第 48 卷第 8 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 8
2020 年 8 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　August，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190847

负 10 ℃条件下缓凝剂对快硬硫铝酸盐水泥水化及强度的影响

王敬宇[1]，叶家元[1]，程　华[2]，史　迪[1]，任俊儒[2]，张文生[1]

(1. 中国建筑材料科学研究总院有限公司，绿色建筑材料国家重点实验室，北京 100024；
2. 陆军勤务学院军事设施系，重庆 401311)

摘　要：研究了–10 ℃环境中氯化钙溶液拌合冷物料条件下，硼砂、葡萄糖酸钠、L(+)-酒石酸对快硬硫铝酸盐水泥凝结硬化行为、强度发展的影响，分析了缓凝剂对水化产物的影响。结果表明：–10 ℃条件下采用氯化钙溶液拌合时，0.6%掺量硼砂可使初凝时间延长至 25 min、终凝时间延长至 28 min，而葡萄糖酸钠和 L(+)-酒石酸对初终凝时间影响不显著。随着硼砂、葡萄糖酸钠掺量的增加，不同龄期强度均逐渐下降，28 d 最大降低值可达到 25.5 MPa；L(+)-酒石酸会使得强度下降得更为明显，0.3%(质量分数)掺量时便会使得 1 d 抗压强度下降 10.9 MPa，0.6%掺量时 28 d 抗压强度下降 27.3 MPa。掺 0.6%硼砂的 1 d 试样中钙矾石的形貌未发生明显变化，但生成量减少 5.31%；葡萄糖酸钠使钙矾石呈短柱状，生成量几乎不变；L(+)-酒石酸使得钙矾石呈针状，生成量无明显变化。–10 ℃条件下硼砂可显著延长快硬硫铝酸盐水泥的凝结时间，且适当掺量时强度损失可接受，是适宜的缓凝剂；葡萄糖酸钠、L(+)-酒石酸的缓凝效果不明显，且会改变钙矾石的形态与分布，并会使强度显著下降。

关键词：快速硬化；硫铝酸盐水泥；缓凝剂；水化；强度
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1285–10
网络出版时间：2020–06–03



Effect of Retarder on Hydration and Strength of Rapid-hardening Calcium Sulphoaluminate Cement at –10 ℃

WANG Jingyu[1], *YE Jiayuan*[1], *CHENG Hua*[2], *SHI Di*[1], *REN Junru*[2], *ZHANG Wensheng*[1]
(1. The State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China;
2. Department of Military Facilities, Army Logistics University of PLA, Chongqing 401331, China)

Abstract: The effects of borax, sodium gluconate and L(+)-tartaric acid on the hardening behavior and strength development of rapid-hardening calcium sulphoaluminate cement mixed with calcium chloride solution at –10 ℃ were investigated. The results show that the initial and final setting time of rapid-hardening calcium sulphoaluminate cement mixed with calcium chloride solution prolonge to 25 min and 28 min with 0.6% borax at –10 ℃, respectively. However, the setting time of pastes with sodium gluconate or L(+)-tartaric acid does not extremely change. The strength gradually decreases in the samples with increasing the dosages of borax and sodium gluconate at different ages. A maximum reduction of 25.5 MPa occurs in those samples. The strength of samples containing L(+)-tartaric acid sharply decreases. A reduction of 10.9 MPa in 3-day samples containing 0.3% tartaric acid and 27.3 MPa in 28-day samples containing 0.6% tartaric acid occur. The presence of 0.6% borax does not change the morphology of ettringite at 1 d, but decreases the amount of ettringite by 5.31%. A short column-like ettringite in the samples with sodium gluconate and a needle-shaped-like ettringite in the samples with L(+)-tartaric acid are detected, respectively. However, the amount of ettringite in those two samples above has no remarkable change. Borax is a suitable retarder for calcium sulphoaluminate cement at –10 ℃ because of the feasibility of setting prolongation and the acceptable strength reduction. Sodium gluconate and L(+)-tartaric acid have a slight effect on the setting time but change the ettringite morphology and deteriorate the strength.

Keywords: rapid hardening; calcium sulphoaluminate cement; retarder; hydration; strength

收稿日期：2019–12–23。　修订日期：2020–01–21。
基金项目：军队后勤科研计划开放项目(BLJ18C014)资助；国家自然科学基金项目(51572252)资助。
第一作者：王敬宇(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：叶家元(1980—)，男，博士，高级工程师。

Received date: 2019–12–23.　**Revised date:** 2020–01–21.
First author: WANG Jingyu (1994–), male, Master candidate.
E-mail: wangjy123123@163.com
Correspondent authors: YE Jiayuan (1980–), male, Ph.D., Senior Engineer.
E-mail: yejiayuan@cbma.com.cn

我国冬季负温施工越来越常见，开发满足负温环境要求的水泥基胶凝材料显得极为迫切。硫铝酸盐水泥除了具有早期强度高、收缩小、抗冻和抗渗性能好的优点外，还具有良好的低温水化与硬化性能，显示出用作低温或负温环境胶凝组分的潜力[1]。相关研究表明，硫铝酸盐水泥在低温及负温下水化反应仍可进行，且水化产物种类不会发生变化：低温(0 ℃)养护延缓了硫铝酸盐水泥的水化，使得硫铝酸盐水泥早期水化程度大幅降低，但 2~3 d 时水化程度出现大幅增长；此条件下，水化 1 d 时就出现了硫铝酸盐水泥的标志性水化产物——钙矾石，并伴随有单硫型水化硫铝酸钙、铝胶等产物的生成。正是因为水化可持续进行且水化产物未改变，0 ℃条件下硫铝酸盐水泥的强度虽然不及常温环境成型、养护试样的发展快，但仍可持续增长，28 d 时抗压强度可达 60 MPa，仅比 20 ℃养护试样的低 6 MPa；–5 ℃条件下掺加亚硝酸盐防冻剂后 28 d 强度可达 50 MPa 以上[2–4]。

钙矾石作为硫铝酸盐水泥的主要水化产物，是强度的主要来源[5–6]，因此钙矾石的形态特征及其生成数量对硫铝酸盐水泥早期强度及后期强度发展有至关重要的影响[7–9]。研究表明：常温下缓凝剂可有效调控钙矾石的生成过程，进而控制硫铝酸盐水泥的凝结硬化行为。硫铝酸盐水泥的常用缓凝剂有硼砂、硼酸、葡萄糖酸钠、L(+)-酒石酸等。硼砂、硼酸主要是通过抑制反应物的溶解达到控制水化速率的效果[10–12]。结果表明：0.5%硼砂可使硫铝酸盐水泥流动度保持 45 min 以上，掺量增加至 2%，水泥的水化放热峰可延迟 10 h[10–11]；0.3%硼酸可使初凝时间延长 279 min，0.5%硼砂可延长其 325 min；萘系和硼酸复合的外加剂更是可使初凝时间延长 940 min[12–14]。葡萄糖酸钠和 L(+)-酒石酸则是通过抑制反应过程达到缓凝效果[10]。结果表明：掺 1.5%葡萄糖酸钠后硫铝酸盐水泥的水化放热趋于平缓，流动度可保持 45 min 不变[10]；掺 L(+)-酒石酸硫铝酸盐水泥的水化放热行为与掺葡萄糖酸钠的类似[15]。然而负温条件下，水化过程本就受到抑制，因此是否需要硼砂缓凝及对应的缓凝机制有何不同等问题值得深入研究。

