

文章编号:1007-9629(2024)12-1071-10

硫酸铝和偏铝酸钠对水泥浆体强度发展的影响机理

廖嘉欣¹, 王健¹, 孔祥明^{1,2,*}, 徐忠洲³, 周普玉³

(1.清华大学土木工程系,北京 100084; 2.河北清华发展研究院 先进建筑功能材料创新中心,河北廊坊 056306; 3.山西佳维新材料股份有限公司,山西 运城 044200)

摘要:利用水化量热仪、热重分析仪、X-射线衍射仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、压汞仪及扫描电镜等测试手段,建立了水泥浆体水化过程和力学性能之间的关系,揭示了硫酸铝(AS)和偏铝酸钠(NA)对水泥浆体强度发展的影响机理。结果表明:在相同掺量下,AS和NA对水泥浆体水化过程的影响和促凝早强机理完全不同,AS对水泥浆体硫酸盐平衡没有显著影响,但NA使水泥浆体成为欠硫体系,显著改变了体系的溶解沉淀平衡;水泥砂浆抗压强度的发展同时受硅相反应程度和浆体微结构建立过程的影响;水泥砂浆的早龄期强度不仅源自水泥水化的非晶相产物,钙矾石(AFt)和单硫型水化硫铝酸钙(AFm)等晶相产物也对早期强度有所贡献;与AFm相比,早期生成的AFt更有利于水泥浆体建立良好的早期固体网络结构,从而促进浆体后期强度的发展。

关键词:速凝剂;硫酸铝;偏铝酸钠;水化过程;强度发展

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.12.001

Impact Mechanism of Aluminum Sulfate and Sodium Aluminate on Strength Development of Cement Mortars

LIAO Jiaxin¹, WANG Jian¹, KONG Xiangming^{1,2,*}, XU Zhongzhou³, ZHOU Puyu³

(1. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Advanced Building Functional Materials Innovation Center, Hebei-Tsinghua Development Research Institute, Langfang 056306, China; 3. Shanxi Jiawei New Material Co., Ltd., Yuncheng 044200, China)

Abstract: Multiple techniques including calorimetry, thermogravimetric analysis, X-ray diffractometer, mercury intrusion porosimeter, inductively coupled plasma optical emission spectrometer and scanning electronic microscope were employed to establish quantitative relationships between hydration products and mechanical properties of cement mortars. The impact mechanisms of aluminum sulfate(AS) and sodium aluminate(NA) on the strength development of cement mortars was revealed. The results indicate that at the same dosage, AS and NA perform different mechanisms in affecting the early strength growth of cement mortars. AS does not significantly affect the sulfate equilibrium of the cement paste, whereas NA turns the cement paste into an under-sulfated system. NA significantly alters the dissolution-precipitation equilibrium of the cement paste. It is found that the compressive strength of cement mortars is affected by the hydration degree of silicate phase and the process of structure build-up. The early-age strength of mortar is not only derived from the amorphous hydration products, but also from the crystalline products such as ettringite(AFt) and monosulfoaluminate(AFm). Moreover, the formation of AFt in early stage other than AFm is more conducive to the establishment of a good early-stage solid network structure of cement paste, thus promoting the development of its later strength.

Key words: accelerator; aluminum sulfate; sodium aluminate; hydration process; strength development

收稿日期:2024-06-07;修订日期:2024-07-18

基金项目:运城市揭榜挂帅项目

第一作者:廖嘉欣(1998—),女,四川遂宁人,清华大学博士生.E-mail:liaojiaxinne@163.com

通讯作者:孔祥明(1974—),男,山西平遥人,清华大学教授,博士生导师,博士.E-mail:kxm@mail.tsinghua.edu.cn

速凝剂是为喷射混凝土提供速凝早强性能不可或缺的重要外加剂^[1-2]。根据速凝剂的碱含量,喷射混凝土速凝剂可分为有碱速凝剂和无碱速凝剂两大类。偏铝酸钠(NA)和硫酸铝(AS)分别是目前广泛应用的有碱和无碱速凝剂的有效促凝成分^[3]。NA被引入水泥浆体后, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 与浆体中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 反应,加速了体系硫酸盐的消耗,促进水泥中铝酸三钙(C_3A)水化生成单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和水化铝酸钙(C-A-H)等产物^[4-5]。无碱液体速凝剂中AS的作用机理与NA有很大差异,AS同时向水泥浆体中引入大量 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} ,与体系中的 Ca^{2+} 反应快速生成针棒状的钙矾石(AFt)晶体,AFt在水泥颗粒间相互搭接以实现水泥浆体的快速凝结^[6]。

一般来说,速凝剂中的 $n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{SO}_3)$ 值越高,水泥中的 C_3A 含量越高,水泥浆体的凝结时间越短,但速凝剂对硬化浆体后期强度发展的负面影响也越显著^[7-9]。王子明等^[10]认为,速凝剂导致硬化水泥浆体中后期强度降低的原因是过量的铝酸盐导致AFt提早向AFm转化,降低了硬化浆体的密实度,延缓了硅酸三钙(C_3S)等矿物的中后期水化。苏美娟等^[11]对比了有碱和无碱液体速凝剂的促凝早强机理,认为有碱促凝剂掺入水泥浆体后导致AFm和C-A-H的生成,是不利于水泥砂浆后期抗压强度发展的主要原因。Salvador等^[12]和Herrera-Mesen等^[13]发现无碱速凝剂AS不仅促进了AFt的大量生成,还可以促进阿利特(Alite)的早期溶解与水化,而有碱速凝剂NA却导致大量生成的AFt和AFm覆盖在水泥颗粒表面并填充孔隙,阻碍了Alite的水化,从而导致硬化水泥浆体的后期强度降低。

综上所述,关于速凝剂降低水泥基材料后期强度的问题,众多学者皆从AFm的生成抑制 C_3S 水化的角度展开研究。虽然 C_3S 水化生成水化硅酸钙(C-S-H)是水泥基材料强度的主要来源^[14],但是水泥浆体中水化产物的组成与分布、微观结构建立的过程同样会影响水泥基材料力学性能的发展。 C_3S 的水化被多种因素影响后,通过何种方式影响强度的发展仍鲜有研究。本文通过建立水泥浆体水化过程、水化产物与力学性能之间的定量关系,提供了AS和NA影响水泥浆体强度发展机理的新见解。

