

大流动度水泥净浆流变模型研究

黄 鹤, 蒋亚清, 潘亭宏, 吉旭平

(河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 211100)

[摘要] 为研究掺聚羧酸减水剂的新拌水泥基材料流变参数模型, 通过 RST-SST 型旋转式流变仪测定了大流动度水泥净浆的流变曲线, 将经验模型与理论模型得到的流变参数进行对比. 结果表明: 对大流动度水泥净浆, 改进 Bingham 经验模型更加适用. Bingham 模型得到的经验粘度值与浆体理论粘度更一致, 其粘度参数可用于表征浆体粘度值. 改进 Bingham 模型中各参数与浆体理论粘度满足定量关系式: $\eta = \eta_1 + 100c$.

[关键词] 新拌水泥基材料, 流变性能, 流变模型, 聚羧酸减水剂

[中图分类号] TU528 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2021)03-0020-04

Research on the Rheological Model of Cement Paste with Large Fluidity

Huang He, Jiang Yaqing, Pan Tinghong, Ji Xuping

(College of Mechanics and Materials of Hohai University, Nanjing 211100, China)

Abstract: This paper aims at studying the rheological parameters model of fresh cementitious materials with polycarboxylic superplasticizers. Rheological properties of the high fluidity cement paste were measured by RST-SST rotational rheometer, and the rheological parameters obtained from the empirical model were compared with those from the theoretical model. The results show that the modified Bingham model is more applicable to high fluidity cement paste, the empirical viscosity values obtained from the Bingham model are more consistent with the theoretical viscosity of the paste and its viscosity parameters can be used to characterise the viscosity values of the paste. The parameters in the modified Bingham model satisfy a quantitative relationship with the theoretical viscosity of the paste: $\eta = \eta_1 + 100c$.

Key words: fresh cementitious materials, rheological properties, rheological model, polycarboxylic superplasticizers

新拌水泥净浆是一种多相、多尺度分散悬浮体系, 其流变性能受水灰比、羧酸类聚合物组成^[1]、水化龄期等因素影响, 可用剪切应力与剪切速率的关系来描述其流变行为^[2]. 剪切应力与剪切速率之间的最简单关系可以通过穿过剪切应力-剪切速率图的原点的线性模型来表示, 对于牛顿液体例如水和油, 其中描述液体流变特性的唯一参数是粘度(η , Pa·s). 而对水泥浆体来说, 必须克服一定的应力(屈服应力 τ_0 , Pa)之后方可流动, 描述该种流变行为最简单的模型是 Bingham 模型, 在大多数情况下, 可以通过 Bingham 模型^[3-4]来描述水泥基材料的流变行为. 但是, 对于大流动度水泥净浆, 其剪切应力-剪切速率之间的关系通常是非线性的, 俗称屈服-假塑性流体. 在这些情况下, 应用 Bingham 模型可能会导致结果不准确, 因此相关研究提出了 Herschel-Bulkley (H-B) 模型和改进 Bingham 模型^[5-7].

Bingham 模型、改进 Bingham 模型和 H-B 模型是水泥基材料流变性能表征中应用最为广泛的 3 种模型, 在实际使用过程中各有利弊. Peng 等发现 H-B 模型最适用于水泥沥青砂浆^[8]; Vance 等研究发现 Bingham 和 H-B 模型分别高估、低估了水泥悬浮液的屈服应力值^[9]; Agwu 等认为 Bingham 模型只有 2 个参数, 但其他模型都基本超过 3 个参数量, 从而会增加模型复杂程度和精确度^[10]. 目前, 评价新拌水泥净浆流变性能的模型还不完善, 如改进 Bingham 模型中参数与 Bingham 模型流变参数的定量关系是什么? 不同种流变模型表征流变性能时的各自优势是什么?

本文对大流动度水泥净浆的流变性能展开研究, 基于 Krieger-Dougherty 理论模型探讨 Bingham 和改进 Bingham 两种经验模型的适用条件及关系, 为 3D 打印技术提供支持^[11].