需要特别指出的是，在负温条件下水溶液不结冰至关重要。只有在持续提供液态水的条件下，水化才能持续进行，浆体才能凝结硬化，硬化体微观结构才能持续发育，强度才能持续发展。通常，采用掺防冻剂的溶液拌合浆体是有效的防结冰措施[16–17]。目前商用防冻剂大致可分为 3 类：无机类防冻剂、有机类防冻剂、复合型防冻剂。无机防冻剂有亚硝酸盐型、碳酸盐型、亚硝酸盐-硝酸盐型、硫酸盐型、氯盐型等。有机防冻剂有乙二醇型、尿素型等。复合防冻剂则复合了早强、防冻、引气等不同组分，在防结冰的同时促进浆体快硬早强。通常，上述防冻剂在–5 ℃左右的环境下使用，可保持浆体工作性良好，并能使强度较快发展[18–20]。上述研究中，一些防冻剂仅仅是为了防止水溶液结冰，为硫铝酸盐水泥水化创造条件，而不能促进水化，水化的动力学过程仍受到显著抑制，因此在防冻的同时实现促凝显得尤为必要。通常认为，盐溶液的凝固点低于纯水的凝固点，且可通过调整浓度而控制溶液的凝固点。值得注意的是，碱金属盐或碱土金属盐对硫铝酸盐水泥具有明显促凝增强作用[5, 14, 21]。基于此，采用上述盐溶液拌合浆体有可能同时达到负温下防冻、促凝的效果。

上述已有研究探索了低温(0 ℃及–5 ℃)养护对硫铝酸盐水泥水化进程及强度发展的影响，证实了硫铝酸盐水泥的低温性能，为硫铝酸盐水泥在低温环境的使用提供了理论基础。但是，极地区域及我国高海拔、高纬度地区面临着更严酷的负温环境，因此还有必要探索更低温度(例如–10 ℃)下硫铝酸盐水泥的水化与硬化性能。此外，在实际工程中尤其是远离大陆的极地工程中，采用冷物料低温现场直接拌合、浇筑、养护的工艺比搭建暖棚、暖仓等辅助加热工艺更为可行，因此有必要探索低温储存的硫铝酸盐水泥在低温环境中直接拌合、养护条件下其凝结硬化行为及强度发展。

初步实验表明：–10 ℃条件下冷物料直接拌合，普通硫铝酸盐水泥不能正常凝结硬化，快硬硫铝酸盐水泥却仍然凝结过快，以致无法进行成型等实验操作。因此，在–10 ℃条件下宜采用快硬硫铝酸盐水泥作为胶凝组分，但必须采取缓凝措施。本实验在低凝固点盐溶液拌合浆体的前提下，以–10 ℃条件下冷拌合的快硬硫铝酸盐水泥浆体为研究对象，采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等方法，着重研究了–10 ℃条件下缓凝剂对快硬硫铝酸盐水泥水化产物组成及浆体微观结构的影响，并探讨了负温环境中缓凝剂对早后期强度发展的影响规律。

1　实验

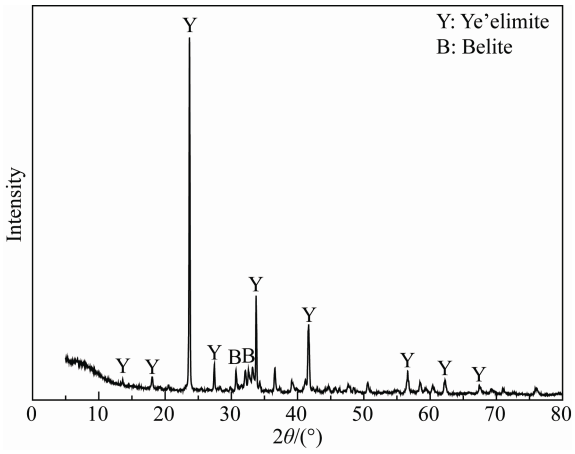
1.1　原材料

采用唐山北极熊建材有限公司生产的快硬硫铝酸盐水泥熟料[根据熟料中 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 的含量可计算出无水硫铝酸钙含量(质量分数)为 64%]和该公司的无水石膏配制成实验用硫铝酸盐水泥。无水石膏的掺量设定为 15%。熟料与无水石膏的化学组成见表 1，二者的矿物组成见图 1。

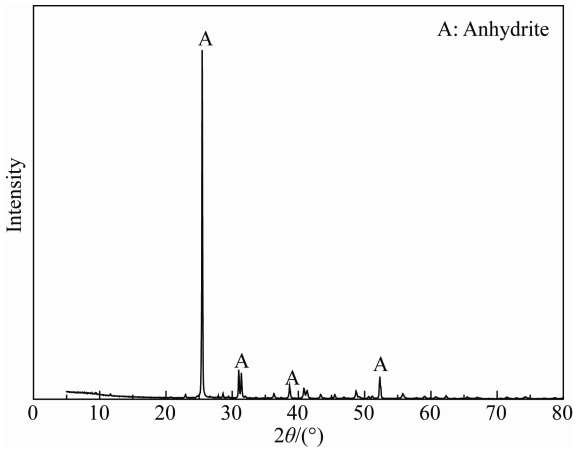
表 1　硫铝酸盐水泥熟料和无水石膏的化学组成

Table 1　Chemical composition of calcium sulphoaluminate cement (CSA) clinker and anhydrite

Raw material	Mass fraction w/%						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2
CSA clinker	8.58	33.59	2.34	43.08	2.19	7.99	1.58
Anhydrite	6.12	0.60	0.25	38.61	2.57	49.89	



(a) CSA clinker



(b) Anhydrite

图 1　硫铝酸盐水泥熟料和无水石膏的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattens of CSA clinker and anhydrite

用于配制低凝固点溶液的无水氯化钙(以下简称氯化钙)、乙二醇、氯化钠和用作缓凝剂的硼砂、葡萄糖酸钠、L(+)-酒石酸均为分析纯化学试剂。水为自来水。

1.2　低温实验系统

该系统为一密闭空间，平面面积为 20 m^2，净高 2.7 m。采用吊顶蒸发铝排的方式实现冷却，采用集成电路实现自动调控温度，并具有 2 个独立低温空间：1) –5 ℃~ –15 ℃，物料存储、样品制备空间；2) –5 ℃~ –35 ℃，样品养护空间。

1.3　溶液配制与净浆制备

配制不同浓度的无水氯化钙溶液、乙二醇溶液、氯化钠溶液，并测量凝固点，以确定与负温环境相适应的最佳浓度溶液。分别在常温下配制上述溶液，充分搅拌后移入低温实验系统，静置 24 h 以上，备用。成型时，用该溶液拌合水泥，以防止新拌浆体在低温下结冰。

