

两种羟基羧酸盐类缓凝组分对水泥物理性能的影响

丁向群,胡童童,李小慢,段锦涛,房延凤

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 为了延缓混凝土初凝和终凝时间而不影响混凝土后期强度,对两种羟基羧酸盐类缓凝组分进行分析研究。**方法** 分析两种缓凝组分在不同掺量下对普通硅酸盐水泥的凝结时间、扩展度、强度及水化热的影响规律,利用扫描电子显微镜观察水泥的微观结构特征。**结果** 掺入缓凝组分后,水泥的凝结时间延长了,掺量为0.07%时物理性能最佳,此时初凝时间分别延长了299 min和218 min,扩展度分别延长了35 mm和30 mm,56 d抗折强度分别增加了12.22%和9.65%,56 d抗压强度分别增加了15.67%和11.39%;从微观结构的特征可以看出随缓凝组分掺量增加,水化速率减慢,各水化产物之间交叉连生,形成更为密实的网状结构,改善了水泥试样的后期强度。**结论** 液体缓凝组分相较于固体缓凝组分能更好地起到缓凝作用,延缓了水泥水化反应及水化产物的生成时间,进而改善了生成物之间的搭接结构,提高了水泥后期强度。

关键词 硅酸盐水泥;缓凝剂;凝结时间;水化热;抗压强度;抗折强度

中图分类号 TU528.31

文献标志码 A

Effect of Carbohydrate Retarding Components on Mechanical Properties of Cement

DING Xiangqun, HU Tongtong, LI Xiaoman, DUAN Jintao, FANG Yanfeng

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to delay the initial and final setting time of concrete without affecting the later strength of concrete, two hydroxy carboxylate retarders with retarding components were analyzed and studied. The test was conducted to analyze the effects of two retarding components on the setting time, extension, strength and heat of hydration of ordinary silicate cement at different dosing levels, and the microstructural characteristics of the cement were observed by scanning electron

收稿日期:2021-12-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51808354);辽宁省自然科学基金项目(20180550092)

作者简介:丁向群(1970—),男,教授,博士,主要从事高性能混凝土等方面研究。

microscopy. The setting time of the cement was prolonged after the incorporation of the retarding component, and the physical properties were best at the dosing of 0.07%, when the initial setting time was prolonged by 299 min and 218 min, the extension was prolonged by 35 mm and 30 mm, the flexural strength at 56 d was increased by 12.22% and 9.65%, and the compressive strength at 56 d was increased by 15.67% and 11.39%, respectively. As well as the phenomenon of electron microscopy, the slow setting component slowed down the hydration rate with the increase of admixture, and the hydration products were cross-linked with each other to form a more dense mesh structure, which improved the late strength of cement specimens. The liquid retarding component can play a better retarding role than the solid retarding component, which delays the hydration reaction of cement and the generation time of hydration products, thus improving the lap structure between the products and increasing the later strength of cement.

Key words: portland cement; retarder; setting time; heat of hydration; compressive strength; flexural strength

缓凝剂是工程中常用的一类延缓水泥水化和凝结进程的外加剂。加入缓凝剂的新拌混凝土可以在较长时间内保有一定塑性,便于运输、浇注。由于缓凝剂具有降低水泥水化速率、延长水泥水化诱导期、推迟水泥水化放热温峰出现时间、缩小大体积混凝土内外温差、改善混凝土坍落度损失等特点,因此,缓凝剂被广泛应用于大体积混凝土、商品混凝土、泵送混凝土以及夏季施工工程中^[1-4]。郭鹏飞等^[5]以羟基乙叉二磷酸、氨基三亚甲基磷酸、葡萄糖酸钠、六偏磷酸钠、柠檬酸作为缓凝剂,研究不同掺量对水泥物理性能的影响,掺入羟基乙叉二磷酸的水泥缓凝效果最佳,并且会提高7 d、14 d强度,不会对净浆流动度和砂浆减水率产生不良影响。朱江山^[6]研究了羟基羧酸盐与高效减水剂复掺对水泥的缓凝作用,结果表明不同缓凝剂的适宜掺量不同,部分羟基羧酸盐类缓凝组分对凝结时间影响显著。马保国等^[7]研究发现葡萄糖酸钠能够有效抑制水泥水化放热,延缓结构形成。尽管国内外众多学者做了大量有关缓凝剂的研究,但关于缓凝剂对水泥性能的影响,尤其对水泥抗压强度的影响及强度形成的作用机理研究不够系统^[8-12],不能很好地解释工程应用中缓凝剂对水泥性能的影响规律^[13-18],甚至出现由于缓凝剂掺加不当而导致发生工程事故的

