

改性组分对掺加无碱液体速凝剂水泥 早期性能的影响

丁向群,郭妍妍,王一晴,房延凤

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究掺入基于多元醇与铝盐的改性组分改善掺加无碱液体速凝剂后的水泥早期强度等性能。方法 控制速凝剂质量比不变,测试不同改性组分质量比的普通硅酸盐水泥的凝结时间和抗压强度,通过 28 d、90 d 抗压强度比验证强度变化规律,分析水化放热特点,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜探究并分析试样微观表征。结果 掺入改性组分后,水泥的凝结时间缩短,1 d 的抗压强度提高,水化放热速率增大,并伴有大量针状钙矾石生成,当掺量为 0.04% 时效果最佳,此时的初凝时间为 1.72 min,终凝时间为 2.37 min,1 d 抗压强度达到了 10.01 MPa。结论 改性组分有利于无碱液体速凝剂加快水泥水化放热速率,促进试样中针状钙矾石生成,有利于网络空间结构的搭建,很好地改善了水泥水化性能,提高了早期抗压强度。

关键词 硅酸盐水泥;无碱速凝剂;改性组分;抗压强度

中图分类号 TU528.042⁺.1

文献标志码 A

Influence of Modified Components on Early Strength of Cement Mixed with Alkali Free Liquid Accelerator

DING Xiangqun, GUO Yanyan, WANG Yiqing, FANG Yanfeng

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

Abstract: The early strength of cement after the addition of alkali-free liquid quick-setting agent by the addition of modified components based on polyols and aluminum salts was studied. Setting time and compressive strength of ordinary Portland cement with different mass ratios of modified component were tested under controlling the mass ratio of quick-setting agent. The strength change law was verified by 28 d and 90 d compressive strength ratios. The characteristics of hydration heat release were analyzed, and the microscopic characterization of the samples was investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscope. After the incorporation of modified components, the setting time of cement was shortened, the compressive strength of 1 d increased, the hydration heat release rate increased, and a large number of needle-like calcium alum was generated. And the

收稿日期:2021-12-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51808354);辽宁省教育厅科研项目(lnjc202017)

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

effect was best when the mass ratio was 0.04%, the initial setting time was 1.72 min, the final setting time was 2.37 min, and the compressive strength of 1 d reached 10.01 MPa. So the modified components are beneficial to accelerate the hydration and exothermic rate of cement with alkali-free liquid quick-setting agent, promote the formation of needle-like calcium alum in the sample, and are conducive to the construction of cyberspace structure, shorten the setting time, promote the hydration performance of cement and improve the compressive strength.

Key words: Portland cement; alkali free accelerating agent; modified components; compressive strength

速凝剂是一种可以使混凝土在短时间内凝结硬化的外加剂。传统速凝剂为碱性粉状速凝剂,采用干喷工艺,而碱性液体速凝剂的出现有效地解决粉状速凝剂造成的喷射混凝土回弹量大、工艺单一和施工空间粉尘飞扬等问题^[1-3]。张秀春^[4]研究证明了掺加液体速凝剂的混凝土回弹量明显小于粉状速凝剂的回弹量。但碱性液体速凝剂空气腐蚀性强、在混凝土内部潜在碱-骨料反应^[5-9],不利于混凝土的强度发展,为优化速凝剂性能,美国和欧洲各国学者开始使用铝盐和钙盐代替碱金属盐制备无碱速凝剂。无碱液体速凝剂主要促凝组分可分为:铝酸盐型、硫酸铝型、有机无机高分子复合型及无硫无碱型4类^[10]。其中硫酸铝型无碱液体速凝剂使用较为广泛,其多是硫酸铝与其他有机物或无机物的液体混合物,主要是通过增加溶液中 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 的浓度,在水泥浆体中生成大量的钙矾石(Aft),形成交联网络结构,使水泥浆体凝结硬化^[11-12]。李琼^[13]利用三乙醇胺制备出SL-2型低碱速凝剂,T. Angelskaar^[14]用乙醇酸改良速凝剂的稳定性,W. Martin^[15]用多元醇制备出6 h强度达到2 MPa的硫酸铝型速凝剂,但也存在早期强度低、有机组分掺量大的问题。无碱液体速凝剂的不足之处在于聚合硫酸铝溶液不稳定,所需要的稳定剂掺加量大,成本高,水泥的适应性差及会造成水泥早期强度下降^[16-18]。无碱速凝剂中高含量的 SO_4^{2-} 可能会引起混凝土硫酸盐侵蚀^[19],一定量的 SO_4^{2-} 会减慢水泥中石膏的消耗速率,延缓了

