

分类号 TU5

学号 1205240632

西安建筑科技大学

学位论文

缓凝剂和高效减水剂对硫铝酸盐水泥
流动性和强度的影响及其机理研究

作者 李艳超

指导教师姓名 李国新 教授

申请学位级别 硕士 专业名称 材料学

论文提交日期 2015.05 论文答辩日期 2015.5.22

学位授予单位 西安建筑科技大学

答辩委员会主席 王振军

评阅人 宋学锋

王振军

声 明

本人郑重声明我所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中已经标明引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或其他人在其它单位已申请学位或为其它用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的所有贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名：李艳红

日期：2015.6.2

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解西安建筑科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或者其它复制手段保存学位论文。

（保密的论文在论文解密后应遵守此规定）

论文作者签名：李艳红

指导教师签名：李国红

日期：2015-6-2

本人授权中国学术期刊（光盘版）杂志社、中国科学技术信息研究所等单位将本学位论文收录到有关“学位论文数据库”之中，并通过网络向社会公众提供信息服务。

因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版，同意在 ☐ 一年 / ☐ 两年 / ☐ 三年 以后，在网络上全文发布。（此声明处不勾选的，默认为即时公开）

论文作者签名：李艳红

指导教师签名：李国红

日期：2015-6-2

缓凝剂和高效减水剂对硫铝酸盐水泥 流动性和强度的影响及其机理研究

专 业：材料学

硕 士 生：李艳超

指导老师：李国新 教授

摘 要

复合掺入缓凝剂与高效减水剂，被认为是改善水泥浆体流动性和降低浆体流动性经时损失的常用方法之一。针对硫铝酸盐水泥混凝土坍落度损失大和凝结时间不易控制等问题，本文选择了两种缓凝剂—柠檬酸(CA)和葡萄糖酸钠(SG)，将它们分别与萘系高效减水剂(BNS)、氨基磺酸盐高效减水剂(AS)及聚羧酸高效减水剂(PC)复合掺入到硫铝酸盐水泥浆体和胶砂中，研究了缓凝剂对掺高效减水剂硫铝酸盐水泥塑化浆体流动性、凝结时间及胶砂试件各龄期强度的影响。

测试结果表明：单掺高效减水剂时，水泥浆体流动度均随减水剂掺量的增加而增大；两种缓凝剂的掺量为 0.03%~0.15%时，均使水泥浆体流动度有很大提高，并降低了经时损失，且 SG 的作用效果更好一些；缓凝剂的掺量越大，浆体的凝结时间越长，胶砂强度越低。对于上述现象，采用紫外分光光度计、Zeta 电位仪、X-射线衍射仪(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)对硫铝酸盐水泥浆体中高效减水剂的吸附量、浆体的 Zeta 电位、水化产物中钙矾石的生成量及其形貌进行了测试分析。实验结果表明：(1) 随着高效减水剂掺量的增加和水化时间的延长，水泥浆体对高效减水剂的吸附量也增加；(2) 水泥浆体的 Zeta 电位测试结果与流动性的结果很好地吻合；(3) XRD 测试的结果表明 CA 和 SG 分别与以上三种不同高效减水剂掺入到水泥浆体中，均使水泥浆体中的钙矾石略有降低；(4) SEM 测试结果表明三种高效减水剂掺入使得硫铝酸盐水泥浆体 7d 的水化产物钙矾石呈针状结构，而当两种缓凝剂分别掺入到三种高效减水剂塑化水泥浆体时，CA 和 SG 则均抑制了水泥浆体中钙矾石的生长与结晶，且在 7d 时呈柱状结构。

关键词： 硫铝酸盐水泥； 高效减水剂； 缓凝剂； 流动性； 强度； 吸附

Effects and mechanisms of retarders and superplasticizers on the fluidity and strength of the sulphoaluminate cement pastes

Specialty: Material Science

Name: Li Yanchao

Supervisor: Professor Li Guoxin

ABSTRACT

Both retarder and superplasticizer used in the cement pastes is one of the methods to improve the fluidity and reduce the fluidity loss. Because of the serious fluidity loss and shorter setting time of sulphoaluminate cement, two kinds of retarders such as citric acid (CA) and sodium gluconate (SG) were respectively added into the cement pastes or mortar containing β -naphthalenefonic acid-based superplasticizer (BNS), aminosulfonic acid-based superplasticizer (AS) and polycarboxylate acid-based superplasticizer (PC) to study the effects of retarder on the fluidity, setting time and the strength.

The results showed that the fluidity of cement pastes increased with increasing the dosage of superplasticizer; the fluidity improved, the fluidity loss reduced and the effects of sodium gluconate was better when the two kinds of retarders admixture is within 0.03% ~ 0.15%. Furthermore, when the dosage of retarder was increased, the longer the setting time and the lower the strength. Ultraviolet spectrophotometry, zeta potential, X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy analysis (SEM) were used to analyze via the examinations of the adsorption properties, electrokinetic properties, intensity peaks and microstructure of the ettringite. The results indicated as follows: (1) as the superplasticizers increased and the hydration time extended, the adsorption quantity of the superplasticizers were also increased. (2) The electrokinetic properties were in good agreement with the fluidity of the cement pastes. (3) The results of XRD show that the ettringite in the paste was decreased when CA or SG was added into the cement with three superplasticizers. (4) The results of SEM show that the adding of three superplasticizers make the hydration products of

ettringite was acicular structure at 7d. when two retarder mixed into three kinds of high efficiency water reducing agent to the cement paste separately, both CA and SG inhibited the growth and the crystallization of ettringite in water slurry, and it is a columnar structure at 7d.

Keywords: sulphoaluminate cement; superplasticizers; retarder; fluidity; strength; adsorption

目 录

1 绪论	1
1.1 课题背景	1
1.2 几种水泥的矿物组成、水化过程及主要水化产物	1
1.2.1 硅酸盐水泥的矿物组成、水化过程及主要水化产物	1
1.2.2 铝酸盐水泥的矿物组成、水化过程及主要水化产物	2
1.2.3 硫铝酸盐水泥的矿物组成、水化过程及主要水化产物	2
1.3 硫铝酸盐水泥的特点	4
1.4 硫铝酸盐水泥在工程中的应用	5
1.4.1 硫铝酸盐水泥在工程中的应用现状	5
1.4.2 硫铝酸盐水泥在工程应用中存在的问题	6
1.5 硫铝酸盐水泥的研究进展	7
1.5.1 硫铝酸盐水泥水化过程的研究进展	7
1.5.2 外加剂对硫铝酸盐水泥性能改善的研究进展	7
1.6 课题研究的内容及意义	8
2 试验原材料与测试方法	11
2.1 试验所用原材料	11
2.1.1 硫铝酸盐水泥	11
2.1.2 高效减水剂	11
2.1.3 缓凝剂	11
2.1.4 其他化学试剂	11
2.2 试验仪器	11
2.3 测试与分析方法	12
2.3.1 净浆扩展度	12
2.3.2 吸附量	13
2.3.3 Zeta 电位	13
2.3.4 凝结时间	14
2.3.5 抗折抗压强度	14
2.3.6 X—衍射分析	14
2.3.7 扫描电子显微镜分析	14
3 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体流动性、凝结时间及强度的影响及其机理	

分析	17
3.1 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体流动性的影响	17
3.1.1 高效减水剂对水泥浆体流动性的影响	17
3.1.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体流动性的影响	18
3.2 缓凝剂对水泥浆体吸附高效减水剂的影响	22
3.2.1 高效减水剂在硫铝酸盐水泥浆体上的吸附量	23
3.2.2 缓凝剂对硫铝酸盐水泥吸附高效减水剂的影响	24
3.3 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体 Zeta 电位的影响	26
3.3.1 高效减水剂对水泥浆体 Zeta 电位的影响	26
3.3.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体 Zeta 电位的影响	28
3.4 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体凝结时间的影响	30
3.4.1 高效减水剂对水泥浆体凝结时间的影响	30
3.4.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体凝结时间的影响	32
3.5 缓凝剂与高效减水剂对水泥胶砂强度的影响	35
3.5.1 高效减水剂对水泥胶砂抗折强度的影响	35
3.5.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥抗折强度的影响	37
3.5.3 高效减水剂对水泥胶砂抗压强度的影响	40
3.5.4 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥胶砂抗压强度的影响	42
3.6 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体水化产物的影响	46
3.6.1 高效减水剂对水泥浆体水化产物的影响	46
3.6.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体水化产物的影响	48
3.7 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体微观形貌的影响	51
3.7.1 高效减水剂对水泥浆体微观形貌的影响	51
3.7.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体微观形貌的影响	52
4 结论与展望	55
4.1 结论	55
4.2 展望	55
参考文献	57
附录 研究生期间发表的论文	61
致谢	63

1 绪论

1.1 课题背景

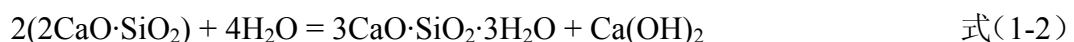
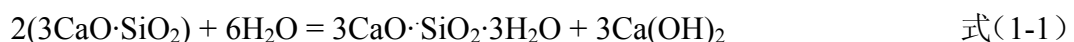
作为重要的建筑材料，波兰特水泥具有不可替代的作用，但是在最近的十几年里，随着高速铁路和高架桥等基础设施的迅猛发展，现代建筑日益向高层、超高层、大跨度及地下空间发展，更不用说某些特殊工程，如海洋建筑工程、修补工程、防渗工程、喷射混凝土和锚杆、矿井高水基材料填充工程及 GRC 制品等，这对混凝土的性能提出了更高要求^[1-3]。这些混凝土工程施工难度大，要求高，使用环境恶劣，维护相对困难，需要满足长远的需求，因此就需要一种性能更优异的具有环保性的混凝土。而面对着严重的资源与环境双重因素，特别是在国家“十二五”规划下，提倡节能减排理念的驱动下，高能耗、高排放的波兰特水泥的生产发展受到了一定的制约，另其自身早期强度低、水化热高，后期强度收缩大等原因也不能满足某些特殊工程的需求。作为一种节能（低温煅烧）环保（低碳）新型品种的低碱硫铝酸盐水泥应运而生，且符合国家节能减排方针的要求，并具有早强、高强、高抗渗性、高抗冻性、更好的耐腐蚀性等基本特性，满足了上述某些特殊工程的需要，在工程中已取得了明显的技术经济效益^[4-7]。

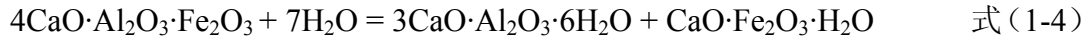
硫铝酸盐水泥无论是在性能和经济上，还是在环保方面都具有很大的优势，在所有的快硬水泥中，其成本是最低的，而效益却是最高，被认为是 21 世纪最有发展潜力的材料之一^[8]。但由于种种原因，在工程建设上，其工作性与凝结时间难以满足建设工程的需要，这严重阻碍了硫铝酸盐水泥的推广应用。因此，对其性能及其应用还需要进行深入地了解与研究。

1.2 几种水泥的矿物组成、水化过程及主要水化产物

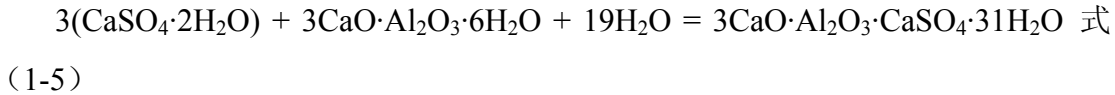
1.2.1 硅酸盐水泥的矿物组成、水化过程及主要水化产物

硅酸盐水泥熟料由四种主要矿物成分所组成，主要包括硅酸三钙（ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ， C_3S ）、硅酸二钙（ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ， C_2S ）、铝酸三钙（ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ， C_3A ）、铁铝酸四钙（ $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， C_4AF ），其矿物成分与水拌合，水化反应方程式如下：





在以上水泥熟料水化反应的同时，其熟料在磨细时，掺入的石膏也参与了化学反应，其反应如下：



以上各种单矿物水化时，其矿物成分的不同而表现的水化特性也不同，如果改变各矿物的比例，那么水泥的性能及水化产物的生成量也会产生相应的变化。

1.2.2 铝酸盐水泥的矿物组成、水化过程及主要水化产物

铝酸盐水泥的主要原料以石灰岩和矾土为主，配置适当的成分烧制磨细而成的水硬性胶凝材料。其主要矿物成分有：铝酸一钙（ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，CA）、二铝酸一钙（ $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ， CA_2 ）、有时会有少量的 C_2S 存在。由于水化过程中温度的不同，CA 在水化过程中形成差异很大的水化产物，晶体结构发生一定变化，使得水泥石结构的疏密也发生变化，如下所示：

温度在 20°C 以下时



温度在 20°C 至 30°C 之间时



当温度高于 30°C 时



1.2.3 硫铝酸盐水泥的矿物组成、水化过程及主要水化产物

早在 20 世纪 50 年代末，国际文献就开始报道关于无水硫铝酸钙（ $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ， $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ）的研究成果，20 世纪 70 年代以来，关于不同化学体系中 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 与其他矿物共存的研究引起许多人的关注，最终推动了其在水泥中的发展及应用^[9]。20 世纪 80 年代初，我国王燕谋和苏慕珍等^[10]开发推广了硫铝酸盐水泥的应用。

低碱硫铝酸盐水泥作为特种水硬性的胶凝材料，在生产上利用低品位原料和工业副产品，当前已显现向生态建筑材料方向发展的趋势^[11-12]，而硅酸盐水泥的生产能耗特别高，且在空气中排放大量的 CO_2 ^[13-14]，原因就在于硅酸盐水泥熟料中石灰石的消耗比较大^[15]，煅烧温度高，其发展受到了很大的制约。但是，由于

硫铝酸盐水泥在使用中存在着一些问题,未能列入相关的工程设计及施工应用规范中,影响了其在国内外的推广应用,并且硫铝酸盐水泥的应用研究在国外相对较少。

低碱硫铝酸盐水泥生产的基本原料是矾土、石灰石及石膏^[16]。低碱度硫铝酸盐水泥是由含 $C_4A_3\bar{S}$ 和 β -硅酸二钙 (β - C_2S) 等矿物熟料、石灰石 ($CaCO_3$) 及硬石膏 ($CaSO_4$) 以一定的比例配制而成的,所以该水泥的水化就是 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 - 2CaO \cdot SiO_2 - CaSO_4 - CaCO_3 - H_2O$ 五元体系内所发生的化学反应^[17],其成分彼此之间反应速度不同且相互影响,水化过程复杂又相互转化,在混凝土中扮演着重要角色,对水化放热与水化产物起着重要作用,水化经历了三个阶段:晶核的生长、界面相互作用、扩散作用,主要水化产物为钙矾石 (AFt)、氢氧化铝凝胶 (AH_3)、水化硅酸钙凝胶 (C-S-H) 及少量的单硫型钙矾石 (AFm)。

硫铝酸盐水泥的重要组份是 $C_4A_3\bar{S}$, 约占其总量的 60% 以上,主要是由 CaO 、 Al_2O_3 、 $CaSO_4$ 三种矿物在温度 $1100^\circ C$ 左右直接通过固相反应形成,其晶体结构是以节点相连的铝氧四面体结构形成的多孔骨架,使得 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物具有较高的活性^[18]。在饱和石灰 $Ca(OH)_2$ 溶液状态下, $C_4A_3\bar{S}$ 迅速水化,形成细针状晶体 AFt,当石灰溶液浓度比较低时, AFt 多生成形状较粗的长柱状晶体,随着时间的延长, AFt 生成量减少, AFm 量增加,存在上述现象的原因主要是:用水量的变化导致了 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物的水化未能平衡,也就是说水灰比的大小,对 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物的水化产物产生重要的影响。

国内外认为 C_2S 有 4 种晶型,即 α - $2CaO \cdot SiO_2$ (α - C_2S)、 α' - $2CaO \cdot SiO_2$ (α' - C_2S)、 β - $2CaO \cdot SiO_2$ (β - C_2S) 及 γ - $2CaO \cdot SiO_2$ (γ - C_2S)。 γ - C_2S 在常温下没有一点活性,实际生产不运用,工业实际生产的硫铝酸盐水泥中, C_2S 主要形式以 α' - C_2S 和 β - C_2S 两种存在, α' - C_2S 水化速度比较快,本身 $C_4A_3\bar{S}$ 水化速度就很快,两者结合起来,可以作为快硬修补材料,而 β - C_2S 在常温下水化速度比较慢,但有利于混凝土后期强度的增长,防止前期快速增长而导致混凝土的收缩。

一直以来,人们普遍认为水泥熟料中存在的铁相是具有固定组成的 C_4AF 。但水泥中的铁相是固溶的,主要有四种矿物成分: $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (C_2F)、 $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$ (C_6AF_2)、 $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_6A_2F) 及 C_4AF , 这几种成分在水泥的水化过程中,水化反应速度的快慢,对混凝土早后期强度及水化产物也是有差别的,在硫铝酸盐水泥熟料中除上述 $C_4A_3\bar{S}$ 、 C_2S 及铁相主要矿物外,一般尚存着少量的游离石膏 ($CaSO_4$)、方镁石 (MgO) 及钙钛矿 ($CaO \cdot TiO_2$)

等，甚至有的会添加石灰石（ CaCO_3 ），来增强混凝土的强度。

水泥水化过程中，硫酸钙、氢氧化钙及水化温度的高低都对 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 的水化速率产生重要的影响^[19]。在纯水中， $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 水化会产生十二水硫铝酸四钙（ $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ）和氢氧化铝凝胶（ AH_3 ）， $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 两种混合物水化产生 AFt，如果以 1:2 的比例混合，则产生 AFt 和 AFm 的结合物^[20]。如果石膏的量减少，氢氧化铝也会作为反应产物形成。不含硫酸钙时，水泥混合物中的 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和氢氧化钙水化产生六水铝酸三钙石榴石（ C_3AH_6 ）和 AFm，研究发现硬石膏有助于 AFm 的形成，因此，硫铝酸盐水泥表现出更短的凝结时间和更高的早期强度。而如果混凝土从环境中摄取水份，则会延缓 AFt 的形成，当 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 完全转化成 AFt 时，会表现出膨胀现象。 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和石膏的量对硫铝酸盐水泥性能产生重要的影响，如果添加一定量的 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和石膏的水泥不会表现出膨胀，而添加更多量的 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和石膏，则表现出膨胀，其后者常被用作膨胀水泥。

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的水化速度比 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 慢很多，成为水泥中重要且不可缺少的成分之一， $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在前 7d 水化程度低，28d 水化大约 5%~40%^[21]，其水化率随 SO_3 的增加而增加，水化形成的水化硅酸钙凝胶（CSH）是水泥水化后期产生强度的主要因素之一。 C_2S 水化产生的全部、大多数的氢氧化钙与石膏结合生成 AFt。

在稳定的硫铝酸盐水泥中，CSH 和 AFt 是其主要两种水化产物。较多的 AFm 和剩余石膏的出现取决于最初水泥中硫酸钙的含量。水泥水化中没有或有少量的游离氧化钙，其在 AFt 的生成过程中会被消耗掉。当硫铝酸盐水泥浆体溶液 pH 为 9.5~10 时，碱性相对较低，能形成稳定密实的混凝土。

1.3 硫铝酸盐水泥的特点

硫铝酸盐水泥是一种快硬、早强型水硬性矿物水泥，具有烧结温度低、水化过程中体积微膨胀、硬化水泥浆体收缩小或不收缩等良好特性^[8]，而且具有抗冻、耐腐蚀及低碱等性能的一种特种水泥^[22]。

硫铝酸盐水泥主要特点有^[23]：

（1）早强高强性能

该水泥不仅有较高的早期强度，其 3d 或 7d 抗压强度就相当于普通硅酸盐水泥 28d 的抗压强度，其熟料矿物中存在着少量的 C_2S ，使其后期强度有所增长，不会出现强度后期倒缩现象^[24]。同时随养护龄期的延长，强度不断增长。

（2）高抗冻性能

该水泥表现出极好的抗冻性，在 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 下使用时，其早期强度是硅酸盐水泥同龄期强度的 5~8 倍；在 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下使用时，加入少量防冻剂，当混凝土入模温度维持在 5°C 以上时，则可以正常施工，其硫铝酸盐水泥混凝土 3d~7d 抗压强度可达设计强度的 70%~80%。

（3）耐蚀性能

该水泥对海水、氯盐 (NaCl 、 MgCl_2)、硫酸盐 (Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 $(\text{NH})_2\text{SO}_4$)、尤其是它们的复合盐类 ($\text{MgSO}_4+\text{NaCl}$) 等，均具有极好的耐蚀性，其主要原因是水化产物生成大量的 AFt，在同等条件下、同等强度混凝土的密实度比较高，AFt 固化氯离子的能力比较强，其耐腐蚀性明显优于硅酸盐水泥、高抗硫硅酸盐水泥及铝酸盐水泥。

（4）高抗渗性能

混凝土的渗透性是由表及里的，该水泥生成大量 AFt 和凝胶体，使水泥石结构较为致密坚硬， CO_2 及其他有害物质难以侵入，其混凝土抗渗性是同强度硅酸盐水泥混凝土抗渗性的 2~3 倍。

综上所述，硫铝酸盐水泥早强、高强、耐久性好，硫铝酸盐水泥系列无论单独使用，还是配合硅酸盐水泥、铝酸盐水泥及专用外加剂使用，都表现出良好的性能，正逐渐被应用于抢修抢建工程、抗渗堵漏工程和生产预制构件、玻璃纤维制品 (GRC) 等产品中，以及低温施工工程、抗海水腐蚀工程等特殊工程。

