

文章编号:1007-9629(2021)01-0031-09

无碱速凝剂对硅酸盐水泥早期水化的影响

曾鲁平¹, 乔 敏¹, 王 伟¹, 冉千平², 洪锦祥¹

(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, 江苏 南京 211103;

2. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 从早期硬化强度发展、水化离子溶出规律、水化放热行为以及水化物相和微观形貌层次阐述了液体无碱速凝剂对硅酸盐水泥早期水化的影响。结果表明:液体无碱速凝剂通过速凝阶段针棒状钙矾石的迅速形成而使得硅酸盐水泥初始水化放热显著提高;氟离子的引进促进了速凝阶段 C_3S 的快速溶解水化并形成 C-S-H 凝胶,明显改善了无碱速凝剂的速凝作用效果及其与减水剂的适应性,但显著降低了水化 24 h 的硬化体强度,原因是氟离子在水化加速阶段消耗钙离子而形成了片状 CaF_2 产物,在吸附插层作用下对 C-S-H 凝胶产生包裹抑制作用,从而明显延缓了水泥水化过程。

关键词: 含氟无碱速凝剂;硅酸盐水泥;早期水化;氟化钙;钙矾石

中图分类号: TU528.53

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.01.005

Effect of Alkali-Free Accelerators on Early Age Hydration of Portland Cement

ZENG Luping¹, QIAO Min¹, WANG Wei¹, RAN Qianping², HONG Jinxiang¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd., Nanjing 211103, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Early age hydration behavior of Portland cement containing liquid alkali-free accelerators was studied by early age hydrated strength development, released ionic concentration, isothermal calorimetry, hydration phase analysis and microstructure analysis. The results show that the initial hydration heat rate of Portland cement containing liquid alkali-free accelerators rises sharply due to the fast crystallization of massive ettringite prisms. The fluoride present in alkali-free accelerators promotes C_3S dissolution and C-S-H gel generation, leading to better quick-setting effect and improved compatibility with superplasticizers. However, the hardening strength of cement paste hydrated 24 h is declined notably with fluorine-containing alkali-free accelerator, mainly due to the crystallization of plate-like CaF_2 , which absorbs and intercalates into the C-S-H gel structure and induces delayed hydration process.

Key words: fluorine-containing alkali-free accelerator; Portland cement; early age hydration; calcium fluoride; ettringite

液体速凝剂是喷射混凝土湿喷工艺的重要组成部分,具有显著降低喷射施工过程中的喷射层滑落、提高一次喷射层厚度、加快喷射混凝土凝结硬化速

率等优点。近年来,由于湿喷技术凝结硬化快、施工过程粉尘污染少、喷射层匀质性高等施工优点,已逐步替代干喷工艺,在全球占据约 70% 以上的市场比

收稿日期:2019-09-09; 修订日期:2019-10-28

基金项目:国家重点研发计划(2020YFC1909900);国家自然科学基金杰出青年基金资助项目(51825203);中国铁路总公司科技研究开发计划课题(N2018G030);江苏省第十五批六大人才高峰项目(JZ-058)

第一作者:曾鲁平(1993—),男,湖南衡阳人,江苏苏博特新材料股份有限公司助理工程师,硕士. E-mail:zengluping@cnjsjk.cn

通讯作者:乔 敏(1984—),男,江苏扬州人,江苏苏博特新材料股份有限公司高级工程师,博士. E-mail:qiaomin@cnjsjk.cn

例,被广泛应用于水利工程、铁路隧道、矿井锚固支护等重大地下建设工程领域^[1-3],从而推动了液体速凝剂产品的创新研发及市场推广。

传统有碱速凝剂多含有水玻璃或铝酸钠组分,在施工及应用过程中存在操作人员安全易受威胁、喷射混凝土后期强度损失大以及碱集料反应等不良影响,市场正逐步朝无碱或低碱液体速凝剂方向发展^[4]。无碱速凝剂的速凝效果与水泥品种联系紧密,为提升速凝剂的水泥适应性,市面上出现了以氢氟酸或含氟化合物为主要成分的含氟无碱速凝剂产品^[5-6],但研究其适应性提升机理及其对硅酸盐水泥水化行为影响的成果相对较少。本文采用水化热、水化溶出离子、砂浆硬化强度、X 射线衍射分析仪(XRD)物相分析以及扫描电镜(SEM)形貌分析等试验方法,研究了液体无碱速凝剂作用下的硅酸盐水泥早期水化行为,为含氟无碱速凝剂与水泥的适

应性研究及其对喷射混凝土施工硬化行为的影响研究提供借鉴作用。

1 试验

1.1 原材料

水泥为 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥,产地华新秭归,其物理性能、化学及矿物组成¹⁾见表 1、2。液体无碱速凝剂有 2 种:(1)型号为 SBT®-N(Ⅱ)的液体无碱速凝剂(无氟无碱),其主要成分为 $Al_2(SO_4)_3$ 与醇胺,pH 值为 2.5,含固量 50.5%,记为 AF1;(2)某含氟无碱液体速凝剂,其主要成分为氢氟酸 HF(含量为 10%)及 $Al_2(SO_4)_3$ (含量为 37.5%),pH 值为 0.2,记为 AF2。液体减水剂(PCA)为江苏苏博特生产的 PCA®-I 系列聚羧酸高性能减水剂,含固量 26.43%,减水率 27%,1 d 抗压强度比 179%。细集料为天然河砂,细度模数为 3.1。

表 1 华新秭归 P·O 42.5 水泥物理性能
Table 1 Physical properties of P·O 42.5 produced by Huaxin Zigui