收稿日期: 2021-03-15.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51738003).

通讯作者: 蒋亚清, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 新型环境友好材料. E-mail: yqjiang@hhu.edu.cn

1 实验

1.1 实验材料

水泥为海螺 P I 52.5 级水泥,主要化学成分如表 1 所示,颗粒粒径分布如图 1 所示;减水剂为自制聚羧酸减水剂,6 组掺减水剂(0.3%)的净浆流动度如表 2 所示;水为自来水。

表 2 掺聚羧酸减水剂的水泥净浆流动度

Table 2 Cement paste fluidity with polycarboxylic superplasticizers

No.	1	2	3	4	5	6
流动度/mm	220	175	205	285	210	310

1.2 实验方法

1.2.1 “湿堆积”法实验

参照 Wong 和 Kwan^[12]研究的“湿堆积”法测量水泥净浆的堆积密度,先在直径为 5 cm、高度为 15 cm 的圆柱形模具中填满水泥浆振捣 30 s 后,再添满水泥浆振实,利用式(1)计算浆体堆积密度^[13]:

$$\phi[\text{i.e. PD}] = V_c/V, \quad (1)$$

式中, $\phi[\text{i.e. PD}]$ 代表体积分数; V_c 为模具中固体颗粒的总固体体积, cm^3 ; V 为模具体积 295 cm^3 。

1.2.2 流变性能实验

按照 GB/T8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》中水泥净浆流动度试验配制水灰比为 0.29、减水剂掺量 0.16% 的水泥净浆,置于直径 70 mm、高度 100 mm 的试样容量烧杯中,使用 BROOKFIELD RST-SST 型软固体流变测试仪测试新拌浆体不同剪切率下的剪切应力,实验所用测量转子直径为 15 mm,长度为 30 mm。先预剪切 120 s,静置 10 s 后在 100 s 内剪切率从 0 s^{-1} 增加到 100 s^{-1} ,到达 100 s^{-1} 后紧接着在 100 s 内连续下降直至剪切速率为 0 s^{-1} ,选取下降阶段剪切速率为 $80 \sim 20 \text{ s}^{-1}$ 间的数据,分别用 Bingham 模型、改进 Bingham 模型进行拟合,如图 2 所示。

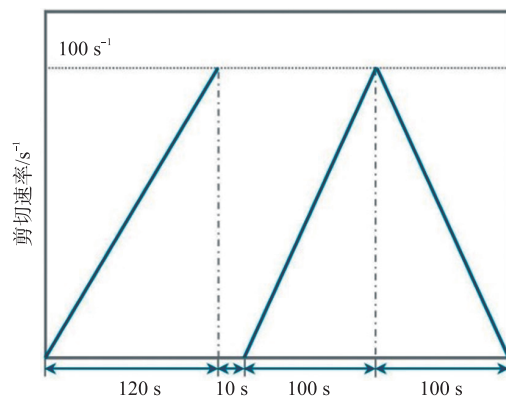


图 2 流变参数测试图

Fig. 2 Rheological parameters test procedure

1.3 流变模型

Bingham 模型、改进 Bingham 模型和 Krieger-Dougherty 模型可用于计算和描述水泥净浆的流变特性,其中 Krieger-Dougherty 模型最适合于评估水泥浆体的粘度^[14],3 个模型分别如式(2)~(4)所示:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (\text{Bingham model}) \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_1 \cdot \dot{\gamma} + c \cdot \dot{\gamma}^2, \quad (\text{Modified Bingham model}) \quad (3)$$

$$\eta/\eta_c = (1 - \phi/\phi_{\max})^{-[\eta]\phi_{\max}}, \quad (\text{Krieger-Dougherty model}) \quad (4)$$

表 1 水泥化学成分

Table 1 Cement chemical composition (wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	NaO	SO ₃	LOI
23.05	6.45	2.98	60.69	1.48	0.21	0.15	2.49	2.5

