

# 新型缓凝剂对建筑石膏性能的影响及机理研究

马保国<sup>1</sup>, 黄洪财<sup>2</sup>, 蹇守卫<sup>1</sup>, 张琴<sup>1</sup>

(1 武汉理工大学,湖北武汉 430070;2 厦门建筑科学研究院集团股份有限公司,福建厦门 361004;)

**摘要:**研究了一种新型缓凝剂—羟基羧酸化合物(KH-PT),对建筑石膏的凝结时间、28 d强度等性能的影响,并通过无极电阻率测定仪、扫描电镜等测试手段进行了水化进程、晶体形貌变化的研究。结果表明,建筑石膏的凝结时间随着改性剂掺量的增加而延长,在改性剂掺量为0.05%时,不但对建筑石膏具有一定的缓凝效果,而且可使建筑石膏的强度有一定量的增加,在参量为0.10%时,即可使建筑石膏的初凝时间达到近1 h,并随改性剂掺量的增加,建筑石膏水化电阻率的突变段会向后延迟,水化稳定电阻率值也随着减小,而晶体的形貌则随之变粗大,长径比减小。

**关键词:**缓凝剂;建筑石膏;性能;机理

中图分类号:TQ177.3<sup>+</sup>7 文献标志码:A 文章编号:1006-7329(2008)05-0144-04

## Effects of a New Retarder on Building Gypsum and Its Mechanism

MA Bao-guo<sup>1</sup>, HUANG Hong-cai<sup>2</sup>, JIAN Shou-wei<sup>1</sup>, ZHANG Qin<sup>1</sup>

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China;

2. Xiamen Academy of Building Research Co., Ltd., Xiamen 361004, P. R. China)

**Abstract:** We studied the effect of a new kind of retarder, hydroxy carboxyl compound (KH-PT), on setting time and 28-d strength of building gypsum. We used a non-contacting electrical resistance device and a scanning electric microscope to study the change of the hydration process and the crystal morphology of the gypsum. The results indicate the following: With increasing addition of new retarder, gypsum setting time extends. A new retarder content of 0.05% not only affects gypsum setting but also enhances gypsum strength. At a retarder content of 0.10%, the retarding effect is quite good with the setting time nearly reaching 1 hour. With increased new retarder content, the abrupt change stage of hydration resistivity of building gypsum is delayed, the resistivity stabilization stage decreases, the crystal enlarges, and the ratio of length to diameter decreases.

**Key words:** retarder; building gypsum; characteristic; mechanism

石膏由于自身的诸多优点,被广泛的应用于国内外的建筑装饰行业,我国是石膏生产和应用大国,天然石膏矿藏的储量达600多亿t<sup>[1]</sup>,2004年,我国的石膏矿产品的生产总量达到了2952.6万t,其中大部分为建筑石膏产品,仅以建筑石膏为主要原料的石膏板产量即达到了3.5亿m<sup>2</sup><sup>[2]</sup>。但是由于建筑石膏的凝结硬化非常的迅速,工作时间一般的只有十几分钟,甚至几分钟,极大的限制了建筑石膏的应用,为克服这一缺点,一般的做法是向建筑石膏胶凝材料中加入缓凝剂,通过缓凝剂来延长其工作时间。本课题研制了一种新型建筑石膏缓凝剂—羟基羧酸化合物,在低掺量的情

况下,即可使建筑石膏具有强烈的缓凝效果,且对石膏硬化体的强度影响较小。该文研究了该种缓凝剂掺量的变化对建筑石膏性能的影响,并通过电阻率、扫描电镜(SEM)等手段研究其作用机理。

### 1 原材料与试验方法

#### 1.1 原材料

1)建筑石膏(以下简称G):应城石膏,性能参照GB9776—88《建筑石膏》测定:标准稠度用水量为61%,初凝时间8 min、终凝时间12 min,0.08 mm筛筛余为6.79%,比表面积为483.00 m<sup>2</sup>/kg。

\* 收稿日期:2008-03-15

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAF02A29)

作者简介:马保国(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事高强、高性能混凝土、新型墙体材料、新型建筑材料及工业废弃物回收再利用的研究。(E-mail): mbgjob@163.com。

