

# 高效减水剂与缓凝剂复掺对三元胶凝体系流动性和强度的影响

李国新, 郭艳, 史琛, 田婷, 张歌

(西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西西安 710055)

**摘要:** 针对掺萘系高效减水剂 (BNS) 的硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元胶凝体系浆体流动性小、流动性经时损失大、凝结时间短等这些问题, 采用了 BNS 与缓凝剂柠檬酸 (CA)、葡萄糖酸钠 (SG) 复掺的方式予以解决, 同时研究了外加剂复掺对三元胶凝体系 1 d、7 d、28 d 强度的影响. 研究表明: 随着 CA 和 SG 掺量的增加, 三元胶凝体系浆体的流动度增大、凝结时间明显延长, 且 SG 的作用效果较 CA 更加显著; CA 和 SG 均使胶砂试件早期抗压强度小幅度降低, 后期强度略有增加.

**关键词:** 三元胶凝体系; 高效减水剂; 缓凝剂; 流动度; 强度

**中图分类号:** TU398.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-7930(2014)06-0898-05

普通硅酸盐水泥 (OPC) 与铝酸盐水泥 (CAC) 的混合物由于具有快速凝结和硬化的性能, 而常被用作快速修复材料<sup>[1]</sup>. 在该混合物中如添加适量石膏 ( $C\bar{S}$ ), 则有助于促进钙矾石 (AFt) 的形成, 从而保证体系的力学强度. 在 OPC-CAC- $C\bar{S}$  三元胶凝体系中, CAC 中的铝酸一钙 (CA) 与石膏反应生成 AFt<sup>[2]</sup>, 当石膏消耗完后, 体系中未反应的 CA 继续水化生成铝胶 ( $Al(OH)_3$ )<sup>[1]</sup>. 但随着混合物中铝酸盐水泥比例的增加, 硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏体系 (简称为三元胶凝体系) 的凝结时间便会进一步缩短<sup>[3]</sup>.

此三元胶凝体系为获得较好的流动性, 一般会掺入高效减水剂, 但该掺入高效减水剂的浆体或砂浆常会出现流动性经时损失过大的现象, 导致施工困难. 文献[4]的研究表明, 缓凝剂与高效减水剂的复合使用可以显著改善硅酸盐水泥浆体流动性的经时损失, 而此方法在三元胶凝体系中的研究和应用还较少.

本文选取实际工程中常用的萘系高效减水剂 (BNS) 及两种缓凝剂葡萄糖酸钠 (SG)、柠檬酸 (CA), 通过高效减水剂复掺缓凝剂研究三元胶凝体系的流动性、凝结时间、强度等, 旨在为制备快硬、早强、易于施工的三元胶凝体系提供依据.

## 1 实验

### 1.1 实验原材料与原材料比例

(1) 水泥: 普通硅酸盐水泥, 陕西秦岭水泥股份有限公司生产的 P·O42.5R 水泥; 铝酸盐水泥 (CAC), 郑州长城特种水泥有限公司生产的 CA-50 型水泥; (2) 化学外加剂: 萘系高效减水剂 (BNS), 陕西隆生建材有限公司, 粉剂; 柠檬酸 (CA)、葡萄糖酸钠 (SG) 及二水石膏 ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , 简称为  $C\bar{S}$ ), 国药集团化学试剂有限公司生产, 纯度均为 99.5%; (3) 砂子: ISO 标准砂, 厦门艾思欧标准砂有限公司生产;

(4) 水: 采用生活饮用水; (5) 三元胶凝体系的组成 (质量比): 普通硅酸盐水泥 76%、铝酸盐水泥 16%、石膏 8%.

### 1.2 测试方法

(1) 净浆流动性测试: 依据《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB8077-2012) 中的规定, 采用 NJ-160 型净浆搅拌机搅拌, 用锥形容器 (高 60 mm, 上直径 36 mm, 下直径 60 mm) 分别测试三元胶凝体系加水后 5 min、15 min、30 min 时刻浆体铺展的直径, 浆体水胶比为 0.29.

(2) 凝结时间: 参照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346-2011) 标准中的水泥凝结时间检验方法来测试三元胶凝体系浆体的凝结时间, 水胶比为 0.29.