Density/ (g·cm ⁻³)	Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
		Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
3.06	350	219	267	6.3	8.8	34.0	47.5

表 2 华新秭归 P·O 42.5 水泥的化学及矿物组成
Table 2 Chemical and mineral compositions of P·O 42.5 produced by Huaxin Zigui

Chemical composition					Mineral composition				
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₁ AF	C ₃ A	CaSO ₄
58.17	5.00	20.48	3.07	3.06	57.60	4.00	9.20	4.60	4.10

1.2 试验方法

水化热试验:采用美国 TA 公司生产的等温微量热仪(TAM 08 Isothermal Calorimeter)测试掺速凝剂的硅酸盐水泥水化放热情况。首先,按水灰比 0.40 与减水剂掺量(w_{PCA})0.6%拌和水泥浆体后,将速凝剂迅速加入并慢搅 10 s;然后,将 20.0 g 反应后的水泥浆体置于样品池中,记录其在室温 20℃ 环境下水化 0~96 h 的放热速率及放热量。试验中速凝剂掺量 w_{AF1} 、 w_{AF2} 均为水泥质量的 6%。

凝结时间及砂浆抗压强度测试参照 GB/T 35159—2017《喷射混凝土用速凝剂》执行。水化砂浆早期(0~72 h)抗压强度试件按水灰比 0.40、胶砂比 1.80 和设定的减水剂掺量拌和水泥砂浆,充分拌和 2 min 后迅速加入速凝剂,慢搅 10 s 后振动 60 s 成型。

水化溶出离子浓度测试:采用德国 Spectro 公

司生产的 FMS 26 型电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)与东曹生物科技公司生产的 TOSOH IC—2010 型离子色谱仪(IC)分别分析水化 0~24 h 的硅酸盐水泥水化溶出 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 F^- 浓度。具体测试过程为:取 5 g 不同龄期水化浆体,按水固比 10 加入去离子水,在 500 r/min 搅拌速率下溶出 5 min 后,采用双层孔径 30 μm 定性滤纸进行抽滤后取上清液备用,测试值取 3 次测试结果的平均值^[7]。

水化物相及微观形貌分析:采用德国 Bruker 公司生产的 Advance D8 型 XRD 与 Quanta 250 型 SEM 分析水化水泥浆体物相及微观形貌。XRD 样品取对应龄期下的水泥净浆,置于无水乙醇中 3~5 d 以终止水泥水化进程,然后采用真空干燥箱于 45℃ 下烘干 5~7 d,磨细过 0.045 μm 方孔筛制得;SEM 样品取水化 24 h 后表面平整的硬化水泥净浆,辅以能谱仪(EDS)分析其水化产物元素。

1)本文涉及的组成、含量、比值等均为质量分数或质量比。

2 结果与讨论

2.1 硅酸盐水泥水化放热行为

由于种类表征上的差异性,普遍认为传统有碱速凝剂中的铝相离子主要以 AlO_2^- 为主,而无碱速凝剂中的铝相离子以多相水合 Al^{3+} 存在^[8]. 在水泥水化初期加入液体无碱速凝剂后,由于大量引进的铝相离子与石膏作用,造成水化环境中 C_3A 与 SO_3 的比例发生显著变化,进而影响了硅酸盐水泥的水

化过程^[9].

图1表征了掺入不同液体无碱速凝剂后硅酸盐水泥水化0~96 h的水化放热行为.由图1可见:对于未掺液体无碱速凝剂的空白水泥体系,其水化过程主要可分为初始水化期(0~0.5 h)、潜伏期(0.5~10.0 h)、加速期(10.0~20.0 h)、减速期(20.0~36.0 h)及稳定期(36.0 h以上);掺入液体无碱速凝剂后,硅酸盐水泥水化过程中的初始水化期和加速期放热行为发生了明显改变.

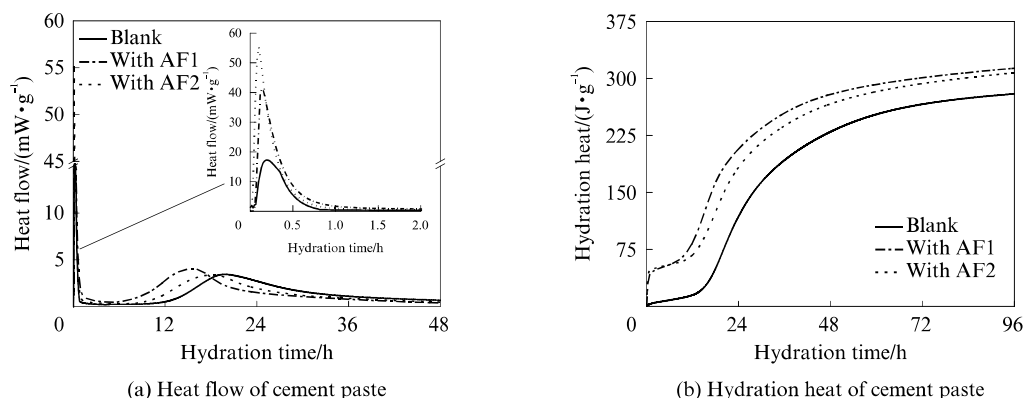
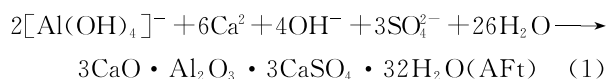
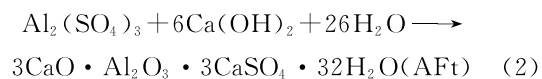