1 试验

1.1 原材料

试验采用熟料与无水硫酸钙按照质量比95:5混合而得的自制水泥,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、水灰比等除特别说明外均为质量分数或

质量比)见表1,矿物组成见表2。使用厦门艾思欧标准砂有限公司生产的ISO标准砂作为砂浆细骨料。拌和水使用去离子水。

表1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of cement

Unit: %							
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
59.74	19.16	4.61	4.06	3.97	1.14	0.85	3.18

表2 水泥的矿物组成

Table 2 Mineralogical composition (by mass) of cement

Unit: %					
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Preclase	Anhydrite
52.33	15.45	5.33	12.35	3.18	6.73

试剂包括无水硫酸钙(AR,纯度大于97%)、十八水硫酸铝(AR,纯度大于99%)、NaOH(AR,纯度大于96%)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AR,纯度大于99%),均购自上海迈瑞尔生化科技有限公司。采用溶剂蒸馏法制备AS饱和溶液。采用水热合成法制备NA溶液。制得的AS饱和溶液及NA溶液的性质见表3。掺入外加剂后水泥浆体的初始 $n(\text{SO}_3)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 及体系状态如表4所示。

表3 AS饱和溶液及NA溶液的性质

Table 3 Characteristics of AS and NA solutions

Index	AS	NA
Solid content (by mass) / %	40.12	53.09
pH value [*] (25 °C)	2.0	12.1 ^{**}
$c(\text{Al}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	46.8	138.4
$n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{SO}_3)$ in solution	0.30 ^{***}	

Note: *—Measured by sevencompactTM conductivity/pH meter (METTLER-TOLEDO, Zurich, Switzerland); **—Measured by using 0.53% diluted solution; ***—Measured by 5110 SVDV ICP-OES (Agilent, California, US).

表4 掺入外加剂后水泥浆体的初始 $n(\text{SO}_3)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 及体系状态

Table 4 Initial $n(\text{SO}_3)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ and state of cement pastes with addition of admixtures

Specimen	Initial $n(\text{SO}_3)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	State of cement paste ^[15]
Blank	1.10	Proper sulfated
C+AS	1.17	Proper sulfated
C+NA	0.59	Under sulfated

1.2 配合比与样品制备

试验中用于强度测试的样品为水泥砂浆试件,其余测试样品均为水泥净浆。砂浆的配合比见表5,水灰比为0.5,砂灰比为3.0。

水泥砂浆的制备参照GB/T 35159—2017《喷射混凝土速凝剂》中规定的掺液体速凝剂的受检砂浆成型方法,成型了尺寸为40 mm×40 mm×40 mm砂

表5 砂浆的配合比
Table 5 Mix proportions of mortars

Specimen	Cement	Water	Sand	Unit: g	
				AS	NA
Blank	450.00	225.00	1 350.00	0	0
C+AS	450.00	204.81	1 350.00	33.65	0
C+NA	450.00	213.05	1 350.00	0	25.43

浆试件.将试件在实验室环境((20±2)℃、相对湿度RH≥50%)放置5.5 h后拆模,再转移至标准养护室((20±2)℃、RH≥95%)中养护至特定龄期后进行抗压强度测试.

水泥净浆的制备:首先,将水泥与水用搅拌器拌和1 min,再加入制得的AS或NA速凝剂溶液后搅拌30 s,获得水泥净浆;然后,将约40 g的水泥净浆迅速装入50 mL离心管中密封养护至特定龄期;接着,破碎硬化水泥浆体,将其浸泡在异丙醇中48 h以终止其水化,样品与异丙醇的质量比为1:100;最后,在40℃真空烘箱中去除样品中残余的异丙醇,用研钵将终止水化后的样品研磨至粉末状态,以进行后续测试.

1.3 试验方法

1.3.1 宏观性能测试

根据GB/T 35159—2017,用DL-AWK型凝结时间测定仪测定水泥净浆的初、终凝时间.对于空白水泥净浆,每5 min进行1次测试;对于掺入AS和NA溶液的水泥净浆,每30 s进行1次测试.

砂浆试件养护至特定龄期后,采用济南时代试金试验机有限公司生产的YAW型微机控制电液伺服压力试验机测试试件的抗压强度.对于6 h龄期试件抗压强度测试,加载速率设定为0.5 mm/min;对于龄期为1、3、28 d试件的抗压强度测试,加载速率设为2.4 kN/s.由于空白组6 h时尚未凝结,因此未测试空白组砂浆的6 h抗压强度.

超声波水泥分析仪(UCA)可连续测试超声波在特定温度和压力下养护的水泥浆体中的传播速率,并通过经验公式将超声波传播速率转化为水泥浆的抗压强度,该方法在油田固井领域已成为一种标准测试方法^[16].本文将UCA测试得到的水泥净浆抗压强度定义为超声抗压强度.采用美国千德乐公司生产的5265型静胶凝强度分析仪测试水泥净浆的超声抗压强度.试验温度设定在25℃,压强为0.69 MPa.当水泥浆体与速凝剂接触15 min时开始采集数据.

1.3.2 水化机理分析

采用TAM air型八通道微量热仪测定水泥净浆的水化放热行为.根据参比样的热容和水泥净浆配

合比计算样品用量.将AS或NA溶液与水混合搅拌均匀后用注射器快速注入水泥中,浆体搅拌均匀后迅速放入绝热通道中记录放热数据.

采用Setaram产Setline STA型热重分析仪(TG)测试粉末样品在Ar氛围下、50~1 000℃范围内的失重曲线.样品用量约20 mg,升温速率为10℃/min.样品中氢氧化钙(CH)含量(w_{CH})可根据样品在390~490、600~800℃的失重量计算,如式(1)所示.600~800℃失重由样品中的氢氧化钙在处理过程中发生不可避免的碳化反应而生成的碳酸钙贡献.水化浆体的化学结合水(CBW)可以反映样品的水化程度^[17].化学结合水含量(w_{CBW})可根据样品在600℃时的烧失量计算,如式(2)所示.

$$w_{CH} = \frac{\left(\frac{74}{18} w_{390-490} + \frac{74}{44} w_{600-800} \right)}{w_{ROI}} \times 100\% \quad (1)$$

$$w_{CBW} = \frac{1 - w_{600}}{w_{ROI}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $w_{390-490}$ 为样品在390~490℃范围内的失重量,%; $w_{600-800}$ 为样品在600~800℃范围内的失重量,%; w_{ROI} 为样品的热重烧余量,%; w_{600} 为样品在600℃时的烧余量,%.

