

石膏种类对掺减水剂水泥浆体流动行为的影响

舒 鑫¹, 张倩倩¹, 杨 勇¹, 冉千平^{1,2}

(1. 江苏苏博特新材料股份有限公司, 高性能土木工程材料国家重点实验室, 南京 211103;

2. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘 要: 为探明混凝土拌合早期流动性剧烈变化的本质, 从石膏种类出发, 采用熟料与不同石膏(二水石膏、半水石膏)制备了 5 种水泥, 聚焦其前 1 h 浆体流动性经时变化, 考察减水剂吸附、矿物相溶解、水化产物析出等过程, 从而揭示浆体早期流动性经时变化内在机制。结果表明: 矿物相溶解以及水化产物析出、生长是引起浆体早期流动度复杂多样的关键因素。对于二水石膏体系, 钙矾石形成导致体系比表面积大幅增加, 引起浆体流动度经时损失; 对于半水石膏体系, 除了钙矾石外, 析出的大尺寸二水石膏加速了浆体流动度早期损失, 但间隙液中 SO_4^{2-} 浓度逐渐降低有利于减水剂吸附, 从而导致浆体流动度出现反增长。

关键词: 流动性; 半水石膏; 铝酸三钙; 减水剂; 钙矾石

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0497-08

网络出版时间: 2025-01-09



合适的工作性是保障混凝土正常浇筑、施工以及工程质量的基础。然而, 在实际应用中, 混凝土工作性在拌合早期往往发生意外的剧烈变化, 如流动性快速损失、“假死”等现象^[1-2], 不仅难以满足目前广泛应用的预拌混凝土集中生产、运输、再浇筑的方式^[3-4], 更难满足拌合早期(往往 1 h 以内)对工作性有特殊要求的新技术、新材料的快速发展, 如混凝土预制构件、超高性能混凝土和 3D 打印水泥基材料等。

水泥浆体早期流动度的经时变化主要与水泥早期水化、减水剂吸附行为等密切相关^[5-6], 且不同矿物组成的水泥浆体可表现出差异显著的经时变化规律^[7]。水化早期特别是前 1h, 主要发生铝酸三钙(C_3A)的水化反应。由于 C_3A 遇水反应极为迅速^[8-9], 因此水泥中掺入大量的硫酸钙, 而二水石膏(G , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)通常是水泥中最主要的硫酸钙来源^[10]。大量研究关注了 C_3A 与 G 反应过程, Liu 等^[11]、Dalas 等^[12]、Lei 等^[13]、Zhang 等^[14]对水化速率、水化产物形貌以及浆体微观结构变化等进行了深入探

讨。然而, 由于水泥高温研磨过程导致 G 失水, 水泥中通常含有半水石膏(H , $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)^[15-16]。与 G 相比, H 具有更高的溶解度, 可以在最初几分钟内导致浆体间隙液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 快速增加^[17-18]。Pourchet 等^[19]发现该过程显著影响了 C_3A 水化。此外, H 溶解形成了 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 过饱和溶液, 引起 G 析出。Felix 等^[20]、Chen 等^[21]研究表明 G 析出与生长影响了浆体微观结构发展。实际工程中, 仅石膏种类不同的情况下, 水泥混凝土流动性缓慢损失、快速损失以及反增泌水等现象均有发生^[7]。尽管目前大量研究关注了石膏种类对 C_3A 水化的影响, 明确水化产物的生成、体系比表面积的增加会导致浆体出现损失^[22], 但对于异常的快损失、反增长等现象的本质原因仍需探讨。

基此, 本工作制备了 5 种含不同种类与比例石膏(G 和 H)的水泥, 聚焦前 1h 浆体流动性经时变化, 以减水剂吸附、矿物相溶解、水化产物析出等基本化学过程为核心, 考察石膏种类对上述过程的影响, 从而揭示浆体早期流动性经时变化内在机制。

收稿日期: 2024-09-24。 修订日期: 2024-10-18。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52178215)。

第一作者: 舒 鑫(1987—), 男, 博士, 教授级高级工程师。

通信作者: 张倩倩(1986—), 女, 硕士, 高级工程师。

Received date: 2024-09-24. Revised date: 2024-10-18.

First author: SHU Xin (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shuxin@cnjsjk.cn

Correspondent author: ZHANG Qianqian (1986—), female, Master, Senior Engineer.

E-mail: zhangqianqian@cnjsjk.cn

1 实验

1.1 原材料

熟料(C)来源于华润水泥有限公司, 通过该熟料研磨达到与商用水泥类似的细度, 比表面积(BET法)为 $890 \text{ m}^2/\text{kg}$, 主要矿物相见表 1。G 为中国国药集团化学试剂有限公司生产, 分析纯级别, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量 $\geq 99\%$, 比表面积为 $554 \text{ m}^2/\text{kg}$; H 为比利时 Across Organics 生产, 分析纯级别, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 含量 $\geq 97\%$, 比表面积 $2196 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。2 种石膏 XRD 谱见图 1。根据熟料中 C_3A 的含量, 以 SO_4^{2-} 与 C_3A 的摩尔比为 0.5、1.5 分别添加 G、H 制备了 4 种单一石膏种类水泥, 分别计为 0.5G、1.5G、0.5H 和 1.5H; 以 SO_4^{2-} 与 C_3A 的摩尔比为 1.5 且 G 与 H 摩尔比为 2 制备了 1 种混合石膏水泥, 计为 1.5GH。减水剂(PC)为江苏苏博特新材料股份有限公司生产的高性能减水剂, 减水率大于 30%。

表 1 熟料主要矿物相含量

Table 1 Mineralogical composition of Clinker					w/%
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	K_2SO_4	
66.75	8.31	5.69	13.41	0.45	

w is mass fraction.