图1 液体无碱速凝剂对硅酸盐水泥早期水化放热行为的影响
Fig. 1 Effect of liquid alkali-free accelerators on early age hydration behavior of Portland cement

初始水化期所产生的水化放热行为主要指水化矿物与水接触时产生的润湿热或溶解热.部分学者认为,此时部分 C_3A 发生溶解并与石膏作用,产生了早期凝胶态钙矾石(见式(1)),钙矾石形成的包裹层造成水化速率减慢,水化进入潜伏期^[10].由图1(a)可见,在水化0.5 h内,空白水泥体系的第一放热峰值仅为17.3 mW/g,而掺入无碱速凝剂后的硅酸盐水泥迅速放热(掺AF1水泥体系的第一放热峰值为41.1 mW/g;掺AF2水泥体系的第一放热峰值为55.4 mW/g),这与速凝阶段钙矾石的生成反应有关^[11].



以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为主的无氟无碱速凝剂,其速凝作用普遍认为是通过液相-沉淀反应形成早强型钙矾石这一作用机理来实现的^[12](见式(2)).对比石膏相体系的钙矾石反应,液体 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含大量离子态 SO_4^{2-} ,减少了石膏相溶解释放 SO_4^{2-} 过程,故速凝阶段钙矾石的生成反应放热速率更高.



当无碱速凝剂中引进一定量的氟离子后,体系

的放热峰值明显高于无氟体系.这主要是因为含氟物及酸性环境促使了 C_3S 的快速溶解^[13],速凝产物钙矾石反应放热与 C_3S 溶解热使得含氟体系的初始水解阶段放热量变大,说明含氟化合物对无碱速凝剂的水泥适应性提升与促进 C_3S 在速凝阶段的快速溶解水化有关.

另外,硅酸盐水泥在加速期的水化主要涉及 C_3S 水化生成 C-S-H 凝胶与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,同时伴随钙矾石的二次水化生成单硫型水化硫铝酸钙 AFm ^[14].对比空白水泥体系水化20 h处的水化加速峰,掺入无氟无碱液体速凝剂 AF1 后,其速凝产物钙矾石的生成削弱了水化矿物表面的富钙层厚度,造成该体系水化15 h即出现水化加速峰^[15];而掺含氟无碱液体速凝剂 AF2 水泥体系的水化加速峰未有明显提前现象,这可能是因为掺入的氟离子会与 Ca^{2+} 生成难溶性的 CaF_2 ,在一定程度上抑制了 C_3S 的水化,从而造成其水化加速峰延迟.后续研究将对此展开.

由图1(b)可见,水化0~96 h内,掺无碱液体速凝剂 AF1、AF2 水泥体系的放热曲线处于空白水泥体系之上.这是因为速凝钙矾石的形成会使硅酸盐水泥在初始水化阶段即产生较高的放热量,并在后

续水化过程中通过消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 来促进早期 C_3S 的水化过程。

2.2 水泥净浆凝结时间及减水剂适应性

凝结时间是评价液体速凝剂作用效果的重要参数之一,而作为喷射混凝土的 2 种重要外加剂,液体速凝剂与减水剂的适应性体现在水泥凝结时间与抗压强度这 2 个指标上.表 3 为减水剂(PCA)与液体无碱速凝剂共同作用下的水泥凝结时间与砂浆 1、28 d 抗压强度.试验时减水剂与拌和水一起加入;砂浆工作性在合适胶砂比条件下未离析泌水.

表 3 不同减水剂掺量下,掺液体无碱速凝剂的水泥凝结时间及抗压强度

Table 3 Setting time and compressive strength of Portland cement containing liquid alkali-free accelerators with PCA

$w_{\text{PCA}}/\%$	$w_{\text{AF1}}/\%$	$w_{\text{AF2}}/\%$	Setting time/(min:s)		Compressive strength/MPa		Ratio of 28 d compressive strength/%
			Initial	Final	1 d	28 d	
0	0	0	219:00	267:00	17.2	51.3	100.0
	8	0	3:20	6:50	18.9	53.9	105.0
	0	6	2:10	4:20	6.2	48.0	93.5
0.6	8	0	4:20	8:00	19.2	54.2	105.7
	0	6	2:35	5:00	7.3	48.7	94.9
1.0	8	0	4:50	10:15	20.3	55.0	107.2
	0	6	3:00	6:20	8.0	49.5	96.5

水泥减水剂常用来分散水泥胶体颗粒,为较低水灰比下的水泥浆体提供高流态性能,但当其与液体速凝剂共同作用于水泥浆体时,“梳状”聚羧酸分子的吸附行为会造成水泥体系产生缓凝作用^[16],从而影响速凝效果.由表 3 可知,在减水剂与液体无碱速凝剂共同作用下,水泥浆体的初终凝时间有了不

同程度的延长,但砂浆抗压强度在减水剂掺入后有所提高.

从水泥凝结时间结果看,氟离子的掺入明显提高了液体无碱速凝剂的促凝效果,使得掺 6% AF2 水泥体系的初终凝时间明显短于掺 8% AF1 水泥体系,且其抵抗减水剂缓凝作用的能力也有明显增强,这与其速凝阶段的水化放热行为一致.但从砂浆的 1 d 抗压强度结果可知,掺 AF2 水泥体系明显小于掺 AF1 水泥体系,在不同 PCA 掺量下,其 1 d 抗压强度分别为掺 AF1 水泥体系的 32.8%、38.0%、39.4%,说明氟离子对硅酸盐水泥早期硬化强度发展有较强的削弱作用.

