

三乙醇胺和快硬硫铝酸盐水泥对盾构壁后注浆浆体性能的影响

宋帮红¹, 闵凡路¹, 张建峰², 李明清², 张亚洲³, 方忠强⁴, 张雷³, 赵小鹏³

(1. 河海大学土木与交通学院, 南京 210024; 2. 河海大学力学与材料学院, 南京 211100;

3. 中交隧道工程局有限公司, 北京 100102; 4. 华设设计集团股份有限公司, 南京 210014)

摘 要: 针对盾构壁后注浆浆体(浆体)须具有较短凝结时间并保持良好流动性的难题, 以快硬硫铝酸盐水泥(R·SAC)和三乙醇胺(TEA)为外加速凝材料, 分析两者对浆体性能影响规律及微观机制。结果表明, 随 R·SAC 替换 P.O 水泥至 50%, 浆体凝结时间从 9.5 h 降低至 2.0 h, 但 150 min 流动度损失约 50%; TEA 以 0.6% 掺量为拐点, 浆体凝结时间和流动度均先增大后减小; 复掺情况下, 两者对浆体水化具有协同作用, 起始期快速水化, 凝结时间缩短, TEA 解絮作用提高了浆体流动性, 减缓流动度经时损失; 复掺 15% R·SAC 和 0.05% TEA, 可制备出凝结时间 6 h、150 min 流动度 250 mm 的快凝高流动性浆体。

关键词: 壁后注浆; 速凝材料; 三乙醇胺; 流动度经时损失; 水化

中图分类号: TU528.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2886-11

网络出版时间: 2022-09-29



Influence of Triethanolamine and Rapid Hardening Sulfoaluminate Cement on Performance of Backfill Grouting in Shield Engineering

SONG Banghong¹, MIN Fanlu¹, ZHANG Jianfeng², LI Mingqing², ZHANG Yazhou³, FANG Zhongqiang⁴,
ZHANG Lei³, ZHAO Xiaopeng³

(1. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210024, China; 2. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China; 3. CCCC Tunnel Engineering Co., Ltd., Beijing 100102, China;

4. China Design Group Co. Ltd., Nanjing 210014, China)

Abstract: Aiming at the problem that the backfill grouting of the shield project must have a short setting time and maintain good fluidity, Rapid hardening sulfoaluminate cement (R·SAC) and triethanolamine (TEA) are used as external accelerated setting materials, Analysis of the influence law and microscopic mechanism of the two on grout properties. The results show that with the increase of R·SAC, the setting time of the grout decreases from 9.5 h to 2.0 h, but the fluidity loss at 150 min is about 50%; With 0.6% dosage of TEA as the inflection point, the setting time and fluidity of the grout both increased first and then decreased; In compound blending, The two have a synergistic effect on grout hydration, rapid hydration in the initial stage, shortened setting time, and TEA deflocculation improves grout fluidity and slows down the loss of fluidity over time; By adding 15% R·SAC and 0.05% TEA, a fast-setting and high-fluidity backfill with a setting time of 6 h and a fluidity of 250 mm in 150 min can be prepared.

Keywords: backfill grouting; accelerator material; triethanolamine; fluidity loss over time; hydration

盾构隧道技术因其对环境影响小、地层适应强、机械化程度高等优点被广泛应用于城市地铁及水下隧道等地下工程的修建^[1]。而在盾构掘进过程中, 采用壁后注浆浆体(浆体)对盾尾空隙进行填充, 以减少地层沉降, 并及时稳定管片^[2-4]。浆体通常按胶

凝材料不同分为硬性浆、惰性浆和双液浆, 其中硬性浆在国内使用最为广泛^[5-6]。浆体在隧道外拌制, 通过罐车运输到盾构机上的砂浆罐, 然后以一定注浆压力通过注浆管道注入盾尾空隙, 须在注入前保证其流动性。另一方面, 短时间内凝结可以及时

收稿日期: 2022-03-20。 修订日期: 2022-05-23。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52078189); 2020 年江苏省省级战略性新兴产业发展专项资金项目(苏发改南技[2020]645)。

第一作者: 宋帮红(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 闵凡路(1985—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-03-20. Revised date: 2022-05-23.

First author: SONG Banghong (1996—), male, Master candidate.

E-mail: hhusongbanghong@163.com

Correspondent author: MIN Fanlu (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: minfanlu@126.com

稳定地层及固定管片,是控制地层沉降及管片上浮的重要手段^[7]。因此,如何保证浆体具有较短凝结时间的同时,保持良好的流动性是控制壁后注浆效果的关键。

优化浆体配比能在一定程度上缩短浆体凝结时间(一般在 8 h 以上)^[8-10]。当对凝结时间要求比较高时,一般通过添加速凝材料来实现,常用的速凝材料有快硬硫铝酸盐水泥(R·SAC)和三乙醇胺(TEA)等^[11-12]。掺加 R·SAC 可显著缩短水泥砂浆的凝结时间,但通常会引起流动度及后期强度降低^[13-18]。对其作用机理进行分析,发现 R·SAC 水化产物以钙矾石(Aft)和氢氧化铝[Al(OH)₃]为主,水化速率和水化程度决定早期强度,后期强度发展则取决于水化产物的量变和微观结构发展^[19-22]。与 R·SAC 不同,TEA 在适量掺量下可以提高浆体流动度和后期强度,但对凝结时间影响较小^[23-28]。TEA 在水泥水化加速期,可与偏铝酸根离子和钙离子形成络合物,同时增强了硅酸三钙水化放热峰,促进了水泥-粉煤灰的早期水化放热^[11, 29-32];从官能团角度出发,TEA 中的羟基可与钙离子形成配位键,同时与硅氧四面体的氧结合成氢键,这 2 种作用主要通过改变界面形貌和填充孔隙提高了浆体的早期强度^[33-34]。综上所述,添加速凝材料均较能在满足浆体流动性的基础上缩短凝结时间。