采用Bruker D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)分析水泥浆体的水化产物.靶材为铜,扫描速率为2(°)/min,扫描范围是5°~75°.利用氧化铝作为内标进行物相的定量计算,氧化铝在样品中的掺量为20%,使用的定量计算软件为TOPAS Academic V7.

采用Beckman产Allegra 64R型离心机提取水泥浆体前6 h的孔溶液,取样时间间隔为1 h,转速为16 500 r/min,离心时间为10 min.离心后样品的上清液用0.22 μm亲水性聚四氟乙烯滤膜过滤后,采用METTLER-TOLEDO产Inlab Science Pro型pH电极测定上清液的pH值,然后用质量分数2%的稀硝酸稀释并酸化过滤后的上清液,采用Agilent产5110 SVDV型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定稀释溶液的离子浓度.

1.3.3 硬化水泥浆体的微观结构

选取破碎的硬化水泥浆体的中间部分(约1~2 cm³),经1.2所规定的终止水化和干燥处理程序后,采用美国麦克仪器公司生产的Micromeritics AutoPore V 9600型高压测孔仪对样品进行孔结构表征.

将水化24 h的水泥净浆样品终止水化并干燥,表面经喷铂处理后,采用JEOL JSM-7401F型场发射高分辨率扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌.

2 结果与讨论

2.1 凝结时间和抗压强度

表6为水泥净浆的凝结时间.由表6可见:AS和NA均显著缩短水泥净浆的凝结时间;在相同的掺量下,NA的促凝效果更好,净浆C+NA的初凝时间仅为净浆C+AS的1/4.这可能是由于NA引入了更多的Al,且二者的速凝机理显著不同.

表6 水泥净浆的凝结时间
Table 6 Setting time of cement pastes

Specimen	Setting time	
	Initial	Final
Blank	8 h 45 min	9 h 55 min
C+AS	42 min 30 s	1 h 31 min 30 s
C+NA	8 min 30 s	13 min 30 s

图1为水泥砂浆的抗压强度.由图1可见:

(1)与空白组相比,AS和NA都能显著提高水泥砂浆的6 h和1 d抗压强度,1 d时砂浆C+AS的抗压强度提高了89.3%,C+NA的抗压强度提高了101.3%.

(2)对于水泥砂浆的3、28 d抗压强度,AS和NA表现为不同的影响规律.与空白组相比,砂浆C+AS仍表现出更高的3 d抗压强度,但28 d抗压强度则略低于空白组.砂浆C+NA的3 d抗压强度与空白组相当,但28 d抗压强度明显低于空白组.由此可见,AS和NA对水泥砂浆3 d前的早期强度发展均有积极的贡献,虽然NA的早强效果更好,但显著降低了水泥砂浆的28 d抗压强度,AS对水泥砂浆28 d抗压强度的负面影响较小.

水泥净浆24 h内超声抗压强度的发展如图2所示.由图2可见:AS和NA均能促进水泥净浆24 h内强度的发展,且NA的促进作用更为显著;水泥砂浆的实测抗压强度均低于水泥净浆超声抗压强度,其原因可能源于砂浆中界面过渡区的影响;净浆C+AS和

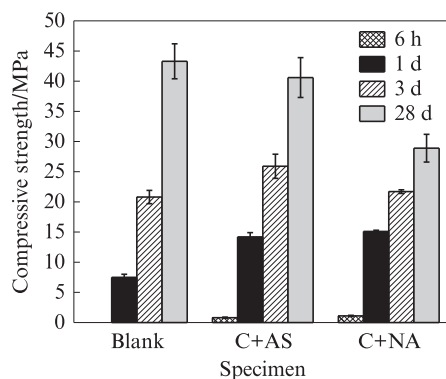


图1 水泥砂浆的抗压强度

Fig. 1 Compressive strength of cement mortars

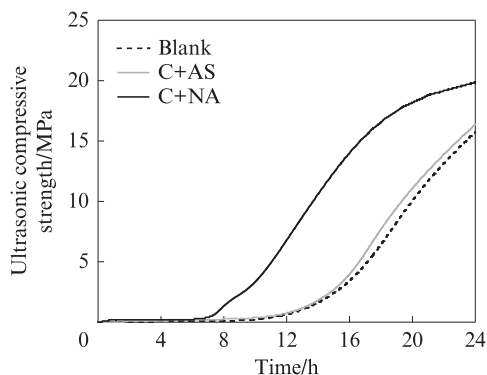


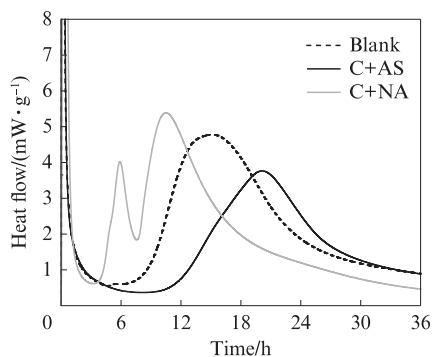
图2 水泥净浆超声抗压强度的发展

Fig. 2 Ultrasonic compressive strength development of cement pastes

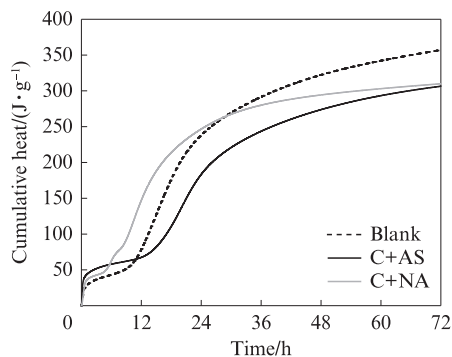
空白组的强度发展呈现相同的变化趋势,即约10 h时开始发展强度,且强度发展速率逐渐增大,最值得注意的是,AS仅轻微提高了24 h内水泥净浆的超声抗压强度;净浆C+NA的强度发展规律则与空白组显著不同,其在约6 h时已经开始发展强度,且16 h后强度增长速率逐渐减小.这种差异与水泥浆体中水泥水化过程以及水化产物的组成和分布密切相关.