缓凝剂硼砂、葡萄糖酸钠、L(+)-酒石酸的掺量以占水泥的质量分数，掺量为 0，0.3%，0.6%，0.9%，1.2%，1.5%。

净浆试样尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm，其搅拌过程按照《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。物料存储、浆体搅拌、试样成型与养护环境均为–10 ℃。需要说明的是，为了保证溶液浓度一致，排除因离子浓度的改变而对水化有不同影响的因素，在使用相同种类拌合溶液时所有净浆试样的水灰比均固定为 0.4，而不再根据流动性能确定水灰比。净浆试样养护时，带模试样无覆盖养护 1 d 后拆模，试块继续暴露于–10 ℃环境中养护至设定龄期。

1.4　方法

1.4.1　溶液凝固点测定　　采用 JL REF-403 型凝固点仪测定不同浓度氯化钙溶液、乙二醇溶液、氯化钠溶液及上述溶液掺缓凝剂后的溶液凝固点。分别用滴管取 1~2 滴不同浓度的溶液于凝固点仪样品台，放下样品盖板，通过镜筒逆光观察凝固点仪并读数，即可得该浓度下溶液凝固点。测试范围 –50 ℃~0 ℃，精度 1 ℃。

1.4.2　硬化过程中溶液是否结冰观察　　低凝固点盐溶液在水化过程中可能会因离子浓度的变化而改变凝固点。若 Ca^{2+}浓度因参与水化过程而逐渐消耗或 Cl^-浓度因水化产物的物理吸附而逐渐降低，氯化钙溶液的凝固点有可能升高，相应地浆体或硬化体孔溶液在–10 ℃环境中有可能结冰。为此，设计了

如表 2 所示实验以观察浆体中溶液在其硬化过程中是否结冰。为便于观察净浆试样中溶液状态，浆体水灰比从 0.4 提高至 0.8，于 6、24、48、72 h 分别观察净浆试样表面是否出现冰晶。

表 2 用于观察表面结冰情况的净浆试样成型与养护条件
Table 2 Molding and curing condition of paste used to investigate the surface morphology

Sample No.	Water-cement ratio	Calcium chloride	Curing temperature/℃
A	0.8	No	20
B	0.8	No	–10
C	0.8	Yes	–10

1.4.3 浆体凝结时间测定 按照《快硬硫铝酸盐水泥、快硬铁铝酸盐水泥》(JC 933—2003)进行实验。

1.4.4 净浆强度测试 将在–10 ℃环境中养护至设定龄期的试块转移至保温箱中，以防止温度变化对试块强度产生影响，逐一对试块进行抗压强度测试。

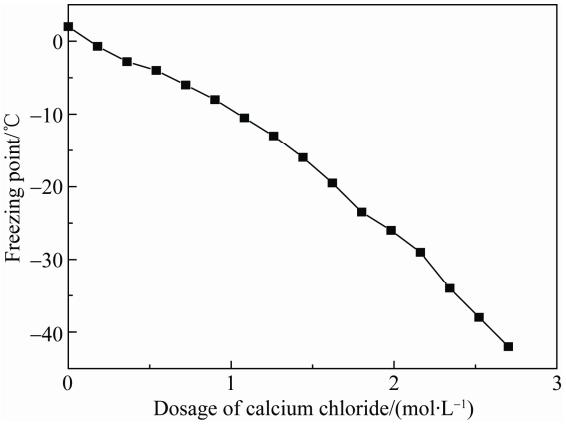
1.4.5 硬化体 X 射线衍射分析(XRD) 将不同龄期终止水化的净浆碎块置于无水乙醇中，用玛瑙研钵研磨至无颗粒感。采用 Bruker AXS D8-Advance 型 X 射线衍射仪进行物相分析。铜靶，石墨单色器，管压 40 kV，电流 200 mA，扫描速率 4 (°)/min(2θ)，扫描范围 5°~80°(2θ)。采用掺 50% α–氧化铝的内标法，运用 TOPAS 3.0 对 1 d 水化样品进行定量分析。根据 50% α–氧化铝这一已知条件，进行归一化处理，最终得到水泥中各物相的定量结果。

1.4.6 硬化体扫描电镜观察(SEM) 将采用无水乙醇终止水化净浆碎块置于 30 ℃真空干燥箱中烘干至恒重。取新鲜断面，进行喷金处理。采用 FEI QUANTA 250G 型场发射环境扫描电镜二次电子(ETD)模式进行形貌观察(高真空模式，加速电压 20 kV)。

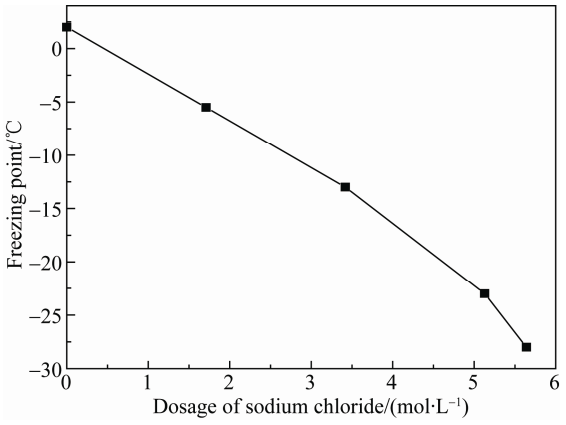
2 结果与讨论

2.1 水溶液凝固点控制

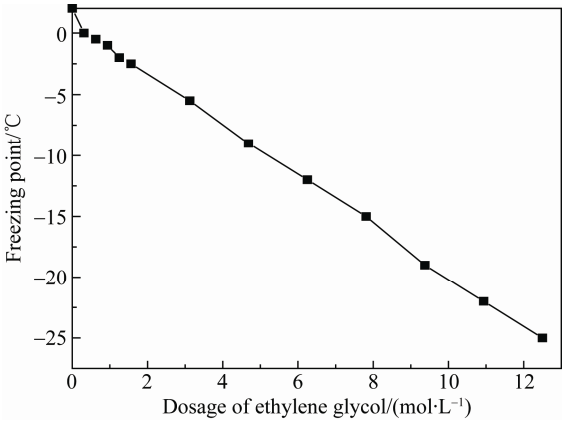
为保证低温条件下水溶液为液态，选用氯化钙等无机组分及乙二醇等有机组分降低溶液凝固点。如图 2 所示，氯化钙及乙二醇等均可降低凝固点，可实现水溶液在–10 ℃条件下不结冰。相比于乙二醇等有机组分，氯化钙和氯化钠还具有促凝增强的作用；相比于氯化钠，氯化钙具有更明显的降低凝固点作用。因此，在配制素混凝土、浇筑地坪等非结构构筑物的场合下，氯化钙是更适宜的降凝固点组分。由图 2 可见，在设定–10 ℃负温环境的前提下，并保证足够富余系数，氯化钙的适宜浓度为 1.26 mol/L，此时溶液对应的凝固点为–14 ℃。



(a) Calcium chloride



(b) Sodium chloride



(c) Ethylene glycol

图 2 不同掺量氯化钙、氯化钠和乙二醇水溶液凝固点
Fig. 2 Freezing point of different dosage of calcium chloride, sodium chloride and ethylene glycol