AFt相向AFm相的转化,有利于强度发展。多元醇通过促进 C_3A 水化,加快AFt的形成,延缓 C_3S 的水化^[20],调节水泥凝结时间及抗压强度。

笔者基于上述原理,笔者配置高效基于多元醇与铝盐的改性组分,研究硫酸铝系无碱液体速凝剂及其改性组分对水泥水化性能和抗压强度的影响,探讨了改性组分对掺加无碱液体速凝剂水泥的水化机理和增强机理,不仅降低了有机物的掺量,且改善了混凝土的性能,满足工程需要。

1 试 验

1.1 试验材料

试验用P. I. 42.5基准水泥由抚顺澳赛尔科技有限责任公司生产,基准水泥熟料的化学成分如表1所示。无碱液体速凝剂为硫酸铝体系,固含量为0.40。改性组分由多元醇与铝盐配置而成。试验用普通河砂,细度模数为2.6,含泥量小于2.0%。

表1 基准水泥熟料的化学成分

clinker				%
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{SiO}_2)$
3.15	4.69	64.02	2.57	2.09

1.2 试验方法

(1)试样凝结时间、抗压强度按照《喷射混凝土用速凝剂》(GB/T35159—2017)进行测试。凝结时间试验中,无碱速凝剂与水泥的质量比分别按6%、8%和10%进行。在速凝剂掺量为8%条件下,改性组分的掺量分

别为0.02%、0.04%、0.05%及0.08%,测试凝结时间。抗压强度试样养护至龄期1 d、28 d和90 d时用YAW-300B试验机测定抗压强度。

(2)水化热测试。采用上海劳瑞仪器设备有限公司的TAM-AIR八通道微量热仪,以灰质量比0.5计算水泥试样及对照试样用料量,持续测试72 h的水化放热量。

$$m_R = \frac{m_c C_c + m_w C_w}{C_w} \tag{1}$$

式中: m_R 为对照试样蒸馏水质量,g; m_w 为配比水的质量,g; m_c 为硅酸盐水泥质量,g; m_e 为水泥比热容,J/(g·℃); C_w 为水的比热容,J/(g·℃)。

(3)XRD测试。将养护至龄期的试件粉

碎,选取试样中心位置、截面面积在8~10 mm²的碎块,经研磨、过筛后置于无水乙醇溶液中24 h终止水化,放入真空干燥箱中烘干,采用XRD-7000型衍射仪进行物相分析。

(4)SEM测试。试样养护至龄期后,选取位于试样中心部位、表面无明显裂痕的1~2 mm的碎片。试样碎片经无水乙醇终止水化、烘干、喷金后,观察钙矾石、硅酸钙凝胶的形态及分布。

2 结果与讨论

2.1 改性组分对水泥凝结时间的影响

无碱液体速凝剂加入改性组分后对水泥凝结时间的影响如图1所示。由图可见,

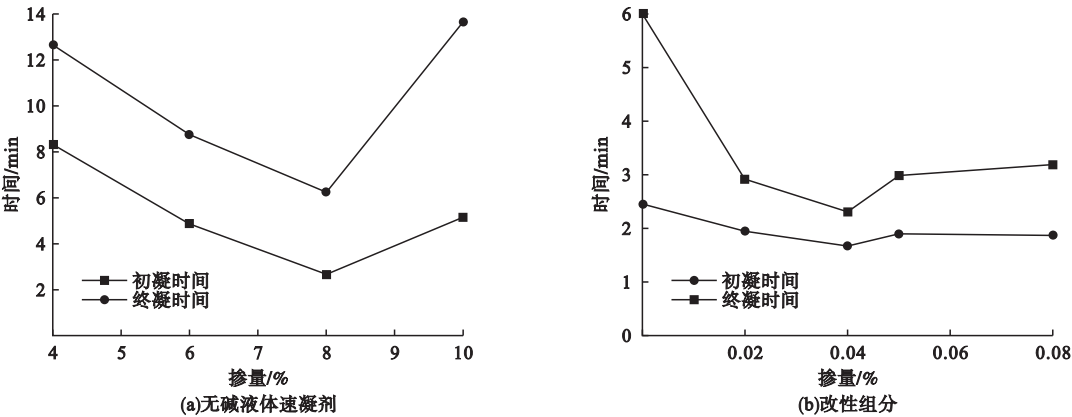


图1 无碱液体速凝剂与改性组分对水泥凝结时间的影响

Fig. 1 Influence of alkali free liquid accelerator and modified component on setting time of cement