2.3 硅酸盐水泥砂浆早期硬化强度发展规律

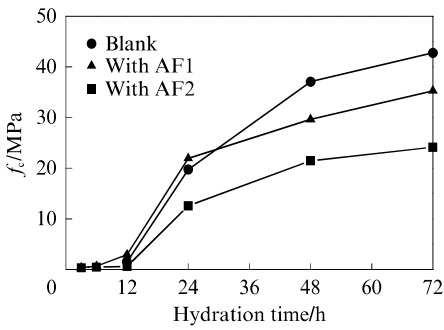
硅酸盐水泥作为喷射混凝土设计标准要求的水泥品种,其早期硬化强度受石灰石粉含量^[17]、湿喷工艺控制方法^[18]、机制砂用量及比例^[19]、速凝剂种类等众多因素影响.

图 2 为液体无碱速凝剂作用下,0~72 h 内硅酸盐水泥砂浆硬化强度 f_c 及水泥硬化速率 k .由图 2(a)可见,掺液体无碱速凝剂水泥砂浆的硬化强度在水化前 12 h 发展缓慢,这与水化热曲线中的水化潜伏期行为一致.研究发现,进入水化加速期的硅酸盐水泥砂浆硬化强度表现出如下发展规律:

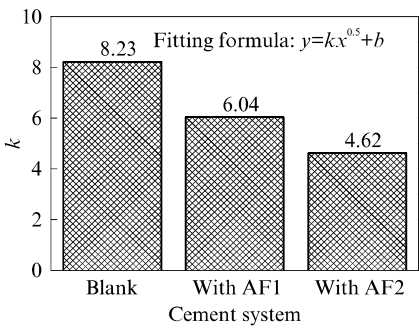
$$f_c = k\sqrt{t} + b \tag{3}$$

式中: k 为水泥硬化速率; t 为水化时间,h; b 为常数.

由图 2(b)可见,2 种液体无碱速凝剂的掺入均削弱了水化 12~72 h 的水泥砂浆硬化速率:空白水泥砂浆($k=8.23$)>掺 AF1 水泥砂浆($k=6.04$)>掺 AF2 水泥砂浆($k=4.62$),说明氟离子的掺入明显削弱了水泥水化加速期的硬化强度发展.



(a) Early hardened strength of cement mortar



(b) Hardening rate of cement mortar over hydrated 12~72 h

图 2 液体无碱速凝剂对硅酸盐水泥砂浆早期硬化强度的影响

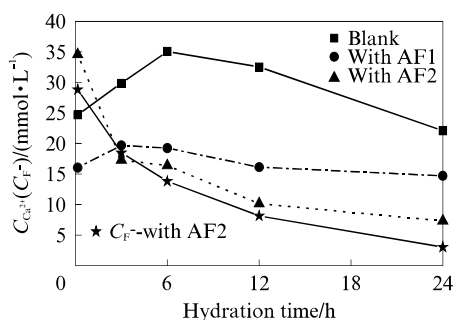
Fig. 2 Effect of liquid alkali-free accelerators on early hardened strength of cement mortar

2.4 水化溶出离子浓度

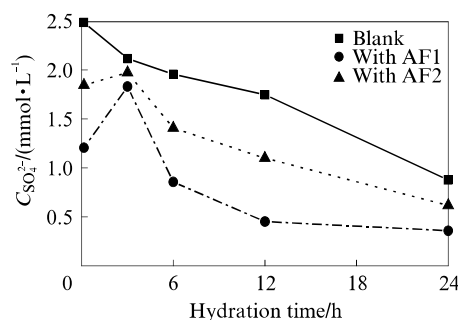
早期水化离子浓度变化可反映硅酸盐水泥中石

膏相及 C_3S 或 C_3A 水化矿物的溶解过程,而无碱速凝剂在初期提供的 Al^{3+} 及 SO_4^{2-} 等通过改变水化环

境中的离子浓度而影响了硅酸盐水泥早期水化过程^[7,9].



(a) Dissolution concentration of Ca²⁺/F⁻



(b) Dissolution concentration of SO₄²⁻

图 3 液体无碱速凝剂对水泥水化溶出离子浓度的影响

Fig. 3 Effect of liquid alkali-free accelerators on dissolution ionic concentration of cement paste

对于空白水泥体系,水化 0~15 min 时,其水化矿物及石膏相与水接触溶解而使得初始 Ca^{2+} 浓度接近 25 mmol/L,调凝石膏相瞬时溶解率在初始达到最大值,但 SO_4^{2-} 溶出浓度仅为 2.48 mmol/L. 结合表 2 水泥物相分析结果可知,当石膏相以无水石膏为主时,石膏相瞬时溶解度最低,易削弱速凝剂的作用效果^[20]. 水化 0~6 h 时, Ca^{2+} 浓度随着 C_3S 的缓慢溶解而逐渐增加;水化进入加速期后,因 C-S-H 凝胶或钙矾石的不断生成造成 Ca^{2+} 浓度下降,而 SO_4^{2-} 浓度随着钙矾石的生成及石膏相的溶解而缓慢下降.

对于掺 AF1 水泥体系,在速凝阶段通过显著消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、石膏相而与自身 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 生成了速凝产物钙矾石,造成其初始 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 溶出浓度下降至 16.05 mmol/L 和 1.21 mmol/L;水化 0~3 h 时, SO_4^{2-} 溶出浓度呈现明显增加趋势而 Ca^{2+} 浓度略有增加,说明此时钙矾石的生长速率有所下降,造成石膏相溶解、 SO_4^{2-} 浓度增大;水化 3~24 h 时,随着水化进入加速期,体系中的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 溶出浓度逐渐下降,且始终低于空白水泥体系,说明速凝过程对水泥水化加速期内的溶液离子消耗明显.