情况^[19-22]。

因此,笔者利用两种羟基羧酸盐类作为缓凝组分,研究其不同掺量对水泥凝结时间、扩展度、强度的影响规律,分析水化放热特征及微观结构特征,研究结果证明羟基羧酸盐类缓凝组分的掺入改善了水泥水化性能,提高了水泥的后期强度,研究结果为工程应用提供技术参考。

1 实验

1.1 原材料

缓凝组分:缓凝组分1为液态,含多羟基碳水化合物、羟基羧酸盐及糖类的混合物,含固量50%;缓凝组分2为固态,含多羟基碳水化合物、羟基羧酸盐及无机盐的混合物。

其他材料:普通硅酸盐水泥(P·O 42.5)为山东山水水泥集团生产;砂子为普通河砂,细度模数为2.5;实验用水为城市自来水,水温 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,水灰比为0.5。

1.2 实验方法

①凝结时间、扩展度及强度测试:凝结时间按照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)进行测试;净浆扩展度按照《混凝土外加剂匀质性实验方法》(GB/T 8077—2000)进行测试;水泥抗压强度与抗折强度按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB17671—1999)进行

测试。

②水化热测试:水泥水化热测试采用八通道的 TAM Air 微量热仪,测试通道环境温度 为 20 ℃,实验中称取水泥质量 5 g。

③微观形貌测试:采用北京哈科实验仪器厂生产的日立 S—4800 扫描电子显微镜分析硬化试样的微观结构。

2 结果与分析

2.1 缓凝组分对水泥凝结时间的影响

两种缓凝组分对水泥凝结时间的影响如

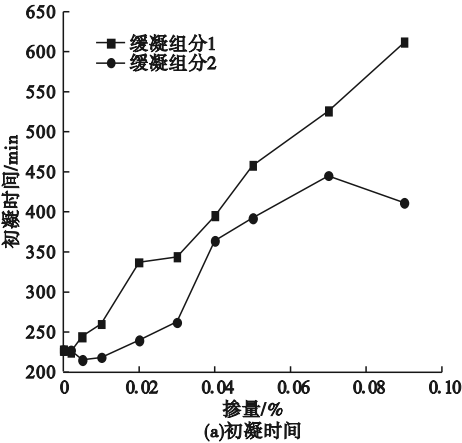


图 1 所示。从图中可以看出,水泥的初、终凝时间随着缓凝组分掺量的增加而延长。当掺量较低时,缓凝组分作用并不明显;当掺量增加至 0.04% 时,掺入缓凝组分 1 与 2 的水泥初、终凝时间均有明显延长;两者的初、终凝时间差值在掺量增加至 0.05% 时有明显增加。两种缓凝组分主要是通过吸附与络合作用来延缓水化产物生成而起到缓凝作用^[8-10]。总体上,两种缓凝组分在掺量相同的条件下,缓凝组分 1 的缓凝效果较好。

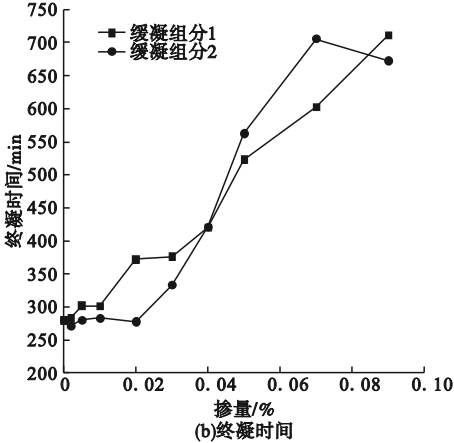


图 1 缓凝组分对水泥凝结时间的影响

Fig. 1 Effect of the retarded component on the setting time of ordinary portland cement