2)粉煤灰(以下简称 FA):武汉阳罗电场生产的 II 级粉煤灰,起填料作用,化学成分及物理参数见表 1。

表 1 原材料化学组成及物理参数 wt/%

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	Loss	80um 筛余/%	比表面积/m <sup>2</sup> /kg
粉煤灰	53.17	31.79	4.43	4.15	0.63	0.89	1.13	4.02	3.89	479.00

3)缓凝剂:羟基羧酸化合物(以下简称 KH-PT),自研。

1.2 试验方法

外加剂的掺量按照外掺法计算,预先溶解在拌和水中。实验时胶凝材料的掺量、水固比不变,具体配合比见表 2。胶凝材料加水拌和后制成 40 mm×40 mm×160 mm 的试件,在 20±2 °C 的温度下自然养护,测试试件的凝结时间、28 d 强度。强度、凝结时间的测试按照 GB 9776-88《建筑石膏》标准执行。将相应龄期的试样,除去表面层后取样进行 SEM 测试。

表 2 试验配合比 wt/%

编号	G	FA	KH-PT	水/固
1	55.00	45.00	0	0.55
2	55.00	45.00	0.05	0.55
3	55.00	45.00	0.10	0.55
4	55.00	45.00	0.15	0.55
5	55.00	45.00	0.20	0.55

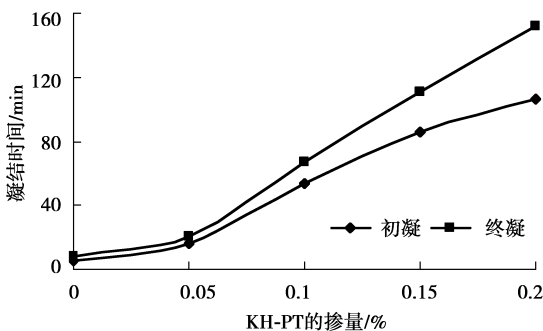


图 1 羟基羧酸化合物对建筑石膏凝结时间的影响图

掺有羟基羧酸化合物建筑石膏的初、终凝时间间隔也随着掺量的增加而增大。在羟基羧酸化合物的掺量为 0.05% 时,初、终凝时间间隔仅为 5 min,而当其掺量为 0.20% 时,初、终凝时间间隔则扩大到了 46 min,随着羟基羧酸化合物掺量的增加,其初、终凝间隔的时间也显著的增加。

2.2 羟基羧酸化合物对建筑石膏强度的影响

图 2、图 3 分别为羟基羧酸化合物对建筑石膏 28 d 强度及强度损失率的影响图。随着羟基羧酸化合物掺量的增加,建筑石膏的强度是先增加而后减小。在羟基羧酸化合物的掺量为 0.05% 时,建筑石膏的抗压、抗折强度比空白样要大,掺羟基羧酸化合物使建筑石膏的强度有所增加;在羟基羧化合物的量为 0.10%

电阻率的测试仪:香港科技大学研制的无电极电阻率测定仪,试验条件为 20±2 °C。

2 结果与讨论

2.1 羟基羧酸化合物对建筑石膏凝结时间的影响

图 1 为羟基羧酸化合物对建筑石膏凝结时间的影响图。建筑石膏的凝结时间随着化合物掺量的增加而延长,在羟基羧酸化合物的掺量为 0.05% 时,建筑石膏的初凝时间增加了近 10 min,达到 18 min;羟基羧酸化合物掺量超过 0.05% 以后,对建筑石膏的缓凝效果明显的增加,在掺量为 0.10% 时,即可使建筑石膏的初凝时间达到 54 min,在掺量为 0.20% 时,已使建筑石膏的初凝时间达到了近 2 h,羟基羧酸化合物在建筑石膏中的掺量超过 0.05% 后,对建筑石膏的缓凝效果非常的显著。