本工作通过复合掺加 R·SAC 和 TEA,研究其对浆体性能影响规律和微观机理,综合考虑浆体流动度经时损失和凝结时间,配制满足盾构施工要求的快凝高流动性浆体。研究成果可为盾构壁后注浆工艺优化提供参考。

1 实验

1.1 材料

采用的浆体是由水泥、粉煤灰、细砂、膨润土、水和外加剂配制的水泥基砂浆(硬性浆),其胶凝材料为水泥和粉煤灰。所用水泥为“海螺牌”P·O42.5 水泥,粉煤灰为工业Ⅱ级(45 μm 方孔筛筛余小于 30%);骨料为细砂,将河砂在 108 ℃条件下烘干,用筛分析法得到各粒组的质量占比,其中 2.5~5.0 mm 占 0.5%,1.25~2.50 mm 占 0.7%,0.63~1.25 mm 占

5.4%,0.315~0.630 mm 占 45.4%,0.160~0.315 mm 占 44.3%。0.08~0.16 mm 占 2.6%,小于 0.08 mm 的占 1.1%。膨润土为安吉绿盛建材公司生产的钙基膨润土,其主要矿物成分是蒙脱石。减水剂为江苏苏博特新材料公司生产的 PCA-I 聚羧酸减水剂。R·SAC 是产自郑州市建文特材科技公司的 R·SAC42.5 水泥,其 pH 小于 10.5。TEA 是一种无色油状有机化合物,呈弱碱性,纯度大于 99%。

表 1 为在常用工程配比基础上优化得到的基础浆体配比。表 2 为参照标准 JGJ/T70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》和 GB/T2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》测试的该配比浆体性能参数,各项性能均满足标准 T/CECS563—2018《盾构法隧道同步注浆材料应用技术规程》要求。其初期保水性和稳定性较好,且具有较高的泵送性能,但凝结时间较长。

1.2 方法

试验分为单掺 R·SAC 水泥、单掺 TEA 和复合掺加 3 批,单掺时质量掺量见表 3,复掺时质量掺量见表 4。第 1 批为单掺 R·SAC,采用 R·SAC42.5 替换同等质量的 P·O42.5,替换比设为 5%、10%、15%、20%、30%、50% (S1~S6);第 2 批为单掺 TEA,TEA 掺量设置为胶凝材料(水泥+粉煤灰)质量的 0.05%、0.1%、0.5%、0.6%、0.65%、0.7% (T1~T6);第 3 批选取替换 5%、10%、15%质量比的 R·SAC42.5 与 0.05%、0.1%、0.65%掺量比的 TEA 进行复合掺加(M1~M9)。

搅拌时先将固体材料混合均匀,TEA 先加入 100 mL 水混合均匀,再加入浆体中,然后加水搅拌均匀,最后添加减水剂,搅拌完静止 5 min 开始测试浆体性质指标。测试指标包括流动度、凝结时间、抗压强度、水化热等。每 30 min 测试 1 次流动度,绘制流动度经时损失曲线。使用 TA/TAM AIR 型水泥浆水化热测试仪进行水化热测试,测试温度控制为 20 ℃。

表 1 基础浆体的配合比

Table 1 Mass parameters of basic grout material kg/m ³					
Cement	Fly ash	Fine sand	Bentonite	Water reducer	Water
156	243	1 069	78	5	340

表 2 基础浆体工程性能参数

Table 2 Engineering performance parameters of basic grout					
Density/(kg·m ⁻³)	Consistency/mm	Fluidity/mm	Bleeding rate/%	Setting time/h	3 d strength/MPa
1 890	108	287	2.8	9.5	0.75

表 3 单掺速凝材料试验配合比

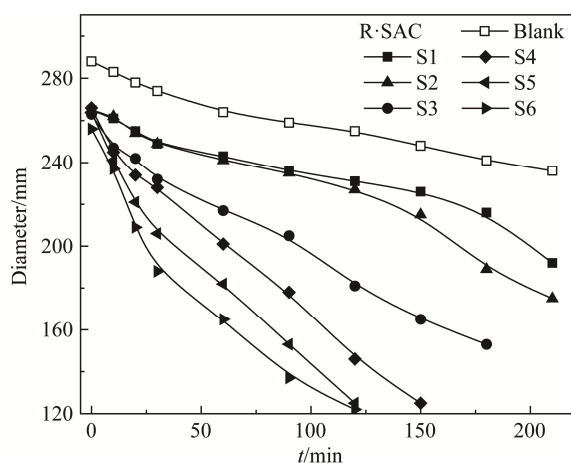
Table 3 Test ratio of single mixed accelerator material kg/m^3

Sample No.	P·O 42.5	R·SAC42.5	TEA
0	156	0	0
S1	148	8	0
S2	140	16	0
S3	133	23	0
S4	125	31	0
S5	109	47	0
S6	78	78	0
T1	156	0	0.2
T2	156	0	0.4
T3	156	0	2.0
T4	156	0	2.4
T5	156	0	2.6
T6	156	0	2.8

