

強塑劑對 C₃A 水化行為之影響

郭文田，潘煌鏗

(高雄應用科技大學土木工程系，高雄 807)

摘要：本研究主要藉由自行燒製之水泥單礦物—鋁酸三鈣(C₃A)，添加不同石膏量、不同種類與劑量之強塑劑，藉由觀測水化放熱行為、吸附行為特性，並輔以 TGA、XRD、SEM 等微觀之觀測方法，來探討 C₃A—石膏系統與強塑劑之間的早期水化行為關係。試驗結果顯示，在純 C₃A、C₃A—石膏系統中，三種強塑劑之吸附量大小不一及吸附平衡時間亦不同。由於強塑劑之吸附作用，水化放熱速率及純 C₃A 從六方相鋁酸鹽類水化物轉換為立方相水化石榴石之水化速率，將明顯受到延緩；而 C₃A—石膏系統之情形，亦有相同之延緩作用。水化產物之形狀亦受到強塑劑之影響而改變。

關鍵詞：強塑劑；C₃A；吸附；水化行為

一、前言

在卜特蘭水泥中，C₃A 雖僅佔 4~11%，但其水化行為對卜特蘭水泥之早期水化反應卻佔有舉足輕重之影響，因為對於水泥凝結和早期硬固行為具有相當重要之影響。C₃A 之水化視石膏量之多寡將形成碳鋁酸鈣、硫鋁酸鈣 (AFt、AFm) 及鋁酸鈣 (C₂AH_x~C₄AH_x) 等各種水化產物，並有可能引起閃凝之現象，且若水泥中 C₃A 含量較多時，當曝露在硫酸鹽地區時，可能造成硫酸鹽侵蝕之耐久性問題。

強塑劑在目前高性能混凝土產製中廣泛的被使用，藉著強塑劑之功能，使低水灰比之混凝土仍可有極佳之工作度，因此高性能混凝土具有高工作性、高強度與高耐久性之性質，而使混凝土可使用於各種不同主要結構物，使混凝土技術又往前一步。強塑劑本身由分子量分佈相當大之高分子量、工業副產品及為特殊目的加入其他各種不同化學成份所組成。因此強塑劑在水泥水化作用過程可發揮極大的影響力，而整個過程亦涉及複雜之化學反應。

水泥之物化性質中影響強塑劑之使用成效，包括水泥細度，愈高之細度將需更高之劑量方可達到所欲之工作度；在化學成份中又以 C₃A 含量、C₃A 之形狀、鹼含量、加入熟料中硫酸鈣之型式影響最大，其中硫酸鹽對水泥漿之流變行為又扮演一重角色，即重視的並非水泥中 SO₃ 的總含量，而係 SO₄²⁻離子之溶解速率需能平衡 C₃A 之化學活性；強塑劑吸附在 C₃A 相時，由於 SO₃²⁻被 SO₄²⁻取代，因此強塑劑改變了 C₃A 之行為及水化產物^[1,2,3]，此效應延緩了表面水化反應，進而改善了坍度損失。

水泥在拌合後消耗水之速度，將影響水泥之流變行為；而拌合後一小時內，強塑劑內高分子之消耗量，關係著水泥及強塑劑之相容性，Aitcin^[4,5,6]認為此相容性問題來自於硫酸根離子之不平衡。一方面，水泥加水後，有更多的水泥需要進行水化，因此僅剩較少的水可容納硫酸根離子；另一方面，強塑劑分子將與 C₃A 產生化學反應。強塑劑在混凝土中之角色，包括分散固體顆粒、干擾水化動力行為及影響硫酸鈣之溶解速率，因此影響強塑劑效益之因素，則包括：水泥中 C₃A 之數量及形