(3) 抗压强度测试: 按照配合比参照《水泥胶砂强度测试方法》(GB/T 17671-1999) 标准, 成型水泥胶砂试件, 试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm, 成型后用不透水薄膜覆盖静置 24h 后拆模, 随后将试件移

收稿日期: 2014-06-27

修改稿日期: 2014-12-03

基金项目: 陕西省教育厅专项科研项目(14JK1403); 陕西省自然科学基金研究计划项目(2014JQ7251); 西安建筑科技大学人才科技基金(DB09059); 西安建筑科技大学科技基金项目(QN1421)

作者简介: 李国新 (1975-), 男, 教授, 主要研究方向为高强高性能混凝土和化学建材. E-mail: liguoxin@xauat.edu.cn.

入水泥标准养护室中 ( $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度95%) 养护1 d、7 d、28 d后测试其抗压强度, 水胶比为0.35, 胶砂比为1: 1.5.

(4) X-射线衍射分析: 将标准条件养护7d的净浆 (水胶比0.29), 用无水乙醇反复洗涤多次终止水化, 经玛瑙研钵研磨后, 于真空干燥箱中 $40^{\circ}\text{C}$ 环境下烘干, 过0.08 mm方孔筛, 筛下粉末采用德国布鲁克公司产M1 MISTRAL X-衍射仪测试分析.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 萘系高效减水剂对三元胶凝体系流动性、凝结时间和强度的影响

#### 2.1.1 萘系高效减水剂对三元胶凝体系流动性的影响

不同掺量 BNS 对三元胶凝体系流动性影响结果见表 1. 由表 1 可知, 三元胶凝体系的流动性随 BNS 掺量的增大而增加, 且其水化 5 min 时的流动度均较小, 说明萘系减水剂在合理掺量下对该体系的分散效果难以体现出来, 且流动性经时损失较大. 当 BNS 掺量为 0.5%~1.5%时, 浆体在 15 min 时已失去了流动性; 即使当掺量增大到 2.0%~2.5%, 浆体在水化 30 min 时也失去了流动性, 说明虽然增大 BNS 掺量可以提高三元胶凝体系的流动性, 但流动度随掺量增大的幅度较小, 且浆体的流动性经时损失很大.

表 1 单掺萘系减水剂三元胶凝体系的流动度  
Tab.1 the fluidity of the pastes containing BNS in the ternary cementitious system

序号	掺量/%	净浆流动度/mm		
		5 min	15 min	30 min
1	0.5	100	—	—
2	1.0	110	—	—
3	1.5	130	—	—
4	2.0	160	115	—
5	2.5	170	120	—

注: 表 1 和表 2 中 “—” 代表浆体已失去流动度.

#### 2.1.2 萘系高效减水剂对三元胶凝体系凝结时间的影响

掺 BNS 对三元胶凝体系凝结时间的影响如图 1 所示. 由图 1 可知, BNS 在 0.5%~2.5%掺量范围内, 凝结时间均随着掺量的增大而延长, 但初凝时间都不超过 18 min, 终凝时间都不超过 25 min, 这就说明表 1 中浆体流动度经时损失大的原因是体系水化较快所导致的.

#### 2.1.3 萘系高效减水剂对三元胶凝体系强度的影响

图 2 是 BNS 掺量对三元胶凝体系强度的影响, 由 1 d、7 d、28 d 强度可知, 三元胶凝体系强度随 BNS 掺量的增加而有小幅增大. 这一现象可以解释为: 在三元胶凝体系中加入 BNS 后, BNS 分子定向吸附改变了水泥颗粒表面的电荷分布, 从而产生了静电斥力, 导致水泥颗粒相互分散, 絮凝结构解体, 释放出包裹的拌合水, 从而有效地增大了浆体的流动性. 另一方面, BNS 具有润湿作用, 进一步增大了水泥颗粒间的分散作用, 增大了流动性, 使胶凝材料及其水化产物在体系中分散更加均匀, 因此使强度随 BNS 掺量的增大有小幅度的提高.