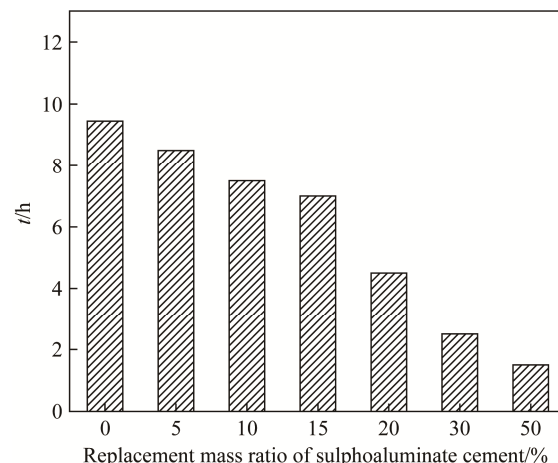
表 4 复掺速凝材料试验配合比

Table 4 Mixing test ratio of two accelerator material kg/m^3

Sample No.	P·O42.5	R·SAC42.5	TEA
M1	148	8	0.2
M2	148	8	0.4
M3	148	8	2.6
M4	140	16	0.2
M5	140	16	0.4
M6	140	16	2.6
M7	133	23	0.2
M8	133	23	0.4
M9	133	23	2.6



(a) Fluidity



(b) Setting time

图 1 不同 R·SAC 替换对浆体流动度和凝结时间的影响

Fig. 1 Influence of different R·SAC replacement amounts on grout fluidity and setting time

2.2 TEA 对浆体流动度和凝结时间影响规律

不同掺量 TEA 对浆体性能影响规律如图 2,

抗压强度测试试件尺寸为 $70.7 \text{ mm} \times 70.7 \text{ mm} \times 70.7 \text{ mm}$, 利用 LR-T20 型路面材料强度综合试验仪测定各龄期浆体的抗压强度, 测试依据标准 JGJ/T70—2009 进行, 试样分别养护 1、3、14 d。完成抗压强度测试后, 选取压碎后试样内部比较均匀砂浆块, 用无水乙醇进行浸泡, 除去其中水分, 阻止浆体进一步水化, 用于微观测试前将浸泡试样在 40°C 烘干至质量恒定。

在烘干试样断面喷金后即得测试试样, 使用 Quanta FEG 250 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品微观形貌。将烘干试样放入研钵中磨细并过 200 目筛, 即得测试试样, 利用 D8 advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对试样物相组成进行测试分析, 测试调节步长 0.02° , 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$, 测试范围为 $5^\circ \sim 75^\circ$ 。

2 速凝材料掺加对浆体性能影响规律

2.1 R·SAC 对浆体流动度和凝结时间影响规律

不同 R·SAC 替换对浆体性能影响规律如图 1 所示。随替换量增加, 浆体初始流动度逐渐降低, 流动度经时损失加快。当采用 5% R·SAC 替换 P·O 水泥时初始流动度下降 8.0% (265 mm), 替换 50% P·O 水泥时初始流动度下降 11.1% (256 mm)。当 R·SAC 替换量大于 20% 时, 流动度经时损失曲线呈近似线性变化, 损失较快, 较难满足泵送要求。浆体凝结时间随 R·SAC 替换量增大而缩短。当替换量达 50% 时, 凝结时间小于 2 h。

TEA 掺加均提高了浆体初始流动度, 但对流动度经时损失影响存在较大差异, 少量 TEA 掺加时, 浆体

流动度均大于对照组, 经时损失较慢, 且随掺量增加提高。添加量增加到 0.6% 附近, 出现明显的拐点, 掺量为 0.6% 浆体流动度经时损失较慢, 150 min 流动度依然保持在 270 mm 以上, 但掺量等于或大于 0.65% 时, 流动度经时损失剧烈加快, 掺量为 0.65% 时, 其 150 min 流动度降低至 250 mm 附近, 略低于对照组, 掺量为 0.7% 时其初始流动度虽高于对照组, 但其在 150 min 内降至 230 mm 以下。图 2b 显示当 TEA 掺量小于等于 0.6% 时, 对浆体凝结时间影响较小, 随 TEA 掺量增加, 浆体凝结时间有所缩短, 当 TEA 掺量大于 0.6% 时, 浆体凝结时间快速缩短, 当掺量大于 0.7% 时, 浆体出现快速凝结现象, 凝结时间小于 2 h。

综上分析, 少量 TEA ($\leq 0.6\%$) 掺加可有效提高浆体初期流动度, 显著降低流动度经时损失速率。掺量在 0.6% 附近出现拐点, 当 TEA 掺量大于 0.6% 时, 浆体流动度经时损失急剧加快, 凝结时间显著缩短。单独掺加 TEA 较难在控制流动度缓慢损失基础上显著缩短凝结时间。

2.3 R·SAC 与 TEA 复掺对浆体流动度和凝结时间影响规律

TEA 复掺 R·SAC 对浆体性能影响如图 3, 其中图 3a~图 3c 为 2 种速凝材料复掺对浆体流动度影响, 在掺加 R·SAC 基础上复合掺加一定量的 TEA 可有效控制流动度经时损失, 而当复掺 TEA 量较大时, 又会加速浆体流动度经时损失。在替换 5% R·SAC 时, 0.05% 和 0.1% 的 TEA 复合掺加

都可以降低流动度经时损失速率, 且效果较为接近, 而随着 R·SAC 替换量增加, 0.1% 的 TEA 复掺对浆体流动度经时损失速率的缓解作用减弱, 尤其到 15% R·SAC 替换时, 其对流动度经时损失缓解作用明显小于复合掺加 0.05% TEA, 随 R·SAC 替换量增加, TEA 对流动度影响的拐点掺量提前。