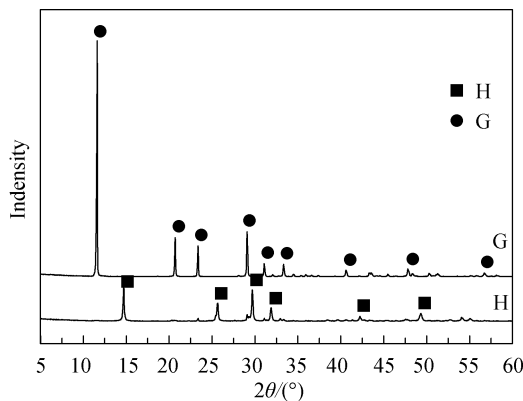


图 1 试验中采用的二水石膏(G)和半水石膏(H)的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of dihydrate gypsum (G) and hemihydrate gypsum (H)

1.2 浆体制备

试验中水胶质量比(w/c)固定为 0.30, 通过调整 PC 用量实现不同水泥浆体具有相近的初始流动度 $[2 \text{ min}, (250 \pm 5) \text{ mm}]$, 浆体具体配合比及初始流动度值见表 2。所有浆体制备均在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 进行。根据表 2 中的配合比, 首先将水泥倒入搅拌锅中, 随后将相应的拌合水和和 PC 混合均匀并加入, 以低速 $[(140 \pm 5) \text{ r/min}]$ 拌合 1.5 min。在指定的时间, 取出浆

体用于包括流动度、间隙液分析、吸附和水化样品制备在内的各种测试以及样品准备。

表 2 水泥浆体配合比及初始流动度

Table 2 Mixture proportions, codes and initial fluidity for this study

Samples	w/c	$n(\text{SO}_4^{2-})/n(\text{C}_3\text{A})$	w(PC)/%	Flow spread/mm
0.5G-0.09%	0.30	0.5	0.09	248
1.5G-0.10%	0.30	1.5	0.10	254
0.5H-0.10%	0.30	0.5	0.10	252
1.5H-0.11%	0.30	1.5	0.11	246
1.5GH-0.10%	0.30	1.5	0.10	255

w/c is water-cement ratio; n is in mole; PC is water-reducing admixture, PC dosage is in mass ratio of cement.

1.3 测试方法

1.3.1 流动度 依据 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性测试方法》测试浆体流动度。将水泥浆体倒入玻璃板上的圆锥中, 然后垂直提起圆锥。测试浆体的流动度值由扩展浆体的 2 个垂直交叉直径的平均值确定(扩展浆体的最大直径和与该直径垂直的最大宽度)。在选定的时间点(加水后 2、5、10、20、30 min 和 60 min)测试浆体流动度。

1.3.2 吸附性能 在选定的时间点(加水后 2、5、10、20、30 min 和 60 min)取部分浆体倒入离心管。采用高速离心机以速度 $10\,000 \text{ r/min}$ 离心 5 min, 收取上清液, 用 1 mol/L 的 HCl 去除上清液中的无机碳, 并稀释至上清液的 50 倍。采用德国耶拿公司生产的 Multi N/C3100 总有机碳分析仪分别测试清液与空白样(未掺减水剂)的有机碳含量, 进而获得减水剂在固相表面的吸附量。

1.3.3 间隙液分析 采用电感耦合等离子体光学发射光谱法(ICP-OES)测定了水泥浆体间隙溶液中的 Ca 和 S 浓度。在选定的时间点(加水后 2、5、10、20、30 min 和 60 min)取部分浆体离心上清液, 采用去离子水稀释 100 倍。

1.3.4 终止水化 在水泥水化到某个时刻终止水化进而对水化样品进行实时微观分析, 包括差示扫描量热法(DSC)和比表面积测试(BET 法)。选择的水化时间为加水后 2、5、10、20、30 min 和 60 min。为了有效终止浆体中的水化作用, 采用了溶剂交换法去除毛细水。在每个选定的时间点, 取出约 8 g 正在水化的浆体, 倒入装有约 300 g 异丙醇(5°C)的烧杯中并搅拌 1 min, 之后将悬浮液通过 $0.22 \mu\text{m}$ 的聚酰胺膜进行过滤, 以分离液体组分。过滤后将剩余的固体部分在氮气流、常压且 20°C 的干燥器中干

燥,直到达到恒定重量^[23-24]。对于干燥后的水化样品采用玛瑙研钵进行均质化处理,用于后续的微观测试。

1.3.5 DSC 测试 通过差示扫描量热仪(NETZSCH DSC 214)分析水泥早期水化行为。DSC 对水化相具有更高精度的响应,不同水化相失水温度具有明显差异^[12]。测试时以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.6 比表面积测试 采用 Micromeritics Tristar II 3020 进行水化样品 BET 比表面积测试。在测试前,采用 Micromeritics VacPrep 061 外部脱气站,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和连续氮气流下对水化样品进行 16 h 的脱气处理。

2 结果与讨论

2.1 浆体流动度

5 组水泥浆体流动度随时间变化结果见图 2。石膏种类和掺量均导致浆体流动度经时变化产生显著差异。对于 0.5G-0.09% 水泥浆体,流动度随时间快速损失,前 10 min 极为显著;对于 1.5G-0.10% 水泥浆体,其流动度经时变化与 0.5G-0.09% 水泥浆体类似,但损失略小,即增加 G 掺量延缓了浆体早期流动度损失,该结果与文献中结论基本一致^[25]。对于 0.5H-0.10% 水泥浆体,流动度在前 10 min 快速损失,10 min 时流动度曲线出现拐点—即 10 min 后浆体流动度出现缓慢的增长,但 30 min 后不再继续增加;对于 1.5H-0.11% 水泥浆体,其流动度经时变化与 0.5H-0.10% 水泥浆体类似,但高 H 含量的水泥浆体的流动度损失后出现增长的幅度更显著。对于同时含有 G 和 H 的 1.5GH-0.10% 水泥浆体,流动度变化趋势类似于 0.5H-0.10% 水泥浆体,且同样发现了 G 的掺入降低浆体的流动度经时损失。