1.4 硫铝酸盐水泥在工程中的应用

1.4.1 硫铝酸盐水泥在工程中的应用现状

硫铝酸盐水泥因其具有早强、高强、碱度低、抗渗性及抗腐蚀性好等特性，正在广泛的应用于冬季施工工程、高速铁路、水利工程以及对有害废弃物的固结、快速修补灌浆料和矿井支撑充填料等特殊重要工程中，并发挥了重要的作用。如为了提高桥梁的吊装速度，在京沪高铁、郑西客运专线等多条高速铁路桥梁盆式橡胶支座安装过程中，将硫铝酸盐水泥与普通硅酸盐水泥按一定比例复配，并掺入粉煤灰、缓凝剂与膨胀剂等多种材料，制备快凝早强的灌浆料，与普通硅酸盐水泥相比，使浆体的流动性越好，施工速度越快并保证早期强度的要求^[25]。

某些钢筋混凝土构件和混凝土路面，在破坏时经常出现表面剥落侵蚀、露筋等现象，这些部位的修补不但需要有与旧部位粘结性好且强度高的材料，而且需

要施工性好、性价比高的材料。在选用普通硅酸盐水泥时，由于早期强度不高、收缩大，不能满足使用要求；高分子材料虽然性能比较优越，但价格比较高，且与混凝土的膨胀系数相差比较大，也不能满足使用要求。针对上述存在的问题，有些学者通过用硫铝酸盐水泥、硅酸盐水泥及外加剂复配快硬高强修补砂浆，来满足实际应用中的需求。魏莹莹^[26]等将硫铝酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、石英砂、早强剂、外加剂等复配高强修补砂浆，满足了施工性及早期强度的要求。

伴随我国道路、桥梁、隧道等快速的发展，某些部位区域构造处在比较复杂的地带，容易出现脆性断裂、高压富水、局部边坡出现松动变形或开裂、以及表面风化坍塌等现象，就需要对这些问题进行处理及加固。而硫铝酸盐水泥具有快凝早强等特性，可以有效地封堵地层高压裂隙水，在破碎层注浆加固破碎层及固化局部边坡出现的松动变形，可大大缩短施工时间，提高效率，保证施工及过往人员的安全。

1.4.2 硫铝酸盐水泥在工程应用中存在的问题

国内外虽已出现很多关于低碱硫铝酸盐水泥的凝结、硬化过程以及温度对其影响的相关报道，但大多数是基于实验现象的描述，很少涉及其理论分析和相应的应用研究^[27]。在实际应用中，由于硫铝酸盐水泥具有快硬和早强的特点，其浆体流动性较差，流动性经时损失快且凝结时间短，在实际应用中受到了很多限制。对于这些现象，一直以来都被许多研究者和工程技术人员所关注，如何避免以上现象的发生，解决实际中存在的问题，需要进行更系统地理论分析与研究。

硫铝酸盐水泥的凝结时间较短，初凝时间与终凝时间间隔较短，水化放热量比较大，在某些工程中会给施工带来不便，特别是夏季高温和大体积混凝土施工中，当混凝土内外温差过大时，容易引起混凝土的局部开裂，再加上硫铝酸盐水泥本身水化放热快，其水化速率明显增加，混凝土拌合物的流动性随水化时间延长迅速降低，凝结时间明显提前，这均不利于混凝土现场浇筑的进行^[28]。

为满足实际工程需要，使硫铝酸盐水泥的凝结时间具有一定的可调节性，并使其在水化凝结过程中保持体积的稳定性，抑制硬化过程中体积干缩，必须使用外加剂，而使用缓凝剂可以明显地延缓水泥的水化速率，从而使混凝土拌合物在温度很高时，也可以保持较长时间的和易性，满足混凝土施工（夏季高温时）的要求。如上而言，是否缓凝剂的缓凝效果越好，或着缓凝剂的掺量越大，都会使混凝土流动性的经时损失更小，这与硫铝酸盐水泥在应用中与外加剂的相容性及

最佳掺量有关^[29]，但硫铝酸盐水泥水化速度快、凝结时间很短、适合的外加剂选择范围小、外加剂与硫铝酸盐水泥相容性问题比硅酸盐水泥体系更复杂，以及外加剂的掺入是否会对水泥的水化产物和形貌特征产生影响，仍没有完全解决。

1.5 硫铝酸盐水泥的研究进展

1.5.1 硫铝酸盐水泥水化过程的研究进展

硫铝酸盐水泥水化生成的 AFt 稳定性不是很好，随着时间延长，容易向 AFm 转变，产生膨胀，导致混凝土开裂，Arvin A. Chen^[30]等认为随着无水硫铝酸钙含量的增加，生成 AFt 和 AH_3 ，易导致混凝土产生膨胀；如果在使用硫铝酸盐水泥过程中，水灰比过低，使得未水化的水泥颗粒后期水化，会引起膨胀，但是水灰比越大，AFt 向 AFm 转变速度越快，可能产生膨胀；石膏掺量的增加，也会引起水泥石的膨胀。

为弥补硫铝酸盐水泥后期可能出现的强度倒缩，Laure Pelletier^[31]等人将硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥及石膏进行复配，使硫铝酸盐水泥中的 $C_4A_3\bar{S}$ 在早期迅速水化，能保证早期强度，而硅酸盐水泥中 C_2S 在后期扮演重要角色，增加后期强度，防止混凝土倒缩、开裂，强度降低。有的将超塑化剂加入到硫铝酸盐水泥中，它可能减少 AFt 的生成量，还可以降低孔隙率，对混凝土流变性能有重要影响^[32]。Laure Pelletier-Chaignat^[33]等人在硫铝酸水泥中掺入石灰石粉，不但可以促进早期水化，还可以缩短初凝时间，在后期石灰石中的方解石分解，可以稳定 AFt，减少 AFm 的生成，保持强度的发展。

AFt 对混凝土性能产生重要的影响，引起了很多学者的重视，在硫铝酸盐水泥水化过程中，如果温度过高或石膏掺量过大，都会导致 AFt 晶体的转变，影响混凝土强度的发展。

1.5.2 外加剂对硫铝酸盐水泥性能改善的研究进展

关于化学外加剂对硅酸盐水泥性能的影响，在国内外已大量研究^[34-36]。外加剂是现代混凝土不可缺少的组分之一，是混凝土改性的一种重要方法和技术，掺少量外加剂，即可以改善新拌混凝土的工作性能，提高硬化混凝土的力学性能与耐久性^[37]。

硫铝酸盐水泥具有早强和快凝的特点，其浆体流动性较差，经时损失大且凝结时间短，很难满足工程实际的需求。就需要在水泥浆体或混凝土拌合物中掺入

高效减水剂，如萘系高效减水剂（BNS）、氨基磺酸盐高效减水剂（AS）及聚羧酸高效减水剂（PC）等，使这些高效减水剂能在水泥等胶凝材料颗粒表面产生强烈吸附，使颗粒表面由于带负电荷而产生很强的静电斥力达到分散效果；或由于其产生位阻效应，以达到分散效果。此外，高效减水剂还可以降低水溶液的表面张力，从而使水泥浆或新拌混凝土的粘度降低，最终显著地提高水泥浆体或混凝土拌合物的流动性^[38]，而在满足强度与耐久性的情况下，为提高水泥浆体拌合物的流动性，也常需要掺入高效减水剂，来改变其性能。H. Uchikawa 等^[39]通过实验研究，萘系高效减水剂的掺入显著提高了水泥颗粒表面的负电位，静电斥力的增加使水泥颗粒分散能力显著增强。而 Sugamata 等学者^[40-42]研究认为新生成的水泥水化产物，特别是钙矾石对外加剂的吸附包裹能力很强，使得 Zeta 电位的绝对值减小，静电斥力减弱，水泥浆体经时损失过快。

在改善硫铝酸盐水泥混凝土性能方面，国内有很多报道，为防止强度的倒缩，黄士元^[43]等在硫铝酸盐水泥混凝土中掺入缓凝剂，在水化过程中，缓凝剂吸附在水泥浆体表面，延缓了水泥中 $C_4A_3\bar{S}$ 的水化，降低水泥反应过程中的水化热，延缓了晶体的转变。为稳定硫铝酸盐水泥的水化产物，马保国^[44]等通过掺入甲酸钙加快硫铝酸盐水泥的硬化速度，缩短初凝和终凝结时间间隔，提高了早期的水化速率，也提高了水化产物 AFt 的结晶度，使水化早期生成 AFt 结构致密，来防止水化稳定期的产物和形貌发生变化。而张德成等^[45]通过在硫铝酸盐水泥中掺入缓凝剂、减水剂及矿物掺合料来延缓混凝土的凝结、保证浆体流动度，增加早期、后期的强度，结果表明：掺入适当缓凝剂，可以有效地控制混凝土坍落度损失、改善工作性能，并可适当提高硬化浆体的强度。候文萍等^[46]将木钙等减水剂加入到硫铝酸盐水泥中，由于引入了缓凝组分，明显地延长水泥浆体的凝结时间。杜鹏等^[47]通过复掺硼酸和硫酸铝来延缓硫铝酸盐水泥的凝结，提高混凝土后期的强度。这些都是在硫铝酸盐水泥中加入缓凝与减水组分，来满足施工要求。然而，外加剂对硫铝酸盐水泥水化过程的研究大多数基于宏观研究，化学外加剂对硫铝酸盐水泥水化产物及微观形貌变化研究就更少了。

1.6 课题研究的内容及意义

以硅酸盐水泥作为胶凝材料时，常采用在高效减水塑化浆体中复掺缓凝剂的方式来保持浆体的流动性，并延长凝结时间，但缓凝剂的种类与掺量常需测试来确定^[48-49]。该方法在硫铝酸盐水泥中研究报道较少，本文在低碱硫铝酸盐水泥浆

体中掺入高效减水剂、缓凝剂,通过测试水泥浆体流动性、凝结时间及胶砂强度,并采用 Zeta 电位仪、紫外分光光度计、X-射线衍射、扫描电镜来测试分析缓凝剂与高效减水剂对硫铝酸盐水泥 Zeta 电位、吸附量、水化产物及形貌的变化,来探讨其对流变性和强度的影响,为硫铝酸盐水泥的应用提供依据。

2 试验原材料与测试方法

2.1 试验所用原材料

2.1.1 硫铝酸盐水泥

低碱度硫铝酸盐水泥（Low alkalinity sulphoaluminate cement, L·SAC）：强度等级 42.5，河南中泰水泥有限公司生产，具体化学组成见表 2-1。

表 2-1 低碱度硫铝酸盐水泥的化学组成（wt/%）

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	IL
含量	16.40	25.83	1.09	37.18	1.82	0.58	9.22	0.16	0.31	7.40

砂：ISO 标准砂，厦门艾思欧标准砂有限公司生产。

水：自来水。

2.1.2 高效减水剂

萘系高效减水剂：粉剂，由陕西锐新特种材料有限公司提供。

氨基磺酸盐高效减水剂：液体，固含量为 35%，由陕西锐新特种材料有限公司提供。

聚羧酸高效减水剂：液体，固含量为 20%，由江苏苏博特新材料股份有限公司提供。

2.1.3 缓凝剂

柠檬酸：纯度 99.5%，西安试剂厂生产。

葡萄糖酸钠：工业品，纯度 98%，由陕西锐新特种材料有限公司提供。

2.1.4 其他化学试剂

无水乙醇：纯度 99.5%，西安试剂厂生产。

丙酮：分析纯，西安韦伯力扬化工有限责任公司生产。

2.2 试验仪器

本次实验所用试验仪器见表 2-2。

表 2-2 主要试验设备

序号	设备名称	型号	生产厂家
1	行星式水泥胶砂搅拌机	JJ-5	科析仪器设备厂
2	双转双速水泥净浆搅拌机	NJ-160	无锡建筑材料仪器机械厂
3	胶砂试体成型振实台	ZT-96	绍兴市肯特机械电子有限公司
4	水泥标准稠度及凝结时间测定仪	ECS002570	无锡建筑材料仪器机械厂
5	电动抗折试验机	DKZ-5000	无锡建材仪器机械有限公司
6	全自动压力试验机	YAW-300	绍兴市肯特机械电子有限公司
7	标准恒温恒湿养护箱	YH-40B	北京际威试验仪器有限公司
8	电子称	TP1000	余姚市金诺天平仪器机械厂
9	X 射线衍射仪	M1 MISTRAL	德国布鲁克公司
10	电热恒温真空干燥箱	DZF	北京科伟永兴仪器公司
11	热重仪	SDTQ600A	深圳博元科技有限公司
12	架盘药物天平	93364	上海医疗器械八厂
13	紫外可见分光光度计	UV-4802S	上海尤尼柯仪器有限公司
14	循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
15	Zeta 电位测定仪	7020 Zeta Probe	美国 Colloidal Dynamics 公司
16	扫描电子显微镜	FEI-200	荷兰 FEI 公司

2.3 测试与分析方法

2.3.1 净浆扩展度

依据《混凝土外加剂匀质性试验方法》（GB 8077-2012）中的规定进行，水泥 300g，水 87g，净浆水灰比为 0.29。采用截锥圆模（上口直径 36mm，下口直

径 60mm，高度为 60mm）测试净浆扩散度。

萘系高效减水剂掺量为 1.0%~1.8%（梯度 0.2%）、氨基磺酸盐高效减水剂掺量为 1.5%~2.5%（梯度 0.25%）及聚羧酸高效减水剂掺量为 0.75%~1.75%（梯度 0.25%）进行单掺测试；选择单掺中水泥浆体初始流动度适中、经时损失较大的掺量和缓凝剂进行复掺，两种缓凝剂掺量均为 0.03%~0.15%（梯度 0.03%）。测定加水后 5min、15min、30min、45min 及 60min 时刻的净浆流动度。

2.3.2 吸附量

采用紫外可见分光光度计测定高效减水剂在水泥颗粒上的吸附量，其原理是采用紫外可见测定光谱测定吸附前后溶液中减水剂的浓度，然后通过矿物颗粒吸附前后液相减水剂浓度差来计算吸附量，根据吸光度与样品的浓度成正比的原理，依据公式 2.1^[50]进行计算。

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = abc \quad (\text{式 2.1})$$

式中： I_0 ——入射光强度；

I ——透射光强度；

A ——吸光度；

a ——吸光系数；

b ——样品池宽度；

c ——样品浓度。

将水泥与含高效减水剂、缓凝剂的水溶液按 1.0 的水灰比搅拌，在 5min、15min 时刻，将浆体用离心机以 5000 转/min 离心处理 5min 后，取上层清液稀释至紫外可见分光光度计可测的浓度，并根据吸光度和标准曲线计算得到测定溶液中的减水剂浓度，最后根据吸附前后的减水剂溶液的浓度差，计算出减水剂在水泥浆体表面的吸附量。

2.3.3 Zeta 电位

采用 Zeta 电位测定仪（该仪器为电声学原理）测试水泥净浆的 Zeta 电位，将水泥与含高效减水剂、缓凝剂的水溶液按质量浓度为 50% 制备水泥浆体，每隔 60s 测试一次，直至加水后 30min 内的 Zeta 电位变化。

2.3.4 凝结时间

按照 GB 8077-2012 标准搅拌, 水泥 500g, 水 145g, 净浆水灰比为 0.29。依据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB 1346-2011) 标准, 用水泥稠度凝结测定仪和截锥钢模 (上口直径 $\Phi 65 \pm 0.5\text{mm}$, 下口直径 $\Phi 75 \pm 0.5\text{mm}$, 高度为 $40 \pm 0.2\text{mm}$) 测试净浆的凝结时间。

2.3.5 抗折抗压强度

按照《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671-2005) 进行搅拌, 胶砂比 1:1.5, 水胶比 0.35。采用 $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 160\text{mm}$ 试模成型, 入模成型后进行标准养护。

按照《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671-2005) 测试 1d、7d 及 28d 的抗折与抗压强度。

2.3.6 X—衍射分析

对水泥水化产物采用X-衍射 (XRD) 可以测试出其水化后晶体物质的成分和相对含量。其工作原理是利用XRD准确测定混合物中各相的衍射强度, 从而根据各相峰值所占的面积比值求出多相物质中各相的含量, 其理论基础是物质参与衍射的体积或者重量与其所产生的衍射强度成正比。因而, 可通过衍射强度的大小求出混合物中某相物质参与衍射的体积分数或者重量分数, 从而确定混合物中某相的含量。

本文采用德国布鲁克公司生产的M1 MISTRAL型X-衍射仪 (Cu靶), 测试条件为40kV、100mA, 扫描角度 $3 \sim 90^\circ$, 扫描步长 0.02° 。

样品的制备过程为: 将水泥或含高效减水剂、缓凝剂的水溶液按0.29水灰比搅拌, 在标准养护条件下, 将不同龄期的浆体采用无水乙醇及丙酮溶液反复洗涤多次后终止水化, 经玛瑙研钵研磨后, 置于真空干燥箱 (工作时控制温度 $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 真空度 0.07MPa) 中, 于 40°C 环境中干燥。干燥后, 在玛瑙研钵中磨细, 对通过 0.08mm 方孔筛的粉末予以测试。

该粉末也用于扫描电子显微镜测试。

2.3.7 扫描电子显微镜分析

扫描电子显微镜是从电子枪阴极发出的直径 $20\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的电子束, 主要是受到阴阳极之间加速电压的作用, 射向镜筒, 通过聚光镜及物镜的会聚作用, 缩

小成直径约几毫微米的电子探针。在物镜上部的扫描线圈作用下，电子探针在样品表面作光栅状扫描并且激发出多种电子信号。这些电子信号被相应的检测器检测，经过放大、转换，变成电压信号，最后被送到显像管的栅极上并且调制显像管的亮度。显像管中的电子束在荧光屏上也作光栅状扫描，并且这种扫描运动与样品表面的电子束的扫描运动严格同步，这样即获得衬度与所接收信号强度相对应的扫描电子像，这种图象反映了样品表面的形貌特征。

对于水泥浆体产生的水化产物的形貌，采用荷兰 FEI 公司生产的 FEI-200 电子扫描显微镜进行测试，其样品的制备过程与 XRD 测试样品的制备一样。

zkq 20160118

zkq 20160118

3 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体流动性、凝结时间及强度的影响及其机理分析

针对硫铝酸盐水泥混凝土流动度经时损失比较快,凝结时间不易控制的问题,采用缓凝剂与高效减水剂复掺的方式,研究了缓凝剂与高效减水剂对硫铝酸盐水泥浆体流动性和凝结时间的影响,并研究它们对胶砂试件早期、后期强度的影响。

3.1 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体流动性的影响

由于硫铝酸盐水泥快凝的特性,其流动性的好坏严重影响其在工程中的应用,为了改善硫铝酸盐水泥浆体流动性,保证优异的性能,在实际工程中掺入化学外加剂是非常必要的。本试验通过掺入以下几种外加剂来改善其性能。

3.1.1 高效减水剂对水泥浆体流动性的影响

将萘系高效减水剂(BNS)、氨基磺酸盐高效减水剂(AS)及聚羧酸高效减水剂(PC)按照不同掺量分别掺入到硫铝酸盐水泥中,依据《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB 8077-2012)测试其净浆扩展度。

如图 3.1 所示,萘系高效减水剂掺量在 1.0%~1.8%、氨基磺酸盐高效减水剂 1.5%~2.5%及聚羧酸高效减水剂在 0.75%~1.75%的掺量范围内时,随着高效减水剂掺量的提高,浆体初始流动度增加,经时损失降低,并且聚羧酸高效减水剂的掺入使得硫铝酸盐水泥浆体的扩展度比萘系高效减水剂要大。从图 3.1(a)看出,萘系减水剂掺量在 1.2%~1.8%时,15min 的流动度损失比较小,随掺量的增加经时损失降低;从图 3.1(b)可以看出,氨基磺酸盐掺量在 1.5%~2.25%时,其 15min 的损失比较大;而从图 3.1(c)可知,随着聚羧酸减水剂掺量的增加,初始流动度明显增加,经时损失明显降低。从图 3.1 对比的结果可以看出,单掺聚羧酸减水剂的流动效果明显要优于单掺萘系减水剂的效果、而单掺氨基磺酸盐的效果则要差些。