图 3a~图 3c 是 TEA 和 R·SAC 复掺对浆体凝结时间影响规律曲线, 与单掺 TEA 不同, 2 种速凝材料掺量增加都可以缩短浆体凝结时间, M1 和 M4 对浆体凝结时间影响较小, M2 和 M5 则可缩短浆体凝结时间, 从 9.5 h 降低至约 7 h, 而随 R·SAC 替换量增加, 低掺量 TEA 对凝结时间影响越明显, M7 的浆体凝结时间就能达到 6 h 以下, 复合掺加 2 种促凝材料对浆体凝结时间降低具有相互促进作用。

2.4 R·SAC 与 TEA 掺加对浆体抗压强度影响规律

图 4 为不同掺量 TEA 和 R·SAC 对浆体抗压强度影响, 随龄期增长, 各组试样抗压强度均提高。与对照组相比, S3 浆体 3 d 强度高于对照组, 但 14 d 强度明显小于对照组。T1 浆体 1、3、14 d 强度均提高, 其中 3 d 强度提升最为显著。M7 强度较单独掺加 R·SAC 时提高, 尤其 14 d 强度提高约 20%, 使其强度与对照组持平。掺加 R·SAC 和 TEA 均可提高浆体 3 d 强度, 但 R·SAC 会引起后期强度降低, 而 TEA 对各龄期浆体强度均有提高, 在替换 R·SAC 后再复掺 TEA 可解决其后期强度降低问题。

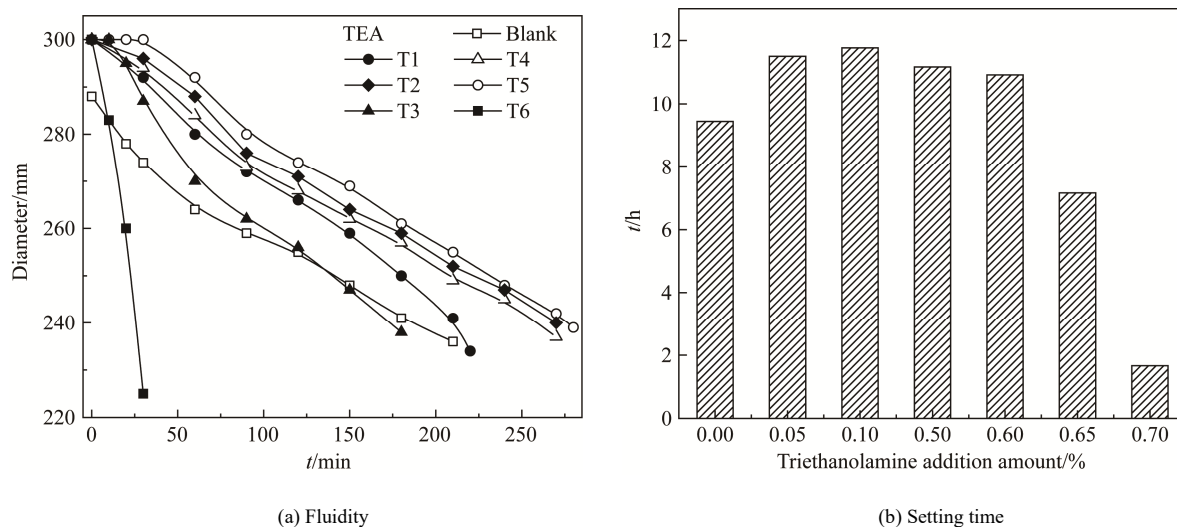


图 2 不同 TEA 掺量对浆体流动度和凝结时间影响规律
Fig. 2 Influence of different contents of TEA on grout fluidity and setting time