2.2 水化热

图3为水泥净浆的水化放热曲线.由图3可见,AS和NA均显著影响水泥净浆的水化行为:与空白组



(a) Heat flow



(b) Cumulative Heat

图3 水泥净浆的水化放热曲线

Fig. 3 Calorimetric curves of cement pastes

相比,AS 延长了水泥净浆的水化诱导期,降低了水泥净浆加速期的放热速率和峰值放热速率;NA 则更为显著改变了水泥的水化行为,不仅在主放热峰前出现了 1 个新的放热峰,而且其加速期的峰值放热速率也明显提高;NA 的掺入导致水化热曲线中主峰前出现新的放热峰,可能与硫酸盐过早耗尽引起的铝相反应提前有关^[18];二者均明显降低了水泥净浆的 72 h 总放热量。

2.3 水化产物分析

2.3.1 热重分析

根据式(1)、(2)计算了水泥净浆在不同龄期时的化学结合水以及 CH 含量(以 100 g 水泥计,下同),结果如表 7 所示。由表 7 可见:与空白组相比,AS 额外引入的 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 促进了水泥早期水化时 AFt 的大量生成,导致净浆 C+AS 的 6 h 化学结合水量显著增加;净浆 C+AS 1、3、28 d 化学结合水量与空白组相当,但净浆 C+AS 中 CH 含量普遍较低;NA 的掺入向水泥浆体中引入了大量的 $Al[OH]_4^-$,同时还减少了净浆 3 d 后的化学结合水含量以及 CH 含量,即降低了水泥净浆 3 d 后的水化反应程度。

2.3.2 XRD

图 4 为水泥净浆中各物相含量随龄期的变化。由图 4 可见:

(1)整体来看,空白组 6 h 时的主要水化产物为 AFt 和无定形产物;1 d 以后, C_3S 继续水化产生大量 CH 和无定形产物,由于硫酸盐的耗尽,体系中的 AFt 部分转化为 AFm,因此 28 d 时空白组水泥净浆的主要水化产物为 AFt、AFm、CH 和非晶相。与空白组相比,AS 引入后,C+AS 体系的物相组成没有发生明显的变化,但由于 AS 同时引入了 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} ,消耗体系中的 Ca^{2+} 生成大量 AFt,从而减少了 CH 的生成量,该体系在所测试的龄期均表现出更多的 AFt 和更少的 CH 含量。对于 C+NA 体系,NA 的加入显著改变了水泥浆体水化产物的组成。由于 NA 只引入了 $Al(OH)_4^-$,快速消耗体系中的硫酸盐,导致在水化初期就因为缺少硫酸盐而生成了大量的 AFm,且

在所有测试龄期均未见 AFt 的生成,28 d 时水泥净浆 C+NA 的主要水化产物为 AFm、CH 和非晶相。

(2)在水泥矿物相消耗方面,AS 可轻微促进水泥中 C_3S 和铁铝酸四钙(C_4AF)的消耗,而 NA 促进 C_4AF 在 1 d 后消耗的同时显著抑制了体系中 C_3S 的消耗(见图 4(a)、(b))。

(3)在水化产物生成方面,AS 的加入对无定形产物的生成量影响不大,在 28 d 时,浆体中 AFt 的生成量(以 100 g 水泥计,下同)增加了 6.38 g,CH 减少了 3.89 g。该结果表明,向水泥浆体中引入 AS 后,AFt 可能会通过与 CH 竞争消耗 Ca^{2+} 或直接消耗 CH 的方式生成。NA 则对体系中 CH 的生成量影响不大,但在 28 d 时,非晶相的含量减少了 4.05 g,该体系的铝相水化产物主要为 AFm,几乎没有 AFt 生成(见图 4(c)~(f))。

2.3.3 孔溶液分析

表 8 为水泥浆体孔溶液 5 min 和 6 h 时的 pH 值和离子浓度。由表 8 可见:与空白组相比,AS 的引入降低了水泥浆体孔溶液的 pH 值,由于额外引入的 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} ,快速消耗体系中的 Ca^{2+} ,导致水泥净浆孔溶液中的 Ca^{2+} 浓度降低,从而轻微提高了孔溶液中初始 Si 离子的浓度;C+AS 体系的 Al 离子浓度与空白组的 Al 离子浓度没有明显差异。然而,NA 的引入使水泥体系成为一个欠硫体系(见表 4),该体系孔溶液的初始 Al 离子浓度极高(~ 400.00 mmol/L),水泥水化初期生成大量 AFm,消耗 Ca^{2+} ,导致孔溶液中的 Ca^{2+} 浓度处于极低水平(小于 1.00 mmol/L),从而引起孔溶液中 Si 离子浓度和 S 离子浓度的显著提高。随着水泥水化的进行,孔溶液中的 Al 离子浓度逐渐下降,根据物相的溶解和沉淀平衡,孔溶液中的 S 和 Si 的离子浓度因此逐渐升高。