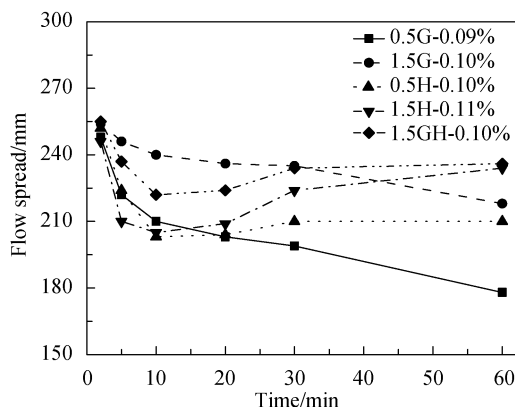


图 2 初始流动度相近的 5 组水泥浆体流动度经时变化
Fig. 2 Temporal changes in the flowability of 5 sets of cement pastes with similar initial flow spread

2.2 减水剂在浆体中的吸附行为

5 组水泥浆体中的 PC 吸附试验结果见图 3。在所有浆体中 PC 均展示出较快吸附的特性,吸附量在前 2 min 快速增加。对于 0.5G-0.09% 水泥浆体,前 2~10 min PC 吸附量仍有明显增加,但 10 min 后吸附量增幅较小;对于 1.5G-0.10% 水泥浆体,PC 吸附量的变化规律与 0.5G-0.09% 水泥浆体中类似,但其更高的 PC 掺量导致吸附更多;对于 0.5H-0.10% 水泥浆体,PC 掺量与 1.5G-0.10% 水泥浆体中相同,前 10 min 吸附变化规律也与其相近,但 10 min 后 PC 吸附量增幅显著高于其在 1.5G-0.10% 水泥浆体中;对于 1.5H-0.11% 水泥浆体,前 30 min PC 吸附发展规律与其在 0.5H-0.10% 水泥浆体中类似,但 30 min 后 PC 吸附量增幅更为显著;对于 1.5GH-0.10% 水泥浆体,前 20 min PC 吸附量略高于其在 0.5G-0.09% 水泥浆体中但低于同掺量的 1.5G-0.10% 和 0.5H-0.10% 水泥浆体中,然而 20 min 后吸附量与 1.5G-0.10% 水泥浆体中接近。水化水泥浆体中 PC 吸附行为影响因素众多^[26],除了水化产物析出形成了新的表面影响吸附量外,间隙液中 SO_4^{2-} 与 PC 在矿物相表面强烈的竞争吸附也是关键因素^[25]。从吸附结果可推测石膏种类和掺量显著影响了上述因素。

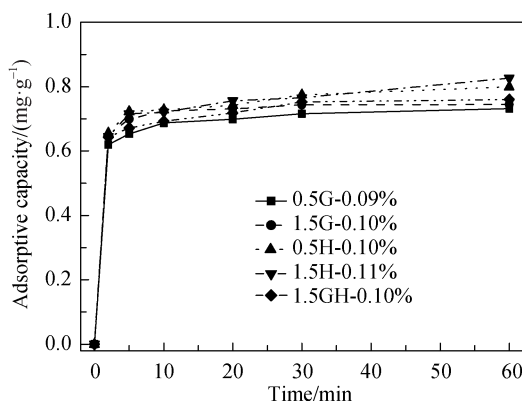


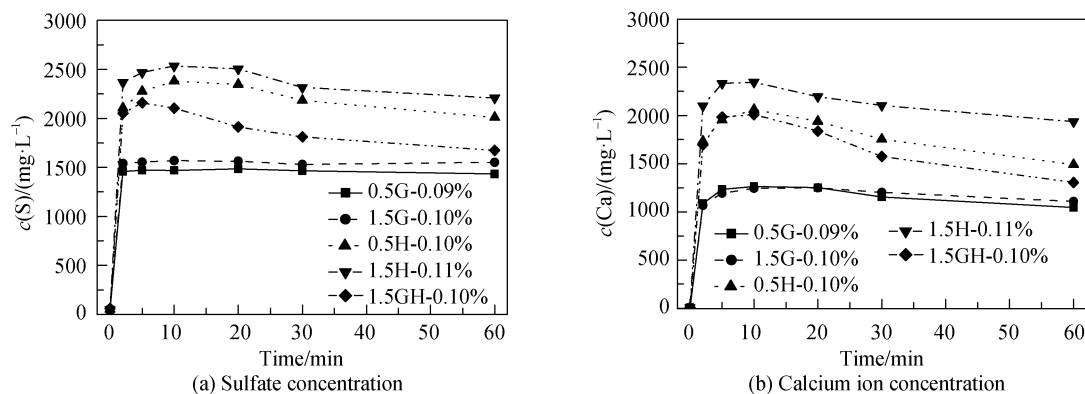
图 3 减水剂在浆体中的吸附行为
Fig. 3 Adsorption behavior of PC in the pastes

2.3 间隙液元素分析

5 组浆体间隙液中的 Ca 和 S 浓度随时间的变化结果见图 4。普通水化水泥浆体间隙液中主要富含 Ca 和 S^[7]。对于仅掺入 G 的 0.5G-0.09% 和 1.5G-0.10% 水泥浆体,间隙液中的 Ca 和 S 浓度基本相同。即与水接触后, G 快速溶解,间隙液中的 Ca 和 S 浓度在 2~5 min 内基本达到平衡。尽管参与 C_3A 水化反应消耗了部分 Ca 和 S,但在前 60 min 内若 G 未消耗完,溶液中 Ca 和 S 浓度即处于动态平

