium sulfate hemi-hydrate in potassium chloride solutions under atmospheric pressure [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, 54(3): 719-725.
- [43] KOSLOWSKI T H, LUDWING U. The effect of admixtures in the production and application building plasters [J]. ZKG International, 1999(5): 274-285.
- [44] 王坚. 提高石膏制品的防水措施 [J]. 科技情报开发与经济, 2001, 5(11): 70-73.
- [45] LI GUOZHONG, YU YANZHEN, ZHAO ZHONGJIAN. Properties study of cotton stalk fiber/gypsum composite [J]. Cement and Concrete Research, 2003(33): 43-44.
- [46] MANJIT SINGH. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster [J]. Construction and Building Materials, 2005 (19): 480-486.
- [47] 彭家惠, 林芳辉. 石膏基外墙粉刷材料的耐水性研究 [J]. 新型建筑材料, 1995(6): 23-25.
- [48] 吴其胜, 黎水平, 刘学军, 等. 聚丙烯酰胺乳液对脱硫建筑石膏性能的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(4): 570-575.
- [49] 刘贤萍, 王培铭. 羧基丁苯乳液对建筑石膏的改性 [J]. 建筑材料学报. 2004, 7(4): 451-456.
- [50] 陈莹, 张志国, 刘洪杰, 等. 石蜡乳液用于石膏砌块防水剂的研究 [J]. 新型墙材, 2011 (1): 30-32.
- [51] 李英丁, 张铭, 徐迅. 有机硅防水剂对半水石膏性能影响及微观结构探讨 [J]. 新型建筑材料, 2009(6): 72-73.
- [52] 权刘权, 张菁燕, 李东旭, 等. 水泥掺量对脱硫石膏基自流平材料的影响 [J]. 非金属矿, 2012, 35(1): 30-32.
- [53] 黎良元, 石宗利, 艾永平. 石膏—矿渣胶凝材料的碱性激发作用 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(3): 405-410.
- [54] 张翔, 何廷树, 何娟. 硅酸盐—粉煤灰—脱硫石膏复合材料的性能研究 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 796-799.
- [55] 孙浩, 龚燕, 毛明富, 等. 新型聚羧酸系减水剂在建筑石膏中的应用研究 [J]. 新型建筑材料, 2011(1): 54-56.
- [56] 安建军. 外墙保温技术及节能材料 [J]. 中国西部科技, 2008, 15(5): 19-21.
- [57] 宗加瑞. 国内几种外墙保温材料和外墙保温形式对比 [J]. 建筑科学, 2007(26): 76.
- [58] TAKAHASHI K, BIER TA, WESTPHAL T. Effects of mixing energy on technological properties and hydration kinetics of grouting mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(11): 1167-1176.

第二章 水泥基自流平砂浆

根据承载要求的差异,自流平材料可分为面层自流平材料和垫层自流平材料,两者复合使用。其中,面层自流平材料的综合性能更好、成本更高,铺设厚度相对较薄^[1]。复合水泥基自流平材料的胶凝体系一般分为两种:一种是以硅酸盐水泥为主要凝结材料,铝酸盐水泥和石膏作为辅助性胶凝材料的三元体系;另一种是以铝酸盐水泥为主要凝结材料,硅酸盐水泥和石膏作为辅助性胶凝材料的三元体系。其中,铝酸盐水泥基自流平材料具有凝结硬化速度快、早期强度高和干燥收缩率小等特点,适合用作面层,而硅酸盐水泥基自流平材料一般被用作垫层。

目前,国内外有大量的关于硅酸盐水泥—铝酸盐水泥—石膏三元复合胶凝体系的研究,但复合胶凝体系在自流平材料中的应用研究还相对较少,且不够系统和完善。本章研究了三元胶凝体系对自流平材料性能的影响,将宏观性能和微观性能结合起来,解释胶凝体系中各组分在自流平材料性能中的作用机理。此外,鉴于自流平材料的工程性能,对自流平材料的工作性能、耐磨性能和耐高温性能进行了研究,为生产制备和施工应用提供技术和理论指导。

第一节 试验原料与方法

一、试验原料

(1) 胶凝材料

PⅡ 52.5 硅酸盐水泥(PC),江南小野田水泥有限公司;Ternal CC 铝酸盐水泥(CAC),凯诺斯(中国)铝酸盐技术有限公司。两种水泥的物理和化学性能分别见表 2-1、表 2-2, XRD 图谱如图 2-1 所示。

表 2-1 水泥物理性能

性能		PC	CAC
密度/(g/cm ³)		3.12	2.90
比表面积/(m ² /kg)		372	380
标稠需水量/%		30	35
初凝时间/min		180	150
终凝时间/min		260	185
抗折强度 /MPa	1 d	—	4.8
	3 d	6.1	5.5
	28 d	9.4	6.4