对于掺 AF2 水泥体系,在水化 0~15 min 时,其初始 F^- 和 Ca^{2+} 溶出浓度分别为 25.31 mmol/L 和 34.58 mmol/L, Ca^{2+} 溶出浓度明显高于空白水泥体系,说明速凝剂中的 F^- 促进了 C_3S 溶解释放 Ca^{2+} . 随着水化进行,该体系中 F^- 与 Ca^{2+} 溶出浓度不断下降,且 Ca^{2+} 溶出浓度曲线明显低于掺 AF1 水泥体系,水化 24 h 时其 F^- 浓度低至 3.01 mmol/L,这可能与 F^- 和 Ca^{2+} 结合生成 CaF_2 结晶析出有关.

2.5 硅酸盐水泥早期水化物相

掺液体无碱速凝剂后的硅酸盐水泥水化放热曲

图 3 为硅酸盐水泥水化溶出离子的浓度变化. 由图 3 可见:

线反映了早期速凝过程带来的高放热现象,以及水化加速期的提前效应. 图 4 显示了液体无碱速凝剂对硅酸盐水泥早期水化物相的影响.

由图 4(a)可见:空白水泥体系的早期水化物相以未水化的 C_3S 及 AFt 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为主,图中未发现较多 C_3A 组分,原因可能是被 C-S-H 凝胶所覆盖. 特别地,水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量与水化时间成正比,以 12~24 h 内的增长最为迅速,与硅酸盐水泥处于水化加速期的水化放热行为一致. 水化 12 h 时,AFt 相对峰强有所削弱,可能与其水化生成单硫型水化硫铝酸钙 AFm 有关^[14],结合 XRD 分析中无 AFm 相的结果,说明新生成的 AFm 产物可能以凝胶态形式存在.

由图 4(b)可见:掺 AF1 水泥体系水化 15 min 时,水化产物 AFt 数量显著增加,但未发现 C_3S 水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等水化产物,说明无碱速凝剂的速凝效果与 AFt 的迅速成核生长有关,过程中伴随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不断消耗^[21],造成水化环境中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 未达到饱和析出的程度;水化 12~24 h 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 受 C_3S 水化加速作用,开始不断成核结晶析出并造成 C_3S 峰强减弱,同期砂浆强度发展迅速,说明掺无碱速凝剂水泥体系的早期强度发展与 C_3S 水化过程有着重要联系. 对比空白水泥体系,掺 AF1 水泥体系的 AFt 相对峰强在水化 24 h 后才有所削弱,说明速凝作用产生的 AFt 数量较多,为 AFm 的成核速率提供了较大的生长基数.

由图 4(c)可见:掺 AF2 水泥体系水化 15 min 时,所形成的速凝钙矾石相对峰强有所下降,原因可能是 F^- 与 C_3A 溶解产生的 Al^{3+} 形成了相对稳定的氟铝络合物结构,从而抑制了 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的形成^[22],进而通过削弱铝氧八面体的形成过程,延缓