衡中。对于掺入 H 的 0.5H-0.10% 和 1.5H-0.11% 水泥浆体, 前 2~5 min 间隙液中 Ca 和 S 浓度快速升高, 但 10~20 min 后出现明显降低, 该过程主要是由于 H 在接触水时快速溶解, 极短时间内溶液中 Ca 和 S 处于过饱和状态, 之后 G 逐渐析出导致^[17-18]。若 G 析出过程在前 60 min 结束, 间隙液中 Ca 和 S 浓度应达到与其在 0.5G-0.09% 和 1.5G-0.10% 浆体间隙液中相近的浓度。然而, 图 4 显示前 60 min Ca 和 S

浓度仍逐渐下降, 即表明此时 G 的成核与生长过程并未结束。对于 1.5GH-0.10% 水泥浆体, 部分 H 的掺入导致间隙液中 Ca 和 S 浓度变化与 0.5H-0.10% 水泥浆体中相近, 但其浓度下降更为显著, 60 min 时间间隙液中 Ca 和 S 浓度接近其在 0.5G-0.09% 和 1.5G-0.10% 水泥浆体中的浓度, 该结果表明: G 和 H 同时掺入促进了浆体中 G 的析出, 60 min 时 G 析出过程基本完成。



c is concentration.

图 4 水泥浆体间隙液中元素浓度随时间的变化

Fig. 4 Development of elemental concentration in the interstitial solution of cement pastes over elapsed time

2.4 DSC 测试分析

5 组水化水泥样品的 DSC 曲线见图 5。DSC 对水化相具有较高精度的响应, 由图 5 可见, 曲线上不同相间极为明显的失水吸热峰差异。 SO_4^{2-} 充足的情况下, 钙矾石(Aft)被认为水泥水化早期主要产物^[27-28]。当 SO_4^{2-} 不足时, 单硫铝酸盐(AFm)形成^[29-31]。本研究中所用熟料含少量可溶性硫酸盐(表 1), 5 组浆体前间隙液中 Ca 和 S 在前 1 h 极为充足。此外, 有文献提出 AFm 在脱水吸热峰在 200 °C 附近^[32]。但 5 组水化样品 DSC 曲线 200 °C 时均未出现明显吸热量波动, 而是 Aft 和 G/H 的失水吸热峰非常明显。据此, 在本试验条件下, AFm 相形成量极少, 且 DSC 曲线上相对低温对应峰为 Aft 失水吸热峰, 高温对应为石膏峰(G/H)。为了更好地理解水化产物形成对水泥浆体早期流动性的影响, 通过对 Aft 吸热峰积分处理获得吸热量, 结果见图 6。

结合图 5 和图 6 可知: 对于 0.5G-0.09% 水化样品, DSC 曲线上同时出现了 Aft 和 G 失水吸热峰。G 失水吸热峰的存在再次表明, 前 1 h 内 G 尚未消耗完。吸热量越高, 表明 Aft 含量越多。水化前 5 min, Aft 大量形成, 之后增长缓慢。更高 G 含量的 1.5G-0.10% 水化样品, 表现出与 0.5G-0.09% 水化样品相似的规律, 且 Aft 形成量相当。

掺 H 的水化样品 DSC 测试结果与掺 G 的水化样品存在较大的差异。首先, 掺 H 的样品中 Aft 含量显著高于掺 G 的样品。0.5H-0.10% 和 1.5H-0.11% 水化样品同样表现出水化前 5 min Aft 大量形成, 之后增长缓慢的变化趋势。与 0.5G-0.09% 相比, 0.5H-0.10% 水化样品中 5、20 min 和 60 min 时的 Aft 含量分别增加了 30.4%、43.2% 和 42.3%; 高 H 掺量的 1.5H-0.11% 水化样品中, 5、20 min 和 60 min 时的 Aft 含量分别增加了 76.9%、74.1% 和 61.0%。此外, 掺 H 的水化样品石膏(G/H)失水吸热峰也表现出与仅含 G 的样品不同的变化规律。以 0.5H-0.10% 为例, 该样品石膏失水温度附近吸热峰极小。结合间隙液[Ca]和[S]浓度变化可知, DSC 曲线中 2 min 出现较小的失水吸热峰极有可能是未溶解的 H 和初始析出的 G 导致, 之后吸热峰随时间逐渐增大是由于析出了更多的 G。高 H 掺量的 1.5H-0.11% 水化样品, G 失水吸热峰随时间逐渐增大的过程更为显著。

对于同时掺有 G 和 H 的 1.5GH-0.10% 水化样品, DSC 曲线随时间变化规律与 1.5G-0.10% 样品类似, 但其 Aft 形成量介于 1.5G-0.10% 和 0.5H-0.10% 之间。该结果表明, 在本研究试验条件下, 在含 H 的体系中掺入 G 抑制了早期 Aft 的形成。