加入无碱液体速凝剂后,水泥凝结时间显著缩短,且随速凝剂掺量的增加,凝结时间先减小,在掺量8%时出现拐点,随后凝结时间延长,最快初凝、终凝时间分别为2.67 min、6.25 min。无碱液体速凝剂对水泥初凝时间的影响程度比对终凝时间的影响显著,改性组分的掺入增大了初、终凝时间差。掺入改性组分,凝结时间缩短,其中初凝时间较无改性组分时缩短了20.6%~31.7%;随改性组分掺量的增大,凝结时间在改性组分掺量为0.04%时出现最小值,初凝、终凝时间分别达到1.72 min、2.67 min。硫酸铝系无碱液体

速凝剂可以通过促进C₃A的水化缩短水泥凝结时间^[19],改性组分在硫酸铝溶液中均匀分散,并提供反应所需的铝离子,进一步推动C₃A水化、减少钙矾石在C₃A上的析出,未被包裹的C₃A继续水化,整体推动水化进程^[14]。

2.2 改性组分对水泥强度的影响

无碱液体速凝剂对水泥抗压强度影响如图2所示。掺加6%的无碱液体速凝剂所产生的1 d与28 d、90 d抗压强度比均为最大值,28 d抗压强度比为92%,90 d抗压强度比可达到109%。无碱液体速凝剂的掺量

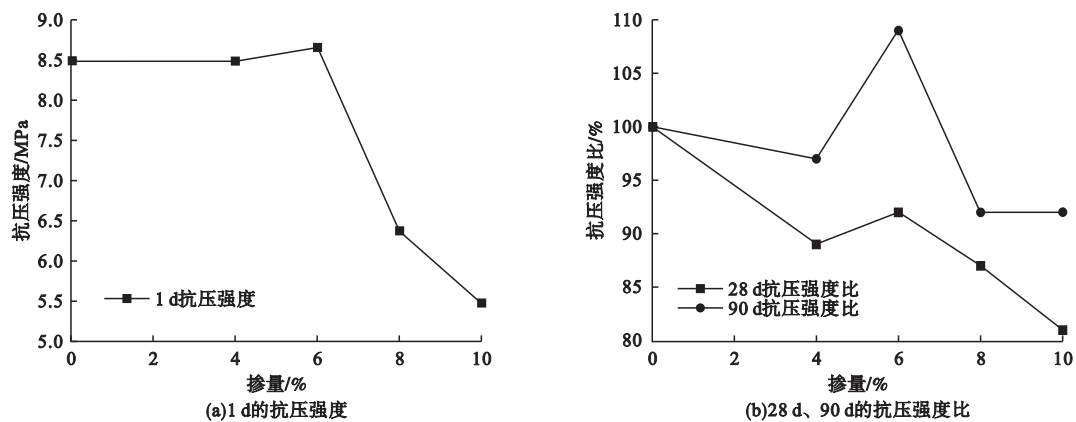


图2 无碱液体速凝剂掺量对水泥1 d与28 d、90 d的抗压强度比的影响

Fig. 2 Effect of alkali free liquid accelerator content on compressive strength ratio of cement at 1 d, 28 d and 90 d

在6%以下时,对水泥1 d抗压强度影响不大,大于6%后随掺量的增加,水泥1 d抗压强度损失增大。无碱液体速凝剂凝结时间效果的最佳掺量是8%,其1 d抗压强度为6.37 MPa,28 d抗压强度比为87%。

在诸多影响强度的因素中, C_3S 的水化和钙矾石的生成影响显著。图3为速凝剂掺量为8%下,改性组分对水泥强度的影响。当改性组分掺量为0.02%~0.05%时抗压强度均有明显的增强,并在掺量为0.05%时抗压强度出现极值,1 d抗压强度达到11.69 MPa;在掺量为0.04%时1 d抗压强度达到10.01 MPa,28 d抗压强度比增长幅度下降。这是因为改性组分中的复合无机盐