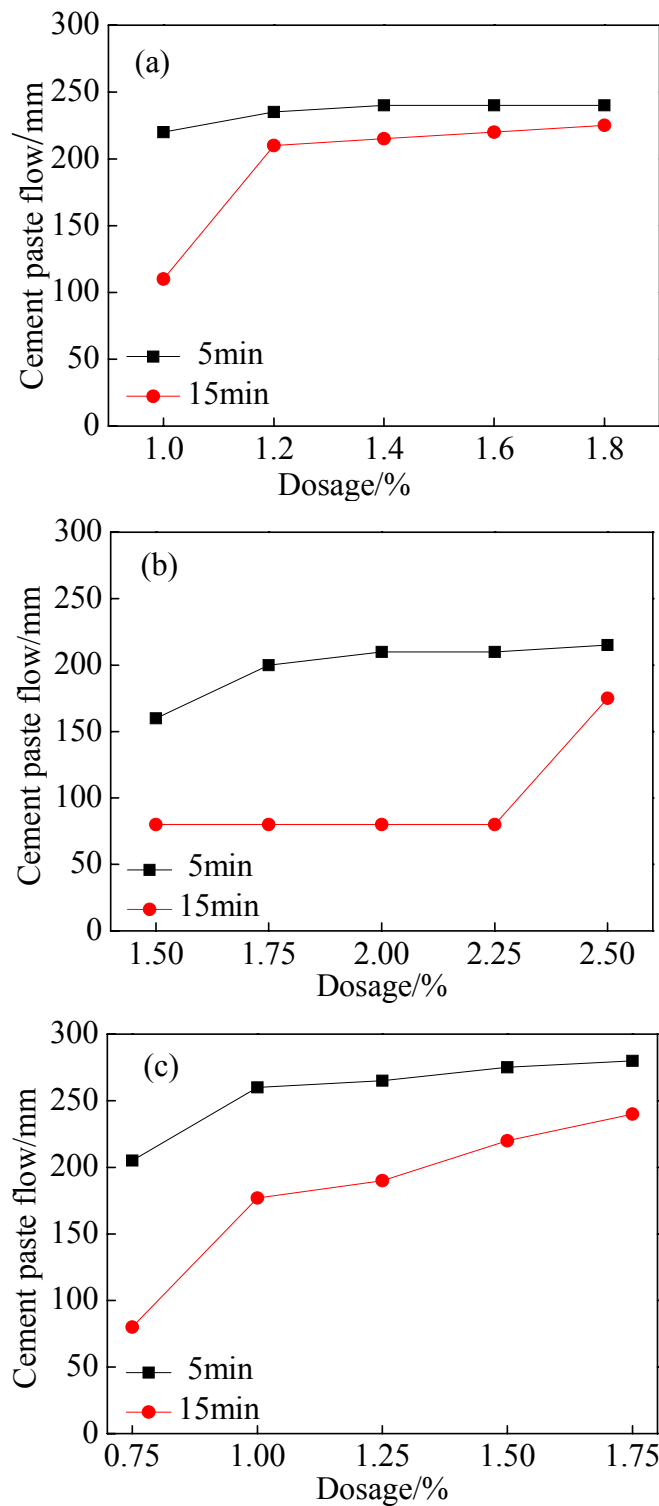


图 3.1 高效减水剂品种与掺量对硫铝酸盐水泥浆体流动性的影响
(a) 萘系高效减水剂；(b) 氨基磷酸盐高效减水剂；(c) 聚羧酸高效减水剂

3.1.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体流动性的影响

在萘系高效减水剂、氨基磷酸盐高效减水剂及聚羧酸高效减水剂掺量范围内，各选择一个初始流动度适中、经时损失较大的掺量，在此基础上掺入不同量

(0.03%~0.15%) 的柠檬酸或葡萄糖酸钠作为缓凝剂, 测试缓凝剂的品种和掺量对掺高效减水剂硫铝酸盐水泥浆体流动性与经时损失的影响。

(1) 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥浆体流动性的影响

如图 3.2 (a) 所示, 萘系高效减水剂掺量为 1.2% 时, 水泥净浆的初始流动度为 240mm, 15min 时为 220mm, 30min 仅为 80mm。当掺入 0.03%~0.15% 的柠檬酸后, 初始流动性先增大后减小, 当柠檬酸掺量为 0.03% 时, 初始流动度最大, 达到 270mm。但是随着柠檬酸掺量的增加, 初始流动性呈现下降的趋势, 出现了负面效应, 其初始流动性均小于不掺缓凝剂时的流动性, 也说明缓凝剂的缓凝效果与水泥浆体之间的初始流动性没有必然的联系。

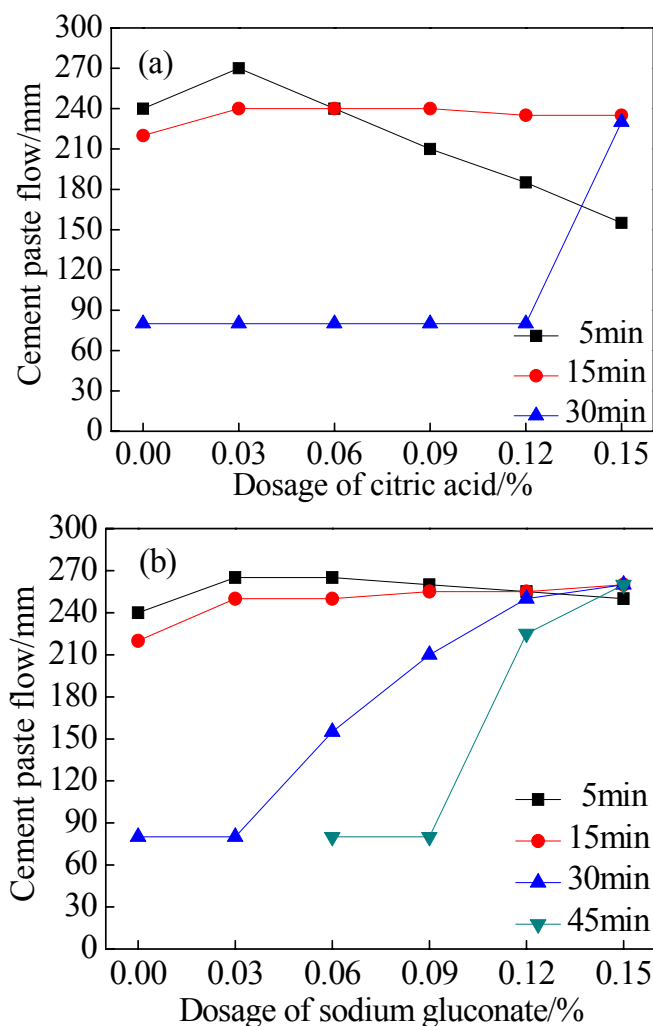


图 3.2 缓凝剂品种与掺量对掺萘系高效减水剂水泥浆体流动性的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

而 15min 的流动性随掺量增加基本无变化, 且均高于不掺缓凝剂时的流动性, 在掺量为 0.06%~0.15% 时, 15min 的流动性要高于初始流动性。当掺量为 0.03%~0.12% 时, 30min 时的流动性随掺量的增加而减小, 且减小幅度比较大,

而当掺量为 0.15% 时, 其 30min 的流动性与 15min 的基本保持不变。因此, 并非缓凝剂掺量越大, 流动度初始值越大, 这就说明还有更复杂的作用机理在影响着缓凝剂的作用效果。

由图 3.2 (b) 可见, 当葡萄糖酸钠与萘系高效减水剂复掺时, 浆体初始流动度随葡萄糖酸钠掺量的增加略有降低, 且均高于不掺缓凝剂时的流动度。相比柠檬酸而言, 葡萄糖酸钠掺量在 0.03%~0.15% 范围内, 随着掺量的增加, 初始流动度 (5min) 略有降低, 伴随水化时间的延长, 15min 流动基本无损失, 30min 的流动性损失减小, 而当掺量在 0.12%~0.15% 时, 30min 的流动性基本保持不变。且当葡萄糖酸钠掺量在 0.12%~0.15% 范围内, 45min 时还具有良好的流动性, 并且葡萄糖酸钠掺量为 0.15% 时, 45min 内流动性几乎无经时损失。

对比图 3.2 (a) 和 3.2 (b) 可以看出, 在同等掺量下, 掺葡萄糖酸钠的水泥浆体流动性明显高于掺柠檬酸水泥浆体的流动性。

(2) 缓凝剂与氨基磺酸盐高效减水剂复掺对水泥浆体流动性的影响

取氨基磺酸盐高效减水剂掺量为 1.75% 为基准的水泥浆体, 掺入 0.03%~0.15% 的柠檬酸或葡萄糖酸钠, 其水泥浆体流动性的测试结果如图 3.3 所示。

图 3.3 (a) 和 3.3 (b) 所体现的规律与 3.2 相似, 图 3.3 (a) 柠檬酸随掺量的增加而初始流动度减小, 出现负面效果, 但当掺量达到 0.15% 时, 随着水化时间的延长, 30min 的流动度基本保持不变。而图 3.3 (b) 葡萄糖酸钠随掺量的增加, 初始流动度增加, 随着水化时间延长, 在掺量为 0.03% 时, 15min 的损失比较大, 但伴随缓凝剂掺量增加而损失比较小, 且水化时间延长, 损失减小, 呈现出规律性变化趋势。对比图 3.3 可以看出, 在同等掺量 0.03%~0.15% 范围内, 葡萄糖酸钠对掺氨基磺酸盐高效减水剂水泥浆体流动性的增效效果要比柠檬酸的效果明显。

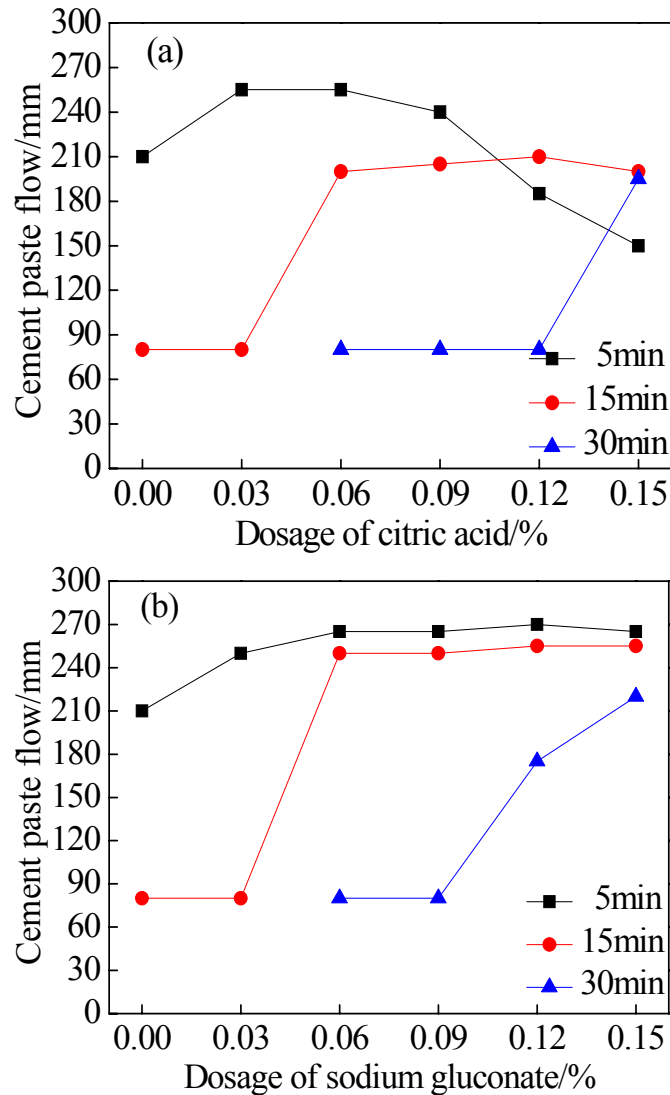


图 3.3 缓凝剂品种与掺量对掺氨基磺酸盐高效减水剂水泥浆体流动性的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

(3) 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂复掺对水泥浆体流动性的影响

取聚羧酸高效减水剂掺量为 1.25% 为基准的水泥浆体, 掺入 0.03%~0.15% 的葡萄糖酸钠或柠檬酸, 流动性测试结果如图 3.4 所示, 其效果明显优于单掺聚羧酸高效减水剂的效果, 并可以看出水泥浆体流动性随缓凝剂掺量的增大而增大, 但对比图 3.4 (a) 和 3.4 (b), 伴随水泥水化时间的延长、掺葡萄糖酸钠的经时损失方面明显小于掺柠檬酸水泥浆体的经时损失, 与图 3.2 和图 3.3 不同的是, 并未反映出竞争吸附的现象。

由以上结果可知, 在单掺高效减水剂情况下, 掺聚羧酸高效减水剂硫铝酸盐水泥浆体的流动性最好, 掺萘系高效减水剂的效果次之, 掺氨基磺酸盐的效果比较差。但当缓凝剂与高效减水剂复掺时, 柠檬酸或葡萄糖酸钠与聚羧酸减水剂同掺的作用效果要明显优于两种缓凝剂与萘系或氨基磺酸盐减水剂同掺的作用效果,

且葡萄糖酸钠复掺聚羧酸、萘系或氨基磺酸盐高效减水剂的作用效果要优于柠檬酸复掺三种减水剂的作用效果。

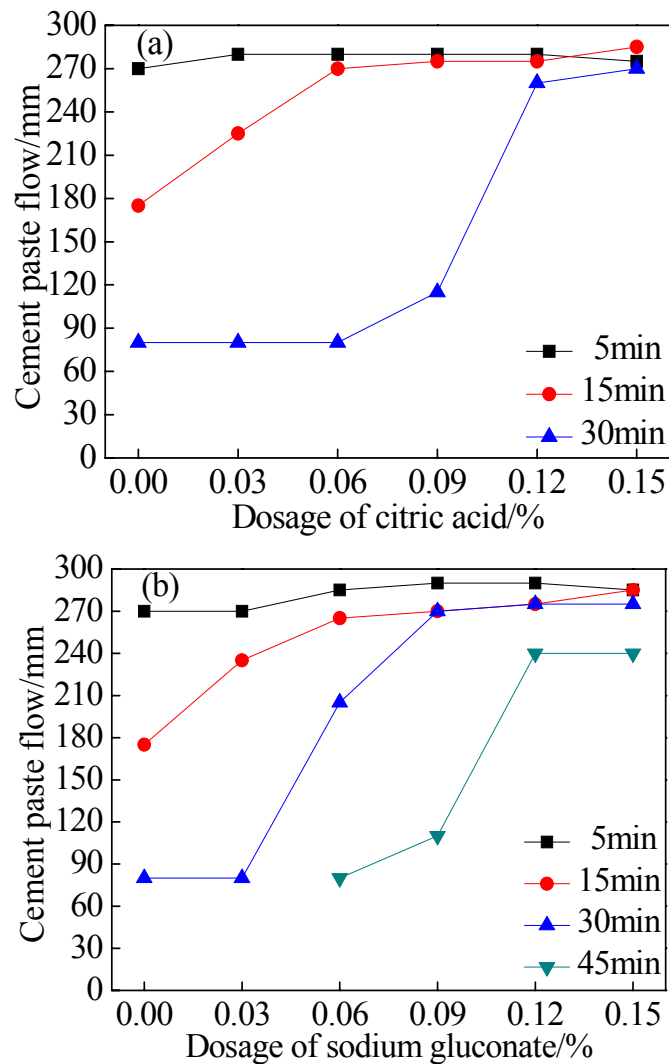


图 3.4 缓凝剂品种与掺量对掺聚羧酸高效减水水泥浆体流动性的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

3.2 缓凝剂对水泥浆体吸附高效减水剂的影响

在水泥-水分散体系中, 高效减水剂在水泥上的吸附过程要比一般溶液的吸附过程复杂得多, 水泥在吸附高效减水剂的同时, 伴随着水泥的水化过程, 呈复杂的多相分散体系^[37]。

吸附是高效减水剂与水泥颗粒发生作用的第一步, 高效减水剂在水泥颗粒表面上的吸附具有不均匀性和选择性, $C_4A_3\bar{S}$ 水化生成的钙矾石 (AFt) 具有较强的正电位^[51], 因此具有较为强烈的吸附高效减水剂的能力。但是因为上述的葡萄糖酸钠和柠檬酸在水中电离后也带有负电荷, 所以可能与高效减水剂之间形成竞争

吸附的关系。另外,假设水化产物的量不因缓凝剂的掺入而增多,则可推定由于缓凝剂的掺入,水泥浆体吸附高效减水剂的量将有所降低。此外,随着水化时间的延长,水化程度不断发展,部分高效减水剂被包裹于水化产物之中或着形成有机矿物相(OMP),据此可以推测随时间延长,高效减水剂被吸附的量将可能有所增加。从下述图 3.5~3.7 对比看出,缓凝剂对硫铝酸盐水泥浆体中高效减水剂的吸附量是有很重要的影响,缓凝剂的掺入对高效减水剂的吸附量增加还是减少,下面关于两种不同缓凝剂对水泥浆体吸附高效减水剂的影响进行了验证。

3.2.1 高效减水剂在硫铝酸盐水泥浆体上的吸附量

图 3.5 (a) 和 3.5 (b) 分别显示了硫铝酸盐水泥浆体对两种不同高效减水剂的吸附量。

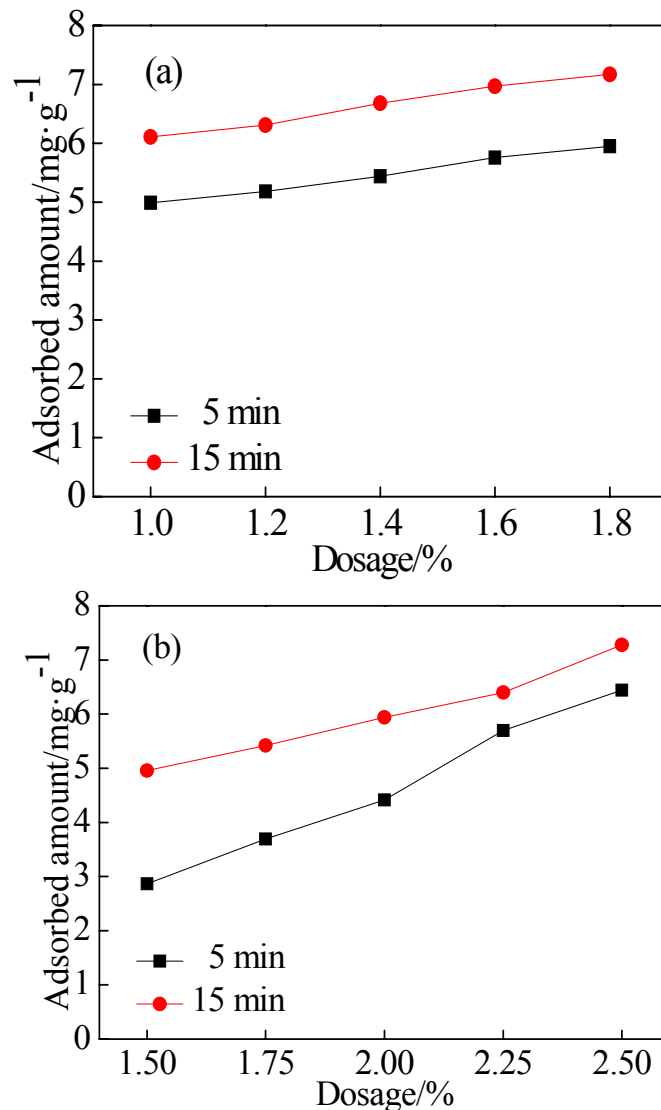


图 3.5 硫铝酸盐水泥浆体对高效减水剂的吸附量
(a) 羧系高效减水剂; (b) 氨基磺酸盐高效减水剂

由图 3.5 (a) 可见, 随萘系高效减水剂掺量的增加和时间的延长, 吸附量在 5min 和 15min 均小幅增大, 表明硫铝酸盐水泥对萘系高效减水剂的吸附是一个随时间渐进的过程, 也表明由于溶液中萘系高效减水剂残余量越充分, 越利于水泥颗粒对萘系减水剂的吸附。这与前面高效减水剂掺量的增加导致水泥浆体的流动性增大是一致的。

图 3.5 (b) 表现出类似图 3.5 (a) 的规律, 随氨基磺酸盐高效减水剂掺量的增加, 吸附量增加的幅度增大, 从图 3.5 (b) 中看出, 减水剂掺量小时, 随水化时间延长, 15min 吸附量增加比较大。反之, 随着减水剂掺量的增加, 水化时间的延长, 吸附量增加的幅度比较小, 但总的吸附量还是很高的, 从前面萘系高效减水剂对硫铝酸盐水泥浆体流动性的变化幅度看, 没有图 3.5 (b) 吸附量变化的幅度大, 这说明随着时间的延长, 水化程度不断发展, 可能更多的氨基磺酸盐高效减水剂被包裹于水化产物之中或形成有机矿物相 (OMP)。

3.2.2 缓凝剂对硫铝酸盐水泥吸附高效减水剂的影响

(1) 缓凝剂对硫铝酸盐水泥吸附萘系高效减水剂的影响

图 3.6 (a) 和 3.6 (b) 显示了两种不同缓凝剂对掺萘系高效减水剂水泥浆体吸附量的影响。由图 3.6 (a) 可见, 随着柠檬酸掺量的增加及水化时间的延长, 水泥浆体对萘系高效减水剂吸附量有小幅的减小, 变化规律比较一致, 萘系高效减水剂在 5min 及 15min 相同时刻的被吸附量均小幅度降低, 说明随柠檬酸掺量的增加, 水泥浆体对萘系高效减水剂的吸附量是减小的, 虽然水泥浆体对高效减水剂的吸附量降低了, 但水泥浆体的流动性却增加, 这就说明柠檬酸与萘系高效减水剂在水泥矿物上的竞争吸附并非均匀地进行的, 还存在其他的作用机理。

由图 3.6 (b) 可见, 葡萄糖酸钠的掺入增加了水泥浆体对萘系高效减水剂的吸附量。随着葡萄糖酸钠掺量的增加及水化时间的延长, 水泥浆体对萘系减水剂的吸附量在增加, 由此可见, 葡萄糖酸钠的掺入促进了水泥浆体对萘系高效减水剂的吸附量。认为当掺一定量的葡萄糖酸钠和萘系高效减水剂时, 葡萄糖酸钠的缓凝作用好, 使得水泥浆体进一步分散, 而水泥矿物 $C_4A_3\bar{S}$ 迅速水化, 一定时间内形成黏状水化产物较多, 从而过多地吸附减水剂, 增强了水泥体系对萘系减水剂的全面吸附作用, 水泥浆体分散性进一步扩大, 因此, 使得水泥浆体流动性增大, 凝结时间延长。