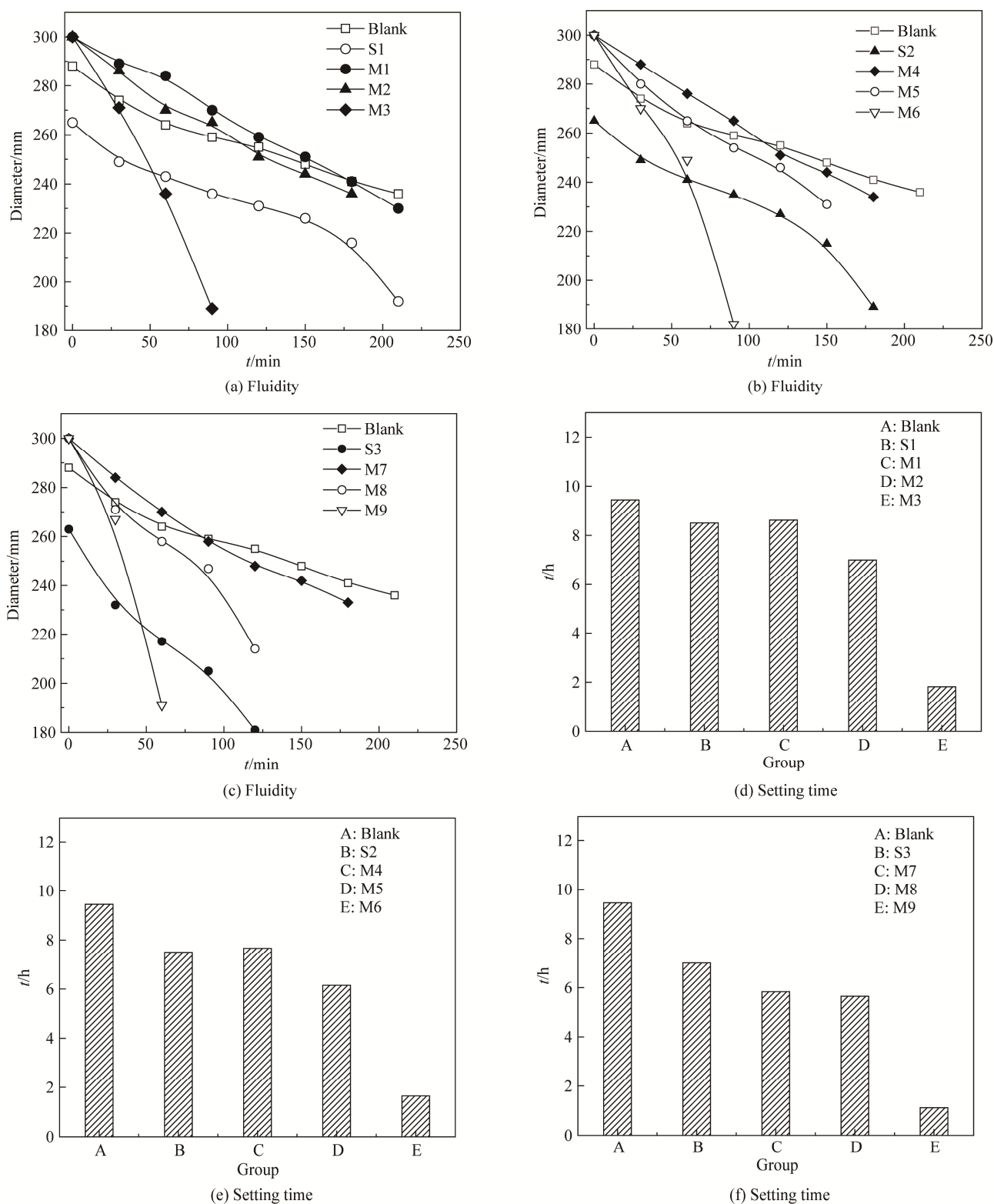


图3 TEA 与 R·SAC 复合掺加对浆体流动度及凝结时间的影响
Fig. 3 Effect of TEA compound added R·SAC on grout fluidity and setting time

3 速凝材料对浆体性能影响机理分析

3.1 R·SAC 和 TEA 对浆体水化过程影响

不同 R·SAC 及 TEA 掺量对浆体前 3 d 水化放热

速率及累积水化热分别见图 5a 和图 5b。根据水化放热速率随时间变化曲线, 将水化过程分为起始期、诱导期、加速期、减速期和稳定期 5 个阶段, 速凝材料掺加改变了放热峰的形状。起始期即为 Af_t 形

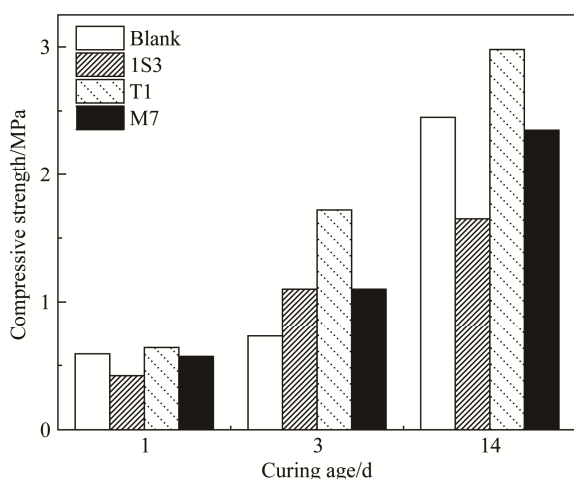
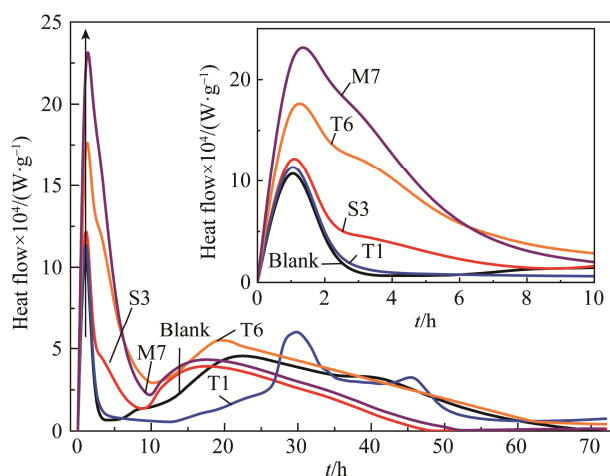
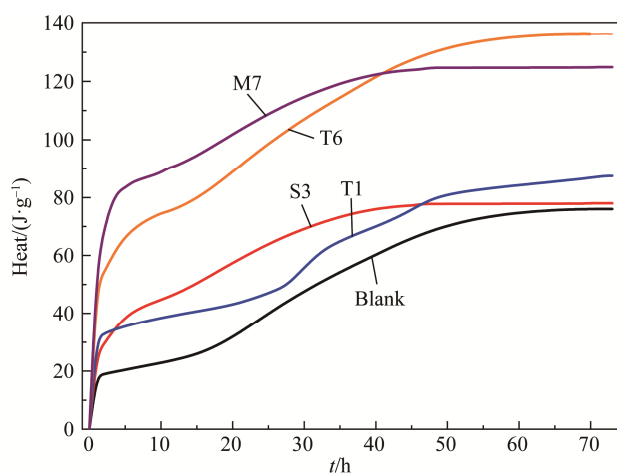