可以提供钙矾石生成过程中的重要元素—铝元素,其他活性物质又可以减少钙矾石包裹 C_3S ,减少了钙离子与 C_3S 的接触面积,阻碍水化进程。通过控制改性组分的组分配比,控制石膏水化产生的钙矾石和硅酸钙凝胶包裹在 C_3A 、 C_3S 上的数目在合理范围内;推动 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 结合得到次生石膏,消耗 C_3A 得到大量钙矾石,填充在水泥浆体系之间,有利于相互搭接形成空间网络结构; Ca^{2+} 被消耗,水化硅酸钙凝胶渗透性增加, C_3S 表面的双电层消失,消除了诱导期,水泥水化进一步加速^[11], C_3A 、 C_3S 充分水化,推动AFt的生成,硅酸钙凝胶填充缝隙中,形成紧密结构,增加早期强度。

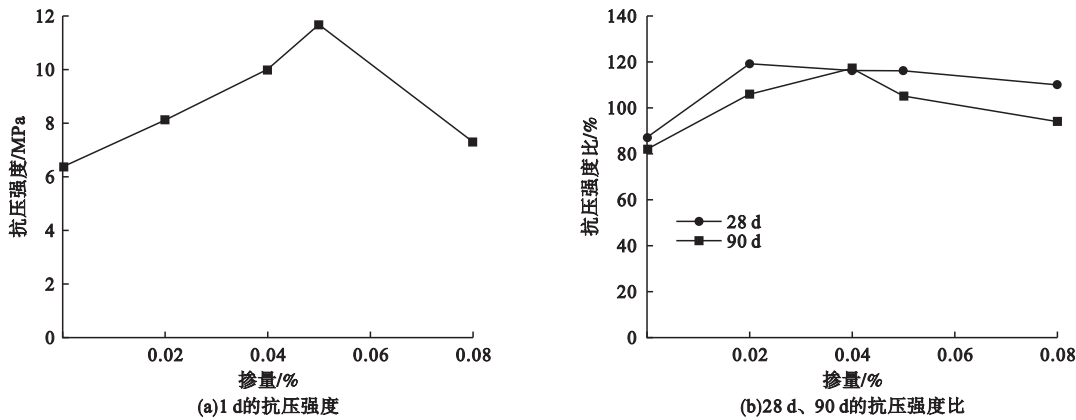


图3 改性组分掺量对水泥1 d抗压强度、28 d、90 d的抗压强度比的影响

Fig. 3 Effect of modified components content on the compressive strength ratio of cement at 1 d, 28 d and 90 d

2.3 改性组分对水化热的影响

图4为无碱速凝剂与早强组分的水泥水

化累计放热量曲线。从图4可知,空白组水泥在0~7.5 h时放热量增长速率缓慢,水化

进程缓慢,在7.5~33 h时放热量增加,水化进程开始加快,33 h后放热速率趋于平缓。由此分析可知,水泥在8 h后强度开始发展,在33 h后水化进程减慢,强度发展速率不再激增,在3 d到达强度发展速率的转折点。无碱液体速凝剂加入后,水泥迅速水化,放出大量热量,大量的硅酸钙凝胶充斥于水泥浆体体系中,并包裹在 C_3S 晶体表面,抑制了 C_3S 的水化,部分被包裹的 C_3S 无法水化,造成水化放热总量降低,这是无碱液体速凝剂可能造成水泥1 d强度下降的因素。改性组分掺量为0.04%,掺加无碱液体速凝剂水泥的水化放热量在短期时间增多,水化速率陡增,水化放热量曲线斜率接近 90° ,在1 d后水化

速率减小,说明改性组分加快了无碱液体速凝剂在水化初期和加速期的水化速率,又通过改善硅酸钙凝胶与 C_3S 分布形态,释放被包裹的 C_3S ,消除了无碱液体速凝剂对 C_3S 的抑制作用,3 d后改性组分作用减弱。从图4(b)早期水化热能的斜率可知,少量改性组分的加入与掺量为8%的无碱液体速凝剂试样斜率近似平行,说明掺入少量改性组分对无碱液体速凝剂早期改性作用极弱。结合改性组分对加入无碱液体速凝剂水泥强度结果分析可知,掺入改性组分,水化放出热量,温度升高, $Ca(OH)_2$ 向钙矾石转化加快,水泥早期强度增大。