2.4 微观结构

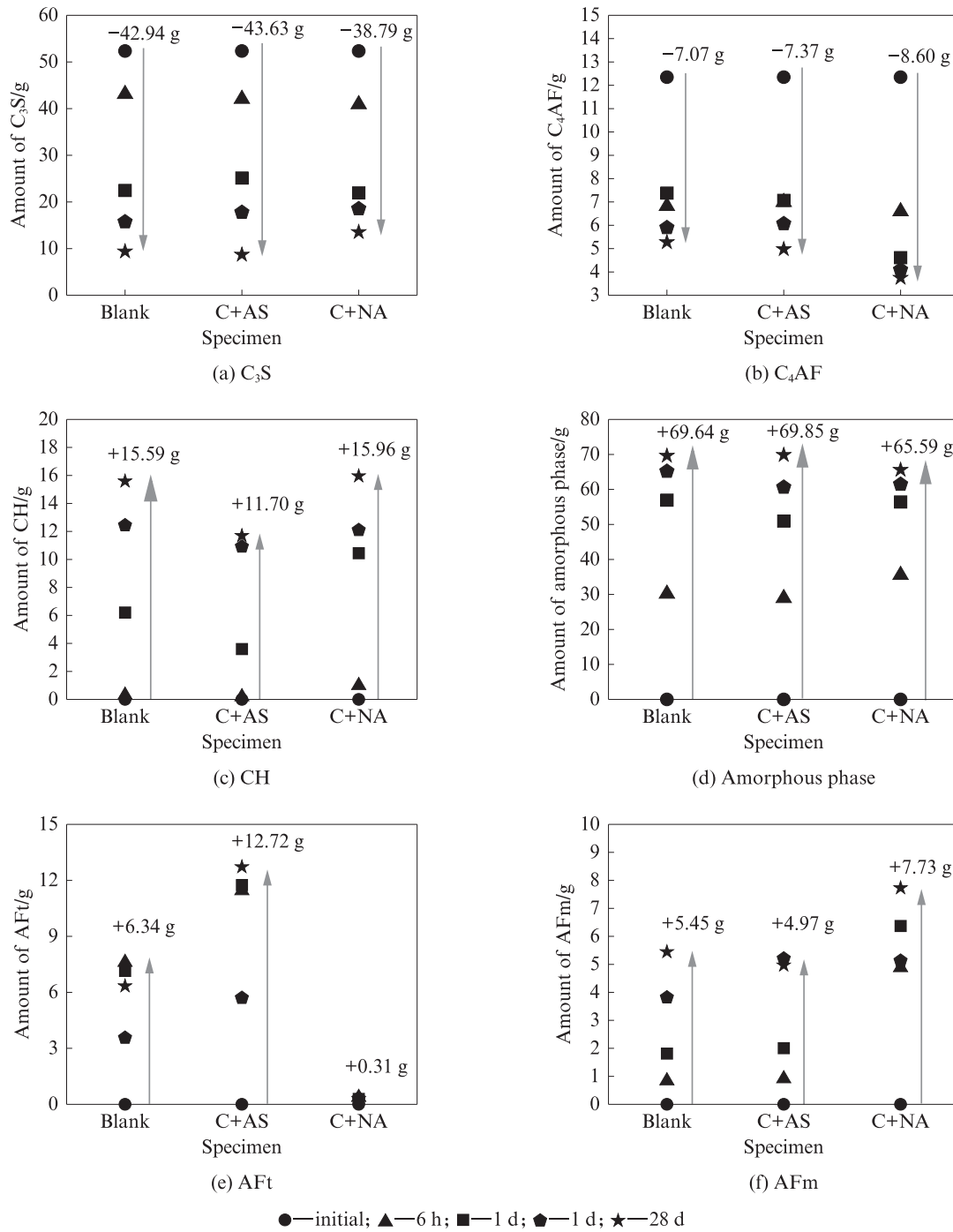
2.4.1 孔结构

硬化水泥净浆的孔结构是影响其力学性能的重要因素。一般认为,硬化水泥净浆的总孔隙率越

表 7 不同龄期水泥净浆样品中化学结合水和 CH 的含量
Table 7 Contents of CBW and CH in cement pastes at different ages

Specimen	CBW				CH		
	6 h	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d
Blank	5.56	14.04	19.84	21.13	14.42	19.15	24.40
C+AS	7.84	14.07	20.41	22.17	9.14	15.22	19.62
C+NA	5.61	13.67	16.07	19.65	16.27	15.20	22.58

Unit: g



●—initial; ▲—6 h; ■—1 d; ◆—1 d; ★—28 d

图4 水泥净浆中各物相含量随龄期的变化

Fig. 4 Changes of amounts of phases in cement pastes with ages

表8 水泥浆体5 min和6 h时孔溶液的pH值和离子浓度

Table 8 pH value and ion concentration in pore solutions of cement pastes at 5 min and 6 h

Index	Blank		C+AS		C+NA	
	5 min	6 h	5 min	6 h	5 min	6 h
pH value	13.12	13.28	12.89	13.21	13.33	13.60
$c(\text{Ca})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	17.38	23.88	13.91	19.03	0.31	0.52
$c(\text{Al})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.10	0.09	0.14	0.10	446.52	8.92
$c(\text{Si})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.14	0.79	6.06	1.17	13.04	44.51
$c(\text{S})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	145.43	171.91	189.92	200.52	201.95	299.46

低,抗压强度越高^[19]. 根据孔径(d)对试件抗压强度影响的程度,硬化水泥浆的孔隙可分为无害孔隙($d < 20 \text{ nm}$)、少害孔($20 \text{ nm} \leq d < 50 \text{ nm}$)、有害孔隙($50 \text{ nm} \leq d < 200 \text{ nm}$)和多害孔($d \geq 200 \text{ nm}$)^[20]. 图5为水泥浆体在3、28 d龄期时的孔结构. 由图5可见:与空白组相比,AS和NA的掺入均有利于减少硬化水泥浆体的总孔隙率,主要降低了 $d > 50 \text{ nm}$ 的孔隙数量;NA显著增加了样品 $d < 20 \text{ nm}$ 的孔隙. 结合抗压强度的结果,只有AS的引入对水泥砂浆3 d以后抗压强度的发展影响不大,NA反而对水泥砂浆3 d后抗压强度的发展产生了负面影响,即孔结构影响强度的一般规律在C+NA体系中不适用. 因此,需要结合水泥浆体在水化过程中物相变化以及结构建立过程进一步分析强度发展的内在机理.

2.4.2 微观形貌

图6为水泥净浆在24 h龄期时的SEM照片. 由图6可见:空白组硬化水泥净浆中水泥颗粒间由细小的针状AFt结晶互相搭接形成固体网络,片状的

AFm以及铝箔状的凝胶状物质填充其中;对于净浆C+AS,大量棒状的AFt在水泥颗粒之间互相搭接,非晶相产物均匀地分布在固体网络结构中;对于净浆C+NA,早期生成大量箔片状的AFm包裹在水泥颗粒表面,水泥颗粒之间紧密的结合,阻碍了无定形产物在固体网络结构中的均匀分布.