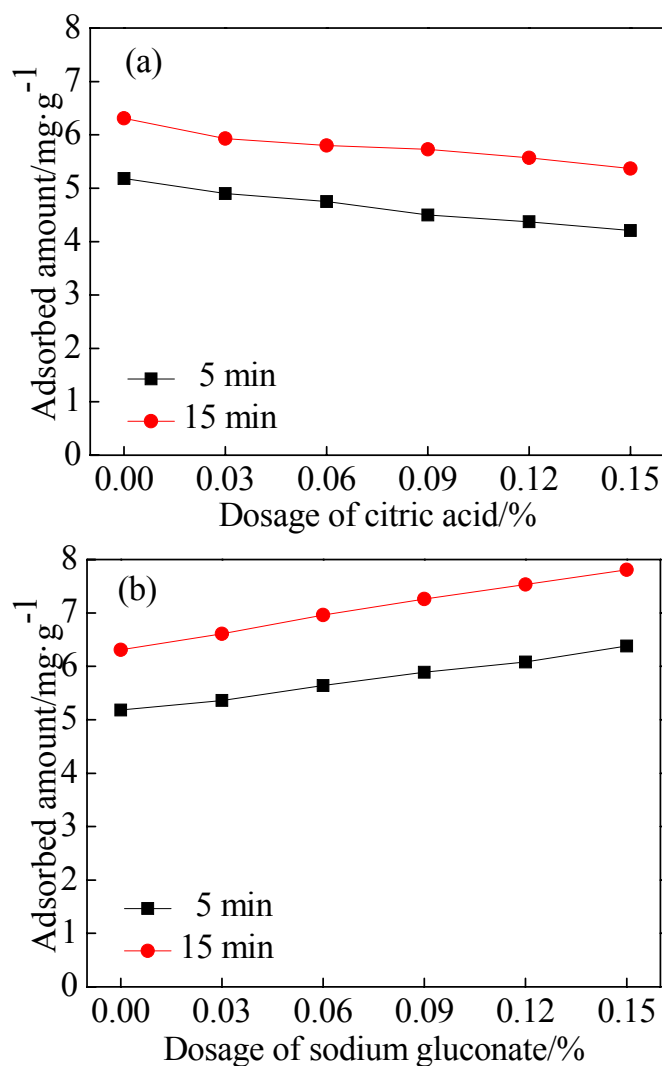


图 3.6 缓凝剂品种与掺量对硫铝酸盐水泥吸附萘系高效减水剂的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

(2) 缓凝剂对硫铝酸盐水泥吸附氨基磺酸盐高效减水剂的影响

图 3.7 (a) 和 3.7 (b) 显示了两种不同缓凝剂对掺氨基磺酸盐高效减水剂水泥浆体吸附量的影响。

其对氨基磺酸盐高效减水剂水泥浆体吸附量的影响规律与图 3.6 类似。但与图 3.6 相比, 两种缓凝剂分别对氨基磺酸盐高效减水剂吸附量明显比其对萘系高效减水剂的吸附量减少了。在图 3.7 (a) 中, 随柠檬酸掺量的增加及水化时间的延长, 氨基磺酸盐的吸附量略有降低, 而葡萄糖酸钠对掺氨基磺酸盐硫铝酸盐水泥的吸附量略有增加, 但远低于 3.6 (b) 其对萘系硫铝酸盐水泥浆体的吸附量, 这与前面水泥浆体流动性的结果是一致的。

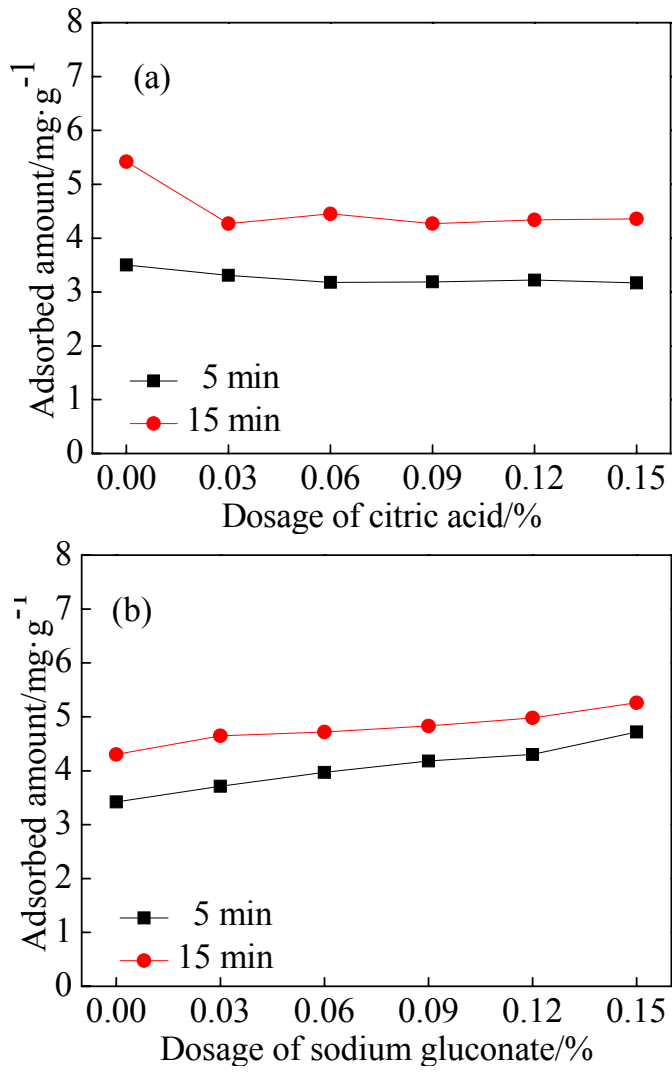


图 3.7 缓凝剂品种与掺量对硫铝酸盐水泥吸附氨基磷酸盐高效减水剂的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

3.3 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体 Zeta 电位的影响

3.3.1 高效减水剂对水泥浆体 Zeta 电位的影响

萘系高效减水剂和氨基磷酸盐高效减水剂对水泥颗粒的分散机理均属于静电斥力原理,而此原理的突出表现为静电斥力越强,水泥浆体的 Zeta 电位值负值(绝对值)越大,且而对应水泥浆体的流动性越好。而聚羧酸高效减水剂是以“空间位阻效应”为主,不以静电斥力为主,以传统的静电斥力无法解释,所以未予以测试。为了验证这一规律,分别萘系高效减水剂和氨基磷酸盐高效减水剂的水泥浆体进行了 Zeta 电位测试。

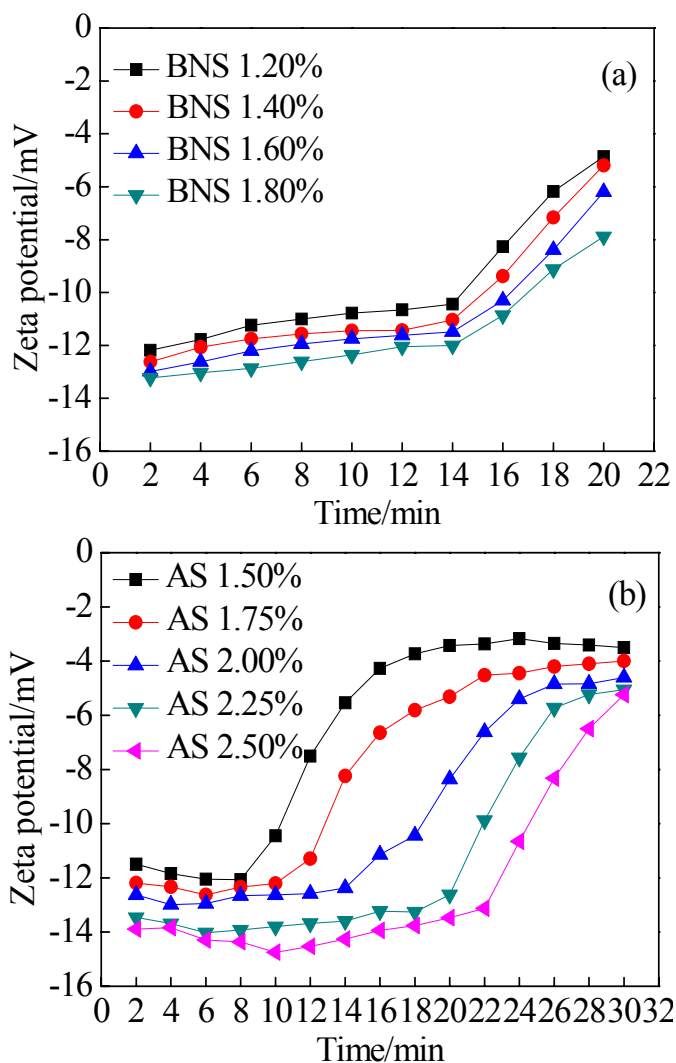


图 3.8 高效减水剂对硫铝酸盐水泥浆体的 Zeta 电位的影响
(a) 羧系高效减水剂；(b) 氨基磷酸盐高效减水剂

图 3.8 为两种高效减水剂不同掺量时,水泥浆体 Zeta 电位随时间的变化曲线。由图 3.8 (a) 可见,羧系高效减水剂在 1.2%~1.8%掺量范围内,Zeta 电位均为负值,且掺量越大,初始 Zeta 电位绝对值越大,且随着水化时间的延长,在 15min 时 Zeta 电位的绝对值急剧减小,结果显示浆体流动性随高效减水剂掺量的增大而增大,但随着水化时间延长,流动度损失过大。尽管随着时间的延长高效减水剂仍不断地被吸附到水泥颗粒上,但是其 Zeta 电位绝对值却在小幅减小,这说明水化过程对高效减水剂的分散作用产生了影响,主要表现为将吸附上的减水剂包裹于水化产物之中,这也与前面的结论相一致。

图 3.8 (b) 也表现出相似的规律,其 15min 后的 Zeta 电位的绝对值开始逐渐变小,更好地说明了掺氨基磷酸盐高效减水剂的水泥浆体流动性损失很大,且其流动性小于掺羧系高效减水剂水泥浆体流动性的原因。

3.3.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体 Zeta 电位的影响

(1) 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥浆体 Zeta 电位的影响

图 3.9 所示的 Zeta 电位是高效减水剂和缓凝剂两者作用效果的叠加, 在不同掺量下, 不同时间段的变化曲线图。

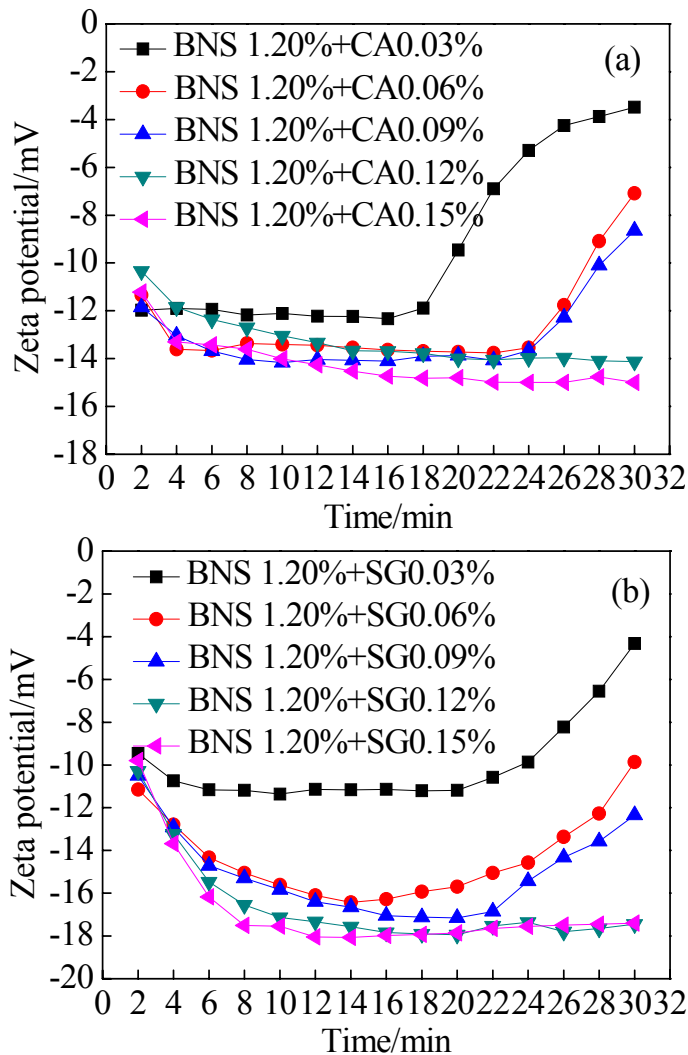


图 3.9 缓凝剂对掺萘系高效减水剂水泥浆体 Zeta 电位的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

图 3.9 (a) 表明, 随着柠檬酸掺量的增加, Zeta 电位初始绝对值有减小的趋势, 随着水化时间的延长, 当掺量在 0.03%~0.09% 时, 18min 后 Zeta 电位的绝对值明显减小, 而 0.12%~0.15% 时, 其 Zeta 电位的绝对值随水化时间的延长有增加趋势。在 3.9 (b) 中, 随着葡萄糖酸钠掺量的增加和时间的延长, Zeta 电位的绝对值明显增大, 当掺量在 0.03%~0.09% 时, 22min 后 Zeta 电位的绝对值开始减少, 幅度不大, 这是由于随着时间延长, 水泥水化稠度增加, 吸附于水泥表面的减水剂逐渐被水化产物所包裹而丧失分散效果, 且水化所产生的产物颗粒细小, 使浆

体增稠，这与前面净浆流动性的规律是一致的。另一方面，葡萄糖酸钠或柠檬酸与萘系高效减水剂同掺时的 Zeta 电位规律与净浆流动性的规律性也是一致的。

(2) 缓凝剂与氨基磺酸盐高效减水剂复掺对水泥浆体 Zeta 电位的影响

从图 3.10 (a) 可以看出，随着柠檬酸掺量的增加和水化时间的延长，缓凝剂在不同掺量下、不同时间段使浆体 Zeta 电位绝对值呈现先增大后减小的趋势，当缓凝剂掺量在 0.03%~0.09% 时，水泥浆体 Zeta 电位绝对值减小的幅度随时间的延长比较大，而当缓凝剂掺量大时，浆体 Zeta 电位绝对值减小的趋势比较小。

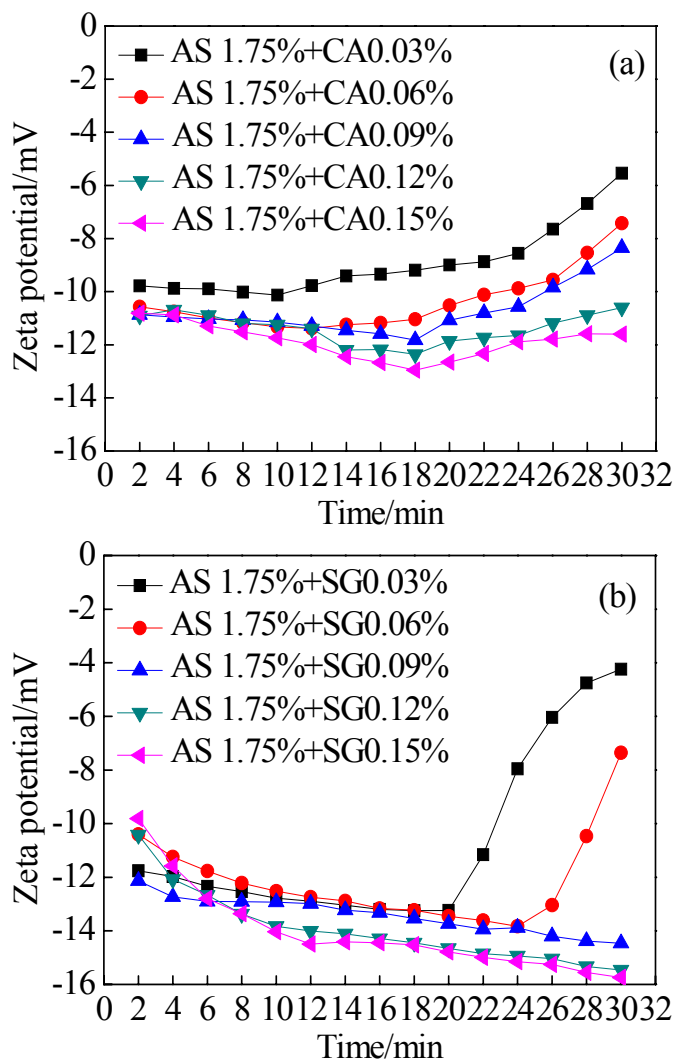


图 3.10 缓凝剂对掺氨基磺酸盐高效减水剂水泥浆体 Zeta 电位的影响

(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

在图 3.10 (b) 中，随着葡萄糖酸钠掺量的增加，浆体 Zeta 电位初始绝对值有略微的减小，但伴随水化时间得延长，缓凝剂掺量在 0.03%~0.06% 时，20min 后水泥浆体 Zeta 电位初始绝对值减小的速度比较快，而在 0.09%~0.15% 时，随着浆体水化时间的延长，浆体 Zeta 电位初始绝对值呈现增加的趋势。结果表明，柠

柠檬酸或葡萄糖酸钠与氨基磺酸盐高效减水剂同掺时，葡萄糖酸钠的作用效果比柠檬酸要好，这与前面柠檬酸或葡萄糖酸钠与氨基磺酸盐高效减水剂同掺时，对水泥浆体流动性和吸附量的结果是一致的。

由水泥浆体的 Zeta 电位测试结果表明，葡萄糖酸钠或柠檬酸与萘系高效减水剂及氨基磺酸盐高效减水剂同掺时，水泥浆体 Zeta 电位初始绝对值均小于不掺缓凝剂时的浆体 Zeta 电位，这是由于缓凝剂与减水剂发生竞争吸附的结果。随着水化时间延长，浆体 Zeta 电位的绝对值增大，这与净浆流动性的规律一致。另一方面，葡萄糖酸钠或柠檬酸与萘系高效减水剂及氨基磺酸盐高效减水剂同掺时的 Zeta 电位规律与净浆流动性和吸附量的规律性是一致的，但也不能揭示导致两种缓凝剂对掺高效减水剂硫铝酸盐水泥浆体流动性产生差异的原因。

通过以上 Zeta 电位研究两种缓凝剂对掺高效减水剂硫铝酸盐水泥浆体的分散性和吸附性的影响，以此来进一步分析两种缓凝剂对掺高效减水剂水泥浆体凝结时间及胶砂强度的影响。

3.4 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体凝结时间的影响

硫铝酸盐水泥的水化凝结时间非常快，初凝与终凝之间的时间间隔比较短，给施工带来很大的不便，为了满足实际工程的需要，使硫铝酸盐水泥的凝结时间具有一定的可调节性，以下选用几种外加剂对硫铝酸盐水泥浆体凝结时间进行研究。

3.4.1 高效减水剂对水泥浆体凝结时间的影响

由于低碱硫铝酸盐水泥水化硬化速度非常快，在无外加剂情况下，其初凝时间 16min，终凝时间 36min。由图 3.11 可见，萘系高效减水剂在 1.0%~1.8%、氨基磺酸盐高效减水剂在 1.5%~2.5%及聚羧酸高效减水剂在 0.75%~1.75%的掺量范围内，随着掺量的增加，凝结时间均呈现不同程度的延长，但初凝时间明显小于 25min，终凝时间明显小于 50min，聚羧酸减水剂掺量在 1.75%的情况下，作用效果比较明显，终凝时间明显延长。图 3.11 明显看出，萘系高效减水剂在延长凝结时间上要优于氨基磺酸盐高效减水剂和聚羧酸高效减水剂，使初凝时间、终凝时间明显延长，其可能是随萘系高效减水剂掺量的增加，使水泥颗粒不断分散，水泥浆体变稀的。

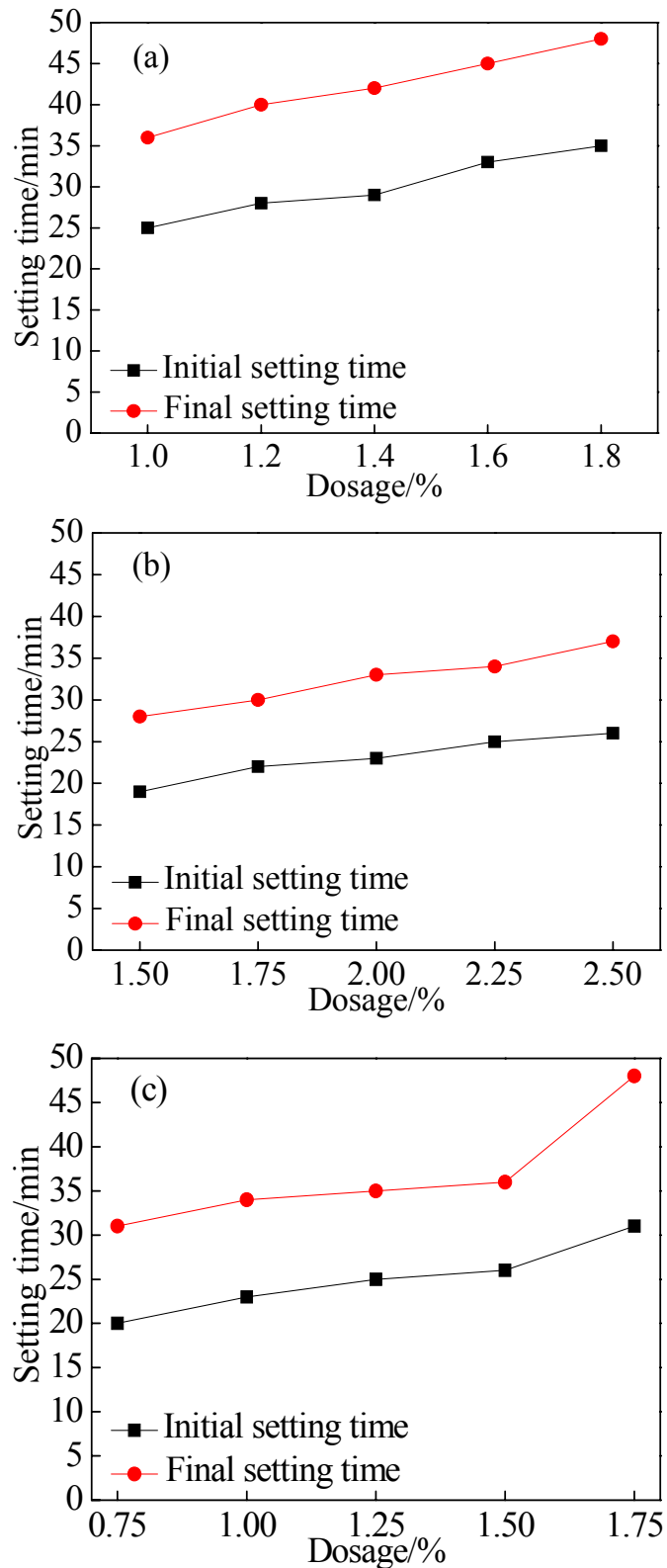


图 3.11 高效减水剂对硫铝酸盐水泥浆体凝结时间的影响

(a) 萘系高效减水剂；(b) 氨基磺酸盐高效减水剂；(c) 聚羧酸高效减水剂

而氨基磺酸盐高效减水剂与萘系高效减水剂的缓凝作用及其高度分散性能，改变了硫铝酸盐水泥颗粒表面的表面性质，使得水泥悬浮体的稳定程度得以提高，

并抑制了水泥颗粒的早期凝聚，延缓了水泥浆体的水化和结构的形成。伍勇华等^[52]研究认为这两类高效减水剂在硅酸盐水泥中有一定的缓凝作用，氨基磺酸盐高效减水剂的缓凝作用及其高度分散性能改变了水泥颗粒表面的表面性质，使得水泥悬浮体的稳定程度得以提高并抑制了水泥颗粒的早期凝聚，延缓了水泥混凝土的水化和结构的形成。但从以上分析看，在硫铝酸盐水泥体系中，掺入氨基磺酸盐高效减水剂的水泥浆体流动性小、经时损失大且凝结时间短，因此可以推测氨基磺酸盐高效减水剂在硫铝酸盐水泥体系无缓凝作用或者相容性不好。