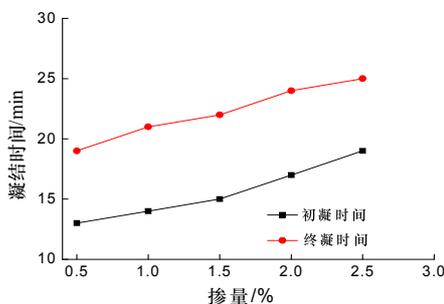


图 1 BNS 掺量对三元胶凝体系凝结时间的影响  
Fig. 1 the influence of the dosage of BNS on the setting time of the ternary cementitious system

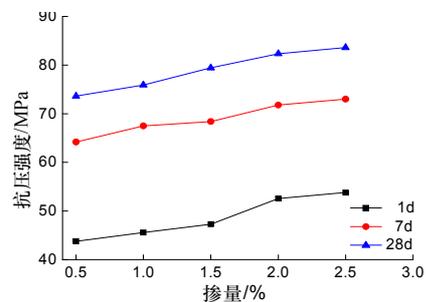


图 2 BNS 掺量对三元胶凝体系强度的影响  
Fig. 2 the influence of the dosage of BNS on the compressive strength of the ternary cementitious system

### 2.2 萘系高效减水剂与缓凝剂复掺对三元胶凝体系流动性、凝结时间及强度的影响

根据 3.1 中的试验结果, 掺有 BNS 的三元胶凝体系虽然强度较高, 但其凝结时间过短, 流动性损失过大, 不容易满足施工要求. 为了延长凝结时间, 改善流动性和流动性经时损失, 现提出采用高效减水剂复掺缓凝剂的办法来予以解决. 试验中取掺量为 2.0%的 BNS 为复配基础, 缓凝剂选用的是柠檬酸 (CA) 和

葡萄糖酸钠 (SG), 其中 CA 和 SG 的掺量均为 0.03%、0.06%、0.09%、0.12%及 0.15%.

### 2.2.1 萘系高效减水剂与缓凝剂复掺对三元胶凝体系流动性的影响

表 2 为外加剂复掺后的流动性结果. 由表 2 可知, 萘系减水剂复掺两种缓凝剂后流动度明显比不掺(表 1) 时增大. 当单掺萘系高效减水剂 2.0%时, 水泥净浆的初始 5 min 流动度为 160 mm, 15 min 时浆体流动度为 115 mm; 当掺入 0.03%~0.15%的两种缓凝剂后, 浆体流动度随着缓凝剂掺量的增加显现出先增大后减小的规律性, 且当 SG 和 CA 掺量为 0.09%的时流动度最大, 同时流动性经时损失明显减小. 因此, 并非缓凝剂掺量越大, 流动性初始值就越大、经时损失值就越小, 而是存在一个最佳的掺量.

表 2 高效减水剂与缓凝剂复配时三元胶凝体系的流动度  
Tab.2 the fluidity of the pastes containing BNS and retarder in the ternary cementitious system

序号	缓凝剂品种与掺量/%	净浆流动度/mm		
		5min	15min	30min
6	0.03%柠檬酸	165	—	—
7	0.06%柠檬酸	170	135	—
8	0.09%柠檬酸	180	125	—
9	0.12%柠檬酸	170	100	—
10	0.15%柠檬酸	165	90	—
11	0.03%葡萄糖酸钠	210	170	—
12	0.06%葡萄糖酸钠	225	195	—
13	0.09%葡萄糖酸钠	230	200	—
14	0.12%葡萄糖酸钠	230	165	—
15	0.15%葡萄糖酸钠	205	145	—

比较两种缓凝剂可知, 复掺 SG 的流动性要比同掺量下的 CA 效果要好. 笔者<sup>[5-6]</sup>的前期研究表明缓凝剂 SG、CA 与高效减水剂在水泥单矿物 C<sub>3</sub>S、C<sub>2</sub>S 和 C<sub>4</sub>AF-石膏上形成竞争吸附效应, 可有效地将减水剂在水泥矿物上进行合理分配. 根据此原理可知, SG 在合适掺量时, 与 BNS 在三元胶凝体系上既存在竞争吸附效应, 又使 BNS 在水泥矿物上合理分配, 从而提高了浆体的流动性; 而 CA 可能与 BNS 在水泥矿物上所产生的竞争吸附效应更为强烈, 从而导致 BNS 在水泥颗粒上的吸附量降低, 而达不到与 SG 相同的作用效果.

当缓凝剂掺量超过 0.09%后, 反倒会因为竞争吸附过于剧烈, 而导致在水泥颗粒上的 BNS 量大幅度降低, 最终使浆体的初始流动性降低.