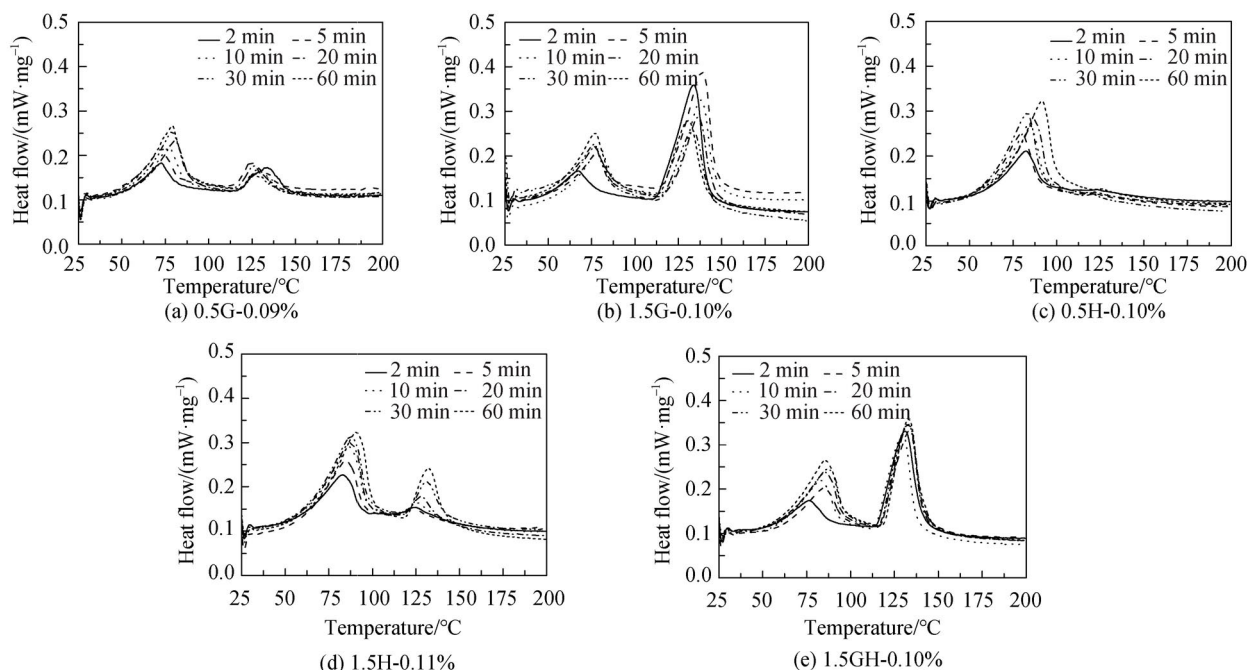


图 5 5 组水泥水化样品 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of the hydrated cement samples at different hydration time

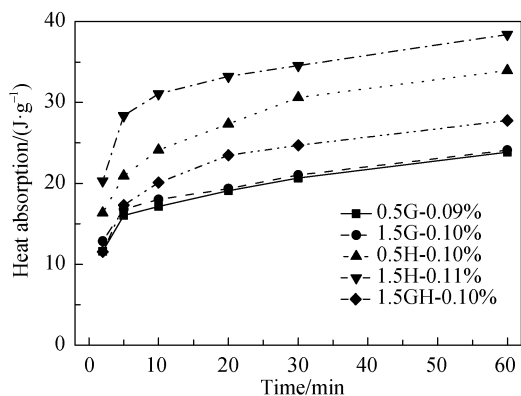


图 6 水化样品 AFt 失水吸热量

Fig. 6 Heat absorption of AFt in the hydrated samples

AFt 形成由扩散过程控制^[33], 并涉及到硫酸盐存在时的 C_3A 溶解。 C_3A 的溶解与反应位点 SO_4^{2-} 的吸附密切相关^[10, 34]。Myers 等^[35]提出, 在 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 共同存在情况下, C_3A 在水溶液中的溶解受到极大抑制, C_3A 溶液界面上 $Ca-S$ 离子对复合物的吸附是限制 C_3A 溶解速率的关键因素。 $Ca-S$ 离子对复合物被视为 C_3A 表面水化产物成核和生长的中间步骤, 可以通过阻塞反应位点抑制 C_3A 的溶解。

对于 0.5G-0.09% 和 1.5G-0.10%, 相同含量的 C_3A 可提供的反应位点相当。水化前 1h, G 含量充足, 间隙液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度处于动态平衡, 因此 2 组样品中形成的 AFt 相当。对于 0.5H-0.10%, 间隙液中大量的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 可快速达到 C_3A 表面反

应位点, 进而形成更多的 AFt。同理 1.5H-0.10%, 间隙液中更高浓度的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 到达反应位点的时间更短, 因此有利于 AFt 形成。然而, 随着水化的进行, C_3A 表面位点被过多的 $Ca-S$ 离子对吸附时, C_3A 溶解被抑制从而导致 AFt 形成速率下降。这也是水化前 5 min 时 AFt 形成速率更快但最后速率逐渐减慢的主要原因。对于同时掺入 G 和 H 的 1.5GH-0.10%, 间隙液中初始 Ca 和 S 浓度与 0.5H-0.10% 中相当, 但该体系中 G 析出速率更快, Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度下降速率高于 0.5H-0.10% 体系, 因此吸附在水化 C_3A 表面的 $Ca-S$ 离子对数量减少, 进而 AFt 形成量低于 0.5H-0.10% 体系。

2.5 比表面积经时变化

5 组水化样品比表面积经时变化见图 7。水化样品比表面积的变化主要是由 AFt、G 等水化产物的形成导致, 因此与水化产物数量、形貌等密切相关。大量研究揭示了 AFt 形成与生长过程, 而且作者前期研究也再次证实了 AFt 析出时粒径较小但随时间逐渐增长为针棒状颗粒^[36]。因此, 对于 0.5G-0.09% 样品, 水化前 5 min 大量 AFt 的形成导致体系比表面积增幅显著; 之后 AFt 形成量增幅减缓且尺寸增长, 进而导致比表面积无显著增加。1.5G-0.10% 样品比表面积的变化与 0.5G-0.09% 样品类似。然而, 对于掺 H 的样品, AFt 和 G 的析出共同影响了体系比表面积。掺 H 的体系中 AFt 形成量更高, 因此体系比表面积初期增幅更为显著。除了 AFt 随水化时