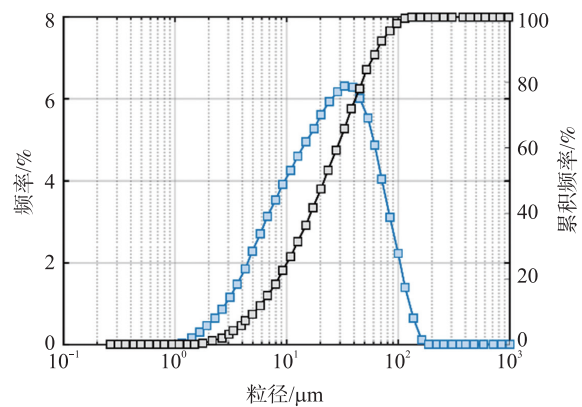


图 1 水泥颗粒粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution of cement

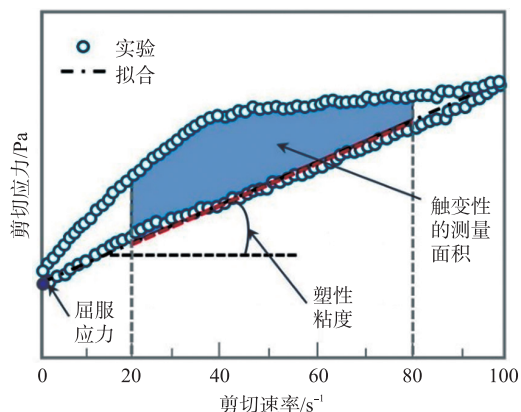


图 2 流变参数测试图

Fig. 2 Rheological parameters test procedure

1.3 流变模型

Bingham 模型、改进 Bingham 模型和 Krieger-Dougherty 模型可用于计算和描述水泥净浆的流变特性,其中 Krieger-Dougherty 模型最适合于评估水泥浆体的粘度^[14],3 个模型分别如式(2)~(4)所示:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (\text{Bingham model}) \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_1 \cdot \dot{\gamma} + c \cdot \dot{\gamma}^2, \quad (\text{Modified Bingham model}) \quad (3)$$

$$\eta/\eta_c = (1 - \phi/\phi_{\max})^{-[\eta]\phi_{\max}}, \quad (\text{Krieger-Dougherty model}) \quad (4)$$

式中, τ 为剪切应力, Pa; τ_0 为剪切速率为 0 时的剪切应力, 即屈服应力, Pa; η 和 η_1 为粘度, Pa·s; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; c 表示二阶参数; ϕ_{max} 为最大体积分数, 由“湿堆积”法实验求得; $[\eta]$ 为本征粘度, 近似为 $2.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{[15]}$; η_c 为水溶液粘度, 为 $2.98\times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

2 结果与讨论

2.1 浆体堆积密度

由图 3 可知, 当水分含量较低时, 无法实现水泥颗粒的整体包裹, 浆体中固体颗粒既团聚又分离, 存在大量空隙结构, 因此具有较低的湿密度. 当水分含量增加到最佳需水量 (OWD) 时, 水分恰好完全包裹浆体中固体颗粒, 体系中没有多余的水分, 另外振动作用也导致颗粒尽可能地紧密堆积, 因此体系具有最大的湿密度. 当水分含量超过 OWD 时, 过量的水会导致围绕固体颗粒的水层厚度增加, 并开始将颗粒推开, 从而导致湿密度降低, 随着水含量的进一步增加, 湿密度的减少变得更加明显. 浆体最大湿密度时对应的固体体积分数即为浆体的堆积密度. 掺聚羧酸减水剂的水泥净浆堆积密度如表 3 所示.