2.2 缓凝组分对水泥净浆扩展度的影响

两种缓凝组分对水泥净浆扩展度的影响如图 2 所示。水泥净浆在未掺入缓凝组分的条件下,扩展度为 75 mm。与空白组相比,当在水泥净浆中单独掺入缓凝组分时,在掺量低于 0.05% 时扩展度无明显增加;当两种缓凝组分的掺量达到 0.07% 时,水泥净浆扩展度有明显增加,分别达到了 110 mm 和 105 mm,并且扩展度随着掺量的增加而增大。这是由于缓凝组分中的羟基与羧基基团能更好地调整水泥体系的结构,当掺量较高时,对水泥的促进作用更强,扩展度的增幅也就更大。两种缓凝组分在掺量相同的条件下,缓凝组分 1 要比缓凝组分 2 更有利于水泥净浆扩展度的提高,说明缓凝组分 1 对水泥结构的改善作用更强。

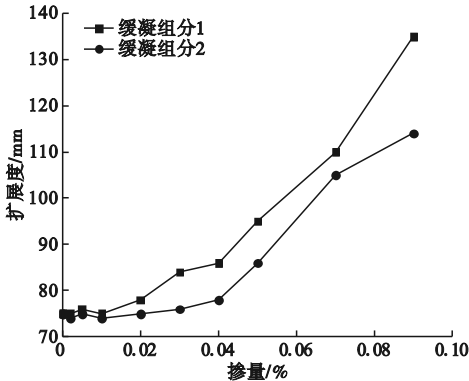


图 2 缓凝组分对水泥净浆扩展度的影响

Fig. 2 Effect of the retarded component on the portland cement paste

2.3 缓凝组分对水泥胶砂强度的影响

图 3 和图 4 分别为不同掺量下两种缓凝组分的抗折与抗压强度的变化规律。由图可以看出,掺入缓凝组分后,水泥的早期抗折与

抗压强度均会受到一定影响。当掺量较高时,两种缓凝组分均会使水泥的早期抗折与抗压强度降低,并且随着掺量增加,抗折与抗压强度下降得越明显;当掺量达到 0.09% 时,缓凝组分 1 与 2 的 3 d 抗折强度分别下降了 19.89% 与 7.52%,抗压强度分别下降了 14.48% 与 8.38%。可见,缓凝组分 1 对水泥早期强度的影响更大。当掺量低于 0.01% 时,两种缓凝组分对水泥胶砂早期抗折与抗压强度均有一定的改善作用,对早期抗压强度的改善作用更为明显。当掺量在 0.002% 和 0.005% 时,缓凝组分 1 的抗压强度分别提高了 7.02% 与 1.27%,缓凝组分 2 的抗压强度分别提高了 4.24% 与 3.28%。所以,微量的缓凝组分对于水泥胶砂早期抗

折与抗压强度有一定的增强作用,并且随着掺量的减小而增强。

掺量较高时,缓凝组分会在一定程度上降低水泥胶砂早期抗折与抗压强度,但对后期的抗折与抗压强度均会有一定的促进作用。掺量达到 0.09% 时,缓凝组分 1 与 2 的 28 d 抗折强度相比空白组分别提高了 8.13% 与 7.19%,抗压强度分别提高了 16.54% 和 11.48%,且从 3 d 增长到 28 d 的过程中,水泥强度提升较快;当龄期超过 28 d 时,强度增幅缓慢。掺量为 0.09% 时,缓凝组分 1 的抗压强度从 3 d 到 28 d 强度增长了近 2 倍,从 28 d 到 56 d 强度增幅仅为 7.64%。