狀、 C_4AF 、細度、鹼含量、硫酸鈣之溶解度，及強塑劑本身之物化性。實際上，硫酸根之所以會造成問題，係起源於水泥中可能存有不同形式之硫酸鹽，包括：二水石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、半水石膏 ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)、可溶 $CaSO_4$ 、不可溶 $CaSO_4$ 及鹼金屬硫酸鹽 (K_2SO_4 , Na_2SO_4)。而這些硫酸鹽之數量及溶解速率又不同， $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ 大於 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 及 $CaSO_4$ ，另鹼金屬硫酸鹽又大於含鈣離子之硫酸鹽。過多之 SO_4^{2-} 造成假凝 (石膏沈澱)，數量不足，又造成閃凝 (水化石榴石)；且強塑劑之添加會破壞平衡速率，因此石膏之溶解度對水泥之流變行為有重要之影響。

因此本研究主要藉由自行燒製之水泥單礦物—鋁酸三鈣(C_3A)，添加不同石膏量、不同種類與劑量之強塑劑，藉由觀測水化放熱行為、吸附行為特性，並輔以 TGA、XRD、SEM 等微觀之觀測方法，來探討 C_3A —石膏系統與強塑劑之間的早期水化行為關係，使強塑劑對 C_3A —石膏系統之水化機理有一清楚之認識。

二、試驗計畫

2.1 試驗材料

1. C_3A : 本研究所用之 C_3A 為自行燒製，將碳酸鈣($CaCO_3$)與氧化鋁(Al_2O_3)粉末依莫耳比 3:1 混合，並添加適量無水酒精(使二種粉末呈稠狀)，以氧化鋯(ZrO_2)磨球混合攪拌四小時，然後壓錠，以 1350 燒結(sintering)5 小時。經降溫後冷卻將試樣研磨成粉末，過 200 號篩，利用 XRD 作定性分析。
2. 石膏：試藥級，其 XRD 分析圖，符合 JCPDS 33-311。
3. 強塑劑：購自不同廠商，化學成份為磺化奈甲醛縮合物 (SNF)、磺化三聚氰胺縮合物 (SMF) 及羧酸高分子聚合物 (polycarboxylic acid) 等三種，均為溶液狀態，其物理性質及主成份如表 1 所示。
4. 水：去離子水。

表 1 強塑劑之基本物理性質與化學主成份

	pH 值	比重	固液比	成份
SNF	8.10	1.199	0.44	磺化奈甲醛
SMF	8.91	1.184	0.33	磺化三聚氰胺
PCA	7.96	1.157	0.35	羧酸高分子

2.2 試驗項目

1. 水化放熱行為
2. 吸附行為
3. 熱重分析
4. X 光繞射分析
5. SEM 微觀分析

三、試驗結果與討論

3.1 水化放熱行為

將 10 克 C_3A 與 1 克石膏 (石膏/ C_3A 莫耳比 1:4) 添加 1.5% 強塑劑, 固液比為 3.0, 攪拌一分鐘後之混合物, 利用水化放熱儀量測其溫度-時間關係, 結果如圖 1 所示。圖中顯示 C_3A 和水一接觸幾分鐘內, 即馬上產生放熱反應 (溼潤熱), 速率相當快, 且在 5 分鐘內達到放熱高峰, 此時 C_3A 放熱反應即已完成, 隨後 C_3A 顆粒表面覆蓋一層多孔水化產物, 且從溶液相中沈澱, 然後水化放熱溫度會隨著水化時間而下降。而添加強塑劑 SNF、SMF 後發現會稍微影響水化行為, 此二型強塑劑同時延緩 C_3A 之水化反應及水化物轉換之速率, 其中 SNF 延緩水化之效應又大於 SMF 者, 且劑量愈高, 延緩作用愈明顯。添加石膏後之放熱反應較為緩和, 最高放熱峰明顯往後延, 出現時間約在 1~2 小時之間, 且放熱溫度也較單純 C_3A 系統低, 石膏延緩 C_3A 之水化速率, 此乃受石膏成份中 SO_4^{2-} 的影響, 產生鈣礬石, 使 C_3A 顆粒表面形成一個保護層, 抑制 C_3A 中離子繼續溶解之速率, 而延緩水化行為。而添加強塑劑時, 強塑劑之高分子單元結構中, 有一極性之末端, 此極性端極易與鋁酸鈣水化物起劇烈反應, 另因高分子體積太大而無法形成結晶相, 但仍可形成膠體, 此膠體稱前導鈣礬石 (ettringite precursor)^[3], 且穩定形成, 因此增加多孔材料之體積, 進而延緩鈣礬石之成核反應及結晶成長。所以卜特蘭水泥中若無添加石膏來調節 C_3A 的快速水化就不能用於絕大部分的工程使用。