2.2 缓凝剂对氯化钙溶液凝固点的影响

事先加入到水泥中的硼砂、葡萄糖酸钠、L(+)-酒石酸等缓凝剂在拌合时，有可能改变溶液组成，

进而改变溶液凝固点。缓凝剂的加入若使凝固点升高，则在–10 ℃条件下甚至有可能使溶液丧失不结冰效果。为此，将不同种类和掺量的缓凝剂加入到氯化钙溶液中后，测定其凝固点。结果表明，溶液的凝固点并无显著变化。这说明缓凝剂并不会改变溶液凝固点，所以在控制溶液凝固点的同时实现快硬硫铝酸盐水泥凝结时间的控制是可行的。

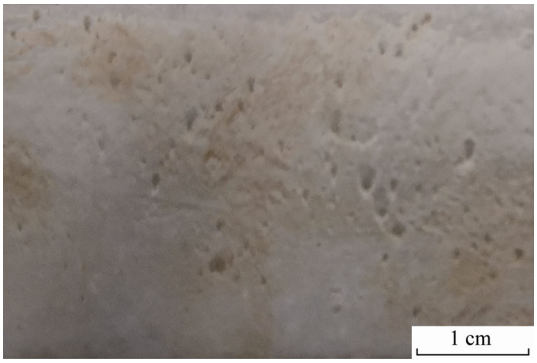
2.3　拌合浆体是否结冰验证

对表 2 所示的试样进行表面观察，发现试样 A (20 ℃水拌合并常温养护)和试样 C (–10 ℃氯化钙溶液拌合并负温养护)的表面非常接近，其 6 h (如图 3 所示)，24、48、72 h 试样的表面并未观察到冰晶的出现。与之相反，各龄期试样 B (–10 ℃水拌合并负温养护)的表面上均出现了明显结冰现象。上述对比结果说明，氯化钙溶液在水化过程中仍然可保持液态而不结冰。

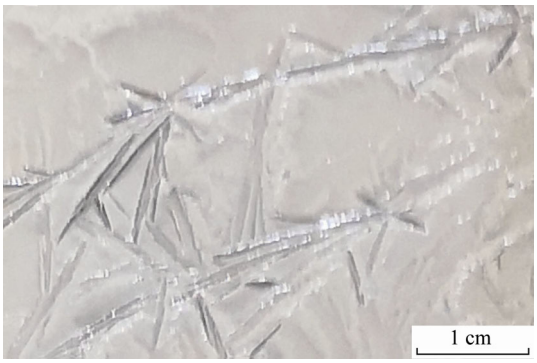
为了进一步证实–10 ℃条件下采用氯化钙溶液拌合负温养护试样的强度并非来自于溶液结冰，以试样 C 配比成型净浆试样，在–10 ℃条件下分别养护 1 d 与 28 d 后取出，置于常温(20 ℃)放置不同时间进行解冻，再测定其强度，结果如图 4 所示。由图 4 可知，对于 1 d 龄期的试样，由于在常温下水化被加速，其强度随着解冻时间的延长而逐渐增长。根据 1 d 试样的解冻强度变化规律，并不能判断其初始强度来源于水化，也不能判断解冻强度增长涉及到的水泥水化所需的水来自于液态水或冰融化的水，因此还需结合更长龄期试样的解冻强度变化规律进行判断。对于–10 ℃养护的 28 d 龄期试样，若水化持续进行，反应程度较高，则试样的强度来自于水泥水化。相应地，其解冻后强度应保持不变，因为在高水灰比条件下，水硬性矿物水化程度已经很高。若水化未能进行，或者水已经结冰，则解冻后要么结构崩塌，强度显著损失，要么常温下水化再次进行，强度显著提升。如图 4 所示，–10 ℃养护 28 d 龄期的试样，其解冻后强度几乎保持不变，这不仅说明在–10 ℃的负温环境下水化得以进行且进行得较彻底，更说明试样在 28 d 龄期内并没有结冰。上述结果说明，–10 ℃养护条件下试样的强度来源并非水结冰，而是水泥水化的结果，表明采取的降凝固点及缓凝措施是有效的。

2.4　缓凝剂对凝结时间及抗压强度的影响

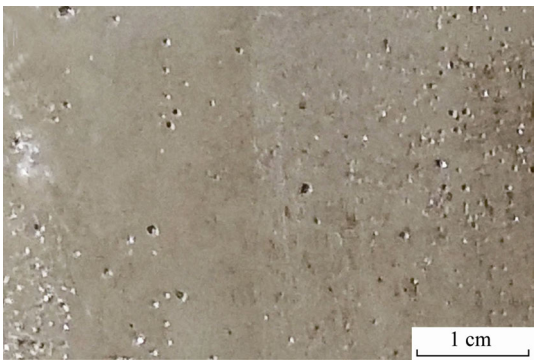
图 5 和图 6 分别为掺不同种类缓凝剂后试样的凝结时间及抗压强度变化。各缓凝剂对低温下硫铝酸盐水泥凝结硬化性能影响不尽相同。硼砂具有明显缓凝作用，但对净浆的抗压强度具有不利影响。虽然低掺量(0.3%)的硼砂并不会显著改变硫铝酸盐水泥初终凝时间，但当其掺量逐渐提高时初终凝结时间逐渐延长。当硼砂掺量提高至 1.5%，初终凝时间可分别长于 40 min 和 70 min。随着硼砂掺量的增加，相同龄期净浆的抗压强度呈下降趋势。对于早龄期(1 d)强度，硼砂高掺量时其下降得尤为明显。1.5%掺量时可使 1 d 抗压强度降低 15.3 MPa，下降了 54 %；对于长龄期(28 d)强度，硼砂各掺量时其下降程度均较早龄期强度的变弱，1.5%掺量时 28 d



(a) Sample A



(b) Sample B



(c) Sample C

图 3　试样养护 6 h 后表面结冰情况

Fig. 3　Surface morphologies of pastes cured for 6 h

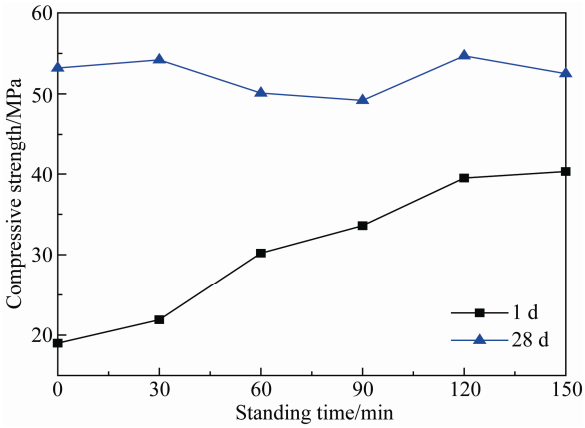


图 4 –10 ℃养护 1、28 d 硫铝酸盐水泥常温放置不同时间的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of CSA cured at –10 ℃ for 1, 28 d standing in ambient condition