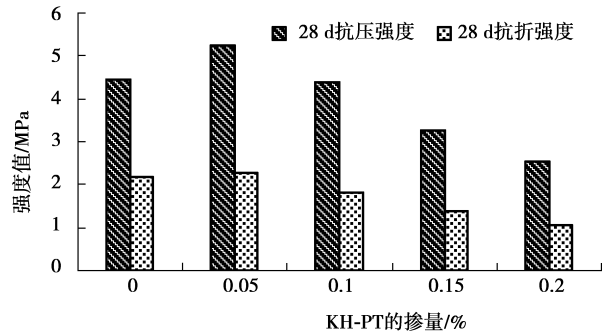


图 2 羟基羧酸化合物对建筑石膏强度的影响图

时,建筑石膏的抗压强度与空白样相比,几乎不变,抗折强度则有一定量的减少;在羟基羧酸化合物的掺量超过 0.10% 以后,掺有羟基羧酸化合物建筑石膏的抗压、抗折强度比空白样要小,羟基羧酸化合物的掺量超过 0.10% 以后,会降低建筑石膏的 28 d 抗压、抗折强度。

羟基羧酸化合物缓凝剂对建筑石膏抗压强度的影响优于抗折强度,在羟基羧酸化合物的掺量仅为 0.05% 时,建筑石膏 28 d 抗压强度的增加量达到了近 18%,而其 28 d 抗折强度则增加 4.6%,远小于抗压强度的增加率;当羟基羧酸化合物的掺量超过 0.10% 以后,建筑石膏抗压强度的减小率均小于抗折强度的减小率,羟基羧酸化合物对建筑石膏抗压强度的影响明

显的优于对其抗折强度的影响。

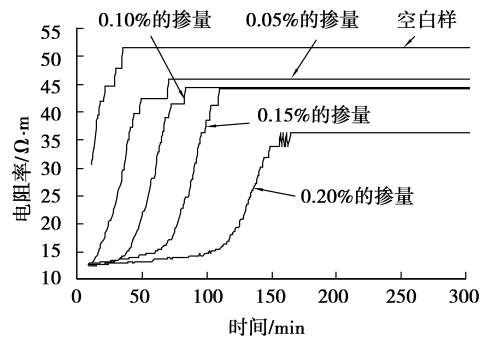
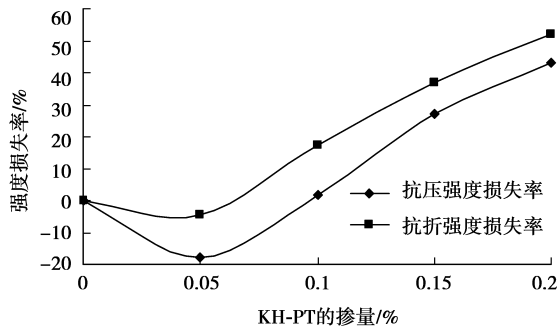


图3 羟基羧酸化合物的建筑石膏的强度损失率图 图4 羟基羧酸化合物的建筑石膏的电阻率 $\rho-t$ 变化图

### 2.3 羟基羧酸化合物对建筑石膏水化进程及微观

图4、图5分别为掺羟基羧酸化合物建筑石膏的电阻率 $\rho$ 、电阻率变化率 $d\rho/dt$ 随水化时间的变化图。石膏水化过程中电阻率的大小和溶液中的离子浓度以及石膏水化胶凝材料体系的孔隙率有关，水化溶液中的离子浓度越高、孔隙率越大则石膏水化体系的电阻率越小，反之则越大<sup>[3-8]</sup>。由图4可以看出，建筑石膏胶凝材料水化过程的电阻率是呈倒“Z”型的走势。开始时，由于半水石膏的溶解，溶液中存在着大量的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ，从而使体系的电阻率很低，掺加的羟基羧酸化合物与溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 相结合，形成不稳定的络合物<sup>[9]</sup>，抑制了二水石膏晶核的生长速度，从而延缓了半水石膏的溶解，使溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度保持暂时的稳定，随着水化的进行，络合物自动分解，二水石膏晶核生长加速，从而使体系中的自由水量迅速的降低，水化体系开始变塑，导电通道迅速的减少，使体系的电阻率迅速的增加，此时即为 $\rho-t$ 图和 $d\rho/dt-t$ 图中的第一个拐点；当石膏水化体系发展到完全的失去塑性，这时离子只能通过孔隙中的溶液进行运动，随着晶体生长的进一步进行，胶凝材料体系空隙率的减小速度将会显著的下降，溶液中的水量的减少速度也将会迅速的降低，此时即达到了电阻率增长率的极大点，即为电阻率变化率 $d\rho/dt-t$ 图中的峰值点；当二水石膏晶体完全的填满水化体系的空间，半水石膏已经大部分水化，水化进入由扩散速率控制水化反应进程时，随着晶体的进一步生长，会使结构空间更加密实，但是也会使晶体结构网内应力加大<sup>[10]</sup>，会对建筑石膏水化体系结构产生破坏，水化体系随着晶体生长和破坏的同时进行，空隙率将保持动态的稳定，水化体系中的自由水分将减少的非常缓慢，离子的浓度将保持不变，从而使体系的电阻率达到最终稳定的极大值，即图4中的第2个拐点。