3.2 吸附行為

圖 2 為強塑劑 SNF 對 C_3A —石膏系統吸附平衡時間關係圖, 其中水與 C_3A 比值為 5。試驗結果顯示 SNF 及 SMF 二種強塑劑的吸附平衡時間趨勢相似, 約 5~10 分鐘時即已達吸附平衡, 而且吸附百分比高達 99%, 可知強塑劑在 5~10 分鐘內幾乎已被 C_3A 完全吸附, 但 PCA 者之吸附量則遠比 SNF 及 SMF 二種來的小, 在 1% 劑量時, 吸附量僅達 50%~80% 左右, 且隨著時間之增長, 其吸附量反有下降之趨勢。究其原因, 應係羧酸高分子強塑劑與 SNF 及 SMF 之分子結構不同, 此種強塑劑具有立體狀支鏈之羧酸會吸附於水泥顆粒上, 藉著羧酸基之負電離子產生靜電排斥力, 及支鏈所產生之立體排斥力, 使水泥顆粒分散。一定時間後, 隨水泥水化之進行產生水化產物, 雖然吸附於水泥顆粒表面之高分子有一部份被水化產物所覆蓋, 但由於立體狀之支鏈大部分仍未被水化產物所覆蓋, 故可維持分散效果。另一方面, 在此時期羧酸架橋體會由於水泥之鹼性成分而逐漸變化成具分散作用之羧酸, 因此可維持較長之分散時間。由於羧酸高分子強塑劑之分子結構有支鏈存在, 因此造成吸附量減少; 可見羧酸高分子強塑劑之減水機理不同於 SNF 及 SMF 兩者, 而是藉著高分子會吸附於細顆粒表面上, 所產生之高分子吸附層間之立體排斥力 (steric repulse force)^[7,8], 對固體顆粒之分散效果佔有較重要之影響。且在 60 分鐘內, 由於強塑劑與 C_3A 間產生複合反應, 因此並未有脫附之情形發生, 此吸附反應為不可逆。在低劑量時, 強塑劑之延緩效應並不足以停止鋁酸鈣相水化產物之轉換, 因此初始產生吸附作用後, 部份強塑劑吸附在已水化產物之表面, 只剩下較少量之強塑劑來延緩 C_3A 之急速水化反應; 而在較高劑量時, 延緩之效應將非常明顯, 進而抑制 C_3A 之急速水化反應。

石膏本身對於強塑劑幾乎不產生吸附作用, 在添加不同莫耳數量之石膏後, 顯示吸附平衡時間趨勢與 C_3A 者相似, 但吸附速率及吸附量均較低, 且吸附平衡時間較長約 20 分鐘, 吸附百分比則在 90% 以上, 但 PCA 強塑劑之吸附量則大幅降低, 尤其 1% 劑量幾乎不吸附在 C_3A —石膏系統, 而

2%、3%劑量之吸附量僅為 SNF、SMF 之 50%左右，可見 PCA 強塑劑更不易吸附於石膏上。由於本研究中，石膏之添加係採外加方式，因此吸附量隨著石膏量之增加而降低。而添加強塑劑的影響，一開始時，由於 C_3A 之分散作用， C_3A 與石膏反應生成鈣礬石之速率加速，但由於強塑劑吸附層產生後，可能干擾此種鈣礬石之形成；除此以外吸附發生在表面，鈣礬石轉換為單硫型鋁酸鈣水化物之速率亦被延緩。其中以 SNF 對 C_3A 、 C_3A +石膏系統有較高的吸附量，此印證前節之水化熱影響，SNF 由於有較高之吸附量，因此其水化放熱受到抑制，而產生較低之放熱溫度，且出現放熱峰時間亦延緩。