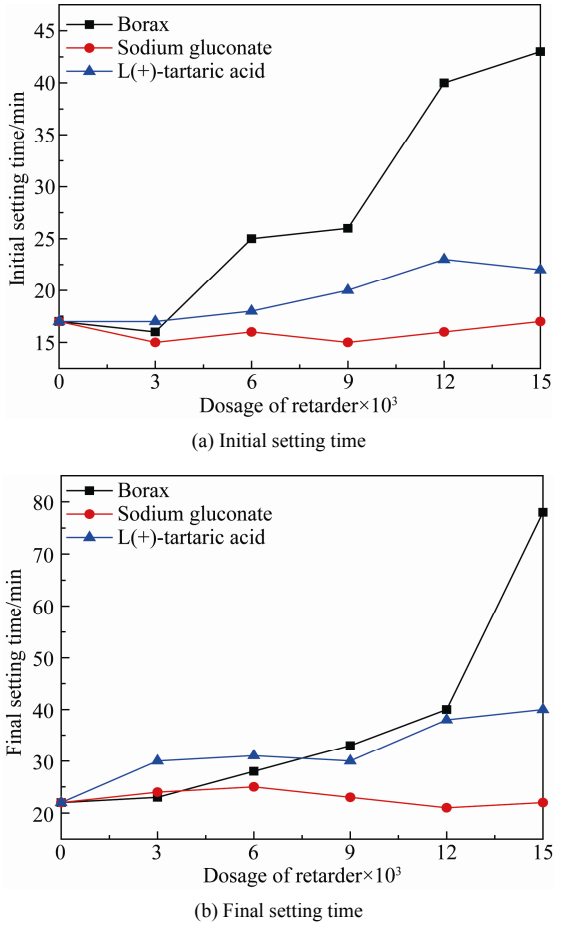


图 5 硫铝酸盐水泥在–10 ℃养护下掺缓凝剂后的凝结时间

Fig. 5 Setting time of CSA with retarders cured at –10 ℃

抗压强度高达 37 MPa，仅下降了 41 %。葡萄糖酸钠对硫铝酸盐水泥的缓凝效果并不明显，但与硼砂一样也会降低各龄期试样的强度。L(+)-酒石酸对硫铝酸盐水泥具有一定缓凝效果，但效果较硼砂差。更为不利的是，L(+)-酒石酸对强度的不利影响较硼砂和葡萄糖酸钠更为明显。综合考虑缓凝效果及强度发展，宜选用硼砂作为缓凝剂，其适宜掺量为 0.6%。此掺量条件下，既可以延长凝结时间，又对后期强度的影响相对较小。

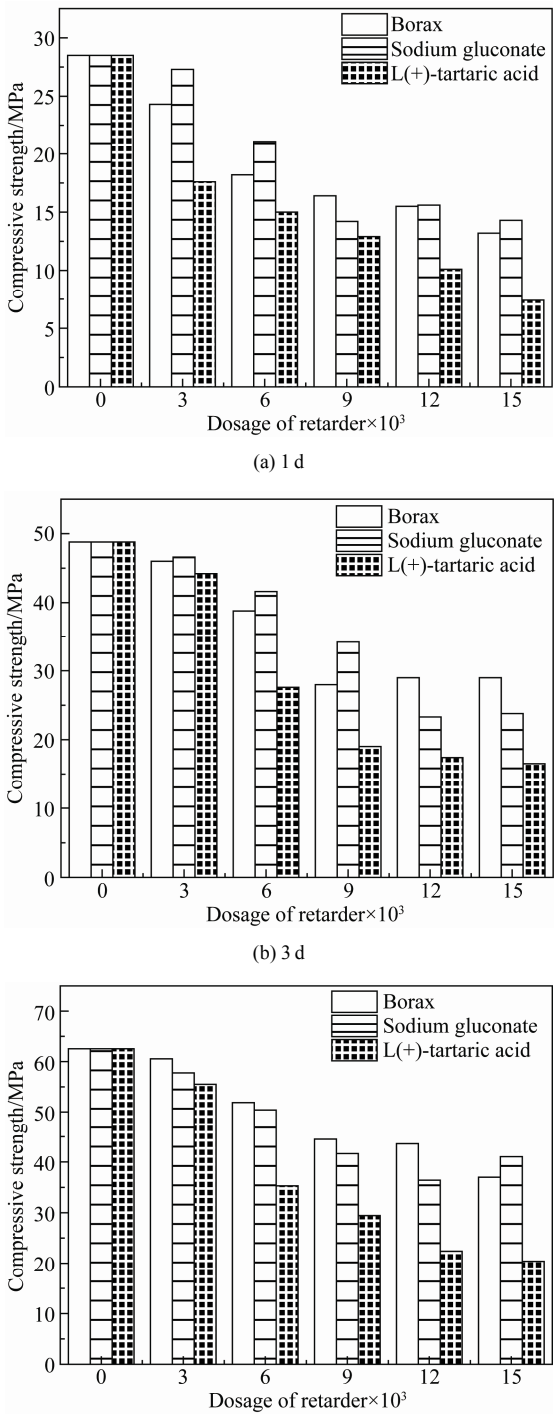
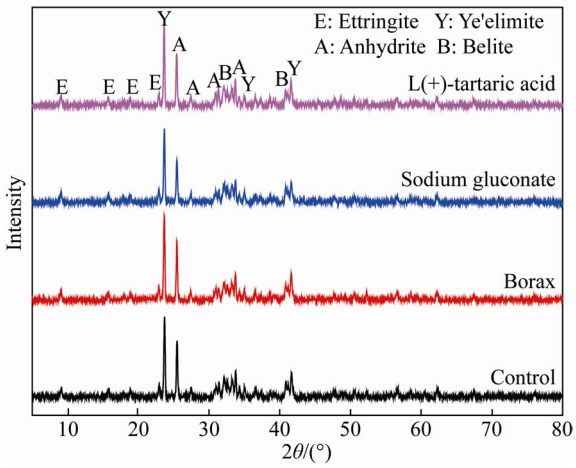


图 6 硫铝酸盐水泥在–10 ℃养护下掺缓凝剂 1、3、28 d 的抗压强度

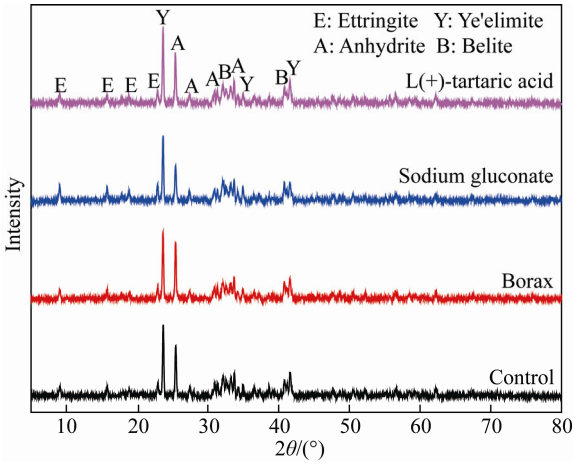
Fig. 6 Compressive strength of CSA with retarders cured at –10 ℃ for 1, 3, 28 d

2.5　缓凝剂对水化产物的影响

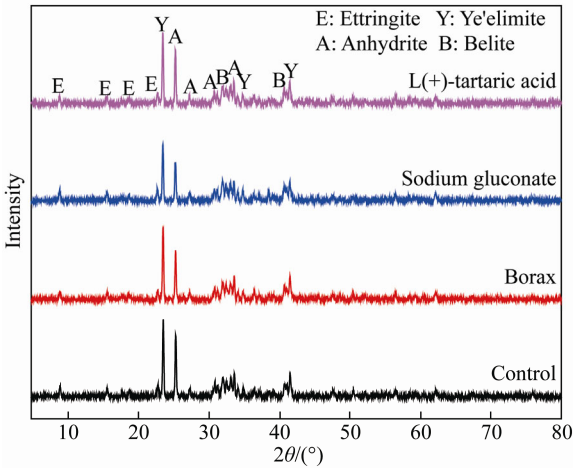
图 7 为在–10 ℃条件下空白样与掺缓凝剂并养护不同时间试样的 XRD 谱。由图 7 可知，缓凝剂并不会显著改变水化产物组成，仍然主要为钙矾石。