随着羟基羧酸化合物掺量的增加，建筑石膏水化体系最终的稳定电阻率会有所降低，电阻率的突变段

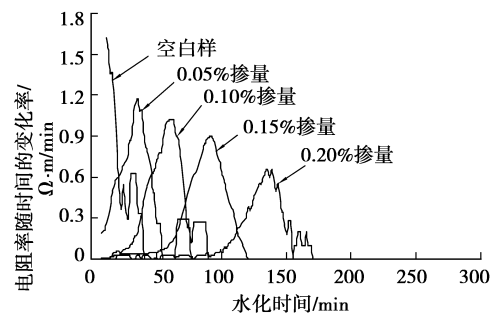


图5 掺羟基羧酸化合物的建筑石膏的电阻率 $d\rho/dt-t$ 变化

则会延迟。由图6不同掺量羟基羧酸化合物的石膏的SEM图可知，随着羟基羧酸化合物掺量的增加，水化后二水石膏晶体的直径慢慢的变粗，其晶体的长度则会变短。空白样时，石膏水化后的二水晶体是径长比很大的针状，当羟基羧酸化合物掺量为0.20%时，晶体则变为径长比较小的短柱状，晶体径长比的显著变化，必然的会引起水化体系孔隙率的极大变化，随着晶体的变短变粗，体系的孔隙率则会加大，而最终稳定电阻率的大小和水化体系的孔隙率有很大的关系，所以最终稳定电阻率会随着羟基羧酸化合物掺量的增加而降低。

由图1、图4、图5可以看出，建筑石膏水化体系电阻率的突变段，即为建筑石膏的凝结硬化段，建筑石膏的初、终凝均发生在这段时间里。突变段随着羟基羧酸化合物掺量的增加而延迟，是因为羟基羧酸化合物加入的越多，则形成的络合物会越多，抑制晶核生长的时间会越长，溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度保持暂时稳定的时间便越长，所以突变段会延迟。

随着羟基羧酸化合物掺量的增加，水化后二水石膏晶体的直径会变粗，晶体的长度会变短，晶体的径长比会减小，则水化产物的单位体积内结晶触点的数量会减少，从而使掺羟基羧酸化合物的建筑石膏的强度总体趋势是向着降低的方向发展。但晶体直径的变粗，使得掺有羟基羧酸化合物的二水石膏单晶晶须的