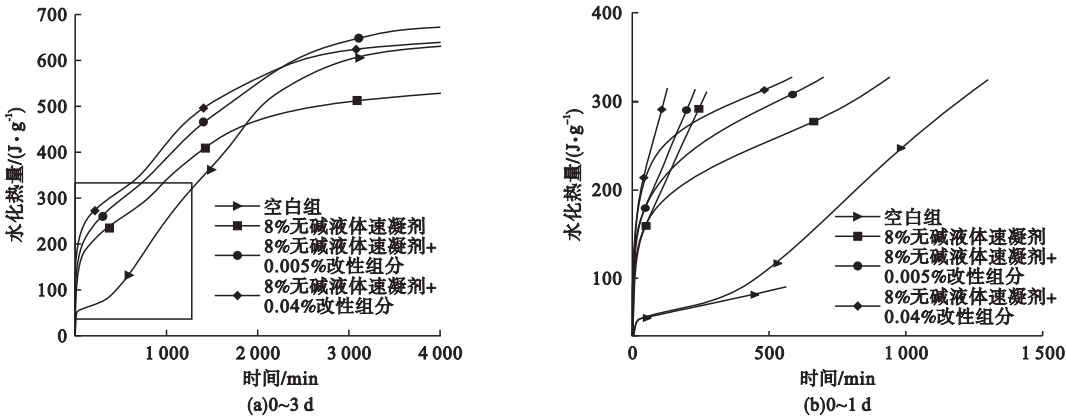


图4 无碱速凝剂与早强组分的水泥水化累计放热量

Fig. 4 Hydration cumulative heat release of cement with alkali free liquid accelerator and early strength ingredient

2.4 改性组分对水泥微观结构的影响

图5为水泥砂浆1 d试样的XRD分析图。与空白试样相比,无碱液体速凝剂的加入使 C_3S 峰上升, $Ca(OH)_2$ 峰下降,AFt相开始出现,说明无碱液体速凝剂阻碍了水泥 C_3S 的水化,无碱液体速凝剂可以提供 SO_4^{2-} 参与反应,消耗 Ca^{2+} ,生成的次生石膏,次生石膏与 Al^{3+} 推动AFt生成。无碱液体速凝剂的掺入对水泥凝结时间影响显著,因为 C_3A 较 C_3S 水化速率快^[21], C_3A 优先水化,并在水化过程中放出的热量为其他反应提供能量,加快水化进程,故 C_3A 的水化是缩短水泥凝结时间的主要原因。掺入改性组分, C_3S 峰下

降, $Ca(OH)_2$ 较空白组峰值上升,说明改性组分改善了无碱液体速凝剂对 C_3S 的抑制作用,释放出更多的 C_3S ,推动钙矾石的生成。

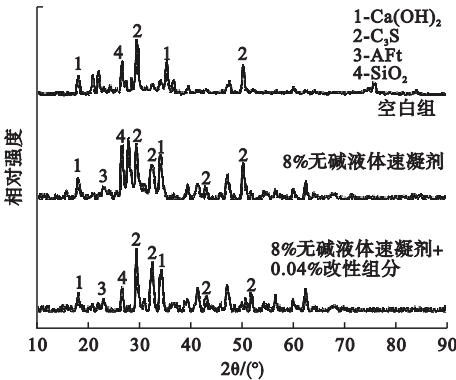


图5 水泥砂浆1 d试样XRD图谱

Fig. 5 XRD pattern of cement mortar specimen at 1 d

图6为水泥水化产生钙矾石数目及状态。图6(a)中水泥水化产生了大量的硅酸钙凝胶包裹在 C_3S 、 SiO_2 上,硅酸钙凝胶与钙矾石紧密地胶结在一起,在一定程度上减少了大裂缝的产生,孔隙率降低,避免了强度的下降。图6(b)相较于图6(a)而言,更多的硅酸钙凝胶包裹在晶体上且无序、不均匀分布,有短柱状钙矾石杂乱出现,相互间搭接面积小,紧密程度低。硅酸钙凝胶的包裹减少了 C_3S 与水与无碱液体速凝剂的接触面积,