(a) 1 d



(b) 3 d



(c) 28 d

图 7　空白样与掺 0.6%缓凝剂时 1、3、28 d 水化试样的 XRD 谱

Fig. 7　XRD pattens of hydration products in CSA pastes with 0.6% retarders cured and control sample for 1, 3, 28 d

为了进一步对比不同缓凝剂对水化产物的影响，以 α-Al_2O_3 为内标物、采用 Rietveld 方法进行了早龄期试样的定量分析，结果如表 3 和图 8 所示。由结果可知，各配比的 1 d 试样中均明显地出现了钙矾石，说明在–10 ℃条件下水化确实得以进行。根据钙矾石等组成的数量变化，可分析硼砂等缓凝剂对水化的影响。掺硼砂的 1 d 试样中，无水硫铝酸钙和石膏含量均高于其他试样，且钙矾石生成量均低于其他试样，说明在–10 ℃条件下硼砂对无水硫铝酸钙水化反应生成钙矾石确实有抑制作用；掺葡萄糖酸钠与 L(+)-酒石酸的试样中，钙矾石生成量均较高，与不掺缓凝剂试样的相近，这说明二者对水化的抑制效果有限。上述结果与初终凝时间变化规律一致，再次印证了硼砂缓凝的有效性。

表 3　空白样与掺 0.6%缓凝剂时 1 d 水化试样中各矿物的相对含量

Table 3　Mineral composition in CSA paste with 0.6% retarder cured and control sample for 1 d

Main mineral	Mass fraction w/%			
	Control	Borax	Sodium gluconate	L(+)-tartaric acid
Ettringite	11.56	6.25	12.12	10.09
Ye'elimite	47.34	55.00	39.00	48.30
Anhydrite	10.50	11.62	6.84	5.60
Belite	22.04	21.77	22.89	21.57

2.6　缓凝剂对水化产物形貌的影响

图 9 为空白样与掺缓凝剂 1 d 试样的 SEM 照片。由图 9 可以看出，在–10 ℃条件下未掺缓凝剂及掺 0.6%硼砂、葡萄糖酸钠、L(+)-酒石酸 1 d 时均有钙矾石生成，说明在以氯化钙降低溶液凝固点的前提下–10 ℃环境中水化可以进行。掺用缓凝剂后，试样中钙矾石的形态有所改变。掺硼砂的试样中钙矾石生成量较少，且钙矾石晶体较长(图 9b)，掺葡萄糖酸钠的试样中钙矾石数量变化不大，但长度变短，有大量短柱状钙矾石出现(图 9c)，掺 L(+)-酒石酸的试样中钙矾石呈针状，且有大量铝胶出现(图 9d)。

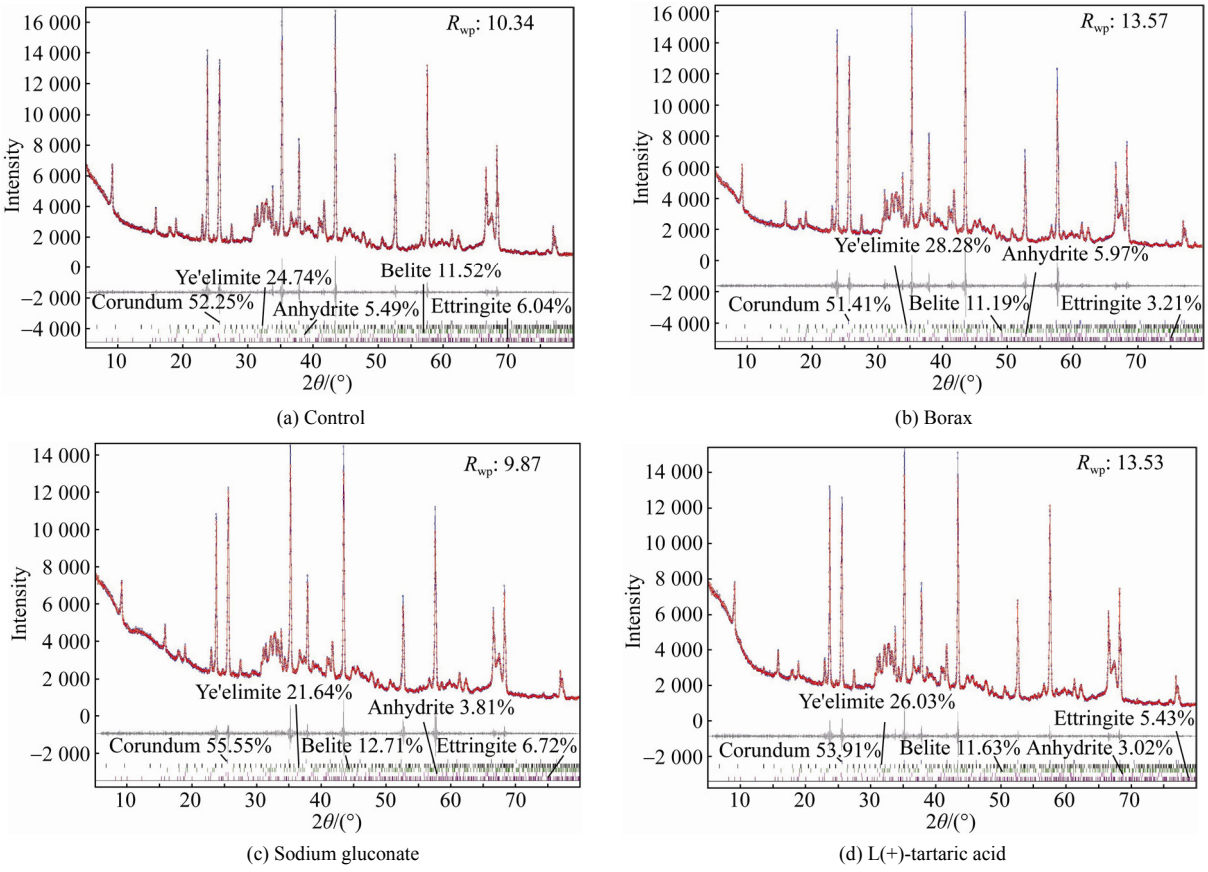
2.7　缓凝剂的作用机理讨论

硫铝酸盐水泥的水化过程如下[3]：

$$3CaO\cdot 3Al_2O_3\cdot CaSO_4+2CaSO_4+38H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O+2(Al_2O_3\cdot 3H_2O)(gel) \quad (1)$$

$$2CaO\cdot SiO_2+2H_2O\rightarrow CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O(gel)+Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$Al_2O_3\cdot 3H_2O(gel)+3Ca(OH)_2+3CaSO_4+26H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O \quad (3)$$



Rwp: Weighted profile factor.