因此掺聚羧酸高效减水剂水泥浆体凝结时间最长，萘系高效减水剂的水泥浆体的凝结时间次之，而掺氨基磺酸盐高效减水剂的水泥浆体凝结时间最短，这与前面单掺减水剂对水泥浆体流动性的结果是一致的。

3.4.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体凝结时间的影响

一般来讲，多数有机缓凝剂是有表面活性的，它们在固-液界面上产生吸附作用，改变了固体颗粒表面的性质；或是通过其分子中亲水基团吸附大量水分子形成较厚的水膜层，使水泥颗粒晶体之间从相互接触到屏蔽，改变了水泥水化产物结构的形成过程；或是通过缓凝剂分子中的某些官能团与水泥中游离的 Ca^{2+} 生成难溶性的钙盐吸附于矿物颗粒的表面，从而抑制水泥的水化进程，起到缓凝的效果。一种为显著地延长初凝时间，但初凝和终凝的间隔时间缩短，这说明它们具有抑制水泥初期水化的速率，降低流动度的经时损失；另一种是对初凝影响较小，显著延长终凝时间，但不影响后期的正常水化。前者适于控制流动性，后者适于控制水化热、延长凝结时间。从以下实验结果来看，加入两种不同缓凝剂，水泥浆体的初凝时间和终凝时间间隔明显延长。

(1) 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥浆体凝结时间的影响

图 3.12 显示了在萘系减水剂塑化的水泥浆体中掺两种不同缓凝剂下，对水泥凝结时间的影响规律。当柠檬酸和葡萄糖酸钠在掺量 0.03%~0.15% 范围内，均使初凝时间和终凝时间不同程度地延长；且随着缓凝剂掺量的增加，凝结时间逐渐延长；但是在同等掺量下，葡萄糖酸钠与萘系高效减水剂复掺，延长水泥凝结时间更加明显，这说明葡萄糖酸钠的缓凝效果比柠檬酸的效果更强，也说明缓凝效果与浆体的流动性、凝结时间之间存在着明显的关系。

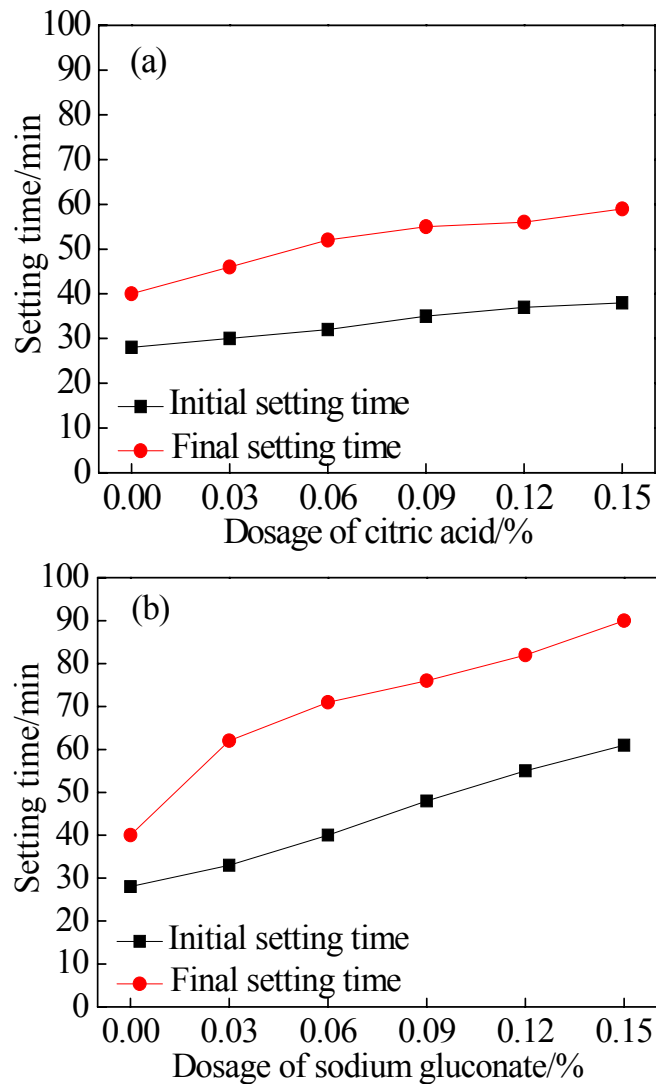


图 3.12 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对硫铝酸盐水泥浆体凝结时间的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

(2) 缓凝剂与氨基磺酸盐高效减水剂复掺对水泥浆体凝结时间的影响

从图 3.13 可知, 柠檬酸和葡萄糖酸钠掺量在 0.03%~0.15% 以内, 均使初凝时间和终凝时间不同程度地延长; 且随着缓凝剂掺量的增加, 凝结时间延长的更长, 葡萄糖酸钠缓凝剂对水泥浆体初终凝的时间间隔增长幅度比柠檬酸的大; 在同等掺量下, 从 3.13 (a) 和 3.13 (b) 可以看出, 葡萄糖酸钠的缓凝效果较柠檬酸更强, 凝结时间明显延长。其中, 氨基磺酸盐高效减水剂和葡萄糖酸钠复掺时的凝结时间最长, 这与上述水泥净浆流动性的结果是一致的。

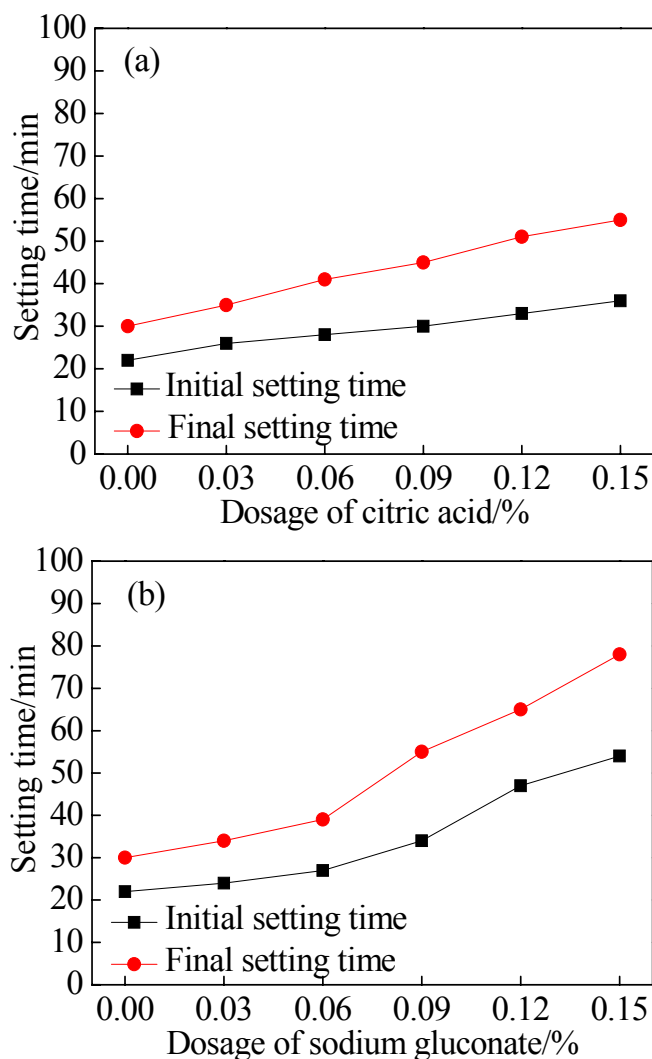


图 3.13 缓凝剂与氨基磷酸盐高效减水剂复掺对硫铝酸盐水泥浆体凝结时间的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

(3) 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂复掺对水泥浆体凝结时间的影响

与图 3.12 和 3.13 的结果很相似,但在图 3.14 同等缓凝剂掺量下,聚羧酸减水剂对硫铝酸盐水泥浆体凝结时间的延缓作用比较明显,随着缓凝剂掺量的增加,初凝、终凝时间明显延长,从图 3.14 (a) 和 3.14 (b) 的对比看出,掺葡萄糖酸钠缓凝剂的作用效果更佳明显,而柠檬酸的缓凝效果相对葡萄糖酸钠缓凝剂会差些。

由图 3.12、3.13 及 3.14 可见,柠檬酸和葡萄糖酸钠在掺量 0.03%~0.15% 范围内,均使初凝时间和终凝时间不同程度地延长;且随着缓凝剂掺量的增加,凝结时间明显延长;但在同等掺量下,葡萄糖酸钠的缓凝效果较柠檬酸更强。其中,聚羧酸高效减水剂和葡萄糖酸钠复掺时的凝结时间最长,在掺量为 0.15% 时,其终凝时间达到 97min,这也与水泥净浆流动性、吸附量及 Zate 电位的结果是一致

的。

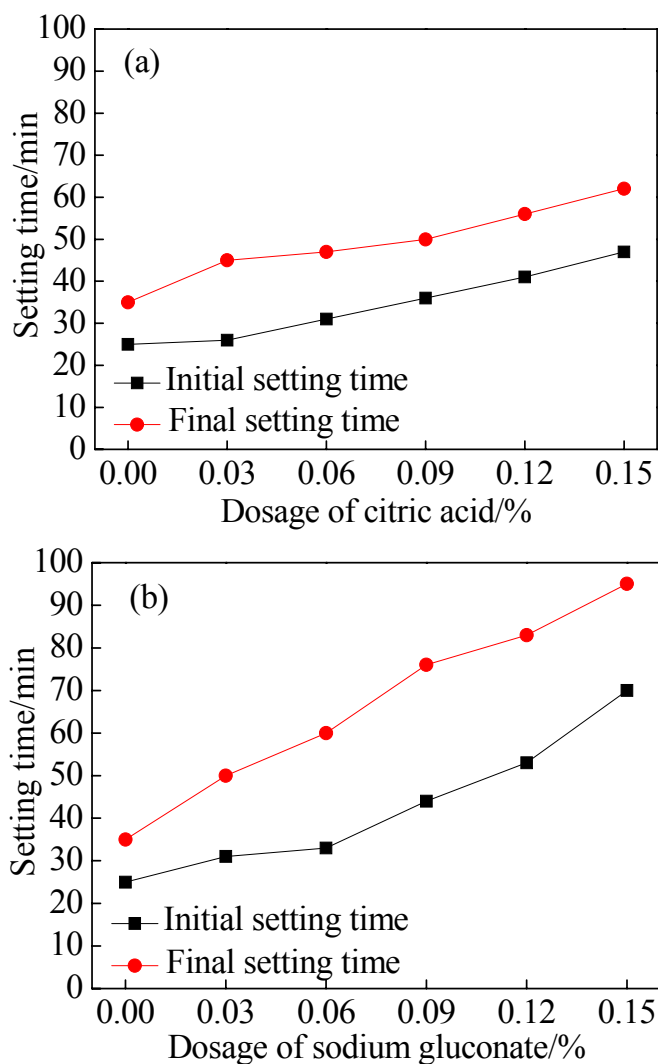


图 3.14 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂复掺对硫铝酸盐水泥浆体凝结时间的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

从实验结果来看,在减水剂中掺入缓凝剂,水泥浆体初凝时间和终凝时间间隔明显延长,而在其复掺中,不管葡萄糖酸钠与萘系减水剂、氨基磺酸盐减水剂或聚羧酸减水剂复掺,其延长水泥浆体凝结时间的作用效果要优于柠檬酸与萘系减水剂、氨基磺酸盐减水剂或聚羧酸减水剂复掺的作用效果。

3.5 缓凝剂与高效减水剂对水泥胶砂强度的影响

硫铝酸盐水泥以其快凝、早强的特点,早期强度的发展特别快,外加剂的掺入不但对其流动性、凝结时间产生很大的影响,而且对混凝土早期、后期强度的发展产生影响,以下是不同外加剂对硫铝酸盐水泥不同龄期强度的影响规律。

3.5.1 高效减水剂对水泥胶砂抗折强度的影响

图 3.15 (a)、3.15 (b) 及 3.15 (c) 分别显示三种不同减水剂对硫铝酸盐水泥砂浆不同龄期抗折强度的影响结果。

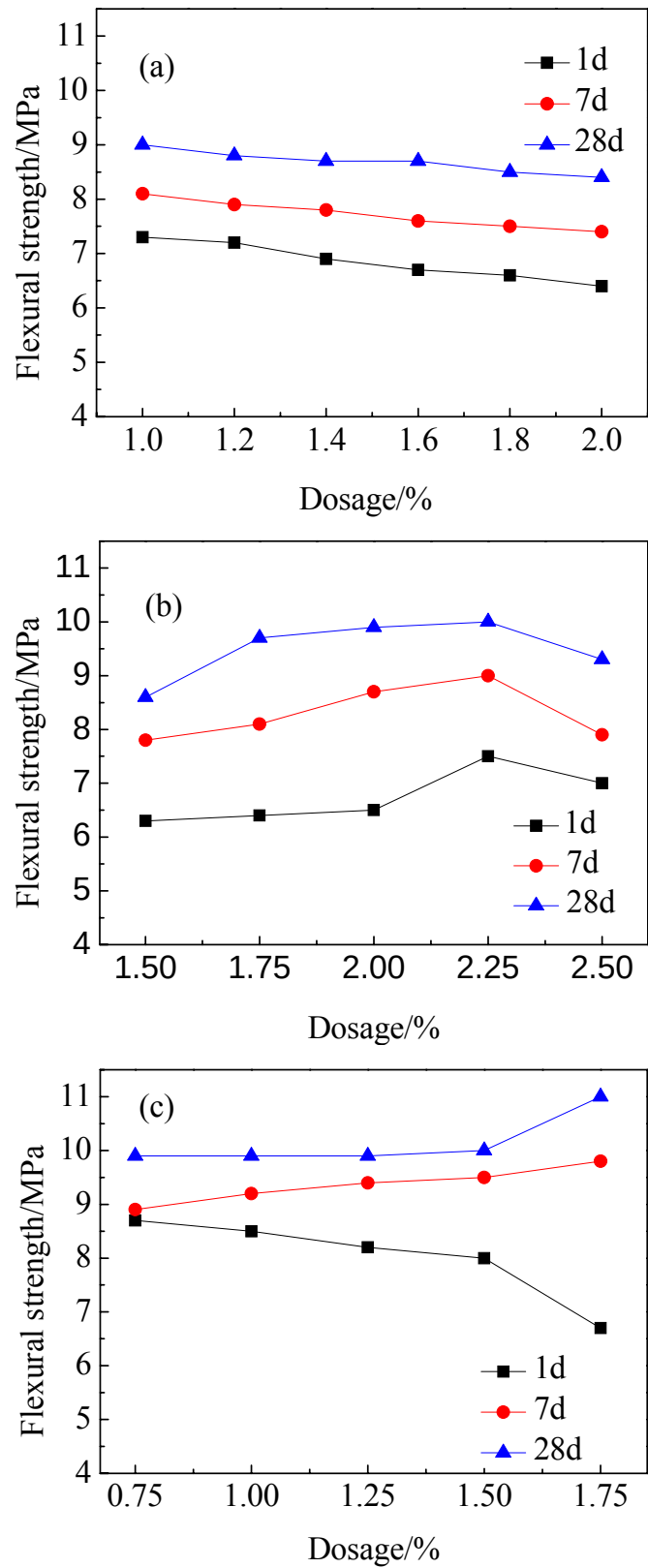


图 3.15 高效减水剂品种与掺量对硫铝酸盐水泥胶砂抗折强度的影响
(a) 萘系高效减水剂；(b) 氨基磺酸盐高效减水剂；(c) 聚羧酸高效减水剂

如图 3.15 (a) 所示, 随着萘系高效减水剂掺量的增加, 水化时间的延长, 1d、7d 及 28d 的抗折强度呈下降趋势, 而各龄期的抗折强度降低不明显, 说明了一定量的萘系高效减水剂对低碱硫铝酸盐水泥的抗折强度影响不大。从图 3.15 (b) 看出, 氨基磺酸盐高效减水剂掺量在 1.5%~2.25% 时, 不同龄期的抗折强度呈增加趋势, 但随掺量的增加, 水化时间的延长, 在掺量为 2.5% 时, 其 1d、7d 及 28d 的抗折强度出现下降趋势。

而在图 3.15 (c) 可以看出, 1d 的抗折强度与图 3.15 (a) 相似, 随聚羧酸高效减水剂掺量的增加而降低, 但 7d 和 28d 的抗折强度随聚羧酸减水剂掺量的增加而增大, 当龄期发展到 28d 时, 聚羧酸减水剂掺量在 1.75% 时, 抗折强度提高比较明显。从以上图 3.15 可以看出, 随龄期不断的延长, 同掺量下氨基磺酸盐减水剂其抗折强度的增长幅度比较大, 而萘系的变化幅度比较小, 图 3.15 对比说明萘系高效减水剂对硫铝酸盐水泥的抗折强度影响比氨基磺酸盐减水剂、聚羧酸减水剂大, 也说明了萘系高效减水剂具有一定的缓凝效果, 使得水化程度过低, 水化产物减少, 抗折强度有所降低。

3.5.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥抗折强度的影响

硫铝酸盐水泥早期强度发展快, 同时后期强度仍有跟进, 并且具有较高的抗折强度。 $C_4A_3\bar{S}$ 、 β - C_2S 及 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 三者相互促进水化, 使得强度发展较快。水化初期形成的钙矾石首先起凝结作用, 然后组成骨架和同期形成的凝胶填充水泥孔隙, 使水泥石逐渐致密而具有一定的结构强度。之后形成的钙矾石起着填充和密实结构的作用。硫铝酸盐水泥水化结合大量的水, 水泥浆体的孔隙率快速降低, 这也是快凝早强的原因。值得提出的是水化产物中有一定量的铝胶, 与钙矾石晶体胶结在一起, 有利于强度的发展。

一般来讲, 缓凝剂对混凝土的作用主要是物理作用, 即它们不参与水泥的水化反应, 也不产生新的水化产物, 只是在不同程度上减缓 (甚至停止) 水泥水化反应的进程, 类似于惰性催化剂的作用。因此它们对混凝土强度的影响主要来自对硬化后结构的改变, 主要原因是水泥浆凝结时间延长, 长时间不能凝结硬化, 会造成混凝土内部水分过量的蒸发和散失, 使水泥浆体水化反应过缓甚至停止, 水化程度低, 水化产物过少, 对早期和后期强度造成不可恢复的损失。因此掺入缓凝剂后, 延缓水泥水化的凝结时间, 可能是水泥胶砂强度有所降低。

(1) 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥胶砂抗折强度的影响

以下是两种不同的缓凝剂分别与萘系高效减水剂掺入到硫铝酸盐水泥中，其不同龄期的抗折强度呈现出不同的结果，如图 3.16 (a) 显示，在萘系基准掺量 1.2% 的基础上，随着柠檬酸掺量的增加，水化时间的延长，1d、7d 及 28d 的抗折强度呈明显增加的趋势，在柠檬酸掺量为 0.15% 时，不同龄期的抗折强度均略高于不掺缓凝剂时的基准抗折强度。