3.3 熱重分析

純 C_3A ，水與 C_3A 比值為 5，添加 2%PCA 型強塑劑，從不同水化時間之溫度與導數熱損失重曲線中可發現。其中約在 320 至 340 左右有一大的吸熱反應，熱重損失大約 15%，此處代表著 C_3A 之立方相 (C_3AH_6) 產生，且隨著水化時間增加，其導數熱損失 % 亦增加；另在 170 至 185 左右亦有一吸熱峰，此為 C_3A 之六方體相 ($C_2AH_x - C_4AH_x$)，強塑劑劑量越高，吸附量愈多，延緩效應將愈明顯。

圖 3 所示為添加 2%PCA 型強塑劑對 C_3A —石膏系統，在水化 10、20、30 分鐘之溫度與導數熱損失重曲線。從圖中可看出在 125 至 150 左右有一典型之雙吸熱峰效應，此代表石膏之逐步脫水，分解成半水石膏及無水石膏，但此現象隨著石膏含量之增加，而變得較不明顯；且隨著水化時間之增長，石膏水化之強度逐漸減弱，在 200 左右出現一新吸熱峰，代表硫鋁酸鈣水化物之形成，熱重損失在 6%左右，隨著石膏含量之增加，其熱重損失由 8%增加至 13%左右；另在 260 至 275 左右亦有一吸熱峰，其應是單硫型鋁酸鈣水化物及六角片狀鋁酸鹽類水化物之混合物，但隨著石膏量增加，吸熱峰愈不明顯。而在 100 以下曲線呈現向下之斜率，代表鈣礬石之形成；而添加強塑劑時，由於強塑劑之吸附作用，僅剩少量之石膏參與反應，故僅有在 C_3A 各水化產物（鈣礬石、單硫型鋁酸鈣及鋁酸鈣鹽類）數量上有所不同。

3.4 X 光繞射分析

從純 C_3A ，添加 1%、2%PCA 型強塑劑在不同水化時間的 XRD 圖中發現，在無石膏的存在下， C_3A 會和水立即反應生成 C_4AH_{13} 、 C_2AH_8 等 C_3A 的雜相物質，由於這些雜相物質為介穩態較不穩定，故很快的轉變為 C_3AH_6 （水化石榴石）。隨著水化時間之增加， C_3A 含量慢慢降低，但一小時內 C_3A 並未完全水化反應。而添加強塑劑後對水化產物之生成有稍微緩慢之趨勢，比較 1%及 2%。劑量之差別，則在相同水化時間下，2%者之 C_3A 峰較高，而 C_3AH_6 峰在 30 分鐘前則較低，60 分鐘無明顯差異，亦印證前述劑量越高，延緩水化效應越明顯。

圖 4 為 C_3A —石膏系統，添加 2%SMF 型強塑劑在不同齡期的水化產物成分分析圖。圖中發現 C_3A +石膏系統中（石膏莫耳比為 0.5）一小時內之反應並不明顯，但隨著石膏莫耳數之增加， C_3A 之反應則非常明顯，尤其在石膏莫耳比為 3 時。此因石膏含量太少，故 C_3A 與石膏反應生成單硫型鋁酸鈣後，多餘的 C_3A 即和水反應生成水化石榴石，由此再次證明石膏含量在 C_3A 系統中佔有極重要的地位。而添加強塑劑時也再次發現會稍微延緩水化產物的生長。

3.5 SEM 微觀分析

本次研究中，將 C_3A —石膏系統及水，添加強塑劑進行水化，待反應時間一到，即將試樣以高速離心並取離心後之固體部份，以丙酮終止水化，以掃描式電子顯微鏡進行水化產物影像觀測。圖 5 所示為石膏 / C_3A 莫耳比為 3，水化 30 分鐘後之 SEM 圖，圖中顯示在 C_3A 顆粒表面已優先產生六方稜柱或針刺形態之三方晶系鈣礬石；圖 6 則為添加 2%SNF 強塑劑之 SEM 影像，強塑劑因產生吸附作用， C_3A 顆粒表面不再有明顯之針刺狀，但 C_3A 顆粒表面仍有一些片狀之反應產物產生，證明強塑劑可能參與部份水化反應，進而改變水化產物之形狀。