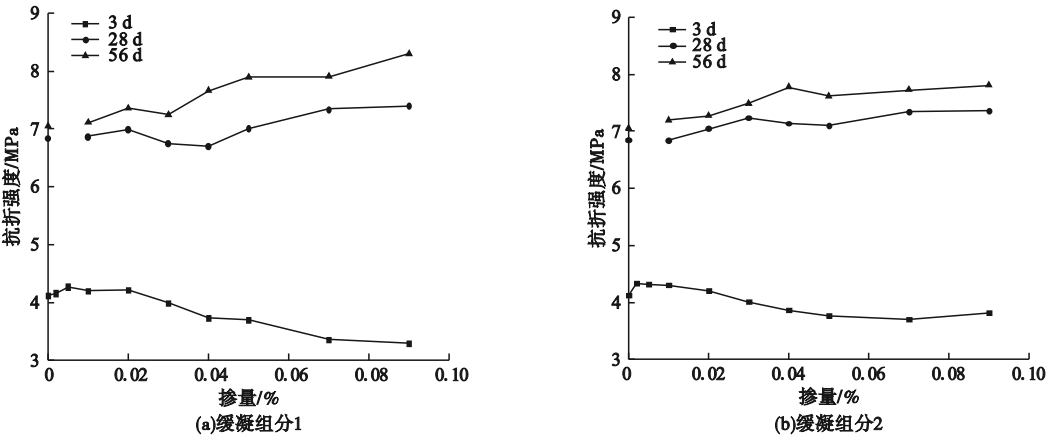


图3 缓凝组分对水泥抗折强度的影响

Fig. 3 Effect of the retarded component on the flexural strength of portland cement

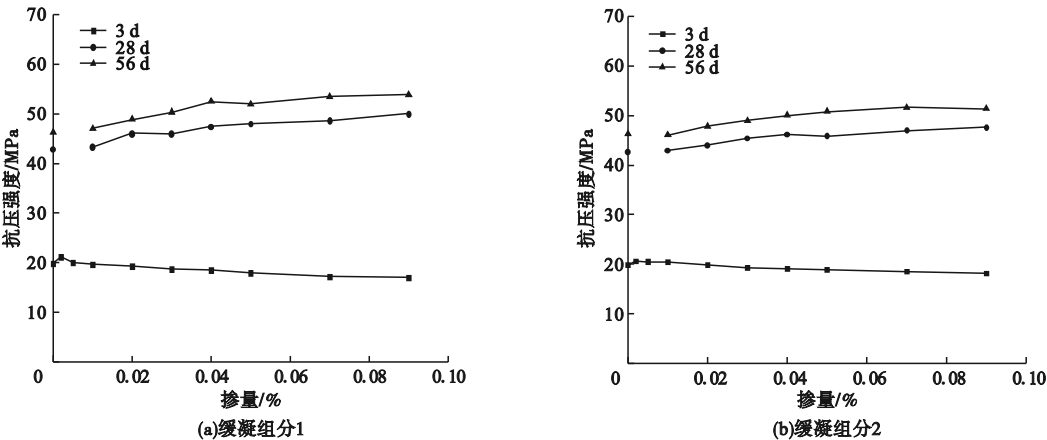


图4 缓凝组分对水泥抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of the retarded component on the compressive strength of portland cement

2.4 水化热分析

图5为不同掺量条件下两种缓凝组分对普通硅酸盐水泥水化速率和水泥总放热量的影响。缓凝组分显著影响了水泥水化放热速率与水泥水化总放热量。从图5(a)中可以看出,主放热峰峰值随缓凝组分掺量的增加而下降,并且峰值出现的时间也随缓凝组分掺量的增加而延长。与空白组相比,缓凝组分的掺入引入了羟基基团,所以在一定程度上抑制了 C_3A 与 C_3S 的水化,延长了水泥水化的诱导期,并且随掺量的增加,水泥浆体中羟基的个数增加,抑制作用增强,对水泥水化

的延缓作用也越强^[19]。缓凝组分1出现峰值的时间稍晚于缓凝组分2,且随掺量的增加延缓作用越显著,对水泥水化的抑制作用越明显,所以,缓凝组分1的抑制作用要更强。由图5(b)可以看出,缓凝组分使水泥放热量减少,且放热量随掺量的增加而降低。两种缓凝组分对普通硅酸盐水泥水化均能起到延缓作用,在同等掺量条件下,缓凝组分1的延缓作用要比缓凝组分2更强。两种缓凝组分均通过延长水泥水化诱导期、降低水泥水化反应速率、推迟温度峰值出现的时间而起到缓凝作用。