图 4 TEA 复合 R·SAC 对浆体抗压强度的影响

Fig. 4 Influence of TEA mixed R·SAC on the compressive strength of grout



(a) Heat flow



(b) Cumulative hydration heat

图 5 R·SAC 及 TEA 对浆体水化放热规律的影响

Fig. 5 Effects of R·SAC and TEA on the hydration heat release of grout

成阶段, 对应水化放热速率曲线第 1 个放热峰, R·SAC 及 TEA 掺加均提高起始期放热速率峰值及峰宽, 进而使图 5b 中第 1 阶段累积水化热升高。对比 T1 和 T6, T6 TEA 掺量下浆体起始期峰值及峰宽度均远大于 T1。M7 组可显著提高浆体起始期水化速率, 并增大峰宽度, 使累积水化热进一步升高, 两者对浆体起始期水化过程具有协同作用。

S3 组提高浆体诱导期水化热, 且提前结束诱导期进入加速期, 加速期和减速期持续时间也变短, 第 2 个放热峰变窄, 峰值也略有减小, 使第 2 个放热峰放出热量减小。T1 组延长浆体水化诱导期, 使第 2 个放热峰右移, 但 T6 组浆体诱导期及加速期缩短, 减速期延长, 第 2 个放热峰变宽, 峰值出现位置提前且峰值提高, 使第 2 阶段累积水化热显著提高。替换 15% R·SAC 后复合掺加 0.05% TEA, 其诱导期相比 S3 进一步缩短, 期间放热速率增大, 而两者在加速期及减速期的水化放热速率较为接近。

综上分析, 采用 R·SAC 替换 P·O 后, 浆体早期水化放热速率及累积水化热提高, 诱导期缩短, 第 2 个放热峰左移, 加速期、减速期及稳定期水化放热速率降低。TEA 掺加均提高起始期水化放热速率及累积水化热, 但低掺量 TEA (T1) 延长诱导期, 而高掺量 TEA (T6) 缩短诱导期。另外, TEA 掺加可提高稳定期水化放热速率及前 3 天体系的累积水化热。复合掺加 R·SAC 及 TEA, 其对体系起始期加速水化具有协同作用, 显著提高起始期水化放热速率及累积水化热, R·SAC 掺加可消除低掺量 TEA 引起的诱导期延长, 并提高诱导期的放热速率。

3.2 R·SAC 与 TEA 对浆体微观结构影响

1) 速凝材料对浆体相成分影响分析如图 6 所示, P·O 熟料的组成矿物硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)等和 R·SAC 熟料的组成矿物硅酸二钙(C_2S)、无水硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)等作为反应物, 随水化反应程度增高而减少, 对应其相对峰值随龄期逐渐降低。水化形成的 Aft 在 1~3 d 时峰值较高, 到 14 d 时其峰值降低, 氢氧化钙(CH)峰值则随龄期逐渐增加。加入 15% R·SAC 后, 体系中引入 $C_4A_3\bar{S}$, 其快速水化生成 Aft, 使 Aft 相对峰值明显提高, 但 CH 峰值降低。加入 0.05% TEA 后, 各龄期体系中 C_3S 和 C_2S 相对峰值随龄期降幅较大, TEA 加速两者水化反应使其反应更为充分, Aft 和 CH 相对峰值均提高。R·SAC 和 TEA 复掺后, 1~3 d 时 Aft 峰值提高, CH 相对峰值比单掺 R·SAC 时提高。

2) 浆体 1、3、14 d 的 SEM 照片如图 7 所示, 在对照组图 7a~图 7c 中, 浆体在 1 d 时观察到较多细长条纤维状 C-S-H 和针棒状 AFt, 3 d 时形成网状 C-S-H, 并出现较多六方板状 CH 晶体, 14 d 时网状结构继续发育, 并出现较多颗粒状 C-S-H, 结构变得较为密实。图 7d~图 7f 是 S3 的 SEM 照片, 1 d 时, 浆体表面形成较多针棒状 AFt, R·SAC 掺加引入 $C_4A_3\bar{S}$, 加速早期 AFt 的形成, 但其晶粒较为短小。另外相比对照组, 其纤维状 C-S-H 减少, 3 d 时观察到较多裸露球状粉煤灰颗粒, 且六方板状 CH 晶体较少, 14 d 时依然存在裸露球状颗粒, 团粒间存在较多孔隙, 密实度降低。图 7g~图 7i 是 T1 的 SEM 照片, 1 d 时出现较多 C-S-H 和状 AFt, 且 AFt 晶粒较大, 3 d 时观察到较多颗粒状 C-S-H 及板状 CH, 14 d 时晶体结构表面附着较多凝胶状物质, 结

构较为密实。图 7j~图 7l 是 M7 的 SEM 照片, 1 d 时观察到裸露的粉煤灰, 3 d 时形成较多团粒状 C-S-H, 而相比对照组其六方板状 CH 晶体减少, 14 d 时晶体相互穿插, 表面形成网状 C-S-H 结构较为密实。