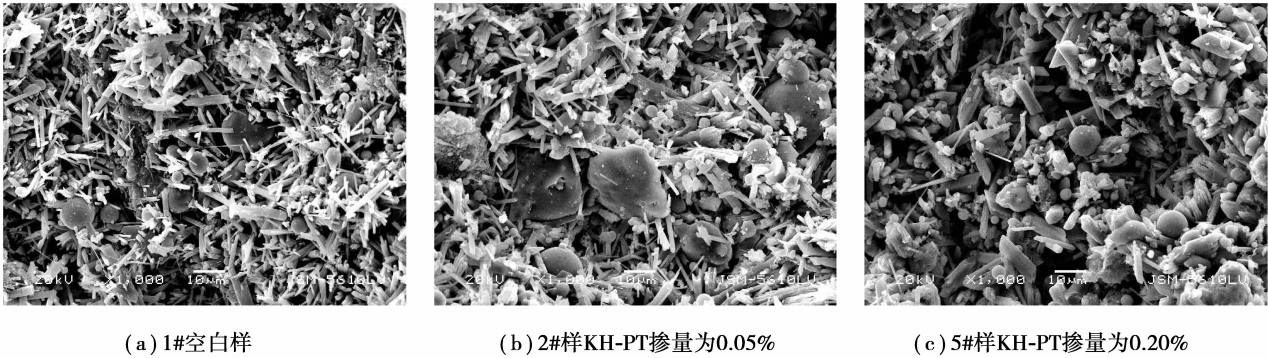


图6 掺羟基羧酸化合物的建筑石膏的SEM图

强度比空白样要强,在一定的掺量范围内,虽然结晶触点数量会有一定的减少,但是由于单晶晶须骨架强度的提高克服了结晶触点数量减少的负面影响,从而使水化产物的强度有所增加,所以在羟基羧酸化合物的掺量为0.05%,建筑石膏水化产物28d的强度比空白样要强,掺量为0.10%时,建筑石膏的抗压强度几乎的没有降低。

### 3 结 论

1)羟基羧酸化合物对建筑石膏具有良好的缓凝效果,建筑石膏的凝结时间随着羟基羧酸化合物掺量的增加而延长,初终凝时间间隔也随着掺量的增加而加大,当掺量达到0.10%,即可使建筑石膏的初凝时间达到近1h。

2)在羟基羧酸化合物的掺量为0.05%时,可使建筑石膏的28d强度有所增加,在掺量为0.10%时,建筑石膏的抗压强度几乎没有降低,掺量超过0.10%后,28d强度则随着掺量的增加而降低,羟基羧酸化合物对建筑石膏的抗压强度的影响优于抗折强度。

3)建筑石膏水化体系的最终稳定电阻率随着羟基羧酸化合物掺量的增加而降低,电阻率突变段也随着掺量的增加而延迟。水化后二水石膏的晶粒直径随着羟基羧酸化合物掺量的增加而增大,长径比则随着掺量的增加而减小。

### 参考文献:

[1] 彭家惠. 建筑石膏减水剂与缓凝剂作用机理研究[D]. 重庆:重庆大学,2004.  
 [2]. 中国矿业年鉴编辑部. 中国矿业年鉴(2005)[Z]. 北京:地震出版社,2006. 104-105.

[3] 肖莲珍,李宗津,魏小胜. 用电阻率法研究新拌混凝土的早期凝结和硬化[J]. 硅酸盐学报,2005,33(10):1271-1275.  
 XIAO Lian-zhen, LI Zong-jin, WEI Xiao-sheng. Early setting and hardening process of young concrete using the resistivity measurement [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society,2005,33(10):1271-1275.  
 [4] LI Zong-jin, WEI Xiao-sheng. The electrical resistivity of cement paste incorporated with retarder [J]. J Wuhan Univ Technol ( Mater Sci Ed),2003,18 (3):76-78.  
 [5] ABO EL-ENEIN S A, KOTKATA M F, HANNA G B, et al. Electrical resistivity of concrete containing silica fume [J]. Cem Concr Res,1995,25(8):1615-1620.  
 [6] 马保国,董荣珍,许永和,等. 硅酸盐水泥初始水化流变特性与结构形成研究[J]. 铁道科学与工程学报,2004,1(2):26-29.  
 MA Bao-guo, DONG Rong-zhen, XU Yong-he, et al. Research of the rheology characteristic and structure formation of Portland cement initial hydration [J]. Journal of Railway Science and Engineering,2004,1(2):26-29.  
 [7] HE Zhen, LI Zong-jin. Non-contact resistivity measurement for characterisation of the hydration process of cement-paste with excess alkali [J]. Advance in Cement Research, 2004,16(1):29.  
 [8] MCCARTER W J, CURRAN PN. The electrical response characteristics of setting cement paste [J]. Mag Concr Res,1984,36(126):42.  
 [9] 冯号,朱清江. 混凝土外加剂应用手册[M]. 第二版. 北京:中国建筑工业出版社,2005. 185-186.  
 [10] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 第二版. 武汉:武汉工业大学出版社,1996. 19-22.

(编辑 陈 蓉)