### 2.2.2 萘系高效减水剂与缓凝剂复掺对三元胶凝体系凝结时间的影响

图 3 为缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对凝结时间的影响. 由图 3 可见, CA 和 SG 在掺量范围 0.03%~0.15% 内, 均使初凝时间和终凝时间产生不同程度地延长; 相同掺量情况下, SG 比 CA 的缓凝效果更好, 这与 SG 比 CA 更能够改善浆体流动度的结果一致.

SG 和 CA 产生缓凝作用的机理如下<sup>[7]</sup>: CA 和 SG 都含有络合物形成基-COOH 和-OH, CA 中的-COOH 和-OH 与游离的 Ca<sup>2+</sup>生成不稳定的络合物, 在水化初期控制液相中 Ca<sup>2+</sup>离子的浓度, 产生缓凝作用; 且 -COOH 和-OH 与水分子通过氢键缔合(水分子之间也发生), 使水泥颗粒表面形成一层稳定的溶剂化水膜, 阻碍水化的进行. 而 SG 中的-OH 吸附在水泥颗粒表面, 与水化产物表面的 O<sup>2-</sup>形成氢键; 同时其它-OH 又与水分子通过氢键缔合, 使水泥颗粒表面形成一层稳定的溶剂化水膜, 从而抑制水泥的水化进程.

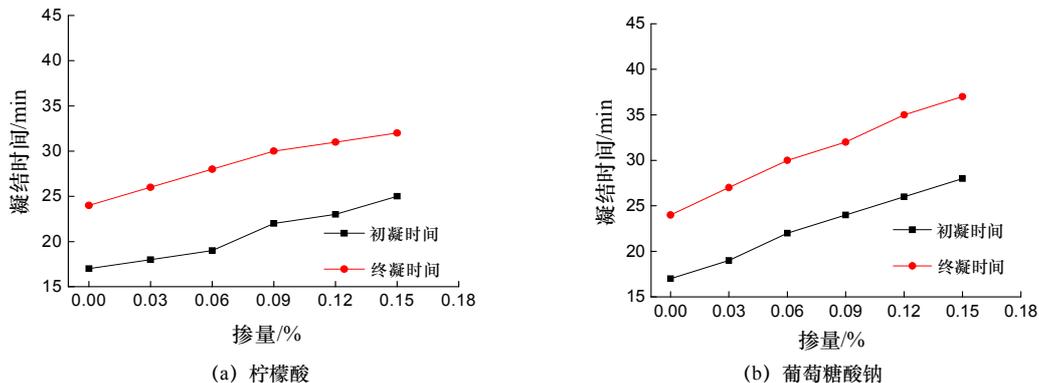


图 3 缓凝剂对掺 BNS 三元胶凝体系凝结时间的影响

Fig. 3 the influence of retarder dosage on the setting time of the ternary cementitious system containing BNS

### 2.2.3 萘系高效减水剂与缓凝剂复掺对三元胶凝体系强度的影响

图 4 为缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对三元胶凝体系强度的影响. 由图 4 可知, CA 和 SG 对各龄期胶砂试件抗压强度的影响规律相似, 即试件的早期抗压强度随缓凝剂掺量增加而降低, 后期强度却随缓凝剂掺量增加而小幅提高. 这是由于掺入缓凝剂后, 延迟了水泥的水化反应<sup>[8]</sup>, 导致水化产物钙矾石 (AFt) 和氢氧化钙 (CH) 延迟生成, 从而对早期强度造成损失. 后期强度随缓凝剂掺量有小幅提高是因为缓凝剂减缓了水泥的水化速度, 使得水泥颗粒周围溶液中的钙矾石和铝胶等水化产物分布更加均匀, 利于水泥颗粒充分水化, 从而提高三元胶凝体系的后期强度.

因此, 增大缓凝剂掺量虽然可以提高浆体流动性并减小流动性经时损失, 但对体系的早期强度会产生不良影响. 同时, 对比图 4 (a) 图 4 (b) 可知, 在 0.03%~0.15% 掺量范围内, CA 对胶砂试件早期强度的负面影响较 SG 小.