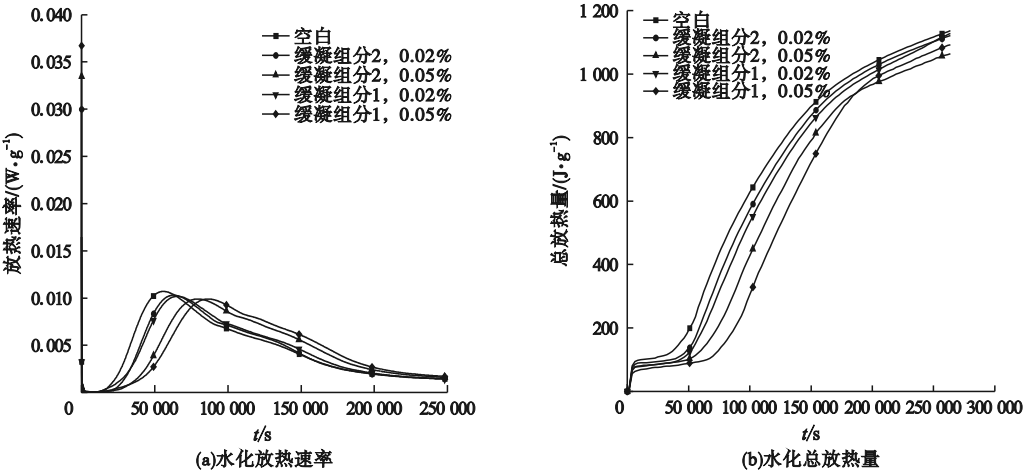


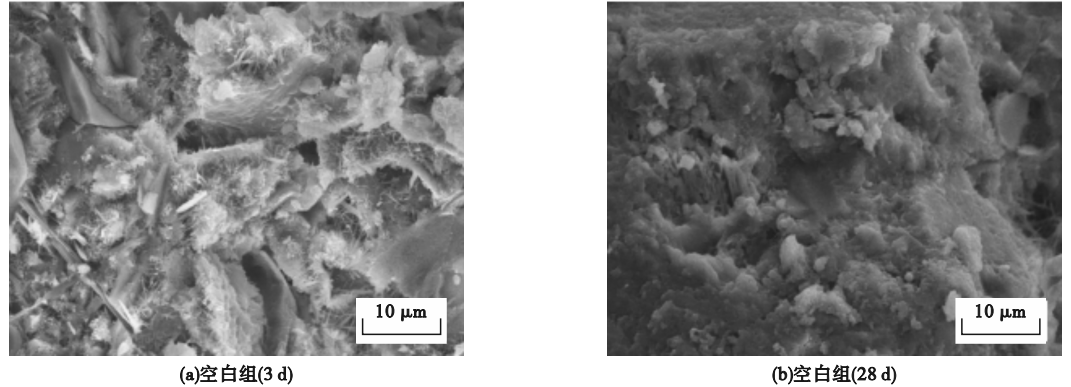
图5 缓凝组分对水泥水化热的影响

Fig. 5 Effect of setting components on hydration heat of ordinary portland cement

2.5 微观结构分析

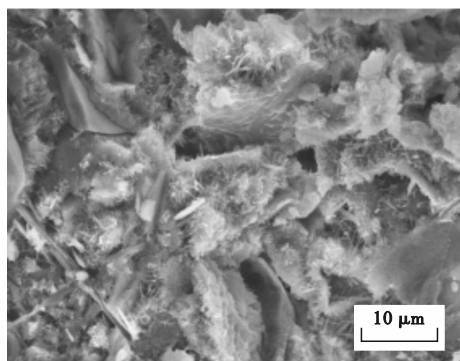
选择缓凝组分1试样作为微观分析对象,分析其微观结构特征(见图6)。由图6(a)与(b)中可以看出,水泥水化产物随着龄

期的增长而增多,结构越发密实。未掺入缓凝组分的水泥水化3d后,生成的 C_3S 和 $Ca(OH)_2$ 相互堆叠,在空隙处有AFt晶体生成;当龄期达到28d时,生成的水化产物结构

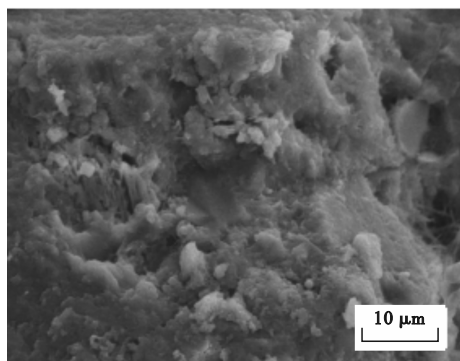


(a)空白组(3 d)

(b)空白组(28 d)



(a)空白组(3 d)



(b)空白组(28 d)