四、結論

1. 在純 C_3A 系統中，SNF 與 SMF 二型在 5-10 分鐘即達吸附平衡，且吸附量高達 99%。PCA 型吸附量僅 50~80% 左右，且有隨時間增加，吸附量下降之情形。
2. 在 C_3A —石膏系統中，SNF 與 SMF 二型之吸附平衡時間趨勢同 C_3A ，但吸附量較低（90% 以上），且吸附平衡時間較長（20 分鐘）。PCA 型吸附量大幅降低（僅為 SNF 與 SMF 型之半），且 1% 劑量幾乎不產生吸附現象。
3. 由於強塑劑之吸附作用，純 C_3A 從六方相鋁酸鹽類水化物轉換為立方相水化石榴石之水化速率，將明顯受到延緩；而 C_3A —石膏系統之情形，亦有相同之延緩作用。水化產物之形狀亦受到強塑劑之影響而改變。

參考文獻

- [1] J. H. Mork, and O. E. Gjoerv, "Effect of Gypsum-Hemihydrate Ratio in Cement on Rheological Properties of Fresh Concrete", *ACI Materials Journal*, 94 (2), 1997: 142-146.
- [2] F. Basile, S. Biagini, G. Ferrari and M. Collepardi, "Effect of the Gypsum State in Industrial Cements on the Action of Superplasticizer", *Cement and Concrete Research*, 17 (5), 1987: 715-722.
- [3] V. T. Yilmaz and F. P. Glasser, "Early Hydration of Tricalcium Aluminate-Gypsum Mixture in the Presence of Sulphonated Melamine Formaldehyde Superplasticizer", *Cement and Concrete Research*, 21 (5), 1991: 765-776.
- [4] A. T. Hamou and P. C. Aitcin, "Cement and Superplasticizer Compatibility", *World Cement*, August, 24 (8), 1993: 38-42.
- [5] S. Jiang, B. G. Kim and P. C. Aitcin, "Importance of Adequate Soluble Alkali Content to Ensure Cement/Superplasticizer Compatibility", *Cement and Concrete Research*, 29 (1), 1999: 71-78.
- [6] V. H. Dodson and T. D. Hayden, "Another Look at the Portland Cement /Chemical Admixture Incompatibility Problem", *Cement, Concrete, and Aggregates*, 11 (1), 1989: 52-56.
- [7] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon and A. Kitahara, "Role of Steric in the Performance of Superplasticizers for Concrete", *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (10), 1997: 2667-2671.
- [8] H. Uchikawa, S. Hanehara and D. Sawaki, "The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture", *Cement Concrete Research*, 27 (1), 1997: 37-50.