综上分析, R·SAC 掺加将提高浆体早期水化速率, 形成大量 AFt, 同时由于水化反应及生成胶体物质吸水, 体系耗水速率加快, 使 AFt 结晶速率提高, 导致 AFt 晶粒较小。另外由于体系失水较快, 固相物质未及时填充原水占据空间, 从而形成较多空隙。R·SAC 掺加也使晶体 CH 相减少, 体系 PH 降低, 不利于粉煤灰进行二次水化反应, 使得 14 d 后体系中还存在裸露粉煤灰。0.05% TEA 掺加时, 浆体诱导期延长, AFt 结晶速率降低, 1 d 时 AFt 晶粒变大。3 d 和 14 d 时浆体表面覆盖较多 C-S-H

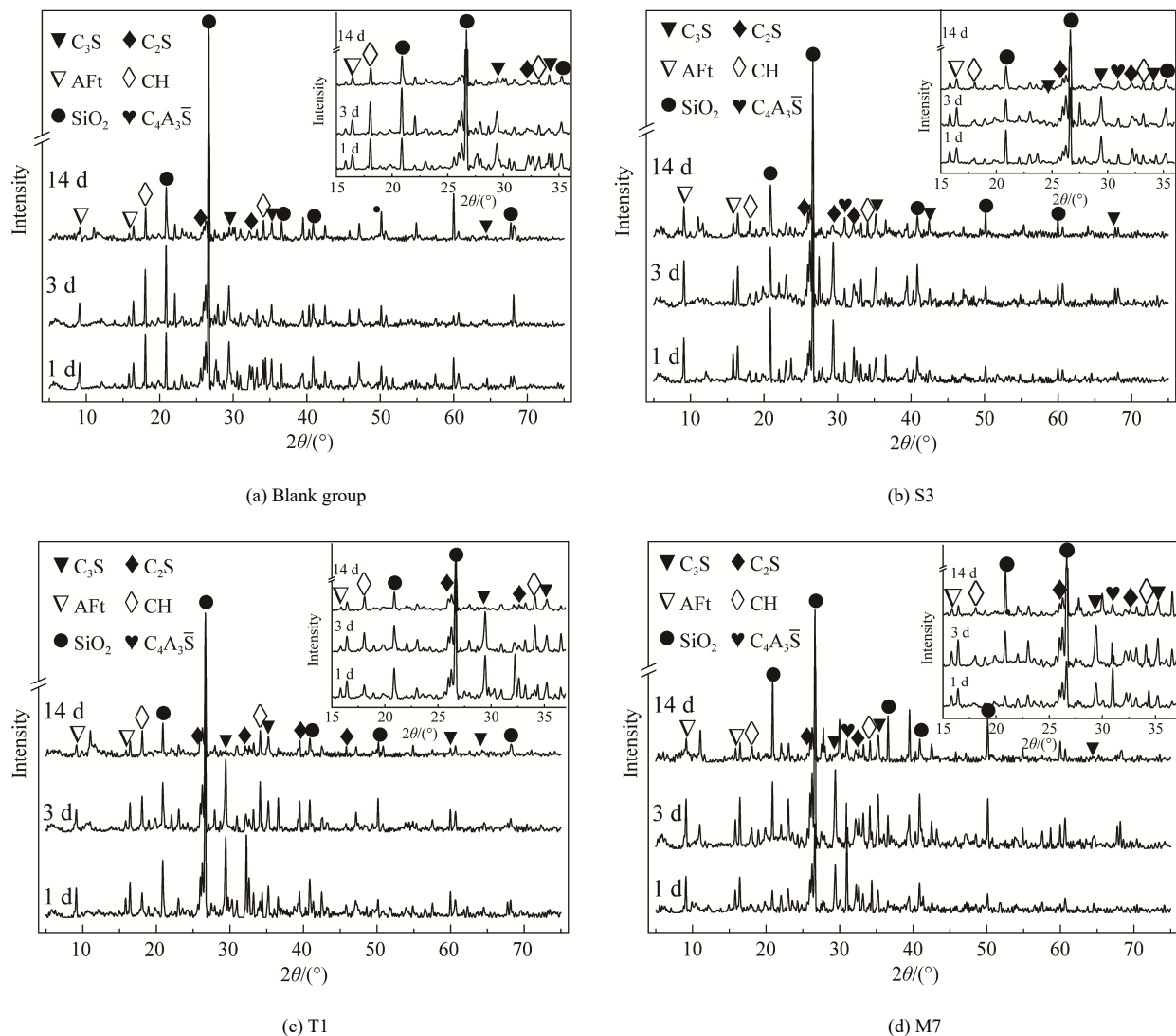


图 6 不同速凝材料浆体不同龄期的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of grout at different ages under the addition of different accelerator materials