间延长尺寸增长外,析出的 G 同样如此^[20–21, 36]。此外,作者前期研究也发现早期析出的 G 将进一步增大体系比表面积^[36]。因此,掺 H 的体系比表面积出现了初期增长显著但随着水化持续进行无明显增加甚至下降的现象,且对于高 H 含量的样品该现象更显著。对于 1.5GH-0.10% 样品,由于 AFt 量少于 0.5H-0.10% 样品,因此比表面积更低,但高于 1.5G-0.10% 样品。

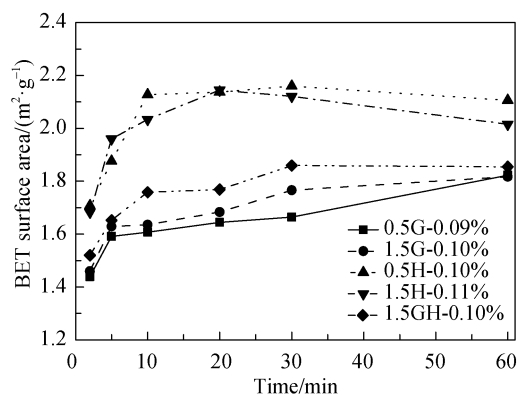


图 7 水化样品 BET 比表面积

Fig. 7 BET specific surface area of hydrated samples

2.6 早期水化与浆体流动度经时变化

浆体流动度与屈服应力正相关,源于颗粒间的相互作用^[37–39]。随着水化的进行,体系中固相比表面积增加,导致颗粒间距减小,进而颗粒间相互作用增强。通常情况下浆体流动度随着体系固相比表面积增加逐渐减小^[22]。在本实验条件下,5 组样品比表面积与浆体流动度关系见图 8。0.5G-0.09% 和 1.5G-0.10% 样品基本符合该规律,即随着水化的进行,尽管 PC 吸附增加,但比表面积增幅更为显著,进而导致颗粒间距减小,颗粒间作用力增强。然而,掺 H 的 0.5H-0.10% 和 1.5H-0.11% 以及 1.5GH-0.10% 样品并不完全符合该规律。由图 8 可见,水化 10 min 后发生了随着比表面积增大浆体流动度增加的现象。

含 H 的浆体中除了 AFt 形成外同时发生了 H 溶解-G 析出过程。已有研究表明^[20–21],新形成的棒状 G 长度可由初始的几百纳米增长至几十微米。新形成的 G 析出、生长不仅引起体系比表面积变化,还导致浆体其他微观结构变化。长棒状颗粒不利于体系密实堆积^[40]。因此,随析出 G 尺寸的逐渐增大,将降低浆体内固体颗粒的堆积密实度,进而增强颗粒间作用力,导致流动度大幅度降低。此外, H 快速溶解,导致间隙液中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度快速增加并达到过饱和状态;随着 G 析出, Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度逐渐降低。 SO_4^{2-} 与 PC 在矿物相表面存在极强的竞争

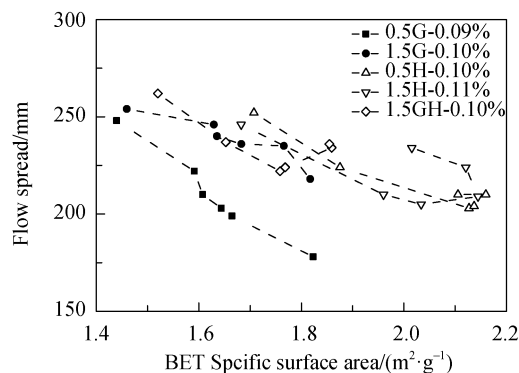


图 8 水化样品比表面积与浆体流动度关系图

Fig. 8 Relationship between specific surface area of hydrated samples and flow spread of pastes

吸附^[25], SO_4^{2-} 浓度降低有利于增强 PC 吸附。水化 30 min 后体系比表面积无明显增大,但此时 PC 吸附量增幅显著,颗粒间作用力减弱,进而导致浆体流动度出现损失后增长的现象。

3 结论

1) 初始流动度相近的 5 组熟料-石膏浆体,掺入 G 导致浆体流动度在前 10 min 快速损失,之后逐渐减缓,且增加 G 掺量降低了浆体早期流动度损失;掺入 H 的浆体流动度同样在前 10 min 快速损失但随后出现缓慢增长,且 H 掺量越高浆体流动度早期损失越显著以及后续增长幅度越大。

2) 对于仅掺 G 的熟料-石膏体系,前 1 h 主要发生 AFt 析出这一过程,且 AFt 在前 5 min 快速形成,之后缓慢增加。但掺入 H 的熟料-石膏浆体,同时发生了 AFt 析出以及 H 溶解—H 析出 2 个过程;H 促进了早期 AFt 形成,体系中 AFt 含量高于仅掺 G 体系。

3) 对于仅掺 G 的熟料-石膏体系,AFt 的形成导致体系比表面积大幅度增加,进而引起浆体流动度经时损失;而对于掺入 H 的熟料-石膏体系,AFt 的形成以及大尺寸 G 的出现共同导致了浆体早期流动性出现快速损失,但间隙液中硫酸根浓度逐渐降低有利于 PC 在矿物相表面的吸附,进而导致了后续流动度出现反增长。

参考文献:

- [1] MA R, WANG Y B, LI H, et al. Progress in the polycarboxylate superplasticizer and their structure-activity relationship—A review[J]. Mater Today Commun, 2023, 35: 105838.
- [2] VICKERS T M, FARRINGTON S A, BURY J R, et al. Influence of dispersant structure and mixing speed on concrete slump retention[J].