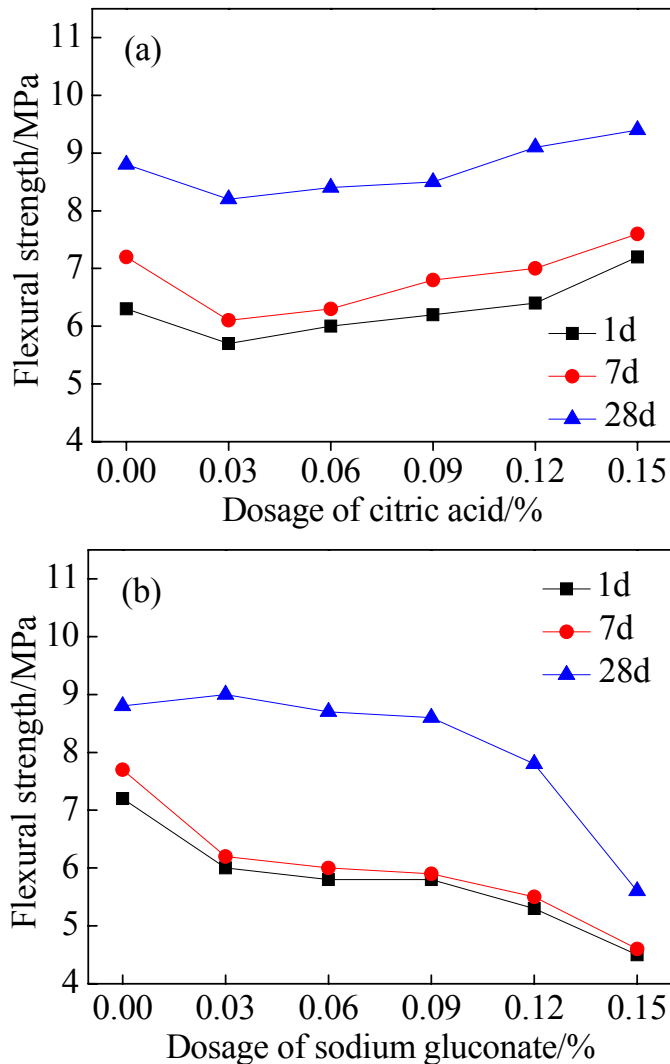


图 3.16 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥胶砂抗折强度的影响

(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

在图 3.16 (b) 中，随着葡萄糖酸钠缓凝剂掺量的增加，其抗折强度呈缓慢的下降，1d 和 7d 的抗折强度几乎无变化，28d 的增幅比较快，但其掺量为 0.09% 时，其不同龄期的抗折强度下降比较明显，这也说明了两种缓凝剂的作用效果与差异是很明显的，葡萄糖酸钠的缓凝效果要比柠檬酸要更好，与前面凝结时间是一致的。

(2) 缓凝剂与氨基磺酸盐高效减水剂复掺对水泥胶砂抗折强度的影响

图 3.17 (a) 和 3.17 (b) 分别显示不同掺量柠檬酸、葡萄糖酸钠缓凝剂对掺氨基磺酸盐高效减水剂硫铝酸盐水泥胶砂抗折强度的变化曲线, 基本现象都是随着缓凝剂掺量的增加, 水化时间的延长, 1d、7d 及 28d 的抗折强度呈下降趋势, 但如图 3.17 (b) 所示, 葡萄糖酸钠的掺入使得不同龄期抗折强度下降效果相对比较明显, 而图 3.17 (a) 柠檬酸的掺入, 1d 的抗折强度下降比较明显, 7d 和 28d 的抗折强度随掺量的增加下降比较缓慢, 这也说明葡萄糖酸钠与氨基磺酸盐减水剂对水泥胶砂抗折强度的作用比柠檬酸与氨基磺酸盐减水剂要明显。

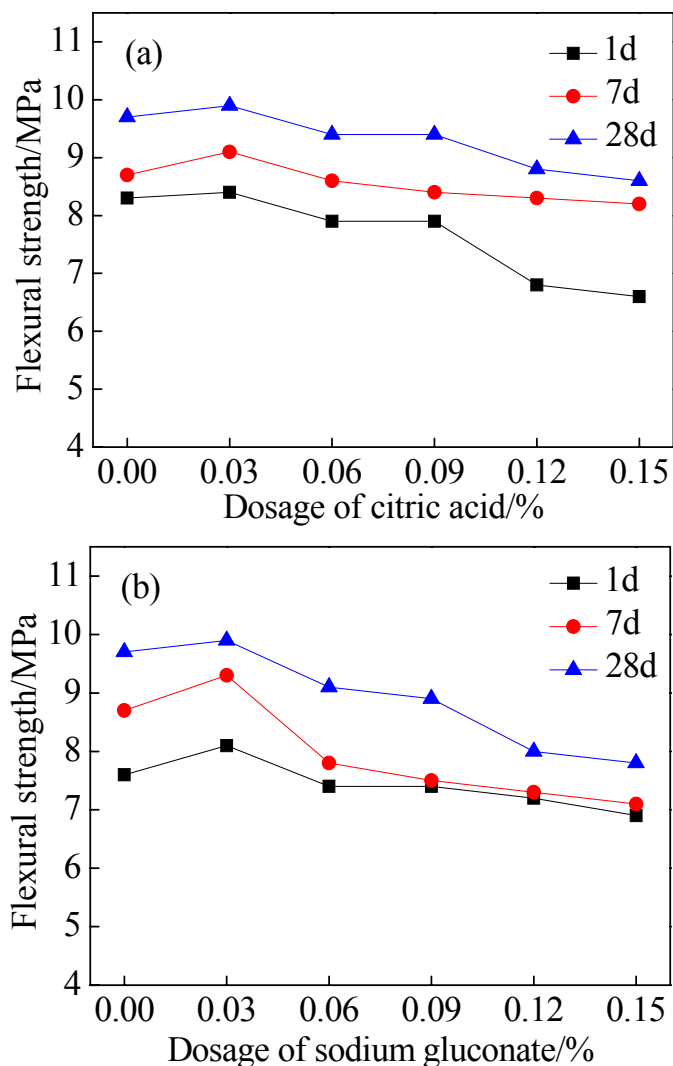


图 3.17 缓凝剂与氨基磺酸盐高效减水剂复掺对水泥胶砂抗折强度的影响

(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

(3) 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂复掺对水泥胶砂抗折强度的影响

由图 3.18 可见, 与图 3.17 (a) 和 3.17 (b) 有相类似的规律, 随柠檬酸或葡萄糖酸钠缓凝剂掺量的增大, 不同龄期的抗折强度均明显降低, 且均小于不掺缓

凝剂时水泥砂浆基准体系的抗折强度，从图 3.18 (a) 和 3.18 (b) 的变化曲线中可以看出，掺柠檬酸水泥胶砂的抗折强度高于掺葡萄糖酸钠的抗折强度，且掺葡萄糖酸钠水泥胶砂抗折强度下降的幅度比较大，这也说明了葡萄糖酸钠的缓凝效果要比柠檬酸的效果好，对强度的影响比较大，这也与前面水泥净浆的流动性及凝结时间的结果是一致的。

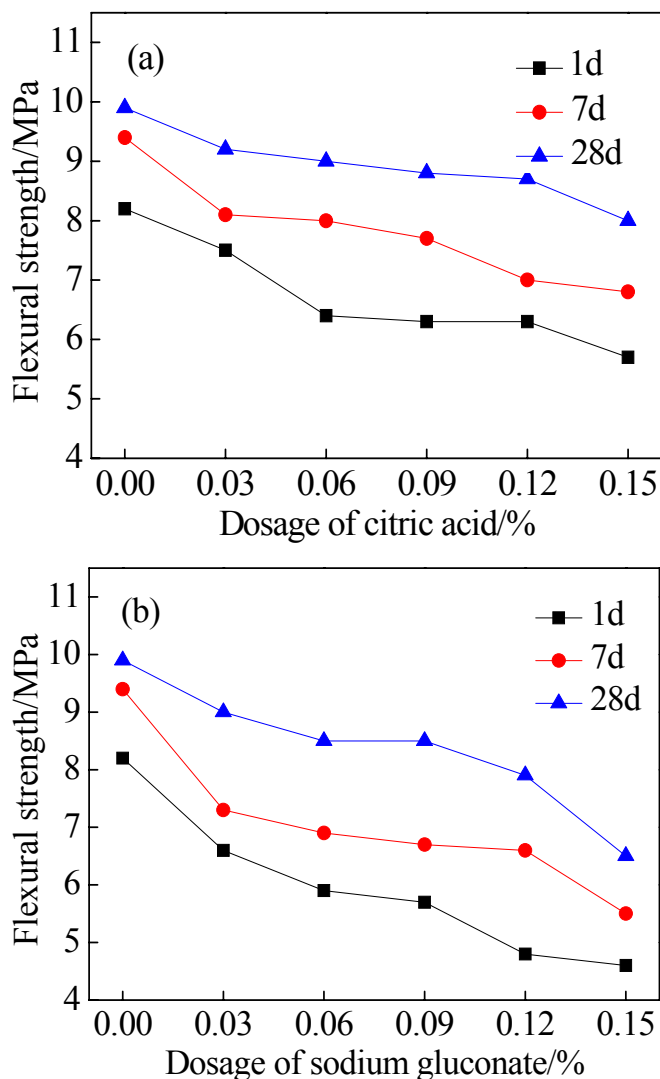


图 3.18 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂复掺对水泥胶砂抗折强度的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

3.5.3 高效减水剂对水泥胶砂抗压强度的影响

如图 3.19 所示，为不同种类及掺量的高效减水剂对低碱硫铝酸盐水泥的抗压强度产生的不同影响。在图 3.19 (a) 中，随着萘系高效减水剂掺量增加，使得其水泥浆体流动性明显变大，浆体凝结时间明显延长，1d 硫铝酸盐水泥的抗压强度略有降低，7d 其强度基本保持不变，而 28d 的抗压强度随掺量的增加稍有降低。

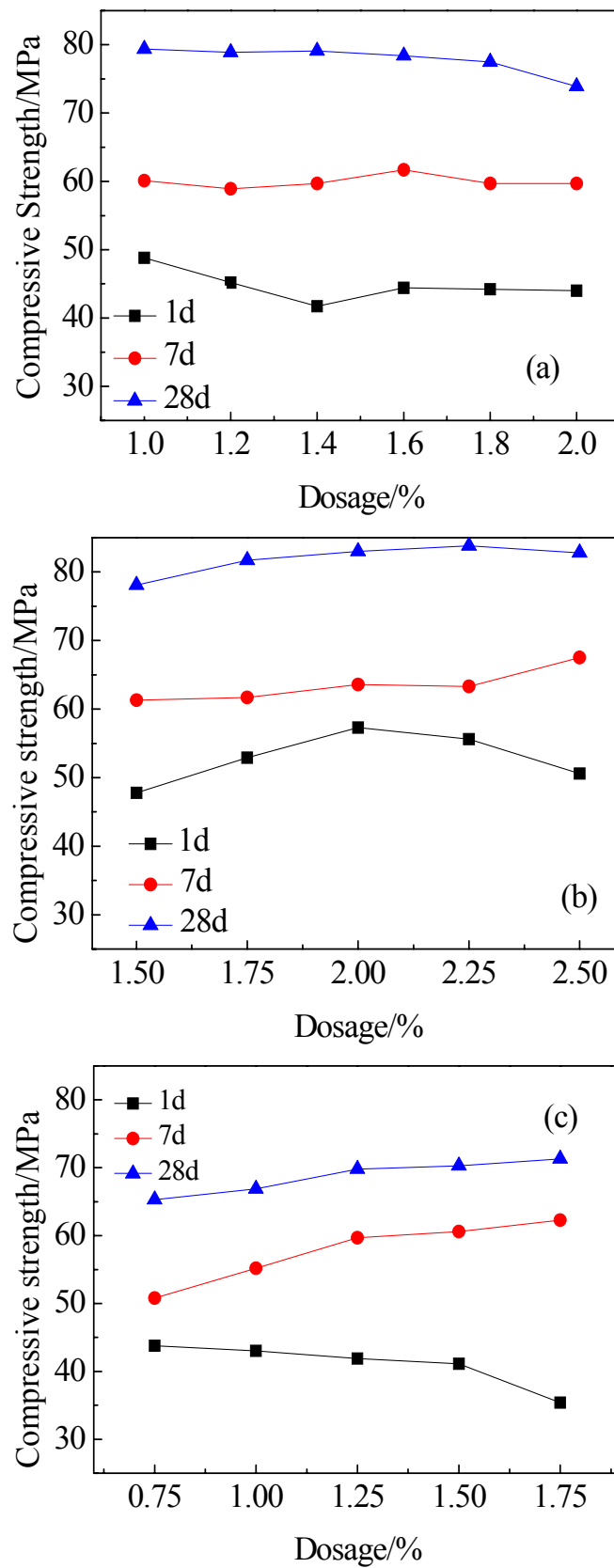


图 3.19 高效减水剂对硫铝酸盐水泥胶砂抗压强度的影响

(a) 萘系高效减水剂； (b) 氨基磺酸盐高效减水剂； (c) 聚羧酸高效减水剂

在图 3.19 (b) 中，氨基磺酸盐高效减水剂掺量在 1.5%~2.0% 时，其 1d 抗压

强度明显增加,但随着掺量的增加,在 2.0%~2.5%时,1d 抗压强度明显降低,而在 7d 和 28d,随着减水剂掺量的增加,其抗压强度呈增长趋势,其 28d 的强度高于 80MPa。在图 3.19 (c) 中,随着聚羧酸高效减水剂掺量的增加,浆体的流动度变大,凝结时间明显延长,水化速率变慢,使得硫铝酸盐水泥 1d 的抗压强度明显降低,比图 3.19 (a) 和 3.19 (b) 降低更加明显,而伴随水化时间的延长,7d 和 28d 的抗压强度随减水剂掺量的增加而增加,但也明显低于同龄期条件下 3.19 (a) 和 3.19 (b) 的强度。

从图 3.19 来看,三者 7d 与 28d 之间的抗压强度增长幅度比较大,但氨基磺酸盐高效减水剂对硫铝酸盐水泥胶砂强度的影响效果要优于萘系高效减水剂对其影响,聚羧酸高效减水剂对水泥的强度影响小一些,与前面流动性、凝结时间及抗折强度是一致的。

3.5.4 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥胶砂抗压强度的影响

(1) 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥胶砂抗压强度的影响

图 3.20 (a) 和 3.20 (b) 显示了两种不同缓凝剂与掺萘系高效减水剂对硫铝酸盐水泥胶砂强度的影响情况,由图 3.20(a)可见,柠檬酸在掺量范围为 0.03~0.15% 内,随着柠檬酸掺量的增加,各龄期的抗压强度变化幅度不大,略有增加,但均低于不掺柠檬酸时的基准体系抗压强度。在图 3.20 (b) 表现出类似的规律,葡萄糖酸钠掺量在 0.03%~0.15% 以内,随掺量的增加,1d 的抗压强度随葡萄糖酸钠掺量的增大而减小,降低比较明显,说明葡萄糖酸钠的缓凝作用比较强,延迟水泥的水化,使得早期强度比较低。7d 试件强度明显高于掺柠檬酸 7d 的抗压强度,而掺量在 0.09%~0.15% 以内,7d 强度明显降低,但 28d 的抗压强度比单掺萘系减水剂的抗压强度低得多。总的来说,随着葡萄糖酸钠掺量的增加,不同龄期的抗压强度均较不掺缓凝剂时有较大幅度的降低。当掺量为 0.15% 时对强度的负面影响最为明显,1d、7d 及 28d 抗压强度分别降低 34%、22% 及 13%。

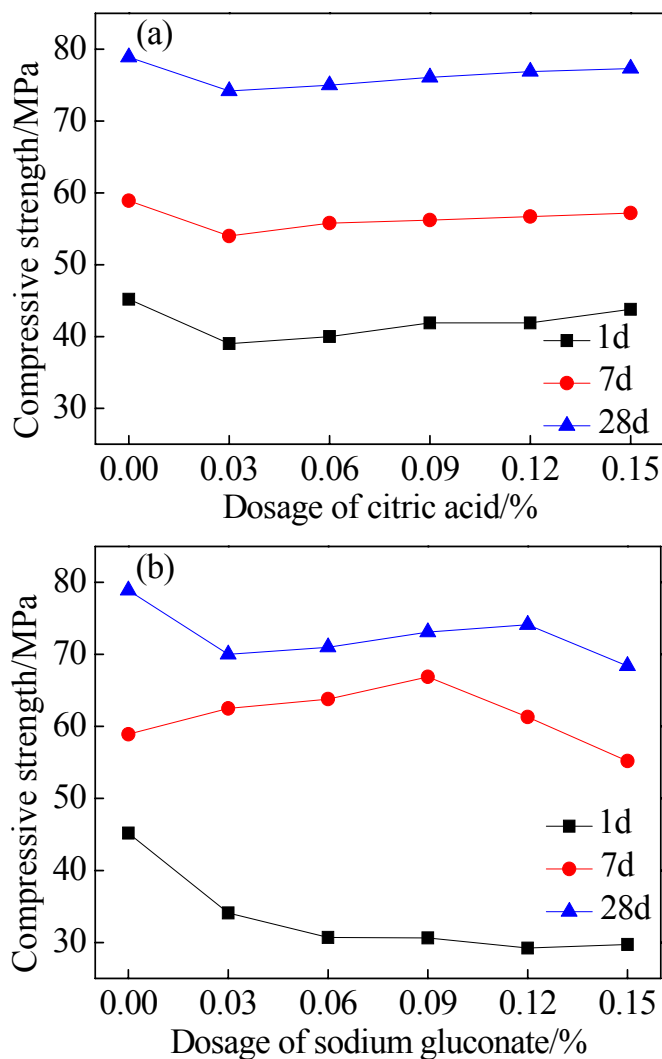


图 3.20 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥胶砂抗压强度的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

可见,葡萄糖酸钠的缓凝作用比柠檬酸强,而萘系减水剂使得水泥颗粒分散,浆体变稀,二者结合起来,对强度、流动性及凝结时间有很大影响,掺缓凝剂虽然解决了水化凝结速度过快的难题,但掺量过大时对早期强度和后期强度均有负面影响。

(2) 缓凝剂与氨基磺酸盐高效减水剂复掺对水泥胶砂抗压强度的影响

图 3.21 (a) 和 3.21 (b) 显示两种不同缓凝剂分别掺入到氨基磺酸盐高效减水剂对水泥胶砂强度的影响。由图 3.21 (a) 可见,柠檬酸在掺量范围 0.03~0.15% 内,随掺量的增加,不同龄期的抗压强度变化幅度有明显的下降趋势。从图 3.21 可以看出,1d 到 7d 水泥胶砂强度增长比较快,而 7d 到 28d 的强度增长比较慢,除 1d 的抗压强度高于基准体系的抗压强度,则 7d 和 28d 的强度均低于不掺柠檬酸时基准体系的抗压强度。

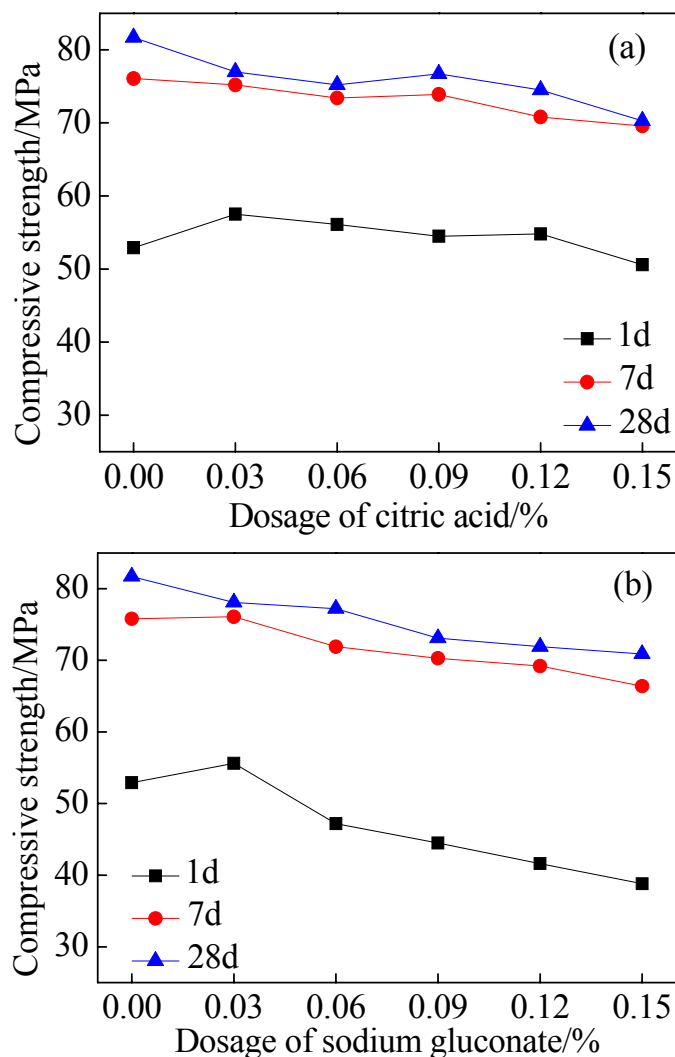


图 3.21 缓凝剂与氨基磷酸盐高效减水剂复掺对水泥胶砂抗压强度的影响
(a) 柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

而图 3.21 (b) 表现出类似的规律, 葡萄糖酸钠在掺量范围 0.03%~0.15% 内, 随掺量的增加, 1d 的抗压强度随葡萄糖酸钠掺量的增大而减小, 且减小幅度比较大, 7d 和 28d 的抗压强度也有较为明显的减小, 同样其强度在 1d 到 7d 之间增长比较快, 说明了硫铝酸盐水泥早期强度发展比较快, 但是掺缓凝剂虽然解决了水化凝结速度过快的难题, 而掺量过大时对早期强度和后期强度均有负面影响, 并且两种缓凝剂对氨基磷酸盐硫铝酸盐水泥胶砂强度的负面影响更大些, 流动性比较好, 凝结时间延长, 但强度却明显降低了, 这也说明他们之间存在着一定的因果联系。