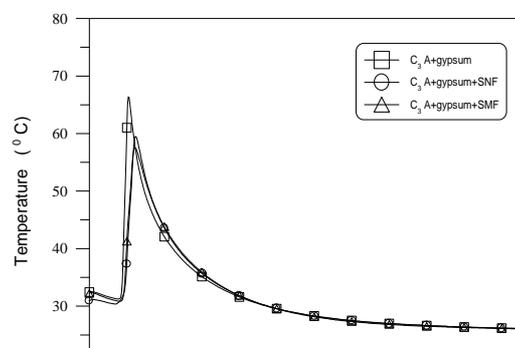


圖 1 強塑劑對 C₃A + 石膏水化放熱行為之影響

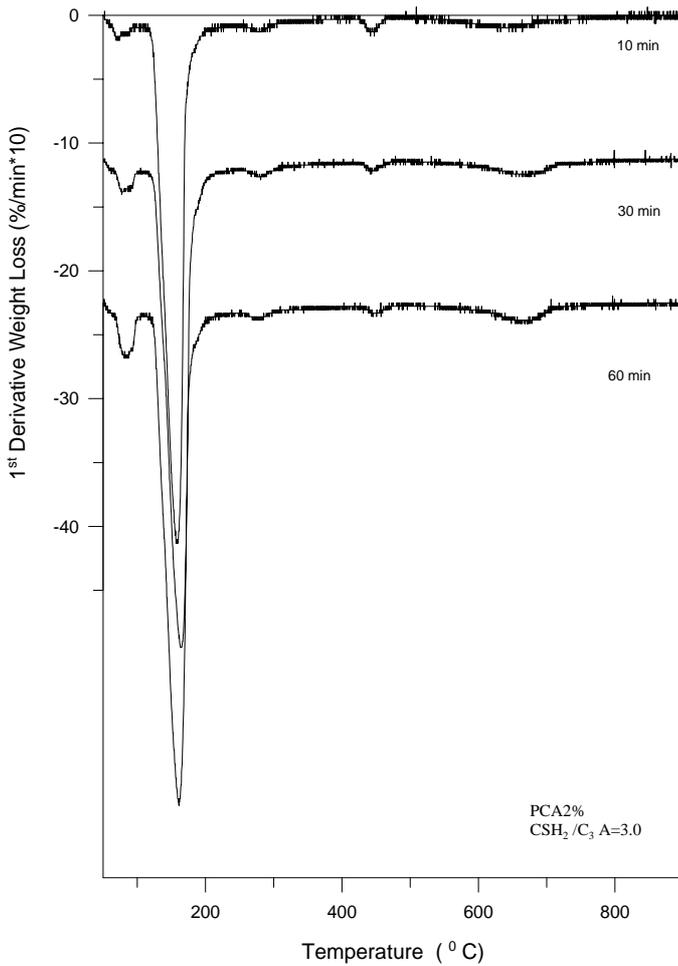


圖 3 C₃A—石膏在不同水化時間之熱重分析曲線



圖 5 石膏—C₃A 系統水化 30 分鐘後之 SEM 圖

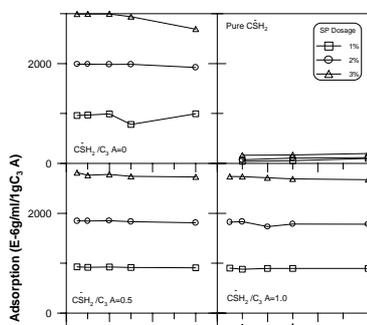


圖 2 C₃A—石膏系統對 SNF 型強塑劑之吸附平衡時間圖

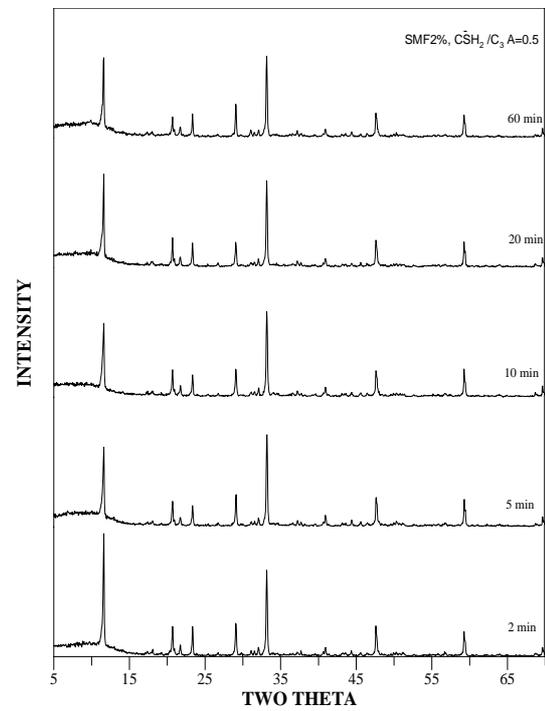


圖 4 C₃A—石膏系統在不同水化時間的 XRD 分析圖



圖 6 石膏—C₃A 系統水化之 SEM 圖