- Cem Concr Res, 2005, 35(10): 1882–1890.
- [3] PERROT A, LECOMPTE T, KHELIFI H, et al. Yield stress and bleeding of fresh cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(7): 937–944.
 - [4] ROUSSEL N. A theoretical frame to study stability of fresh concrete[J]. Mater Struct, 2006, 39(1): 81–91.
 - [5] FLATT R J. Towards a prediction of superplasticized concrete rheology[J]. Mater Struct, 2004, 37(5): 289–300.
 - [6] Regnaud L, Nonat A, Pourchet S, et al. Changes in cement paste and mortar fluidity after mixing induced by PCP: A parametric study, In: Proceedings of the 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete[C]. Sorrento, 2006, :389–408.
 - [7] TIAN H W, KONG X M, SU T, et al. Comparative study of two PCE superplasticizers with varied charge density in Portland cement and sulfoaluminate cement systems[J]. Cem Concr Res, 2019, 115: 43–58.
 - [8] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
 - [9] CORSTANJE W A, STEIN H N, STEVELS J M. Hydration reactions in pastes $C_3S+C_3A+CaSO_4 \cdot 2aq+H_2O$ at 25 °C.[J]. Cem Concr Res, 1973, 3(6): 791–806.
 - [10] MINARD H, GARRAULT S, REGNAUD L, et al. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(10): 1418–1426.
 - [11] LIU X, FENG P, LYU C, et al. The role of sulfate ions in tricalcium aluminate hydration: New insights[J]. Cem Concr Res, 2020, 130: 105973.
 - [12] DALAS F, POURCHET S, RINALDI D, et al. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early $C_3A-CaSO_4$ hydration[J]. Cem Concr Res, 2015, 69: 105–113.
 - [13] LEI L, MEIER M R, RINKENBURGER A, et al. Early hydration of Portland cement admixed with polycarboxylates studied under terrestrial and microgravity conditions[J]. J Adv Concr Technol, 2016, 14(3): 102–107.
 - [14] ZHANG Z D, SCHERER G W, BAUER A. Morphology of cementitious material during early hydration[J]. Cem Concr Res, 2018, 107: 85–100.
 - [15] DA SILVA ANDRADE NETO J, DE LA TORRE A G, KIRCHHEIM A P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement—A review[J]. Constr Build Mater, 2021, 279: 122428.
 - [16] DODSON V H, HAYDEN T D. Another look at the Portland cement/chemical admixture incompatibility problem[J]. Cem Concr Aggreg, 1989, 11(1): 52–56.
 - [17] LUDWIG U, SINGH N B. Hydration of hemihydrate of gypsum and its supersaturation[J]. Cem Concr Res, 1978, 8(3): 291–299.
 - [18] HAND R J. The kinetics of hydration of calcium sulphate hemihydrate: A critical comparison of the models in the literature[J]. Cem Concr Res, 1994, 24(5): 885–895.
 - [19] POURCHET S, REGNAUD L, PEREZ J P, et al. Early C_3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(11): 989–996.
 - [20] BRANDT F, BOSBACH D. Bassanite ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) dissolution and gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) precipitation in the presence of cellulose ethers[J]. J Cryst Growth, 2001, 233(4): 837–845.
 - [21] CHEN X M, WU Q H, GAO J M, et al. Hydration characteristics and mechanism analysis of β -calcium sulfate hemihydrate[J]. Constr Build Mater, 2021, 296: 123714.
 - [22] MANTELLATO S, PALACIOS M, FLATT R J. Relating early hydration, specific surface and flow loss of cement pastes[J]. Mater Struct, 2019, 52(1): 5.
 - [23] MANTELLATO S, PALACIOS M, FLATT R J. Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite[J]. Cem Concr Res, 2016, 86: 20–28.
 - [24] MARCHON D, JUILLAND P, GALLUCCI E, et al. Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(3): 817–841.
 - [25] ALONSO M M, PUERTAS F. Adsorption of PCE and PNS superplasticisers on cubic and orthorhombic C_3A . Effect of sulfate[J]. Constr Build Mater, 2015, 78: 324–332.
 - [26] CHEUNG J, JEKNAVORIAN A, ROBERTS L, et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1289–1309.
 - [27] DANNER T, JUSTNES H, GEIKER M, et al. Early hydration of C_3A -gypsum pastes with Ca- and Na-lignosulfonate[J]. Cem Concr Res, 2016, 79: 333–343.
 - [28] SILVA D A, MONTEIRO P J M. Early formation of ettringite in tricalcium aluminate-calcium hydroxide-gypsum dispersions[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(2): 614–617.
 - [29] JOSEPH S, SKIBSTED J, CIZER Ö. A quantitative study of the C_3A hydration[J]. Cem Concr Res, 2019, 115: 145–159.
 - [30] Quennoz A. Hydration of C_3A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate[D]. EPFL, Lusanne, 2011.
 - [31] ZUNINO F, SCRIVENER K. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C_3S/C_3A systems[J]. Cem Concr Res, 2020, 133: 106085.
 - [32] Ramachandran V S. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials[M]. William Andrew Publishing/Noyes, (2002) 1–34.
 - [33] WENCIL BROWN P, LACROIX P. The kinetics of ettringite formation[J]. Cem Concr Res, 1989, 19(6): 879–884.
 - [34] GENG G Q, MYERS R J, YU Y S, et al. Synchrotron X-ray nanotomographic and spectromicroscopic study of the tricalcium aluminate hydration in the presence of gypsum[J]. Cem Concr Res, 2018, 111: 130–137.
 - [35] MYERS R J, GENG G Q, LI J Q, et al. Role of adsorption phenomena in cubic tricalcium aluminate dissolution[J]. Langmuir, 2017, 33(1): 45–55.
 - [36] YANG Y, ZHANG Q Q, SHU X, et al. Influence of sulfates on formation of ettringite during early C_3A hydration[J]. Materials (Basel), 2022, 15(19): 6934.
 - [37] ROUSSEL N, STEFANI C, LEROY R. From mini-cone test to abrams cone test: Measurement of cement-based materials yield stress using slump tests[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(5): 817–822.
 - [38] COUSSOT P, PROUST S, ANCEY C. Rheological interpretation of deposits of yield stress fluids[J]. J Non Newton Fluid Mech, 1996, 66(1): 55–70.
 - [39] FLATT R J, LAROSA D, ROUSSEL N. Linking yield stress measurements: Spread test versus Viskomat[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(1): 99–109.
 - [40] DE LARRARD F, SEDRAN T. Mixture-proportioning of high-performance concrete[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(11): 1699–1704.