图 8 空白样与掺 0.6%缓凝剂时 1 d 水化试样的 Rietveld 拟合结果

Fig. 8 Rietveld refinement of control sample and samples with 0.6% retarder cured for 1 d

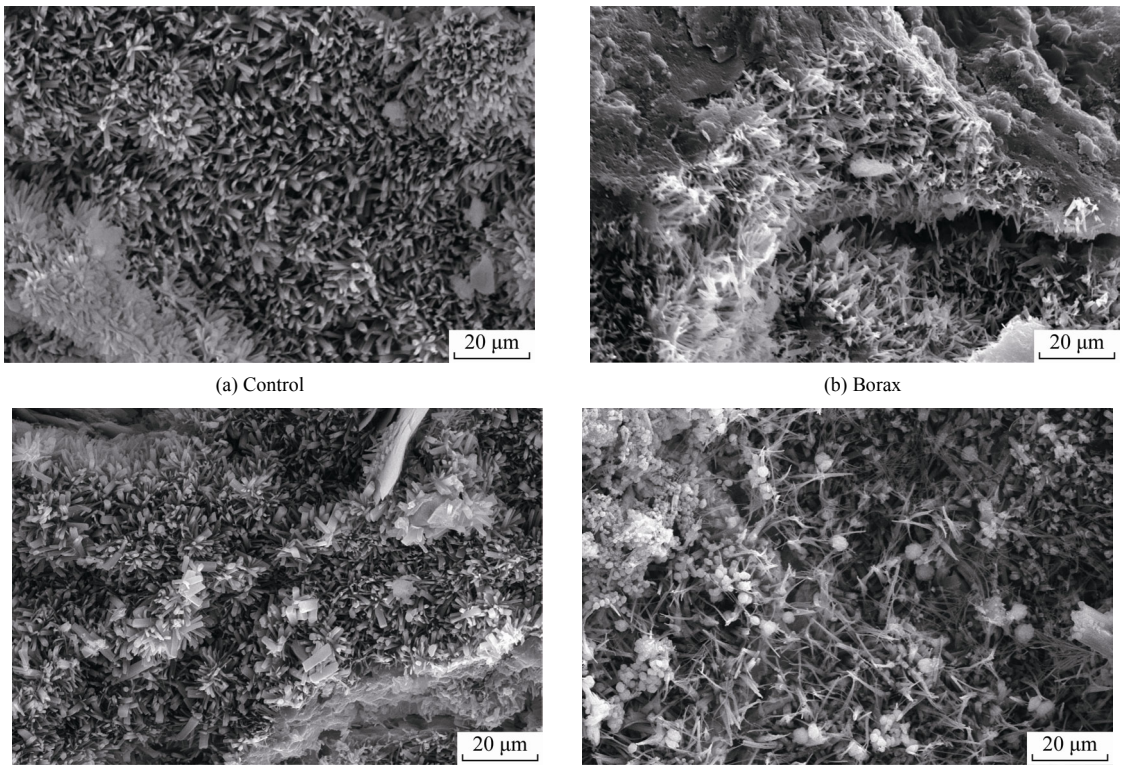


图 9 空白样与掺不同缓凝剂硫铝酸盐水泥的 1 d 净浆的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of CSA paste mixed with different retarders and control sample cured for 1 d

缓凝剂通常被认为通过抑制固相反应物的溶解或抑制产物的生成而实现凝结时间的调控[22]。根据上述反应过程和缓凝剂作用机制，探讨负温条件下这 3 种缓凝剂作用机制的异同。

硼砂水解会生成 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$。在 pH 值为 9 时，$B(OH)_3$ 及 $B(OH)_4^-$含量相近，当 pH 值增加时，$B(OH)_4^-$的含量会超过 $B(OH)_3$[23]。硫铝酸盐水泥的水化体系 pH 值约为 9.5~11.5[1, 3]，因此溶液中会形成大量 $B(OH)_4^-$。图 10 为硼砂控制水化过程的示意图。水化过程中，$B(OH)_4^-$与 Ca^{2+}形成络合物，包裹在水泥颗粒表面。该络合物是一种具有类似于凝胶结构的产物，具有半透膜特性，水可以通过[24]。常温条件下，硼砂水解较快，其包裹作用显得比较明显，少量硼砂便可导致凝结时间大幅延长、水化放热峰延后。在负温条件下，温度对硼砂水解速度的影响占主导作用，水解及随后的络合速度均变慢，因此络合物膜的包裹作用减弱，相应地低温下硼砂的缓凝效果较常温条件下的弱。在低温及硼砂缓凝的共同作用下，硫铝酸盐水泥的早龄期强度明显降低。随着时间推移，络合物膜会因水化产物的持续生成而破坏，水泥水化得以持续进行，因此 3、28 d 时强度得到显著提升。此时虽然强度仍然较未掺硼砂试样的低，但降低程度已变弱。

葡萄糖酸钠和 L(+)-酒石酸都可以和 Ca^{2+}形成络合物，包裹在水泥颗粒表面，抑制水泥水化[25]。对于硅酸盐水泥，葡萄糖酸钠和 L(+)-酒石酸对 Ca^{2+}的消耗会加速石膏的溶解，溶液中 SO_4^{2-}浓度增加，进而加速 SO_4^{2-}生成钙矾石，生成的钙矾石包裹在未水化颗粒表面，进一步抑制水泥水化[7, 26]。对于硫铝酸盐水泥而言，常温下 Ca^{2+}的消耗、SO_4^{2-}浓度的增加有利于提高硫铝比，加速主矿相无水硫铝酸钙的水化及主要水化产物钙矾石的形成[27]。在低温条件下，葡萄糖酸钠和 L(+)-酒石酸的常温作用机制仍然存在，即因络合物形成、提高硫铝比而对水化的促进作用抵消了包裹作用对水化的抑制，进而表现为凝结时间无明显变化。尽管葡萄糖酸钠和 L(+)-酒石酸并不会显著改变凝结时间，但葡萄糖酸钠可使钙矾石呈短柱状，L(+)-酒石酸可使钙矾石呈针状。钙矾石晶体间的黏结作用及钙矾石晶体簇间的相互咬合对硫铝酸盐水泥强度有重要影响[27]。短柱状钙矾石搭接不稳，针状钙矾石结构疏松，因此黏结作用及相互咬合作用均较弱，进而导致掺葡萄糖酸钠和 L(+)-酒石酸试样的强度明显降低。