阻碍网状结构的生成,无序的 $Ca(OH)_2$ 晶体穿插在硅酸钙凝胶中, $Ca(OH)_2$ 晶体和钙矾石表面出现断口,为试样提供裂缝起源^[22],造成水泥1 d强度下降。图6(c)中发现有大量针状及长片状钙矾石,相互之间紧密搭接,硅酸钙凝胶分布相对均匀。改性组分能有效推动水泥中 C_3S 水化,减少钙矾石在 C_3S 上生成,有利于针状钙矾石搭接成网状结构,有利于硅酸钙凝胶均匀分布,减少裂纹产生,从而提高强度。

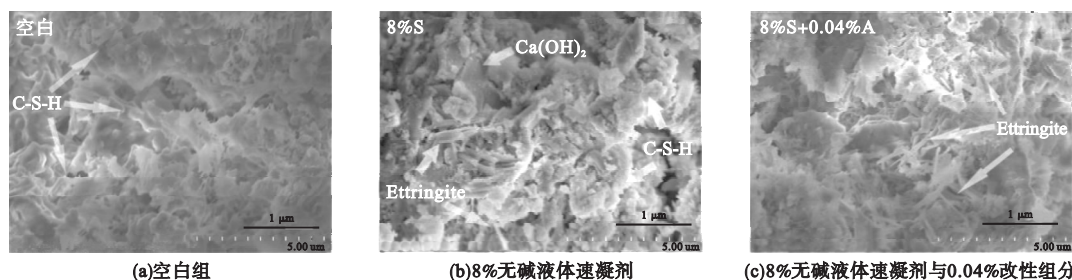


图6 不同掺量下水泥1 d的水化试样

Fig. 6 Hydration samples of cement with different dosage at 1 d

3 结论

(1)改性组分对硅酸盐水泥具有较好的促凝作用,初凝和终凝时间随掺量的增加而减少,最高可减少31.7%;1 d的抗压强度随掺量的增加而增大,可提高58.6%,最佳掺量为0.04%。

(2)改性组分推动水泥在短时间内放出大量热,加快了无碱液体速凝剂对水泥水化的放热速率。

(3)改性组分可以削弱无碱液体速凝剂对 C_3S 水化的抑制作用,促进水泥浆体中早期针状钙矾石的生成。硅酸钙凝胶充斥于紧密搭接的针状钙矾石之间,使结构更加紧密,裂纹数目减少,这是影响水泥浆体凝结时间和早期强度的原因。

参考文献

[1] WANG Jiahe, XIE Yongjiang, ZHONG Xinhua, et al. Test and simulation of cement hydration degree for shotcrete with alkaline and alkali-free accelerators [J]. Cement and

concrete composites, 2020, 112: 103684 - 103694.

[2] 石林. 一种用于液体无碱速凝剂的复合型早强剂的研制[J]. 中国建材科技, 2019, 28(4): 26 - 27.

(SHI Lin. Development of a compound early strength agent for liquid alkali-free accelerating agent [J]. China building materials science and technology, 2019, 28(4): 26 - 27.)

[3] 赵苏, 郭兴华, 夏义兵, 等. 铝酸钠液体速凝剂性能及作用机理[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009, 25(6): 1125 - 1130.

(ZHAO Su, GUO Xinghua, XIA Yibing, et al. Study on the performance and mechanism of the liquid sodium aluminate accelerated agent [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2009, 25(6): 1125 - 1130.

[4] 张秀春. 北方地区输水隧洞工程施工混凝土喷涂质量控制技术探讨[J]. 水利技术监督, 2021(7): 11 - 13.

(ZHANG Xiuchun. Discussion on quality control technology of spraying concrete for construction of water tunnel in North China [J]. Technical supervision in water resources, 2021(7): 11 - 13.)

[5] WU Z H, LUI J Y, ZHANG G L, et al. Effect of aluminum sulfate alkali-free liquid accelerator with compound alkanol amine on the hydration processes of portland cement [J]. Construction and building materials, 2021, 308: 125101 - 125109.