图6 掺加组分前后水泥的微观形貌对比

Fig. 6 Micro morphology of cement at different ages

较为致密。由图6(c)与(d)中可以看出,掺入缓凝组分的水泥试样3 d后所形成的水泥石结构较为疏松,仅有少量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和AFt生成,这可能是由于缓凝组分的掺入延缓了 C_3S 的水化,影响了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及AFt的生成,从而影响结构的形成,所以导致掺入缓凝组分后水泥的3 d强度较低。当水化龄期达到28 d时,随水泥水化的不断进行,各种水化产物之间交叉连生,形成更为密实的网状结构,因而改善了水泥试样的后期强度,使其后期强度得到了较大提升。

3 结 论

(1)两种羟基羧酸盐类缓凝组分对普通硅酸盐水泥均能起到较好的缓凝作用。初凝及终凝时间随掺量的增加而延长,最长可延长1.70倍。在相同掺量条件下,缓凝组分1的缓凝效果优于缓凝组分2。

(2)羟基羧酸盐类缓凝组分的掺量在低于0.01%时对于水泥的早期强度有一定的促进作用,且缓凝组分1的促进作用要好于缓凝组分2,当掺量高于0.01%时会在一定程度上降低水泥的早期强度;随缓凝组分掺量的增加,混凝土后期强度有很大提升。

(3)羟基羧酸盐类缓凝组分的掺入推迟了水泥水化反应出现放热峰的时间,延长水泥水化诱导期,使普通硅酸盐水泥能够进行充分水化反应,生成的水化产物之间交叉连

生,形成密实的网状结构,从而提高了水泥的后期强度。

参考文献

- [1] 杨海平,竹宇波.缓凝剂对混凝土性能影响研究[J].新型建筑材料,2019,46(9):102-104.
(YANG Haiping, ZHU Yubo. Study on the effect of retarder on concrete performance [J]. New building materials, 2019, 46 (9): 102-104.)
- [2] 王振军,何延树.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.
(WANG Zhenjun, HE Yanshu. Action mechanism of retarder and its influence on performance of cement concrete [J]. Highway, 2006 (7): 149-154.)
- [3] 田艳华.有机缓凝剂在公路工程中的应用[J].山西建筑,2015,41(9):100-101.
(TIAN Yanhua. Application of organic retarder in highway engineering [J]. Shanxi architecture, 2015, 41(9): 100-101.)
- [4] 程先娜,郭广智.缓凝剂作用机理及对水泥混凝土性能影响[J].科技资讯,2017(9):97.
(CHENG Xianna, GUO Guangzhi. Action mechanism of retarder and its influence on performance of cement concrete [J]. Technology information, 2017(9): 97.)
- [5] 郭鹏飞,余燕华,黄永毅.不同缓凝剂的缓凝效果及其对水泥水化的影响[J].新型建筑材料,2022,49(4):22-25.
(GUO Pengfei, YU Yanhua, HUANG Yongyi. The retarding effect of different retarders and their influence on cement hydration [J]. New building materials, 2022, 49(4): 22-25.)
- [6] 朱江山.羟基羧酸(盐)与高效减水剂复掺对水泥的缓凝作用研究[J].河南建材,2016(3):16-19.
(ZHU Jiangshan. Study on the delaying effect of hydroxycarboxylate (salt) and high efficiency water reducing agent on cement [J]. He'nan building materials, 2016(3): 16-19.)
- [7] 马保国,谭洪波,许永和,等.葡萄糖酸钠对水泥水化微观结构的影响[J].武汉理工大学学