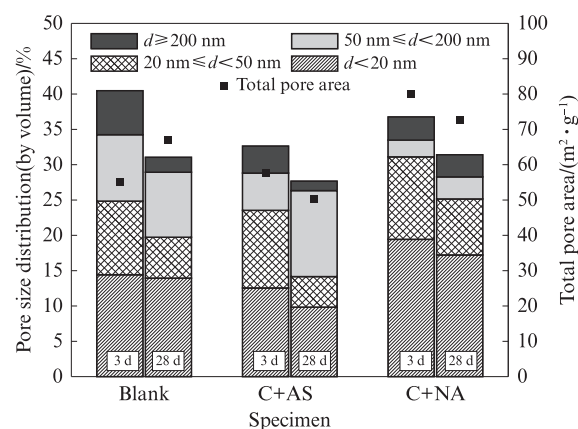


图5 水泥浆体在3、28 d龄期时的孔结构

Fig. 5 Pore structure of cement pastes at age of 3 d and 28 d

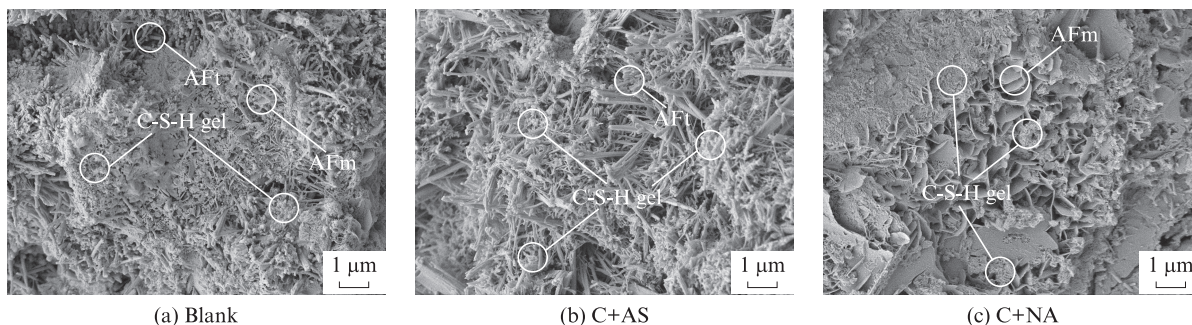


图6 水泥净浆在24 h龄期时的SEM照片

Fig. 6 SEM images of cement pastes at age of 24 h

2.5 水化过程与强度发展的关系

2.5.1 水化热与强度发展的关系

图7为水泥净浆水化热与强度发展的关系. 由图7可见:与空白组净浆相比,无论龄期为24 h还是3 d,水泥浆体产生相同水化放热量的情况下,因AS和NA的加入而生成的新水化产物对强度发展的贡献更大;与净浆C+NA相比,净浆C+AS的水化产物更有利于早期强度的发展. 结合热重和XRD的结果可知,净浆C+AS的主要水化产物为AFt、AFm、CH和非晶相,而净浆C+NA的主要水化产物为AFm、CH和非晶相. 由此可以推断,早期生成AFt而非AFm更有利于水泥砂浆强度的发展.

2.5.2 水化产物与强度发展的关系

图8为水泥砂浆水化产物生产量与强度发展的关系. 由图8可知:砂浆的抗压强度与化学结合水量、

水化产物总生成量之间呈二次函数的单调正相关关系,且该关系不受AS和NA掺入的影响(见图8(a)、(b));砂浆的抗压强度与非晶相产物含量基本呈类似上述的正相关关系,但在水化早期(1 d内),出现一定程度的反常现象,即非晶相含量低但强度反而高的现象,表明砂浆早期强度不仅来源于非晶相水化产物(见图8(c));砂浆在28 d龄期内的抗压强度发展与AFt和AFm的总量无明显联系(见图8(e)、(f)).

由图8建立的砂浆抗压强度与水泥水化产物间的相关关系可以解释AS和NA的引入所导致水泥砂浆强度发展规律不一致的内在机理. 对于6 h和1 d龄期的试件,与空白组相比,虽然AS的掺入减少了硬化水泥浆体中非晶相的含量,但早期AFt的大量生成(由2.5.1可知)一定程度上有利于强度发展;

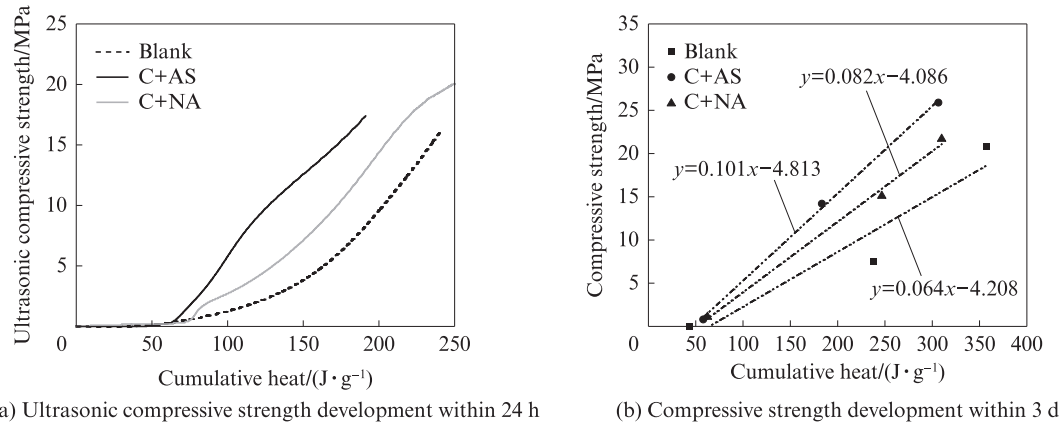


图7 水泥净浆水化热与强度发展的关系

Fig. 7 Relationship between hydration heat and strength development of cement pastes