(3) 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂复掺对水泥胶砂抗压强度的影响

图 3.22 与图 3.21 相似, 随着两种缓凝剂分别掺入到聚羧酸高效减水剂中, 随着缓凝剂掺量的增加, 在不同龄期的抗压强度都是呈递减趋势, 缓凝剂使掺高效

减水剂的水泥胶砂抗压强度均减小，但掺葡萄糖酸钠的减小幅度较柠檬酸大，这也与前面的流动性和凝结时间的结果是一致的。

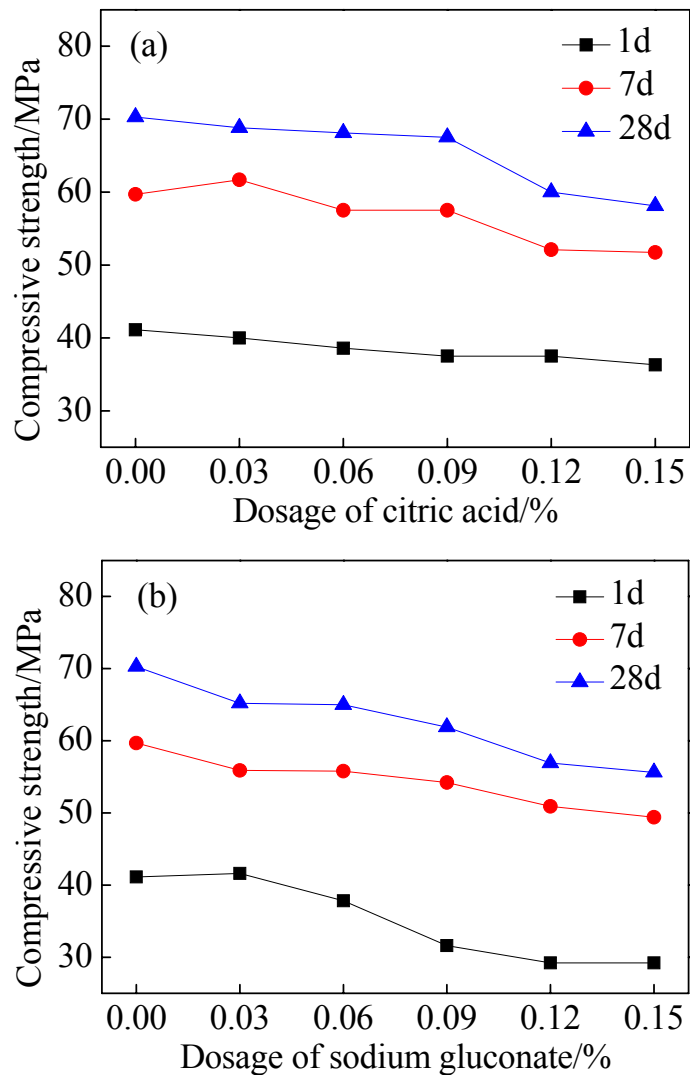


图 3.22 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂复掺对水泥胶砂抗压强度的影响
(a) 柠檬酸；(b) 葡萄糖酸钠

由此可知，硫铝酸盐水泥早期强度增长比较快，后期发展缓慢，增加高效减水剂或缓凝剂的掺量虽然可以使浆体流动性增加并且减少经时损失，但却对强度产生不良影响，因此，选择合适的外加剂掺量来保证水泥水化硬化强度具有重要意义。

随着养护时间的延长，水泥的抗压强度增加。这主要是因为可以填充孔隙使结构致密的钙矾石快速形成和累积的水化产物作为胶接材料填充在空隙中。钙矾石有比较大的体积，这可以使导致强度降低的气孔沉淀，尤其在水化早期阶段。同时， AH_3 作为一种无定型的胶接材料在的 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 水化过程中形成，它可以结合多齿的水泥相。

可用 XRD 来分析水化过程中水化产物的大致生成量,用 SEM 可以分析在两种缓凝剂存在的情况下,掺高效减水剂硫铝酸盐水泥浆体的微观形貌对其强度的影响变化。

3.6 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体水化产物的影响

硫铝酸盐水泥的主要组成成分是 $C_4A_3\bar{S}$, 早期迅速水化生成 AFt, 而 AFt 的结晶过程的快慢是水泥水化过程的一个重要反应, 并直接对水泥浆体的流动性、凝结时间及硬化水泥的早期后期强度产生一定的影响。

根据《硫铝酸盐水泥》(GB20472-2006)由于硫铝酸盐水泥是以 1d 和 7d 强度来确定强度等级的,因此本文采用测试 7d 的水化产物来分析高效减水剂和缓凝剂对胶砂强度的影响规律。

3.6.1 高效减水剂对水泥浆体水化产物的影响

图 3.23 分别显示了萘系高效减水剂、氨基磺酸盐高效减水剂、聚羧酸高效减水剂三种不同高效减水剂对硫铝酸盐水泥浆体 7d 水化产物的影响。从图 3.23 可以看出,伴随低碱硫铝酸盐水泥水化时间的延长,在 7d 的产物中出现了大量的钙矾石与氢氧化钙,但从三者的对比来看,图 3.23 (b) 中单掺氨基磺酸盐高效减水剂生成的水化产物钙矾石、氢氧化钙的量比较多,而图 3.23 (a) 中萘系高效减水剂生成的水化产物 AFt、 $Ca(OH)_2$ 相对与图 3.23 (b) 要少一点,则图 3.23 (c) 中掺聚羧酸高效减水剂生成的水化产物相对较少,这些水化产物及其生成量的多少对水泥强度产生了一定的影响,这也与前面所测试的低碱硫铝酸盐水泥胶砂强度的结果是一致的。

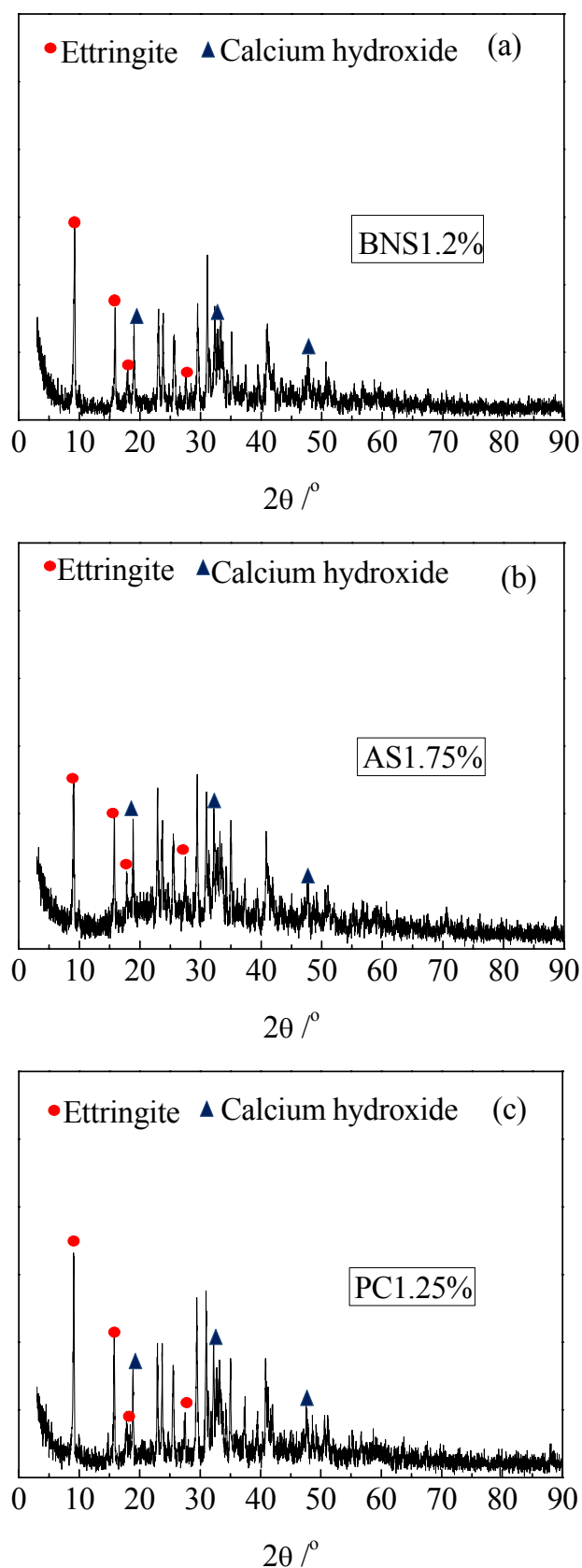


图 3.23 掺高效减水剂硫铝酸盐水泥浆体 7d 时 XRD 测试结果
(a) 萘系高效减水剂；(b) 氨基磺酸盐高效减水剂；(c) 聚羧酸高效减水剂

3.6.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体水化产物的影响

为了分别研究以萘系高效减水剂、氨基磺酸盐高效减水剂及聚羧酸高效减水剂为基体，掺入一定量的柠檬酸、葡萄糖酸钠对硫铝酸盐水泥水化浆体中钙矾石的影响，将外加剂掺入到水泥浆体中，在凝结硬化 7d 时终止水化，采用 XRD 测试观察钙矾石及氢氧化钙生成量的高低。

(1) 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥浆体水化产物的影响

低碱硫铝酸盐水泥的主要矿物成分为无水硫铝酸钙，其水化产物生成大量的 AFt，对水泥早期和后期的强度产生重要的影响。

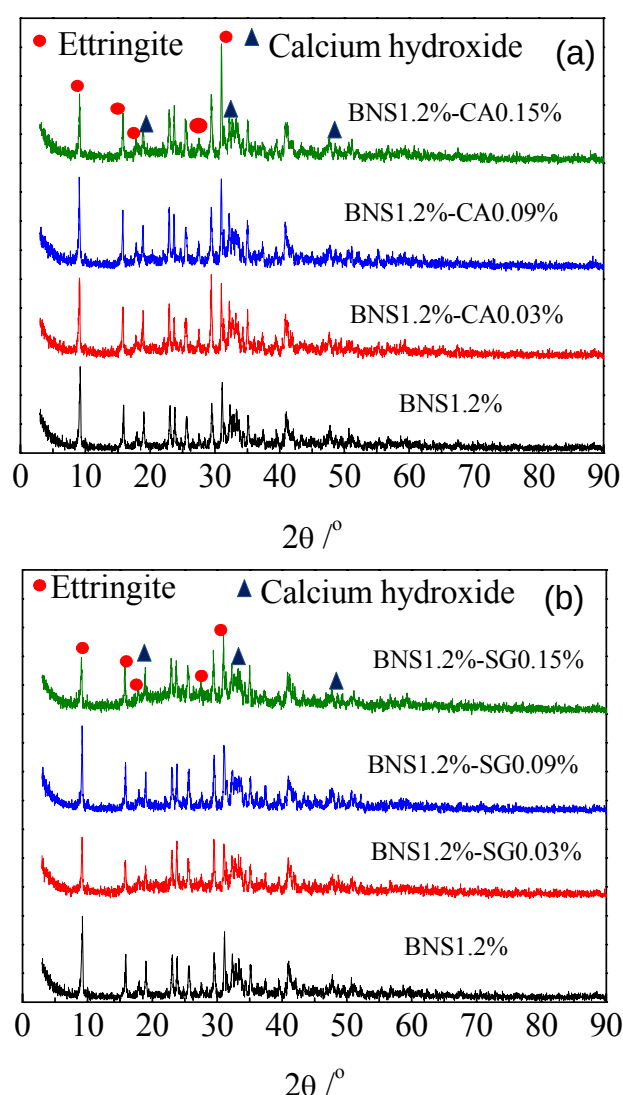


图 3.24 缓凝剂对掺萘系高效减水剂水泥浆体 7d 时 XRD 的测试结果
(a)柠檬酸；(b)葡萄糖酸钠

由图 3.24 (a) 和 3.24 (b) 萘系高效减水剂中分别掺入不同量的柠檬酸与葡萄糖酸钠缓凝剂可见，7d 时的水化产物中，AFt、氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 含量很高，

且物质的种类没有发生变化,说明水化反应没有发生改变。在图 3.24(a)中看到,随着柠檬酸掺量的增加,钙矾石和 Ca(OH)_2 的峰值均有一定程度降低;而在图 3.24(b)中,随着葡萄糖酸钠掺量的增加,AFt 和 Ca(OH)_2 的峰值均略有明显的降低,表明缓凝剂的掺入降低了水泥的水化程度,从而导致各龄期时抗压强度的降低。

(2) 缓凝剂与氨基磺酸盐高效减水剂复掺对水泥浆体水化产物的影响

在图 3.25(a)和 3.25(b)氨基磺酸盐高效减水剂中,分别掺入不同量的柠檬酸或葡萄糖酸钠缓凝剂可见,图 3.25(a)中随着柠檬酸掺量在 0.03%~0.09% 时,硫铝酸盐水泥浆体水化产物中的 AFt 和 Ca(OH)_2 略有增加,但当柠檬酸的掺量增加到 0.15% 时,水化产物中的 AFt 和 Ca(OH)_2 有一定程度的增加,对其强度会产生一定的影响。在图 3.25(b)中随着葡萄糖酸钠掺量不断的增加,其明显看出水化产物中 AFt 和 Ca(OH)_2 不断的降低。

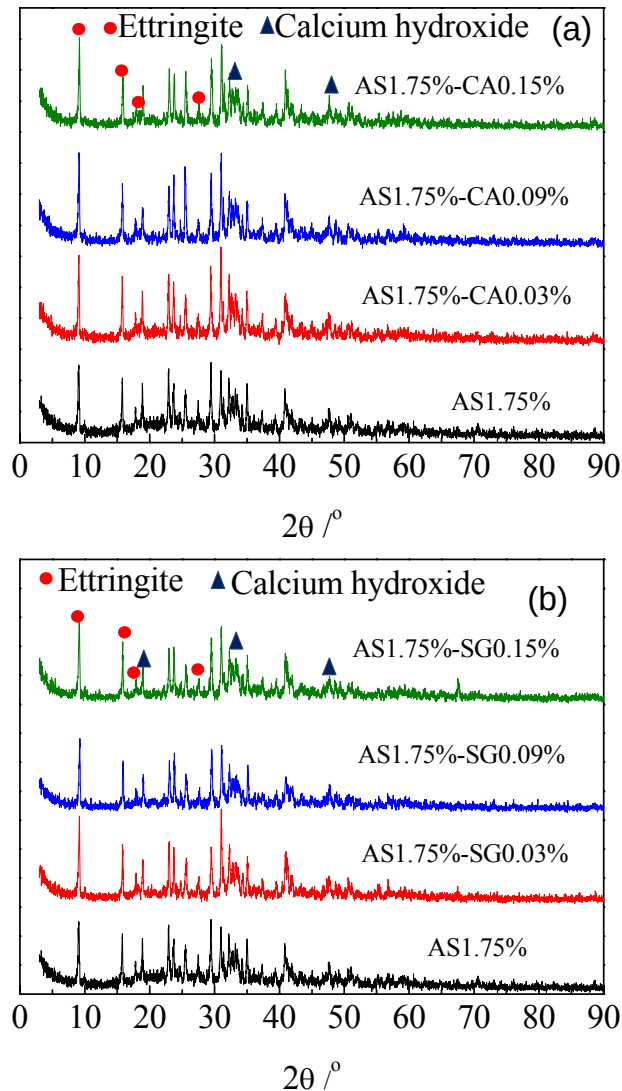


图 3.25 缓凝剂对掺氨基磺酸盐高效减水剂水泥浆体 7d 时 XRD 的测试结果
(a)柠檬酸; (b)葡萄糖酸钠

对比图 3.25 (a) 与 3.25 (b) 可以看出, 掺葡萄糖酸钠的缓凝效果更加明显, 比柠檬酸对硫铝酸盐水泥水化产物的影响更加突出些。

(3) 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂复掺对水泥浆体水化产物的影响

在图 3.26 (a) 和 3.26 (b) 中, 以 1.75% 聚羧酸高效减水剂为基准, 分别掺入不同量的柠檬酸或葡萄糖酸钠, 随着两种缓凝剂掺量不断的增加, 其硫铝酸盐水泥的水化产物也有一定的变化。

在图 3.26 (a) 和 3.26 (b) 中, 明显的看出随柠檬酸和葡萄糖酸钠掺量的增加, 水化产物中的钙矾石和氢氧化钙逐渐的减少, 但掺入葡萄糖酸钠使得水化产物中的二者减少的更加明显, 这也说明了葡萄糖酸钠对水化产物中生成的钙矾石的抑制效果更加明显, 也说明其缓凝效果比柠檬酸要好得多。

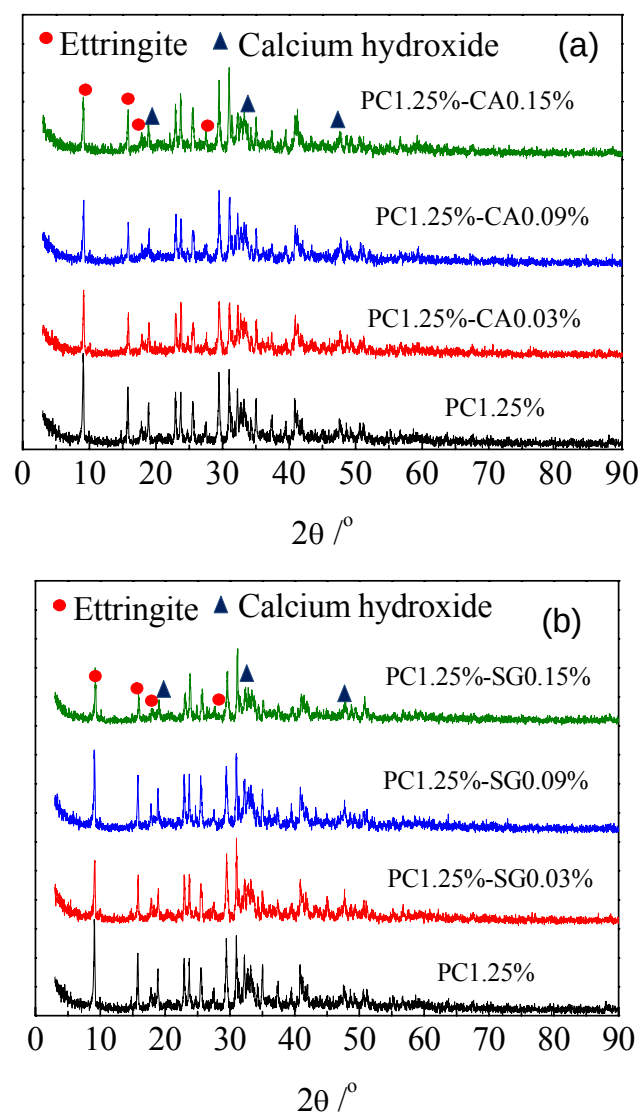


图 3.26 缓凝剂对掺聚羧酸高效减水剂水泥浆体 7d 时 XRD 的测试结果
(a)柠檬酸; (b) 葡萄糖酸钠

3.7 缓凝剂与高效减水剂对水泥浆体微观形貌的影响

硫铝酸盐水泥凝结硬化过快的主要原因就是水化过程中钙矾石的大量生成，但掺高效减水剂的硫铝酸盐水泥浆体强度变化差异的主要原因之一可能就是钙矾石结晶形状的影响。本文在掺入化学外加剂的情况下，观测了硫铝酸盐水泥 7d 水化产物的微观形貌。

3.7.1 高效减水剂对水泥浆体微观形貌的影响

由图 3.27 可以看出，掺入三种不同的高效减水剂时，在 7d 的水泥硬化浆体中均有不同量的钙矾石生成，从 3.27 (a) 和 3.27 (b) 图中可以看出，当掺入一定量的萘系高效减水剂和氨基磺酸盐高效减水剂时，有分布广泛的针状结构的钙矾石晶体出现。但当掺入一定量的聚羧酸高效减水剂时，针状结构的钙矾石晶体有所减少，且有些钙矾石已经不具备针状结构，有增粗的趋势。

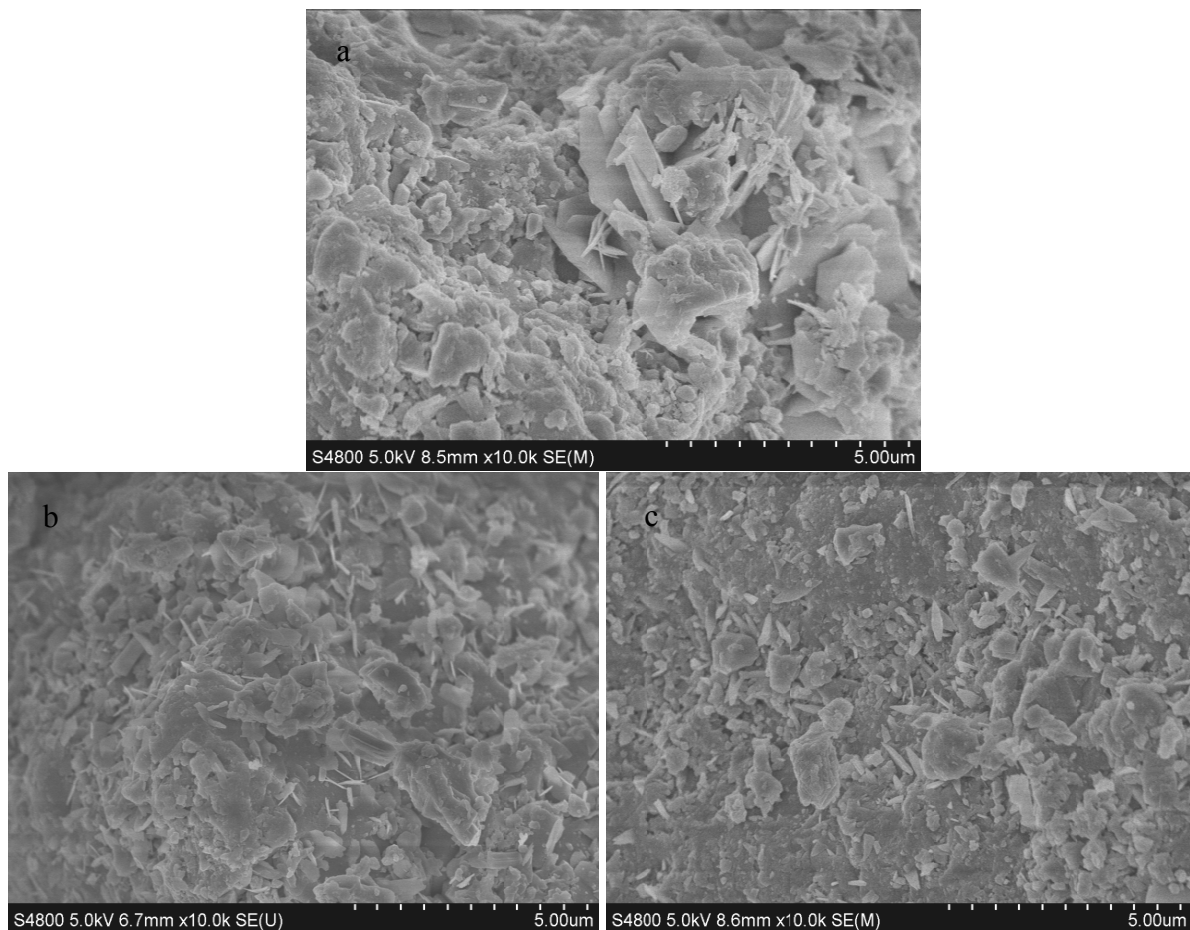


图 3.27 高效减水剂对硫铝酸盐水泥浆体 7d 水化形貌结构的影响
(a) 1.2%萘系减水剂； (b) 1.75%氨基磺酸盐减水剂； (c) 1.25%聚羧酸减水剂