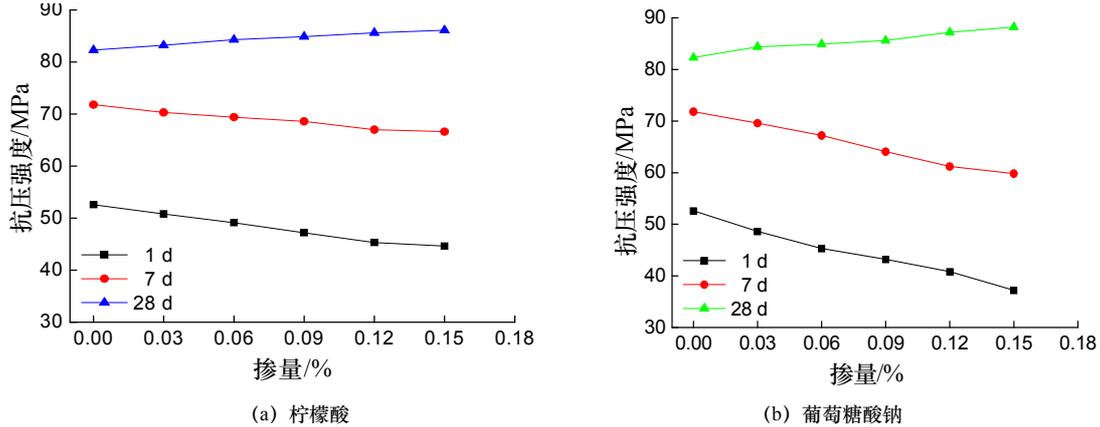


图 4 缓凝剂对掺 BNS 三元胶凝体系强度的影响

Fig. 4 the influence of retarder dosage on the compressive strength of the ternary cementitious system containing BNS

### 2.3 XRD 测试分析

对表 1 中序号 4 的浆体水化至 5 min、15 min 和 1 d、7 d 时, 进行了 XRD 测试, 结果如图 5 所示. 由图 5(a)可见: 水化 5 min 时即有大量的 AFt 生成; 水化 15 min 时 AFt 生成量有小幅提高, 且石膏的量较 5 min 时有一定程度的降低. 这也说明 AFt 在水化的初期快速生成, 而 AFt 带有正电荷, 吸附带负电的 BNS, 是导致 BNS 快速被消耗的主要原因, 也导致了浆体的快速凝结<sup>[6]</sup>, 这与流动度和凝结时间的测试结果是相吻合的.

由图 5(b)可见, 水化 1 d 和 7 d 时生成了大量 AFt 和 Ca(OH)<sub>2</sub>, 且 7 d 时较 1 d 有较大幅度的增长. Ca(OH)<sub>2</sub> 为硅酸盐水泥中硅酸三钙和硅酸二钙的主要水化产物, 与 Ca(OH)<sub>2</sub> 同时生成的还有水化硅酸钙凝胶体, 为硅酸盐水泥强度的主要来源. 由此可以认为, 三元胶凝体系之所以具有很高的早期强度和后期强度, 是源于三元体系的相互促进, 在早期 Ca(OH)<sub>2</sub> 即大量生成, 而 AFt 的微膨胀效应又使得体系致密.