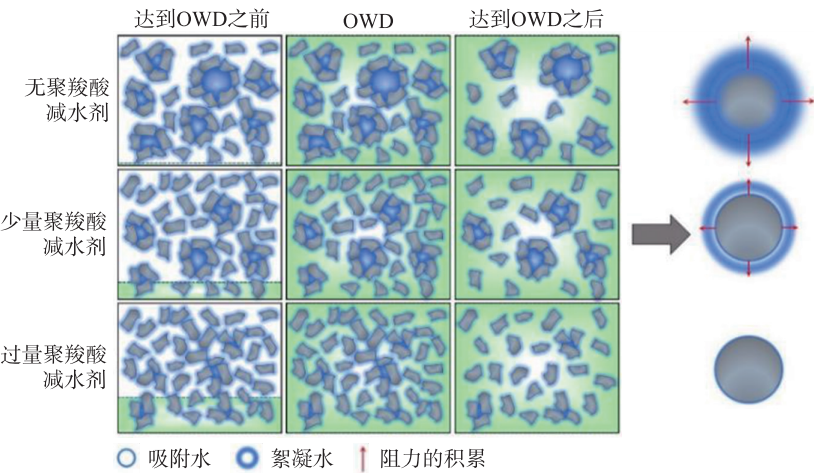


图 3 水泥浆体微结构概念模型

Fig. 3 Conceptual model of cement pastes microstructure

2.2 流变参数拟合结果

通过 Bingham 模型和改进 Bingham 模型对掺 6 组不同聚羧酸减水剂的新拌水泥净浆的剪切应力-剪切速率曲线进行拟合, 拟合结果如表 4 所示.

表 3 新拌水泥净浆堆积密度

Table 3 Maximum packing density of cement particles in freshly cement paste

No.	1	2	3	4	5	6
堆积密度	0.573	0.571	0.566	0.596	0.593	0.611

表 4 流变参数拟合结果

Table 4 Fitted results of rheological parameters

级别	Bingham		改进 Bingham	
	模型	R^2	模型	R^2
1	$\tau = 130.28 + 2.73\dot{\gamma}$	0.992 7	$\tau = 124.82 + 2.98\dot{\gamma} - 0.002 5\dot{\gamma}^2$	0.992 8
2	$\tau = 185.24 + 2.94\dot{\gamma}$	0.992 7	$\tau = 188.71 + 2.78\dot{\gamma} + 0.001 6\dot{\gamma}^2$	0.992 6
3	$\tau = 220.75 + 3.61\dot{\gamma}$	0.998 3	$\tau = 213.80 + 3.93\dot{\gamma} - 0.003 2\dot{\gamma}^2$	0.998 5
4	$\tau = 268.67 + 1.37\dot{\gamma}$	0.955 3	$\tau = 242.89 + 2.54\dot{\gamma} - 0.012 0\dot{\gamma}^2$	0.972 3
5	$\tau = 50.49 + 1.50\dot{\gamma}$	0.993 8	$\tau = 60.29 + 1.05\dot{\gamma} + 0.004 5\dot{\gamma}^2$	0.995 9
6	$\tau = -6.89 + 1.01\dot{\gamma}$	0.973 5	$\tau = 14.49 + 0.05\dot{\gamma} + 0.009 6\dot{\gamma}^2$	0.995 7

由表 4 可知, 两种流变模型对流变数据进行拟合时其相关系数 R^2 基本都能达到 0.99 以上, 表明两个经验模型都具有很好的拟合效果. 但如第 6 组减水剂, 流动度较大时利用 Bingham 模型拟合时会出现屈服应力为负值的结果, 改进 Bingham 模型在拟合过程中不会出现这样的现象, 改进 Bingham 模型的最大优势在于非线性拟合, 可以有效避免屈服应力为负值的情况.

2.3 流变参数计算结果

基于 Krieger-Dougherty 模型,可根据新拌水泥净浆的堆积密度预测其粘度,得到的浆体粘度如表 5 所示。

由表 4、5 可知 Bingham 模型得到的粘度数值与理论计算数值十分接近,在求解浆体粘度值时,选用 Bingham 模型效果更佳。改进 Bingham 模型多了平方项,模型公式中的 η_1 不能真实表示浆体的粘度值。通过数学计算中的中值定理对数据进行处理,求得改进 Bingham 模型中的 η_1 与 Bingham 模型中的粘度 η 满足式 5 所示的定量关系,且误差小于 3%,属于精密度较高的范畴,具有较高的参考价值。