3.7.2 缓凝剂与高效减水剂复掺对水泥浆体微观形貌的影响

(1) 缓凝剂与萘系高效减水剂复掺对水泥浆体微观形貌的影响

由图 3.28 (a) 和 3.28 (b) 分别可以看出, 当萘系高效减水剂与柠檬酸同时掺入到硫铝酸盐水泥浆体中, 其 7d 水化硬化形貌中钙矾石的量增多, 且多呈现棒状结构; 当萘系高效减水剂与葡萄糖酸钠同时掺入到硫铝酸盐水泥浆体中, 同一时期内钙矾石的数量明显减少, 其形状以不具备针状结构; 二者的晶粒尺度明显增大。

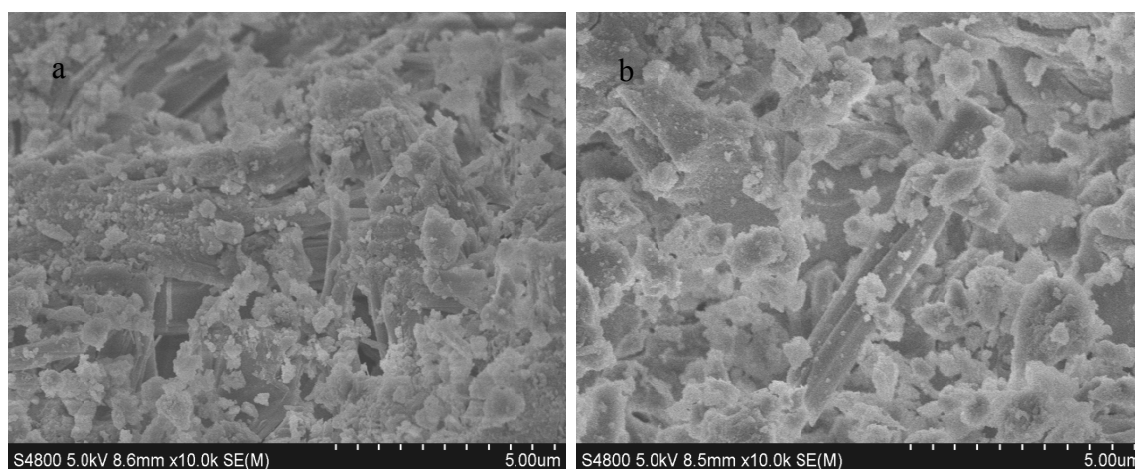


图 3.28 缓凝剂对掺高效减水剂硫铝酸盐水泥 7d 水化形貌结构的影响

(a) 0.09%CA/1.2%萘系高效减水剂 ; (b) 0.09%SG/1.2%萘系高效减水剂

(2) 缓凝剂与氨基磺酸盐高效减水剂对水泥浆体微观形貌的影响

在图 3.29 (a) 中, 当一定量的氨基磺酸盐高效减水剂与柠檬酸同时掺入到硫铝酸盐水泥浆体中, 其 7d 的水化产物中呈现大量的针状、棒状的钙矾石晶体, 其部分被氢氧化钙晶体所包裹着。

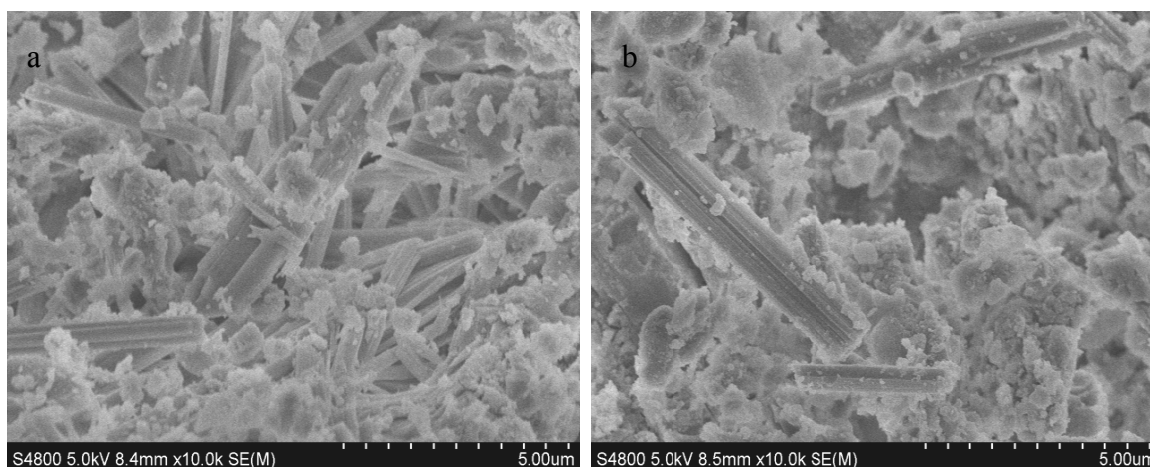


图 3.29 缓凝剂对掺高效减水剂硫铝酸盐水泥 7d 水化形貌结构的影响

(a) 0.09%CA/1.75%氨基磺酸盐高效减水剂 ; (b) 0.09%SG/1.75%氨基磺酸盐高效减水剂

而在图 3.29 (b) 中, 当同等掺量的氨基磺酸盐高效减水剂与葡萄糖酸钠同掺入到水泥浆体中, 明显可以看出在 7d 的水化产物中出现一定量的棒状的钙矾石, 比同等掺量的柠檬酸缓凝剂所生成的钙矾石要少得多。

(3) 缓凝剂与聚羧酸高效减水剂对水泥浆体微观形貌的影响

在图 3.30 (a) 和 3.30 (b) 中, 同等掺量的聚羧酸高效减水剂分别于柠檬酸、葡萄糖酸钠掺入到硫铝酸盐水泥浆体中, 其 7d 的水化产物形貌分别如图 3.30(a) 和 3.30 (b) 所示: 掺柠檬酸的水泥浆体生成一定量的棒状的钙矾石, 可以看出有很多被氢氧化钙晶体所覆盖; 而掺入葡萄糖酸钠的水泥浆体出现了一定量的棒状及层状的钙矾石。

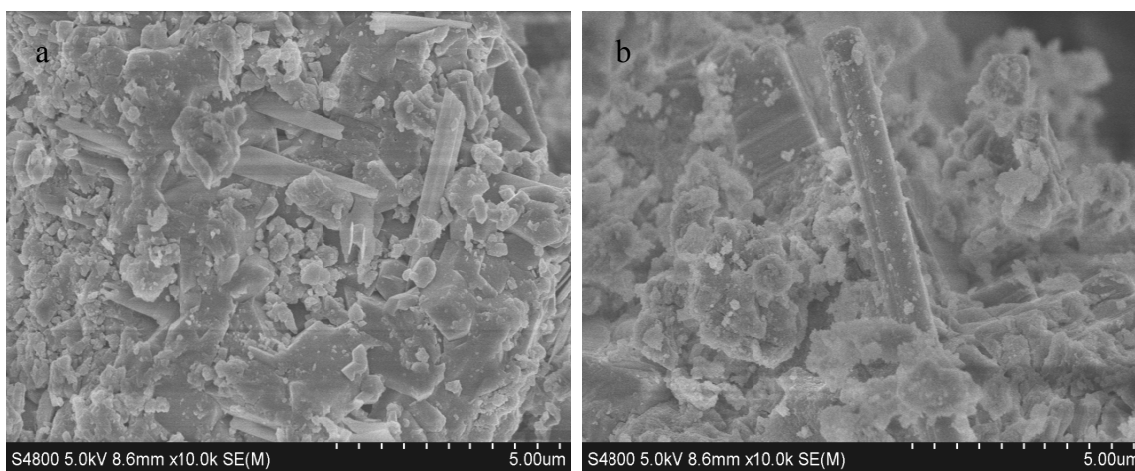


图 3.30 缓凝剂对掺高效减水剂硫铝酸盐水泥 7d 水化形貌结构的影响

(a) 0.09%CA/1.25%聚羧酸高效减水剂 ; (b) 0.09%SG/1.25%聚羧酸高效减水剂

从以上微观形貌图可见, 在掺入一定量的化学外加剂时, 硫铝酸盐水泥浆体中钙矾石的形貌特征可能产生不同的差异性, 柠檬酸在一定程度上促进了钙矾石的生成与结晶, 而葡萄糖酸钠在一定程度上抑制了钙矾石的生成与结晶。这也与前面硫铝酸盐水泥浆体的流动性、凝结时间及强度存在着一定的关系。

4 结论与展望

4.1 结论

本文研究了柠檬酸和葡萄糖酸钠两种缓凝剂分别与萘系高效减水剂、氨基磺酸盐高效减水剂、聚羧酸高效减水剂复掺对硫铝酸盐水泥流动性、凝结时间及强度的影响规律，并通过吸附量、Zeta 电位、水泥产物等研究对影响规律进行了分析，得到主要结论如下：

(1) 分别掺少量的萘系、氨基磺酸盐及聚羧酸高效减水剂时，硫铝酸盐水泥浆体的流动性较低、凝结时间很短，但随着三种减水剂掺量的增加，其流动度增加、凝结时间有所延长。

(2) 柠檬酸和葡萄糖酸钠以不同掺量与上述三种减水剂复掺时，可大幅度提高水泥浆体的流动性，延长凝结时间，但对水泥强度有一定负面影响。

(3) 吸附量的测试结果表明柠檬酸与高效减水剂在水泥颗粒上存在竞争吸附现象，而葡萄糖酸钠促进了水泥浆体对高效减水剂的吸附。

(4) XRD的测试结果表明柠檬酸和葡萄糖酸钠与三种高效减水剂复合掺入带水泥浆体中，均使得水化生成物钙矾石和氢氧化钙有所下降。SEM的测试结果表明柠檬酸和葡萄糖酸钠分别与萘系高效减水剂、氨基磺酸盐高效减水剂及聚羧酸高效减水剂掺入到水泥浆体中，抑制了钙矾石的生成和结晶，其晶体结构发生变化，而葡萄糖酸钠抑制作用更加明显。

4.2 展望

硫铝酸盐水泥体系是一种多相水硬性胶凝材料，影响其浆体流动性、凝结时间及胶砂强度的因素相当复杂，虽然本文研究了萘系高效减水剂、氨基磺酸盐高效减水剂及聚羧酸高效减水剂与柠檬酸和葡萄糖酸钠对硫铝酸盐水泥浆体流动性、凝结时间及强度的影响，但是由于硫铝酸盐水泥体系的复杂性、理论基础及研究方法的局限性等多方面因素的影响，仍有许多复杂问题需要进一步深入研究：

(1) 由于缓凝剂与掺高效减水剂对水泥浆体的流动性影响很大，而采用水泥浆体作为研究对象时，成分过于复杂，缓凝剂的作用机理尚无法全面而深入地予以阐述，所以有必要采用水泥单矿物作为研究对象予以研究。

(2) 缓凝剂与掺高效减水剂对水泥浆体流动性的影响效果和机理，还需要进

一步完善与补充；对于柠檬酸的竞争吸附及葡萄糖酸钠促进吸附的原因，还需要进行进一步的研究。

参考文献

- [1]汪宏涛, 曹巨辉. 低成本、高耐久环保型 GRC 配置技术[J]. 建筑技术, 2007(2): 148-151.
- [2]隋同波, 文寨军. 我国特种水泥的发展及展望[J]. 硅酸盐通报, 2005(5): 52-54.
- [3]彭艳周, 丁庆军, 胡曙光. 硫铝酸盐水泥早强微膨胀钢管混凝土的制备[J]. 建筑材料学报, 2008(6): 636-642.
- [4]李德栋. 硫铝酸盐水泥若干问题的探讨[J]. 水泥技术, 2001, 17(4): 69-71.
- [5]Yan P. Investigation oil the hydration of Sr-and Ba-bearing sulphoaluminate[J]. Chemistry of Cement, 1992, 9(1): 411-417.
- [6]沈威, 黄文熙, 闵盘荣, 等. 水泥工艺学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986: 244-248.
- [7]Taylor H F W. Cement chemistry[M]. London: Academic Press Limited, 1990: 183-320.
- [8]唐晓娟, 芦令超. 阿利特—硫铝酸盐水泥水化硬化研究进展[J]. 济南大学学报, 2006, 20(3): 202-204.
- [9]王燕谋. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999, 30.
- [10]Sherman N, Beretka J, et al. Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(1): 113-126.
- [11]董发勤, 杨玉山. 生态环境矿物功能材料[J]. 功能材料, 2009, 40(5): 713-716.
- [12]Glasser F P, Zhang L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 1881-1886.
- [13]Keith Quillin. Performance of belite-sulfoaluminate cements[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 1341-1349.
- [14]Aljunan P, Michael R. Silsbee, Della M. Roy. Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by products[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 1305-1311.
- [15]侯运炳, 曹文虎, 王炳文, 等. 高活性阿利特硫铝酸盐水泥及其水化反应[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(6): 631-633.
- [16]张丕兴. 硫铝酸盐水泥的理化分析研究[J]. 水泥工程, 2009(3): 19-22.

- [17]周华新, 刘加平, 刘建忠. 低碱硫铝酸盐水泥水化硬化历程调控及其微结构分析[J]. 新型建筑材料, 2012, 39(1): 04-08.
- [18]杨克锐, 张彩文. 延缓硫铝酸盐水泥凝结的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 155-160.
- [19]H.El-Didamony. Characteristics of cement pastes containing sulphoaluminate and belite prepared from nano-materials[J]. Construction and Building Materials, 2013, 38: 14-21.
- [20]彭家惠, 楼宗汉. 钙矾石形成机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 285(6): 511-515.
- [21]张 鸣, 张德成, 吴 波, 等. 外加剂与硫铝酸盐水泥相容性研究[J]. 济南大学学报, 2006, 20(2): 125-129.
- [22]叶正茂, 李 良, 孟祥谦, 等. 聚合物硫铝酸盐水泥基材料的黏结性能[J]. 混凝土, 2010, 24(4): 331-333.
- [23]王燕谋, 苏慕珍. 第三系列水泥—硫（铁）铝酸盐水泥系列介绍[J]. 混凝土, 1994(01): 23-24.
- [24]刁江京. 硫铝酸盐水泥性能及在 GRC 制品业的应用初探[J]. 水泥工程, 2003(3): 7-11.
- [25]仲朝明, 邵正明, 王晓丰, 等. 高速铁路桥梁盆式橡胶支座灌浆料的研制及应用[J]. 铁道建筑, 2009(10): 18-21.
- [26]魏莹莹, 胡文, 姜欢. 高性能超早强砂浆的研制与性能优化[J]. 城市建设理论研究, 2013(36): 216-220.
- [27]周华新, 刘加平, 刘建忠. 低碱硫铝酸盐水泥水化硬化过程的温度敏感性及其对策[J]. 混凝土, 2011(12): 9-10.
- [28]候文萍, 付兴华, 黄世峰, 等. 外加剂在硫铝酸盐水泥系统中的作用[J]. 济南大学学报, 2002, 16(1): 6-10.
- [29]袁润章. 胶凝材料(第二版) [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996.
- [30]Marta García-Maté, Isabel Santacruz, et al. Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34: 684-691.
- [31]Laure Pelletier, Frank Winnefeld, et al. The ternary system Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and

- mortar properties[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32: 497-507.
- [32] Yishun Liao, Xiaosheng Wei, et al. Early hydration of calcium sulfoaluminate cement through electrical resistivity measurement and microstructure investigations[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25: 1572-1579.
- [33] Laure Pelletier-Chaignat, Frank Winnefeld, et al. Beneficial use of limestone filler with calcium sulfoaluminate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 26: 619-627.
- [34] 乔敏, 俞演辉, 冉千平, 等. 超长侧链型聚羧酸梳形共聚物对水泥早期水化的影响[J]. *功能材料*, 2012, 43(12): 1561-1563.
- [35] Saric-Coric M, Khayat K H. Performance characteristics of cement grouts made with various combinations of high-range water reducer and cellulose-based viscosity modifier[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, (33): 1999-2008.
- [36] 苏雷, 马保国, 蹇守卫, 等. 纤维素醚—膨胀珍珠岩耦合作用下水泥浆体早期水化规律[J]. *功能材料*, 2012, 43(15): 2102-2105.
- [37] 陈建奎. 混凝土外加剂原理与应用[M]. 北京: 中国计划出版社, 2004, 11-27.
- [38] Kosmatka SH, Kerkhoff B, Panarese WC. 混凝土设计与控制 (14 版) [J]. 钱觉时译. 重庆大学出版社, 2005, 6: 130.
- [39] Uchikawa H, Hanehara S, Sawak D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*[J], 1997, 27(1): 37-50.
- [40] Sugamata T, Edamasu Y. Quantitative evaluation on the dispersing retention effect of a super-plasticizer[J]. *Transactions of the Japan Concrete Institute*, 2000, 22(1): 1-8.
- [41] 刘通, 李艳君, 等. 阿利特—硫铝酸盐水泥对萘系高效减水剂的吸附研究[J]. *混凝土*, 2013(4): 73-76.
- [42] 马保国, 杨虎, 等. 葡萄糖酸钠对萘系减水剂在水泥表面吸附的影响[J]. *离子交换与吸附*, 2012, 28(4): 299-303.
- [43] 黄土元, 邬长森, 杨荣俊, 等. 混凝土外加剂对硫铝酸盐水泥水化历程的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2011(2): 7-12.
- [44] 马保国, 朱艳超, 胡迪, 等. 甲酸钙对硫铝酸盐水泥早期水化过程的影响[J]. *功能材料*, 2013, 44(12): 1763-1767.

- [45]张德成, 肖传明, 张云飞, 等. 外加剂对硫铝酸盐水泥的影响[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(4): 816-818.
- [46]候文萍, 付兴华, 张华杰, 等. 外加剂对硫铝酸盐水泥性能影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2003, 22(2): 15-19.
- [47]杜 鹏, 叶正茂, 程 新, 等. 改性硼酸延缓硫铝酸盐水泥的凝结[J]. 济南大学学报, 2011, 25(2): 115-118.
- [48]Guoxin Li, Tingshu He, Dawei Hu, Rujie Huang, Chen Shi. Effects of retarders on the fluidity pastes containing β -naphthalenesulfonic acid-based superplasticiser [J]. Advances in Cement Research, 2012, 24(4): 203-210.
- [49]Guoxin Li, Tingshu He, Dawei He, Chen Shi. Effects of two retarders on the fluidity of pastes plasticized with aminosulfonic acidbased superplasticizers [J]. Construction and Building Materials, 2012, 26(1): 72-78.
- [50]Zhang D, Ju BZ, Zhang SF, He L, Yang JZ. The study on the dispersing mechanism of starch sulfonate as a water-reducing agent for cement[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32 (2) : 187-198.
- [51]Plank J, Hirsch C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(1): 537-542.
- [52]伍勇华, 何廷树等. 葡萄糖酸钠与高效减水剂复合使用对水泥水化历程的影响[J]. 西安建筑科技大学学报, 2008, 40(6): 806-809.

附录 研究生期间发表的论文

- [1]李国新, 李艳超, 史 琛, 王 琼, 陈 畅. 缓凝剂对掺有萘系高效减水剂硫铝酸盐水泥流动性和强度的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3295-3299.
- [2]欧阳孟学, 张凯峰, 郭 艳, 李艳超, 等. 增效剂在商品混凝土中应用研究[J]. 江西建材, 2014(12): 106-110.

致谢

我在西安建筑科技大学的三年学习生活即将结束。回首过去的三年，我在学习上和思想上都受益匪浅，当然，我更清楚这些进步与各位老师、同学及朋友的关心、支持与鼓励是分不开的。

首先衷心感谢我的导师李国新教授在学习过程中给予的各种帮助和启发以及为毕业课题研究提供的各种便利条件。李老师乐观向上的性格、渊博的知识、敏捷的思维、善于发现问题和解决问题的能力以及在做科研方面创新的思维和长远的眼光，在整个项目选题、实验方案制定、实验进程安排等方面都倾注了大量的心血。尤其是李老师严谨负责的治学态度，给我留下了深刻的印象，正是因为有他的指导与帮助，才使本研究得以顺利完成，李老师的态度让我受益匪浅，并将影响我的一生。

其次衷心感谢陈畅老师和史琛老师在繁忙工作之余给予本研究的全力支持和悉心指导；并感谢建筑材料研究所辛勤工作的各位老师为我提供了很好的实验条件和环境。

感谢在实验过程中，给与我很大帮助的刘元鹏师弟和王琼同学，正因为他们的不辞劳苦和认真负责，使我的实验研究才得以顺利完成。

感谢父母对我的养育之恩，并深切感谢父母对我的学业给予的支持与鼓励，使我一点一滴的进步。

最后再次感谢所有给予我指导和帮助的各位老师和同学。