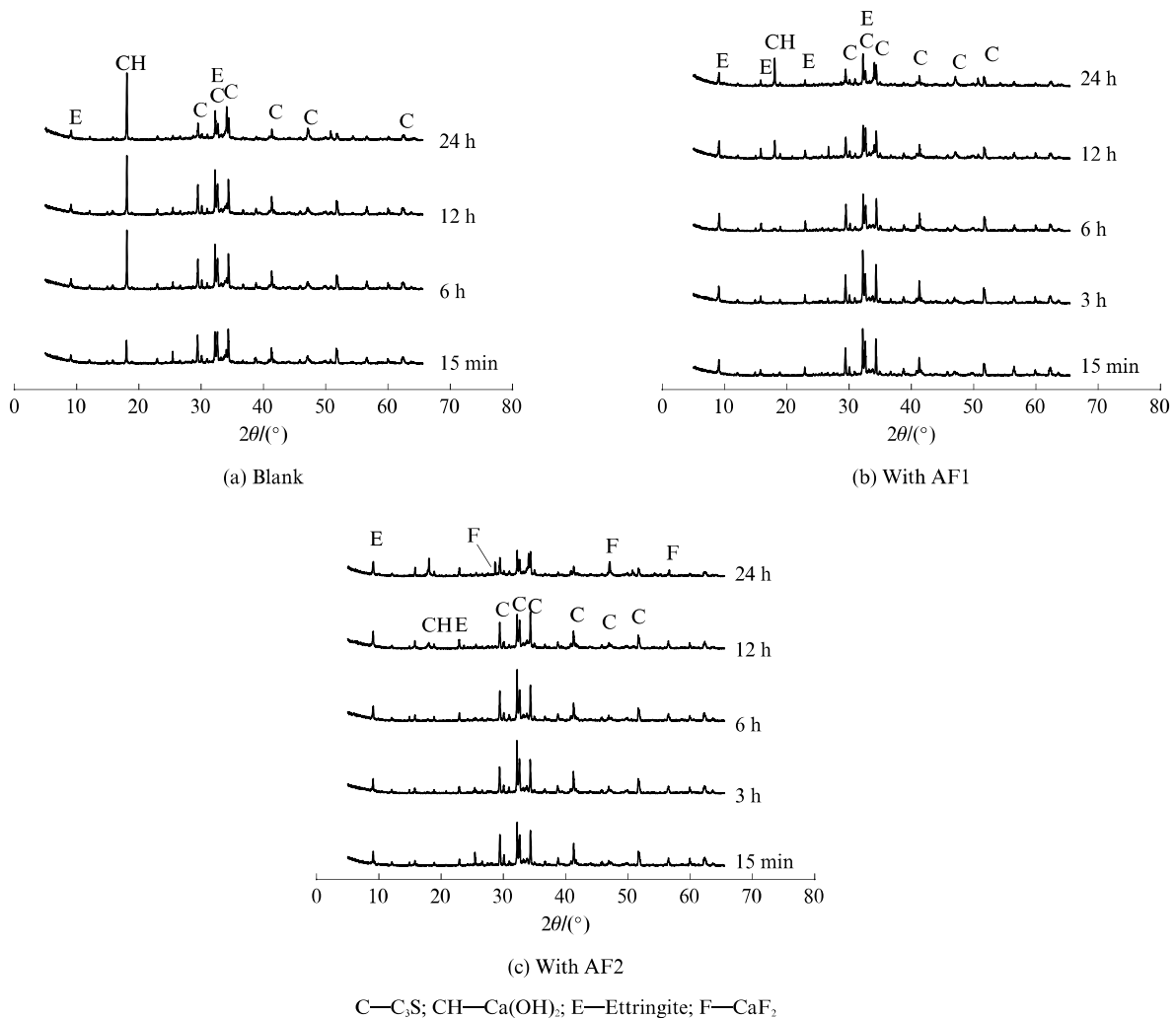


图4 掺液体无碱速凝剂的硅酸盐水泥早期水化物相与水化时间的关系

Fig. 4 Relation between early hydration phase and hydration time of Portland cement containing liquid alkali-free accelerators

了钙矾石的成核过程^[23],说明氟化物对无碱速凝剂的速凝效果提升与钙矾石形成数量无关;水化 24 h 时,掺 AF2 水泥体系因 C_3S 水化加速形成的 $Ca(OH)_2$ 数量明显少于掺 AF1 水泥体系,但 C_3S 消耗明显,且伴随新产物 CaF_2 结晶析出. 结合掺 AF2 水泥体系水泥硬化速率下降的结果,说明在水化加速期内,该体系的 F^- 参与了 C_3S 水化过程,与 Ca^{2+} 生成了 CaF_2 产物,由此对 C_3S 或 C-S-H 凝胶产生吸附包裹作用,增大了液相离子向水化矿物表面的迁移位阻,从而延缓了其水化过程^[24-25].

2.6 硅酸盐水泥早期水化产物微观形貌

XRD 分析结果表明,掺入液体无碱速凝剂的硅酸盐水泥在水化前期通过促进 AFt 的形成而显著消耗了 $Ca(OH)_2$ 数量,并发现含氟无碱液体速凝剂在水化加速期内促进了 C_3S 溶解并造成氟化钙的产生,延缓了水泥水化进程. 结合硅酸盐水泥砂浆强度

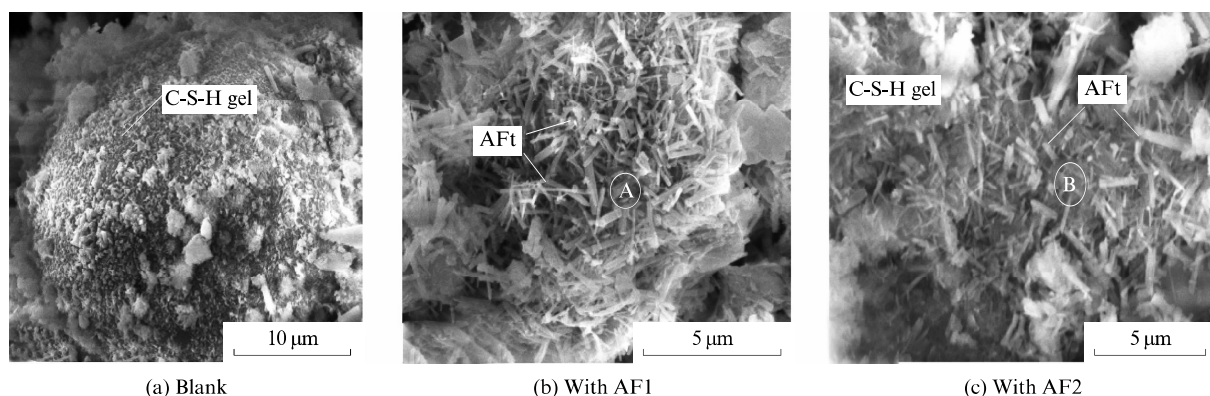
与水化物相发展规律,本节采用 SEM 观察了掺液体无碱速凝剂的硅酸盐水泥水化 15 min 及 24 h 的物相微观形貌,见图 5、6.

由图 5(a)、(b)可见:水化 15 min 时,空白水泥体系的水化矿物表面开始生成少量针状 C-S-H 凝胶,而掺无氟无碱液体速凝剂 AF1 的水泥体系有较多短棒状 AFt 迅速形成并相互搭接,实现了早期速凝效果^[26],且液相-沉淀作用下的 AFt 在充足生长空间下向四周生长,无定向分布倾向^[27];EDS 能谱结果表明,AFt 周围的 Al 与 S 质量比、Si 与 Ca 质量比分别为 0.746、0.122,说明部分 AFt 结构中 Al 相被 Si 相所替代^[28].