- 报,2008,30(11):50-53.
(MA Baoguo, TAN Hongbo, XU Yonghe, et al. Effect of sodium gluconate on hydration microstructure of cement [J]. Journal of Wuhan university of technology, 2008, 30(11):50-53.)
- [8] 胡勇,龚小梅,张豪,等.蒸压改性磷石膏作为水泥缓凝剂的研究[J].建材发展导向,2021,19(16):9-11.
(HU Yong, GONG Xiaomei, ZHANG Hao, et al. Study on autoclaved modified phosphogypsum as cement retarder [J]. Development guide to building materials, 2021, 19(16):9-11.)
- [9] 马保国,许永和,董荣珍.糖类及其衍生物对硅酸盐水泥水化历程的影响[J].硅酸盐通报,2005(4):45-48.
(MA Baoguo, XU Yonghe, DONG Rongzhen. Effect of sugars and their derivatives on hydration process of portland cement [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2005(4):45-48.)
- [10] 马保国,张莉,张平均,等.蔗糖对水泥水化历程的影响[J].硅酸盐学报,2004(10):1285-1288.
(MA Baoguo, ZHANG Li, ZHANG Pingjun, et al. Effect of sucrose on hydration process of cement [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2004(10):1285-1288.)
- [11] PESCHARD A, GOVIN A, POURCHEZ J, et al. Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension [J]. Journal of the European ceramic society, 2006, 26(8):1439-1445.
- [12] POINOT T, GOVIN A, GROSSEAU P. Impact of hydroxypropylguars on the early age hydration of portland cement [J]. Cement and concrete research, 2013, 44:69-76.
- [13] POURCHEZ J, PESCHARD A, GROSSEAU P, et al. HPMC and HEMC influence on cement hydration [J]. Cement and concrete research, 2006, 36(2):288-294.
- [14] TAN H, ZOU F, MA B, et al. Effect of competitive adsorption between sodium gluconate and polycarboxylate superplasticizer on rheology of cement paste [J]. Construction and building materials, 2017, 144(7):338-346.
- [15] MA S, LI W, ZHANG S, et al. Influence of sodium gluconate on the performance and hydration of portland cement [J]. Construction and building materials, 2015, 91:138-144.
- [16] 苏伟东.不同温度下新型缓凝剂对混凝土性能的影响研究[J].新型建筑材料,2020,47(8):73-74.
(SU Weidong. Effect of new retarder on concrete performance at different temperatures [J]. New building materials, 2020, 47(8):73-74.)
- [17] 王方刚,梁权刚,陆加越,等.不同缓凝剂对水泥超长缓凝作用与水化特性的影响[J].硅酸盐通报,2020,39(7):2065-2072.
(WANG Fanggang, LIANG Quangang, LU Jiayue, et al. Effect of different retarders on the super retarding action and hydration characteristics of cement [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2020, 39(7):2065-2072.)
- [18] 赵苏,郭兴华,夏义兵,等.铝酸钠液体速凝剂性能及作用机理[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2009,25(6):1125-1130.
(ZHAO Su, GUO Xinghua, XIA Yibing, et al. Study on the performance and mechanism of the liquid sodium aluminate accelerated agent [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2009, 25(6):1125-1130.)
- [19] 余鑫,于诚,冉千平,等.羧基酸类缓凝剂对水泥水化的缓凝机理[J].硅酸盐学报,2018,46(2):181-186.
(YU Xin, YU Cheng, RAN Qianping, et al. Retarding mechanism of hydroxyl carboxylic acid retarder on cement hydration [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2018, 46(2):181-186.)
- [20] 洪雷,王苏岩.超缓凝剂对硅酸盐水泥砂浆性能的影响[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2006(5):773-777.
(HONG Lei, WANG Suyan. Effect of super retarder on properties of portland cement mortar [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2006(5):773-777.)
- [21] 唐芮枫,王子明,兰明章,等.缓凝剂对高贝利特硫铝酸盐水泥水化和性能的影响[J].硅酸盐通报,2020,39(12):3763-3769.
(TANG Ruifeng, WANG Ziming, LAN Mingzhang, et al. Effect of retarder on hydration and properties of high belite sulphoaluminate cement [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2020, 39(12):3763-3769.)
- [22] 俞韶秋,李相国,谭洪波,等.柠檬酸钠在水泥颗粒表面的吸附行为及缓凝机理[J].混凝土,2013(10):72-75.
(YU Shaoqi, LI Xiangguo, TAN Hongbo, et al. Adsorption behavior and retarding mechanism of sodium citrate on cement particle surface [J]. Concrete, 2013(10):72-75.)
- [23] 康勇,魏小胜,田凯.葡萄糖酸钠对水泥净浆凝结硬化影响的研究[J].武汉理工大学学报,2009,31(6):39-41.
(KANG Yong, WEI Xiaosheng, TIAN Kai. Research on the influence of natrium gluconate on the setting and hardening of cement pastes [J]. Journal of Wuhan university of technology, 2009, 31(6):39-41.)
- [24] 蒋亚清,徐锋澄.混凝土外加剂应用中的若干关键问题[J].混凝土,2002(9):17-19.
(JIANG Yaqing, XU Fengcheng. Some key problems in the application of concrete admixtures [J]. Concrete, 2002(9):17-19.)
(责任编辑:王国业 英文审校:范丽婷)