表 5 K-D 模型计算结果与公式计算值的误差

Table 5 Error between the K-D model calculation and the value calculated by the formula

No.	K-D 模型粘度/(Pa·s)	$\eta = \eta_1 + 100c$	
		计算结果/(Pa·s)	相对误差/%
1	2.73	2.73	0
2	2.95	2.94	0.34
3	3.62	3.61	0.28
4	1.38	1.34	2.90
5	1.48	1.50	1.35
6	1.00	1.01	1.00

$$\eta = \eta_1 + 2c \frac{\int_{20}^{80} \gamma d\gamma}{80 - 20} = \eta_1 + 100c \quad (5)$$

3 结论

根据实验结果分析,得出如下结论:

(1) 针对大流动度水泥净浆,改进 Bingham 模型相比较 Bingham 模型能进行非线性拟合,更加适用。

(2) Bingham 模型得到的经验粘度值与浆体理论粘度更一致, Bingham 模型中粘度参数可用于表征浆体粘度值。

(3) 改进 Bingham 模型中各参数与浆体理论粘度满足定量关系式: $\eta = \eta_1 + 100c$ 。

[参考文献]

- [1] 俞星辰,肖亚平,韩维. 铁催化过氧化氢氧化端炔合成羧酸类化合物[J]. 南京师大学报(自然科学版),2020,162(2): 35-39,48.
- [2] ROUSSEL N. 聚合物和新拌混凝土性能研究进展[J]. 硅酸盐学报,2015,43(10):1401-1407.
- [3] TATTERSALL G H, BLOOMER S J. Further development of the two-point test for workability and extension of its range[J]. Magazine of concrete research,1979,31(109):202-210.
- [4] DOMONE P L J, XU Y M, BANFILL P F G. Developments of the two-point workability test for high-performance concrete[J]. Magazine of concrete research,1999,51(3):171-179.
- [5] NICOLAS R. Rheological requirements for printable concretes[J]. Cement and concrete research,2018,112:76-85.
- [6] 毛永琳,舒鑫,张倩倩等. 云母粉对水泥砂浆流变性能的影响[J]. 新型建筑材料,2020,47(5):33-36.
- [7] HAFID H, OVARLEZ G, TOUSSAINT F, et al. Assessment of potential concrete and mortar rheometry artifacts using magnetic resonance imaging[J]. Cement and concrete research,2015,71:29-35.
- [8] PENG J W, DENG D H, LIU Z Q, et al. Rheological models for fresh cement asphalt paste[J]. Construction and building materials,2014,71:254-262.
- [9] VANCE K, SANT G, NEITHALATH N. The rheology of cementitious suspensions: a closer look at experimental parameters and property determination using common rheological models[J]. Cement and concrete composites,2015,59:38-48.
- [10] AGWU O E, AKPABIO J U, EKPENYONG M E, et al. A critical review of drilling mud rheological models[J]. Journal of petroleum science and engineering,2021,203:108659.
- [11] 王广华,冯迪,唐文来,等. 3D 打印软体机器人及其传感器[J]. 南京师范大学学报(工程技术版),2020,20(3):57-64.
- [12] WONG H H C, KWAN A K H. Packing density of cementitious materials: part 1-measurement using a wet packing method[J]. Materials and structures,2008,41(4):689-701.
- [13] MEHDIPOUR I, KHAYAT K H. Effect of supplementary cementitious material content and binder dispersion on packing density and compressive strength of sustainable cement paste[J]. ACI materials journal,2016,113(3):361-372.
- [14] CHOI M S, KIM Y J, KIM J K. Prediction of concrete pumping using various rheological models[J]. International journal of concrete structures and materials,2014,4(8):269-278.
- [15] AN Z Q, ZHANG Y L, LI Q, et al. Effect of particle shape on the apparent viscosity of liquid-solid suspensions[J]. Powder technology,2018,328:199-206.

[责任编辑:顾晓天]