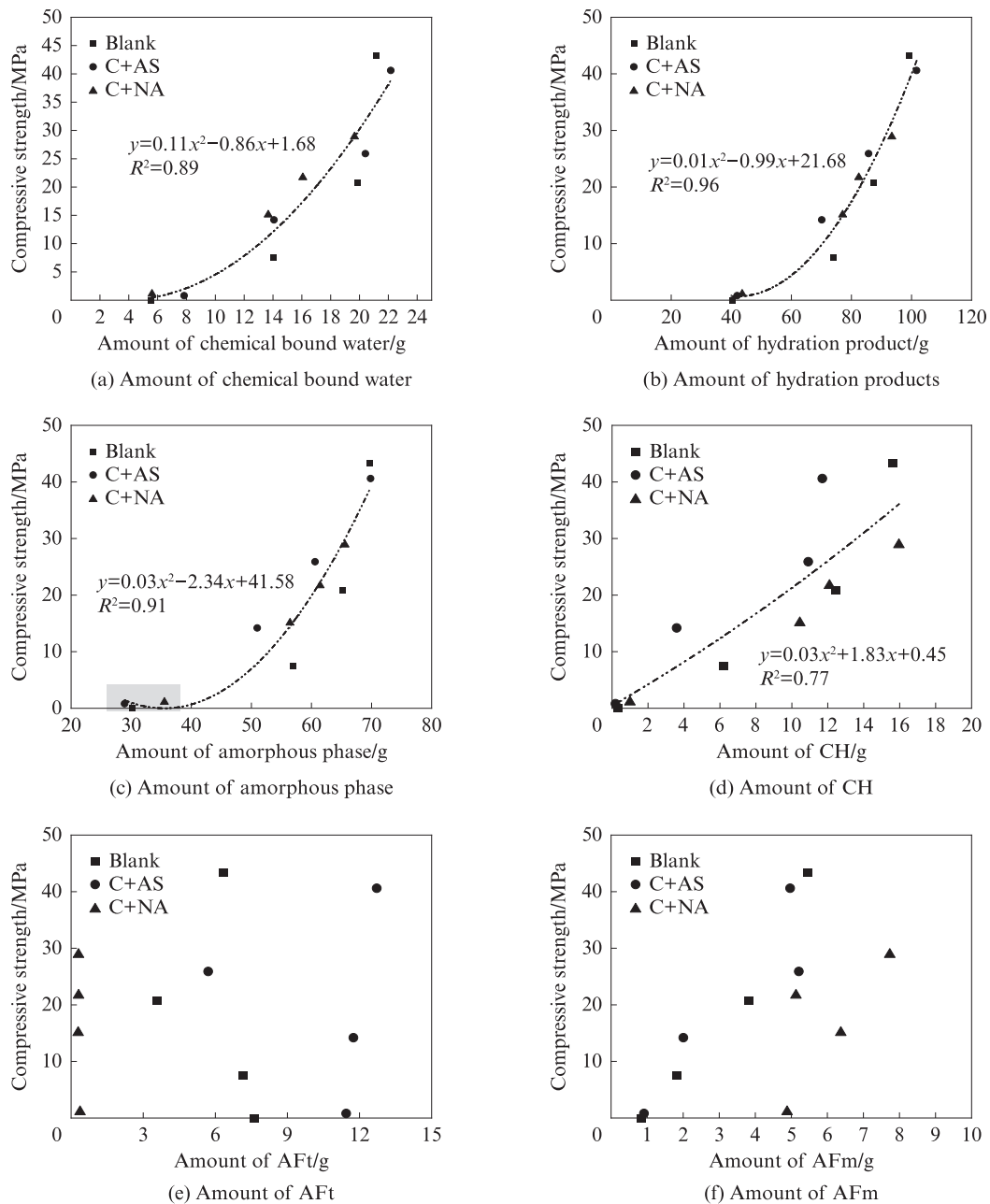


图8 水泥砂浆水化产物生成量与强度发展的关系

Fig. 8 Relationship between amount of hydration products and strength development of cement mortars

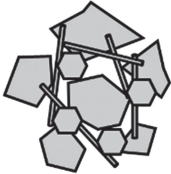
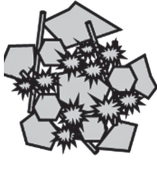
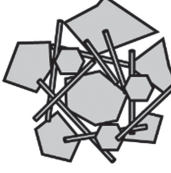
NA 不仅能增加硬化水泥浆体非晶相的含量,还能通过 AFm 的形成发展强度. 对于 3 d 龄期的试件,与空白组相比,AS 和 NA 的引入均降低了硬化水泥浆体中非晶相的含量,但 AS 提升砂浆 3 d 强度的作用更加明显,这可能与 2 个体系中早期生成的铝相产物种类不同及固体网络结构的差异有关. 对于 28 d 龄期的试件,由于 NA 的引入抑制了 C_3S 的水化,降低了硬化水泥浆体中非晶相的含量,导致砂浆 C+NA 的后期抗压强度发展缓慢.

基于上述试验结果,AS 和 NA 对水泥浆体凝结和强度发展影响的机理见表 9. AS 被加入到水泥浆后,消耗体系中的 Ca^{2+} ,形成大量针棒状的 AFt 晶体在水泥颗粒之间互相搭接,最终造成水泥浆体流动性

损失和凝结. 后续水化生成的 C-S-H 凝胶相可以均匀地分布在固体网络结构中互相联通,有利于砂浆试件受压时均匀地传递应力,从而促进了砂浆强度的持续发展. C+NA 体系结构建立的方式则显著不同,大量 $Al(OH)_4^-$ 被引入到水泥浆体中,快速耗尽体系中的硫酸盐,造成 AFm 的大量沉淀,水泥颗粒之间通过薄片状的 AFm 紧密结合在一起,最终造成水泥浆体流动性损失和凝结. 除此之外,NA 抑制了 C_3S 的水化,导致硬化水泥浆体中非晶相含量降低,并且浆体凝结硬化后水化产生的 C-S-H 等非晶相产物因为水泥颗粒间 AFm 的阻隔,难以均匀地分布在固体网络结构之中,水泥颗粒间界面结合力减弱,导致水泥基材料的强度发展缓慢.

表 9 AS 和 NA 对水泥浆体凝结和强度发展影响的机理

Table 9 Mechanism of accelerated setting and strength development induced by AS and NA

Specimen	Microstructure 1	Reason for loss of rheology	Microstructure 2	Reason for strength development
Blank		Needle/rod-like AFt links cement particles together		Amorphous products are uniformly distributed in the solid network structure
C+AS		A large amount of AFt links cement particles together		Amorphous products are uniformly distributed in the solid network structure
C+NA		Sheets of AFm bind cement particles tightly together		Amorphous products fill the void but are separated by AFm

Note: —Cement particles; —AFt; —AFm; —Amorphous products including C-S-H etc.