由图 5(c)可见:水化 15 min 时,掺含氟无碱液体速凝剂 AF2 的水泥体系中,短棒状 AFt 数量略微偏少且多围绕水化矿物表面向外生长,但 AFt 空隙周围被细针状 C-S-H 凝胶包裹,这与 XRD 分析结

果较一致;AFt 周围的 Al 与 S 质量比、Si 与 Ca 质量比分别为 0.543、0.401,说明掺 AF2 水泥体系中氟化物的存在通过影响 C_3A 溶解而延缓了 AFt 的

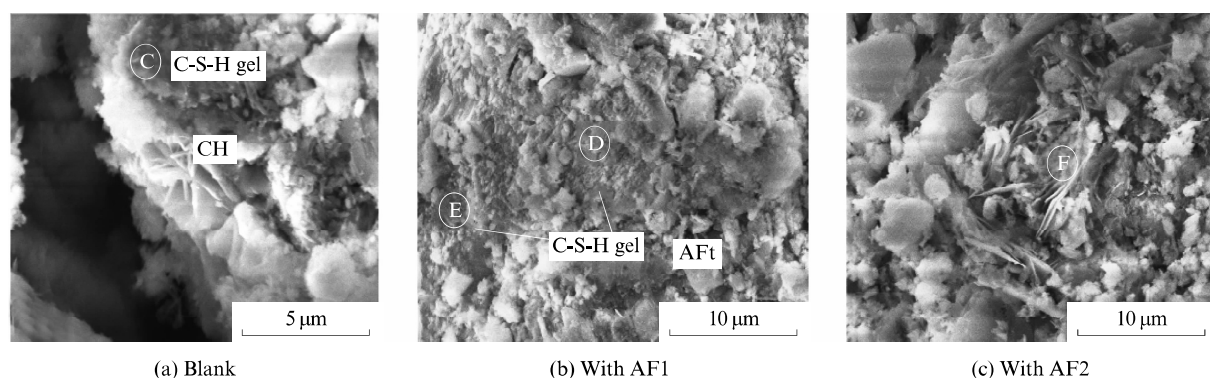
成核过程,但明显促进了 C_3S 的溶解^[22],从而促进了 C-S-H 凝胶的生成并填充 AFt 空隙,显著提升了速凝效果。



Point A: $w_{Ca}:w_{Al}:w_{Si}:w_{S}:w_{O}=100\%:28.9\%:12.2\%:38.7\%:72.3\%$; Point B: $w_{Ca}:w_{Al}:w_{Si}:w_{S}:w_{O}=100\%:18.3\%:40.1\%:33.7\%:65.3\%$

图 5 掺液体无碱速凝剂的硅酸盐水泥水化 15 min 扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of cement paste containing liquid alkali-free accelerators at hydrated for 15 min



Point C: $w_{Ca}:w_{Al}:w_{Si}:w_{S}:w_{O}=100\%:4.4\%:22.8\%:6.5\%:60.3\%$; Point D: $w_{Ca}:w_{Al}:w_{Si}:w_{S}:w_{O}=100\%:5.2\%:23.5\%:7.3\%:59.7\%$; Point E: $w_{Ca}:w_{Al}:w_{Si}:w_{S}:w_{O}=100\%:6.9\%:39.6\%:8.4\%:63.1\%$; Point F: $w_{Ca}:w_{Al}:w_{Si}:w_{F}:w_{O}=100\%:5.5\%:24.3\%:8.9\%:44.7\%$

图 6 掺液体无碱速凝剂的硅酸盐水泥水化 24 h 扫描电镜照片

Fig. 6 SEM images of cement paste containing liquid alkali-free accelerators at hydrated for 24 h

由图 6 可见:水化 24 h 后,空白水泥体系形成了高钙硅比层状 C-S-H 凝胶(Si 与 Ca 质量比为 0.228),片状 $Ca(OH)_2$ 水化产物堆积镶嵌并被 C-S-H 包裹;对于掺 AF1 水泥体系,C-S-H 凝胶以层状为主(Si 与 Ca 质量比为 0.235),部分低钙硅比的针棒状 C-S-H 凝胶从水化矿物表面向外生长(Si 与 Ca 质量比为 0.396),结构相对致密;对于掺 AF2 水泥体系,层状 C-S-H 凝胶生长不致密,结构中掺杂部分片状结晶物(含 8.9% 氟元素),结合 XRD 物相分析结果与 EDS 能谱分析结果,说明氟离子的介入通过参与水化形成难溶 CaF_2 而对 C-S-H 凝胶产生了吸附或插层作用^[29],造成其水化明显延缓。

3 结论

(1) 硅酸盐水泥水化 12~72 h 的硬化强度发展

速率受液体无碱速凝剂掺入的影响而下降,其中以掺含氟无碱液体速凝剂水泥体系的下降更为明显。氟离子的引进明显改善了液体无碱速凝剂对硅酸盐水泥的速凝作用效果及其与减水剂的适应性,但明显降低了水化 24 h 的水泥硬化强度。

(2) 液体无碱速凝剂通过速凝阶段钙矾石的迅速形成而造成硅酸盐水泥初始水化放热量显著提高,氟离子的存在更促进了速凝阶段的 C_3S 溶解放热,造成初始 Ca^{2+} 溶出浓度提高。

(3) 对比无氟无碱液体速凝剂,含氟无碱液体速凝剂通过氟离子促进了速凝阶段 C_3S 的快速溶解水化而形成 C-S-H 凝胶,使得速凝效果有明显提升;在水化加速阶段通过消耗 Ca^{2+} 而形成片状 CaF_2 产物,并通过吸附插层作用对 C-S-H 凝胶产生包裹抑制作用,从而明显延缓了水泥早期水化过程,造成其

24 h 硬化强度显著下降.