- [6] NIU M D, LI G X, ZHANG J B, et al. Preparation of alkali-free liquid accelerator based on aluminum sulfate and its accelerating mechanism on the hydration of cement pastes [J]. Construction and building materials, 2020, 253: 119246 – 119256.
- [7] YANG R H, HE T S, GUAN M Q, et al. Preparation and accelerating mechanism of aluminum sulfate-based alkali-free accelerating additive for sprayed concrete [J]. Construction and building materials, 2020, 234: 117334 – 117343.
- [8] LI G X, ZHANG J B, NIU M D, et al. The mechanism of alkali-free liquid accelerator on the hydration of cement pastes [J]. Construction and building materials, 2020, 233: 117296 – 117304.
- [9] 罗孙一鸣. 硫铝酸盐水泥混凝土早期收缩及调控研究[D]. 北京:清华大学, 2015.
(LUO Sunyiming. Studies and controls on shrinkage of sulphoaluminate cement concrete [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.)
- [10] 周博儒, 王睿, 高飞, 等. 新型无碱液体速凝剂的制备及性能评价[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(5): 29 – 33.
(ZHOU Boru, WANG Rui, GAO Fei, et al. Preparation and performance evaluation on a new type of alkali-free accelerator admixture [J]. New building materials, 2021, 48(5): 29 – 33.)
- [11] 李崇智, 樊德庆, 章超. 一种新型无碱液体速凝剂的制备和性能研究[J]. 新型建筑材料, 2018, 45(6): 83 – 84.
(LI Chongzhi, FAN Deqing, ZHANG Chao. Study on preparation and properties of a novel alkali-free liquid accelerating agent [J]. New building materials, 2018, 45(6): 83 – 84.)
- [12] 邓磊, 蒋禹, 陈文红. 含氮配体对液体无碱速凝剂性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(8): 9 – 13.
(DENG Lei, JIANG Yu, CHEN Wenhong. Effect of nitrogen-containing ligand on the properties of liquid alkali-free accelerating [J]. New building materials, 2020, 47(8): 9 – 13.)
- [13] 李琼. 低碱液体速凝剂的研究[D]. 北京:北京工业大学, 2003.
(LI Qiong. Research on low alkali liquid accelerating agent [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2003.)
- [14] ANGELSKAAR T. Cement accelerator and method: US7947334 [P]. 2011 – 05 – 24.
- [15] WEIBLE M. Aqueous accelerator mixture: US2011197792 [P]. 2011 – 08 – 18.
- [16] 高原. 干湿环境下混凝土收缩与收缩应力研究[D]. 北京:清华大学, 2013.
(GAO Yuan. Studies on shrinkage and shrinkage induced stresses of concrete under dry-wet cycles [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.)
- [17] 关业程, 沈卫国, 李志堂, 等. 硫酸铝类无碱速凝剂促凝机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2021, 43(4): 1 – 5.
(GUAN Yecheng, SHEN Weiguo, LI Zhitang, et al. Study on accelerating mechanism of aluminum sulfate-based alkali-free accelerator [J]. Journal of Wuhan university of technology, 2021, 43(4): 1 – 5.)
- [18] 刘春英, 任国盛, 高小建. 新型复合早强剂对水泥砂浆力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(12): 3806 – 3811.
(LIU Chunying, REN Guosheng, GAO Xiaojian. Effect of new composite early strength agent on mechanical properties of cement mortar [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2020, 39(12): 3806 – 3811.)
- [19] 王子明, 王杰, 甘杰忠, 等. “水泥-速凝剂-水”系统的水化反应特征及凝结硬化机理研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(10): 3045 – 3054.
(WANG Ziming, WANG Jie, GAN Jiezhong, et al. Current state of hydration reaction characteristics and setting/hardening of cement-accelerator-water system [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2020, 39(10): 3045 – 3054.)
- [20] 丁斌, 欧阳利军, 房钰柯. 混凝土早强性能研究进展和展望[J]. 混凝土与水泥制品, 2020(9): 24 – 29.
(DING Bin, OUYANG Lijun, FANG Yuke. Review and prospect of early strength performance of concrete [J]. China concrete and cement products, 2020(9): 24 – 29.)
- [21] 林荣永. 晶种型早强剂的制备及其性能的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2019.
(LIN Rongyong. Study on preparation and properties of seed crystal based accelerator [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.)
- [22] 李伏虎, 马芹永. D型速凝剂对喷射混凝土微观结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(2): 602 – 606.
(LI Fuhu, MA Qinyong. Effect of type D-accelerating agent on microstructure and mechanical properties of shotcrete [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2017, 36(2): 602 – 606.)
(责任编辑:王国业 英文审校:唐玉兰)