3 结论

(1) 硫酸铝的加入没有显著改变水泥净浆的硫酸盐平衡,延长了水泥水化的诱导期,抑制了主峰放热,减少其 72 h 总放热量. 硫酸铝可轻微促进水泥中硅酸三钙(C_3S)和铁铝酸四钙(C_4AF)的消耗,这可能与浆体孔溶液的 pH 值大幅降低有关. 该体系氢氧化钙生成量降低. 偏铝酸钠的加入使水泥浆体转变为欠硫体系,导致水泥水化主放热峰前出现了 1 个新的放热峰,这可能与铝酸三钙(C_3A)二次反应的提前有关. 偏铝酸钠掺入后,将孔溶液中 Ca^{2+} 浓度抑制在极低水平(小于 1.00 mmol/L), Si 离子浓度显著提高. 这一结果导致 C_3S 的水化被显著抑制.

(2) 硫酸铝和偏铝酸钠都具有促凝早强作用,在相同掺量下,偏铝酸钠的促凝早强效果更好,但对水泥砂浆 3 d 后的抗压强度有明显的负面影响,硫酸铝则对后期强度影响不大. 水泥砂浆抗压强度的发展同时受硅相反应程度以及结构建立过程的影响. 砂浆早期强度不仅源自水泥水化的非晶相产物,钙矾石(AFt)和单硫型水化铝硫酸钙(AFm)等晶相产物也对早期强度有所贡献. 与 AFm 相比,早期生成的 AFt 更有利于水泥浆体建立良好的早期固体网络结构,从而促进浆体后期强度的发展.

参考文献:

[1] 中国人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 喷射混凝土用速

- 凝剂:GB/T 35159—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Flash setting admixtures for shotcrete:GB/T 35159—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. (in Chinese)
- [2] 中国国家铁路集团有限公司.隧道喷射混凝土用液体无碱速凝剂:Q/CR 807—2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
- China State Railway Group Co., Ltd.. Liquid alkali-free flash setting admixtures for shotcrete of tunnels:Q/CR 807—2020[S]. Beijing: Standards Press of China, 2020. (in Chinese)
- [3] 曾鲁平,乔敏,王伟,等.无碱速凝剂对硅酸盐水泥早期水化的影响[J].建筑材料学报,2021,24(1):31-39.
- ZENG Luping, QIAO Min, WANG Wei, et al. Effect of alkali free accelerators on early age hydration of Portland cement[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(1):31-39. (in Chinese)
- [4] 杜爽,王伟,乔敏,等.低温环境下液体速凝剂的适应性及强度增强机理研究[J].硅酸盐通报,2024,43(1):61-70.
- DU Shuang, WANG Wei, QIAO Min, et al. Adaptation and strength enhancement mechanisms of liquid accelerators in low temperature[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(1):61-70. (in Chinese)
- [5] 刘晨,龙世宗,邬燕蓉,等.混凝土速凝剂促凝机理新探[J].建筑材料学报,2000,3(2):175-181.
- LIU Chen, LONG Shizong, WU Yanrong, et al. Study on the accelerating mechanism of accelerators in concrete[J]. Journal of Building Materials, 2000, 3(2):175-181. (in Chinese)
- [6] 蔡熠,刘晓勇,孔祥明,等.不同碱度液体速凝剂的高低温适应性及促凝机理[J].硅酸盐学报,2016,44(11):1563-1570.
- CAI Yi, LIU Xiaoyong, KONG Xiangming, et al. Influence of liquid accelerator with different alkalinity on setting behavior and mechanical properties of cement pastes at different temperatures [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(11): 1563-1570. (in Chinese)
- [7] YE F, HE B, TIAN C M, et al. Analysis of mechanism, properties and existing problems of liquid setting accelerators[J]. European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2022, 26(16):8366-8389.
- [8] 高玉军,邓翀,秦明强,等.铁路隧道C30早高强喷射混凝土试验研究与应用[J].建筑材料学报,2023,26(9):1011-1022.
- GAO Yujun, DENG Chong, QIN Mingqiang, et al. Experimental research and application of C30 early and high-strength shotcrete in railway tunnel[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(9):1011-1022. (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] 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 mechanism of cement-accelerator-water system[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(10):3045-3054. (in Chinese)
- [11] 苏美娟,王子明,赵攀,等.碱性和无碱液体速凝剂促凝早强作用机理对比研究[J].硅酸盐通报,2022,41(12):4172-4179, 4188.
- SU Meijuan, WANG Ziming, ZHAO Pan, et al. Comparative study on mechanism of quick setting and hardening accelerating effects of alkaline and alkali-free liquid accelerators[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(12):4172-4179, 4188. (in Chinese)
- [12] 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, 111:386-398.
- [13] HERRERA-MESEN C, SALVADOR R P, CAVALARO S H P, et al. Effect of gypsum content in sprayed cementitious matrices: Early age hydration and mechanical properties [J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 95:81-91.
- [14] KONG X M, LU Z B, LIU H, et al. Influence of triethanolamine on the hydration and the strength development of cementitious systems[J]. Magazine of Concrete Research, 2013, 65(18): 1101-1109.
- [15] MARCHOND, FLATT R J. Mechanisms of cement hydration [M]. Cambridge:Elsevier, 2016:129-145.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.油井水泥试验方法:GB/T 19139—2012[S].北京:中国标准出版社,2012.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Testing of well cements:GB/T 19139—2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012. (in Chinese)
- [17] ZHANG C Y, KONG X M, LU Z H, et al. Pore structure of hardened cement paste containing colloidal polymers with varied glass transition temperature and surface charges[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 95:154-168.
- [18] 孔祥明,卢子臣,张朝阳.水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J].硅酸盐学报,2017,45(2):274-281.
- KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. Recent development on understanding cement hydration mechanism and effects of chemical admixtures on cement hydration[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(2):274-281. (in Chinese)
- [19] 张朝阳,孔祥明.热处理对聚合物改性硬化水泥浆孔结构的影响[J].硅酸盐学报,2019,47(2):192-200.
- ZHANG Chaoyang, KONG Xiangming. Effect of heat treatment on pore structure of polymer modified hardened cement pastes[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(2):192-200. (in Chinese)
- [20] 单思寒.无碱速凝剂与水泥的适应性研究[D].北京:北京建筑大学,2023.
- SHAN Sihan. Study on the adaptability of alkali-free accelerator to cement[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2023. (in Chinese)