Effect of Gypsum Type on Flowability of Cement Pastes with Superplasticizer

SHU Xin¹, ZHANG Qianqian¹, YANG Yong¹, RAN Qianping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High-Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Sobute New materials Co., Ltd., Nanjing 210008, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Extended Abstract

Introduction Appropriate workability is a key to ensuring the smooth pouring, building of concrete, and quality of the project. However, in practical applications, the workability of concrete often undergoes unexpected drastic changes in the early mixing stage, such as rapid loss of flowability, false set and so on. The change of flowability of cement paste overtime in the early stage is mainly related to the early hydration of cement and the adsorption behavior of superplasticizer. Cement pastes with different mineral compositions can exhibit different change rules overtime. In the early stage of hydration, especially in the first hour, the hydration reaction of tricalcium aluminate (C₃A) mainly occurs. Since the reaction of C₃A with water is extremely rapid, a large amount of calcium sulfate is incorporated into cement, and gypsum dihydrate (G, CaSO₄·2H₂O) is usually the most important source of calcium sulfate. Although the existing studies focus on the influence of gypsum types on the hydration of C₃A, the fundamental reasons are still need to be explored.

In this paper, the effect of gypsum types was considered to elucidate the fundamental reasons behind the drastic changes in early flowability of fresh concrete. Five cements were prepared using clinker combined with different types of gypsum (*i.e.*, G, gypsum dihydrate and H, hemihydrate gypsum). The study focused on the time-dependent changes in the flowability of pastes within the first hour, and examined the processes such as adsorption of superplasticizer, dissolution of mineral phase and precipitation of hydration products, thus analyzing the intrinsic mechanisms behind the time-dependent changes in flowability.

Methods Based on the content of C₃A in the clinker, four types of cements with a single gypsum type were prepared *via* adding G and H, respectively, at two molar ratios of SO₄²⁻ to C₃A of 0.5 and 1.5, and one type of cement with mixed gypsum was prepared at a molar ratio of SO₄²⁻ to C₃A of 1.5 and a molar ratio of G to H of 2. In the test, the water binder ratio was fixed at 0.3, and the amount of PC was adjusted to achieve the similar initial flowability (*i.e.*, (250 ± 5) mm at 2 min). At 2, 5, 10, 20, 30 and 60 min after adding water, the paste was taken out for various tests (*i.e.*, flow spread, analysis of interstitial liquid, adsorption and hydrated sample preparation).

The flow spread of paste was tested according to the Chinese standard GB/T 8077—2012. The adsorption behavior of PC and the concentrations of [Ca] and [S] in the interstitial liquid were obtained by TOC and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on the interstitial liquid obtained by centrifugation. The hydration was stopped with cold isopropyl alcohol (5 °C) to perform the microscopic analysis on the hydrated sample, including differential scanning calorimetry (DSC) and surface area measurement by BET based on nitrogen adsorption.

Results and discussion For five groups of cement pastes with the similar initial flowability, the addition of G leads to a rapid loss of flowability in the first 10 min, and increasing the amount of G can reduce the loss of flowability. The addition of H also leads to a rapid loss of flowability in the first 10 min, but then the flowability slowly increases. Moreover, the higher the amount of H added is, the more significant loss of flowability in the first 10 min and the greater the subsequent increase of flowability will be.

For cement with only G added, the precipitation of ettringite mainly occurs in the first hour, and AFt rapidly forms in the first 5 min and then increases slowly. However, for cement with H, two processes occur simultaneously, *i.e.*, ettringite precipitation and H dissolution -G precipitation. H promotes the formation of ettringite, and the ettringite content in the paste is higher than that with only G added.

For cement with only G added, the precipitation of ettringite leads to a large increase in the specific surface area of the system, which in turn causes the loss of paste flowability over time. For cement with H added, the precipitation of ettringite and large-sized G leads to a rapid loss of the early flowability of the paste, but the gradually decreasing sulfate ion concentration in the interstitial liquid is conducive to the adsorption of PC on the surface of the mineral phases, which in turn leads to a reverse increase in the subsequent flowability.

Conclusions The dissolution of mineral phases and the precipitation/growth of hydration products were key factors causing the drastic changes in early fluidity of the paste. For cement pastes containing dihydrate gypsum, the formation of ettringite led to a significant increase in the specific surface area of the samples, causing a time-dependent loss in fluidity. In contrast, for cement paste containing hemihydrate gypsum, in addition to ettringite, the precipitation of large-sized dihydrate gypsum accelerated the early loss of flowability. However, the gradually decreasing concentration of SO₄²⁻ was conducive to the adsorption of superplasticizer, thus leading to an increase in flowability of paste.

Keywords flowability; hemihydrate gypsum; tricalcium aluminate; superplasticizer; ettringite