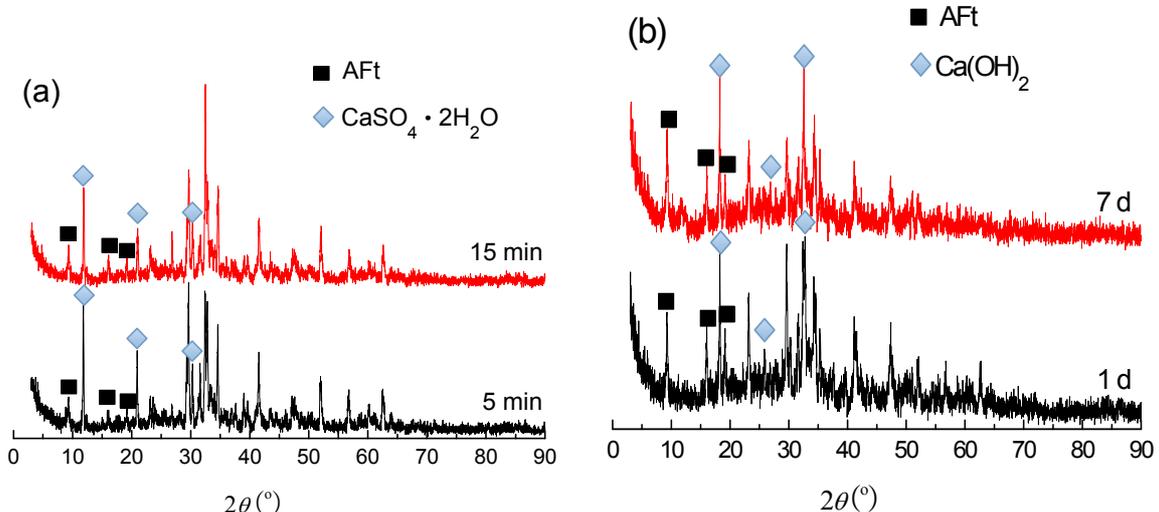


图 5 三元胶凝体系不同水化时间的 XRD 测试结果

Fig. 5 the XRD results of the ternary cementitious at the different time

### 3 结论

(1) 三元胶凝体系由于在水化初期即生成大量的 AFt, 从而导致掺萘系高效减水剂浆体的流动度经时损失大。(2) 萘系高效减水剂与缓凝剂 CA 与 SG 复掺, 使得三元胶凝体系浆体的凝结时间延长、流动性增大、流动性经时损失减小, 且 SG 的作用效果大于 CA。(3) 三元胶凝体系的早期强度随着 CA 与 SG 掺量的增加而降低, 而后期强度却有小幅度提高。在 0.03%~0.15%掺量范围内, CA 对早期强度的降低幅度较 SG 的作用效果轻微。

### 参考文献 References

- [1] DAVID Torr ns-Martín, Luc a Fernández-Carrasco, María TeresaBlanco-Varela. Conduction calorimetric studies of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate[J]. Journal Thermal Analyze Calorimeter, 2013, 2: 799-807.
- [2] XU Linglin, 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.
- [3] 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与应用[J]. 材料导报, 2013, 27(1): 139-143.  
WANG Peiming, SUN Lei, XU Linglin, et al. Research and application of blends of Portland cement and calcium aluminate cement[J]. Journal of Materials, 2013, 27(1): 139-143.
- [4] 何廷树, 申富强, 王福川, 等. 复合使用高效减水剂与缓凝剂对水泥水化历程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(6): 796-800.  
HE Tingshu, SHEN Fuqiang, WANG Fuchuan, et al. Influences of combination of superplasticizers and retarders on process of cement hydration[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(6): 796-800.
- [5] LI Guoxin, HE Tingshu, HU Dawei, et al. Effects of two retarders on the fluidity of pastes plasticized with aminosulfonic acid-based superplasticizers[J]. Construction and Building Materials, 2012, 26: 72-78.
- [6] LI Guoxin, HE Tingshu, HU Dawei, et al. Effects of retarders on the fluidity of pastes containing  $\beta$ -naphthalenesulfonic acid-based superplasticizer[J]. Advances in Cement Research, 2012, 24(4): 203-210.
- [7] 何廷树. 混凝土外加剂[M]. 西安: 陕西科技出版社, 2003: 92-94.  
HE Tingshu. Admixture of Concrete[M]. Xi'an: Shaanxi science and technology press, 2003: 92-94.
- [8] MARTIRENA F, RODRIGUEZ Y, CALICO A. Microorganism-based bioplasticizer for cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2014, 60: 91-97.

### Effects of $\beta$ -naphthalenesulfonic acid-based superplasticizer and retarder on the fluidity and strength of the ternary cementitious system

LI Guoxin, GUO Yan, SHEN Chen, TIAN Ting, ZHANG Ge

(School of Materials and Mineral Resources, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

**Abstract:** The naphthalene superplasticizer (BNS) can reduce the fluidity, increase the fluidity loss and shorten the setting time of Portland cement-aluminate cement-gypsum ternary cementitious. To solve these problems, this paper adopts the method of mixing the BNS with the retarder of citric acid (CA) or sodium gluconate (SG). The influence of composite admixture on the 1d, 7d and 28d strength of ternary cementitious have also been researched. The results show that with the increase of CA and SG dosage, the ternary cementitious fluidity increases, the setting time is prolonged and the effects of SG are more significant than CA. The earlier compressive strength of mortar specimen with both CA and SG all decreased slightly and the later strength increased slightly.

**Key words:** ternary cementitious; superplasticizer; retarder; fluidity; strength

(本文编辑 吴海西)