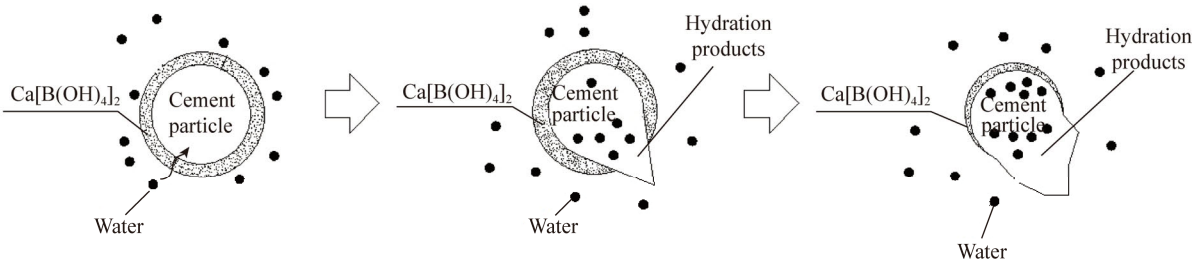


图 10　硼砂对水化过程的控制机理

Fig. 10　Control mechanism of borax on the hydration process

3　结论

1) –10 ℃条件下，可采取低凝固点氯化钙溶液拌合的方法防止快硬硫铝酸盐水泥浆体结冰，且可保证水泥水化持续进行，但因凝结过快而需采取缓凝措施。

2) –10 ℃条件下，硼砂等缓凝剂对快硬硫铝酸盐水泥的凝结硬化行为与强度发展有显著影响。硼砂对快硬硫铝酸盐水泥凝结时间的影响最为显著，而葡萄糖酸钠与 L(+)-酒石酸缓凝效果不明显。0.6%硼砂可将初凝时间延长至 25 min，终凝时间延长至 28 min。0.6%硼砂、葡萄糖酸钠均会使快硬硫铝酸盐水泥的 1 d 和 28 d 强度降低，但掺硼砂试样 28 d 强度下降程度较 1 d 的低。L(+)-酒石酸对 1 d 和 28 d 强度均有显著劣化作用。综合考虑凝结时间及强度发展，硼砂是–10 ℃条件下适宜的缓凝剂，其较佳掺量为 0.6%。

3) –10 ℃条件下，缓凝剂会影响钙矾石的生成量及形貌。硼砂会抑制钙矾石的生成，对钙矾石的形貌影响不显著。葡萄糖酸钠和 L(+)-酒石酸会对钙矾石的形貌有影响，但对钙矾石的生成影响不显著。

参考文献:

[1]　王燕谋. 中国特种水泥[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2012: 235.

[2] 邓君安, 李德栋, 李启棣, 等. 硫铝酸盐早强水泥负温下的水化硬化[J]. 硅酸盐学报, 1983(1): 87–96.
DENG Jun'an, LI Dedong, LI Qidi, et al. J Chin Ceram Soc, 1983(1): 87–96.

[3] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999: 159.

[4] WANG P M, LI N, XU L L. Hydration evolution and compressive strength of calcium sulphoaluminate cement constantly cured over the temperature range of 0 to 80 ℃[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 203–213.

[5] LI G X, ZHANG J J, SONG Z P, et al. Improvement of workability and early strength of calcium sulphoaluminate cement at various temperature by chemical admixtures[J]. Constr Build Mater, 2017, 160: 427–439.

[6] 张文生, 张金山, 叶家元, 等. 合成条件对钙矾石形貌的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 631–638.
ZHANG Wensheng, ZHANG Jinshan, YE Jiayuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(5): 631–638.

[7] KAUFMANN J, WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Stability of ettringite in CSA cement at elevated temperatures[J]. Adv Cem Res, 2016, 28(4): 251–261.

[8] 张金山, 姚燕, 叶家元, 等. 外加剂对钙矾石形貌的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(5): 602–609.
ZHANG Jinshan, YAO Yan, YE Jiayuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(5): 602–609.

[9] 张金山. 钙矾石形貌调控及其机理研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2017.
ZHANG Jinshan. Study on the regulation of ettringite morphology and its mechanism (in Chinese, dissertation). Beijing: China Building Materials Academy, 2017.

[10] ZAJAC M, SKOCEK J, BULLERJAHN F, et al. Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements[J]. Cem Concr Res, 2016, 84: 62–75.

[11] TAN H B, GUO Y L, ZOU F B, et al. Effect of borax on rheology of calcium sulphoaluminate cement paste in the presence of polycarboxylate superplasticizer[J]. Constr Build Mater, 2017, 139: 277–285.

[12] 杜鹏, 叶正茂, 程新. 改性硼酸延缓硫铝酸盐水泥的凝结[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2011(02): 8–11.
DU Peng, YE Zhengmao, CHENG Xin. J Univ Jinan (Sci Technol) (in Chinese), 2011(02): 8–11.

[13] 杨克锐, 张彩文, 郭永辉, 等. 延缓硫铝酸盐水泥凝结的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 155–160.
YANG Kerui, ZHANG Caiwen, GUO Yonghui, et al. J Chin Ceram Soc, 2002, 30(2): 155–160.

[14] 黄士元, 邬长森, 杨荣俊. 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(1): 12–17.
HUANG Shiyuan, WU Changsen, YANG Rongjun. China Concr Cem Prod (in Chinese), 2011(1): 12–17.

[15] 李艳超. 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[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
LI Yanchao. Effects and mechanisms of retarders and superplasticizers on the fluidity and strength of the sulphoaluminate cement pastes (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.

[16] 杨英姿, 巴恒静. 负温防冻剂混凝土的界面显微结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(8): 1125–1130.
YANG Yingzi, BA Hengjing. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(8): 1125–1130.

[17] 张思佳, 纪国晋, 陈建国, 等. –10℃即时受冻条件下外加剂和掺和料对负温混凝土性能影响[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(4): 649–655.
ZHANG Sijia, JI Guojin, CHEN Jianguo, et al. J Build Mater (in Chinese), 2018, 21(4): 649–655.

[18] 王妮. 低温条件下 SRⅡ型外加剂对混凝土力学与耐久性能的研究[D]. 沈阳工业大学, 2017.
WANG Ni. Study on mechanical and durability of concrete under SRⅡ admixture at low temperature (in Chinese, dissertation). Shenyang: Shenyang University of Technology, 2017.

[19] 王超. 复合防冻剂的防冻机理及施工要求[J]. 武汉纺织大学学报, 2011, 24(06): 72–74.
WANG Chao. J Wuhan Univ Sci Eng (in Chinese), 2011, 24(06): 72–74.

[20] 张文平. 新型混凝土引气剂和防冻剂研究[D]. 大连理工大学, 2006.
ZHANG Wenping. Study on air-entraining agent and anti-freezing agent of concrete (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2006.

[21] 韩建国, 阎培渝. 锂化合物对硫铝酸盐水泥水化历程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4): 608–614.
HAN Jianguo, YAN Peiyu. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(4): 608–614.

[22] TAYLOR H F W. Cement Chemistry[M] London:Academic Press Limited, 1990: 330–331.

[23] WOLSKA J, BRYJAK M. Methods for boron removal from aqueous solutions — A review[J]. Desalination, 2013, 310(2): 18–24.

[24] ZHANG L L, JI Y S, LI J, et al. Effect of retarders on the early hydration and mechanical properties of reactivated cementitious material[J]. Constr Build Mater, 2019, 212: 192–201.

[25] BISHOP M, BARRON A R. Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: Analytical and spectroscopic study[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(21): 7042–7049.

[26] 庞晓凡, 王子明, 申和庆, 等. 促凝组分对掺葡萄糖酸钠水泥浆体的缓凝消除作用及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 350(5): 65–70.
PANG Xiaofan, WANG Ziming, SHEN Heqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 350(5): 65–70.

[27] 钱觉时, 余金城, 孙化强, 等. 钙矾石的形成与作用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1569–1581.
QIAN Jueshi, YU Jincheng, SUN Huaqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1569–1581.