参考文献:

- [1] 陈文耀. 混凝土外加剂在水工混凝土中的应用[J]. 水利水电施工, 2011(4):81-83.
CHEN Wenyao. Application of concrete admixtures in hydraulic concrete [J]. Construction of Water Resources and Electric Power, 2011(4):81-83. (in Chinese)
- [2] 张仙保. 锚杆喷射混凝土技术在矿山竖井工程中的应用[J]. 煤炭技术, 2007(9):89-91.
ZHANG Xianbao. Application of bolting and shotcreting technology in shaft project[J]. Coal Technology, 2007(9):89-91. (in Chinese)
- [3] BELIE N D, GROSSE C U, KURZ J, et al. Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behavior [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35 (11): 2087-2094.
- [4] 曾鲁平, 王伟, 张小磊, 等. 液体无碱速凝剂的研究现状及适应性机理研究[J]. 建材发展导向, 2019, 16:11-14.
ZENG Luping, WANG Wei, ZHANG Xiaolei, et al. Research status and cement compatibility mechanism of alkali-free liquid accelerators for shotcrete [J]. Development Guidance of Building Material, 2019, 16:11-14. (in Chinese)
- [5] 舒豆豆. 一种含促凝早强剂有机胺类物质的无碱速凝剂: CN107857501[P]. 2018-03-30.
SHU Doudou. A kind of alkali-free accelerator containing early-strength agent and organic amine:CN107857501[P]. 2018-03-30. (in Chinese)
- [6] 陈镇杉. 一种喷射混凝土用低碱液体速凝剂及其制备方法: CN107601948[P]. 2018-01-19.
CHEN Zhenshan. A kind of low alkaline accelerator and its preparation method: CN107601948 [P]. 2018-01-19. (in Chinese)
- [7] MALTESE C, PISTOLESI C, BRAVO A, et al. A case history: Effect of moisture on the setting behaviour of a Portland cement reacting with an alkali-free accelerator[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(6):856-865.
- [8] 马召林. 液体无碱速凝剂的研制及应用研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
MA Zhaolin. Development and application of liquid alkali-free accelerator [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014. (in Chinese)
- [9] SALVADOR R P, CAVALARO S H P, CINCOTTO M A, et al. Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 89:230-248.
- [10] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980: 93-106.
YUAN Runzhang. Cementitious materials science [M]. Beijing: China Building Industry Press, 1980: 93-106. (in Chinese)
- [11] XU Q, STARK J. Early hydration of ordinary Portland cement with an alkaline accelerator [J]. Advance Cement Research, 2005, 17:1-8.
- [12] 郭文康. 无碱速凝剂的促凝机理及应用试验研究[D]. 武汉: 长江科学院, 2013.
GUO Wenkang. Experimental study on the mechanism and application of alkali-free liquid concrete accelerators [D]. Wuhan: Yangtze River Science Research Institute, 2013. (in Chinese)
- [13] SALVADOR R P, CAVALARO S H P, SEGURA I, et al. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 111:389-398.
- [14] QUENNOZ A, SCRIVENER K L. Interactions between alite and C₃A-gypsum hydration in model cements [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 44:46-54.
- [15] 谭洪波. 无碱液态速凝剂对水泥水化促凝机理的研究 [C] // 中国化学外加剂及矿物外加剂研究与应用新进展: 2016 年科隆杯优秀论文汇编. 北京: 中国硅酸盐学会, 2016:3.
TAN Hongbo. Coagulation effect of liquid alkali-free accelerator on cement hydration [C] // New Progress in Research and Application of Chemical and Mineral Additives in China: Collection of Excellent Papers of Kelong Cup. Beijing: China Ceramic Society, 2016:3. (in Chinese)
- [16] ZINGG A, WINNEFELD F, HOLZER L, et al. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C₃A amounts [J]. Cement and Concrete Composite, 2009, 31:153-162.
- [17] STEFANONI M, MALTESE C, PISTOLESI C, et al. Effects of calcium-carbonate-based aggregates on alkali-free accelerators [J]. Advance Cement Research, 2013, 26(4):194-204.
- [18] SALVADOR R P, CAVALARO S H P, CANO M, et al. Influence of spraying on the early hydration of accelerated cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88: 7-19.
- [19] 戴晓栋, 袁定辉, 刘向阳, 等. 降低机制砂湿喷混凝土回弹率技术研究 [J]. 现代隧道技术, 2018, 55(增刊 2):236-239.
DAI Xiaodong, YUAN Dinghui, LIU Xiangyang, et al. Research on reducing rebound rate of wet sprayed concrete with machine-made sand [J]. Modern Tunnelling Technology, 2018, 55(Suppl 2):236-239. (in Chinese)
- [20] MALTESE C, PISTOLESI C, BRAVO A, et al. Effects of setting regulators on the efficiency of an inorganic acid based alkali-free accelerator reacting with a Portland cement [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(4):528-536.
- [21] SALVADOR R P, CAVALARO S H P, MONTE R. Relation between chemical processes and mechanical properties of sprayed cementitious matrices containing accelerators [J]. Cement and Concrete Composite, 2017, 79:117-132.
- [22] JOISEL L. Admixtures for cement [M]. Soisy, France: Published by the Author, 1973.
- [23] 彭家惠, 楼宗汉. 钙矾石形成机理的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6):511-515.

(下转第 44 页)