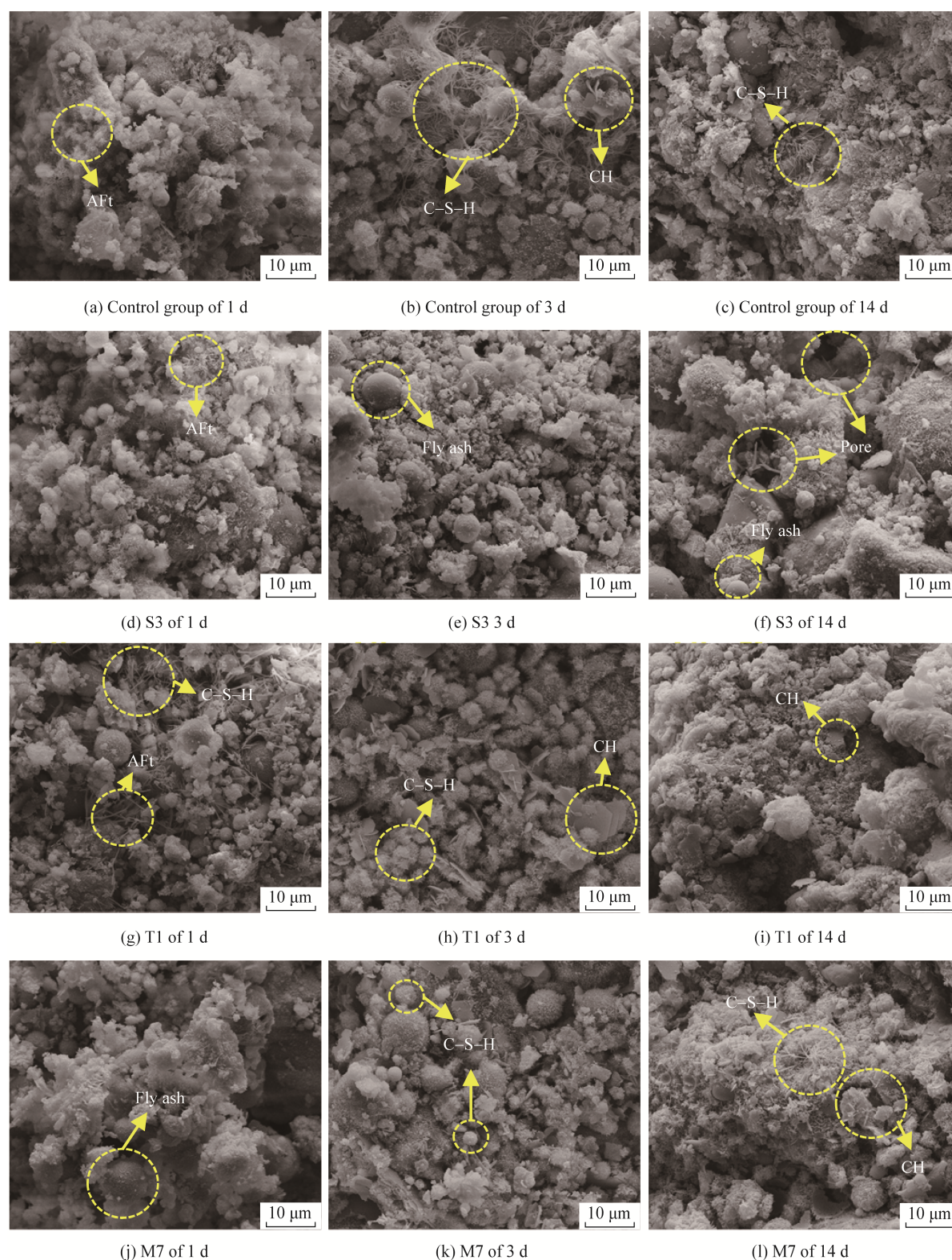


图 7 不同速凝材料掺量浆体各龄期的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of grout at different ages under the addition of different accelerator materials

凝胶及 CH, 体系结构密实, 图 5b 中累积水化热也显示 3 d 后体系累积水化热超过对照组, 图 6c 中 C_3S 峰值降幅较大, 其后期水化更为充分。替换 15%

R·SAC 同时掺加 0.05% TEA, 由于 R·SAC 替换 P·O, 其 CH 含量降低, 但其原先水占据空间较好被固相填充, 结构密实。

3.3 R·SAC 与 TEA 对浆体性能影响机理分析

1) R·SAC 对浆体工程性能影响如图 1 及图 4 所示, 随 R·SAC 替换量增加, 浆体流动度经时损失加快, 凝结时间缩短, 3 d 强度提高, 但 14 d 强度有所降低。在图 5 浆体水化放热曲线及图 6 XRD 谱中, 替换 15% SAC 后浆体中 AFt 增多, 早期水化速率较快, 引起浆体流动度快速损失及凝结时间降低。但从扫描电镜图 7d 观察到生成的 AFt 较为短小, 难以相互交错搭接, 同时 1 d 时 C-S-H 和 CH 较少, 所以 1 d 强度不高。浆体中 CH 减少不利于粉煤灰进行二次水化反应, 图 5 水化放热曲线中也显示进入稳定期后浆体水化放热速率降低, 另外 14 d 时仍能在 SEM 照片中观察到裸露的粉煤灰颗粒且内部存在较多孔隙, 所以 14 d 强度较低。综上分析, R·SAC 作用机理如图 9a 所示, 早期快速水化产生大量细小的 AFt 是引起浆体早期浆体流动度快速损失、凝结时间显著缩短的主要原因, 同时浆体失水过快, 固相未能及时填充原水占据空间, 内部形成较大孔隙。另外 CH 含量减少, 其与粉煤灰发生的火山灰反应受限, 粉煤灰反应不充分, 进而引起后期强度降低。

2) 掺加 TEA 时浆体性能变化如图 2 所示, 流动度以 0.6% 为拐点呈现两重性: 掺量低于 0.6% 时, 其流动度随掺量增加而提高, 流动度经时损失速率降低, 凝结时间变化较小; 掺量高于 0.6% 时, 其流动度随掺量增加快速降低, 凝结时间也快速降低至 2 h 以内, 出现闪凝现象。针对低掺量 TEA 减缓浆

体流动度经时损失分析, 其作用机理如图 8 所示, 水泥颗粒与 TEA-Al⁺ 结合呈负电性, 同种电性产生排斥, 使水泥颗粒形成的絮团解絮排出其包裹的自由水, 从而提高浆体流动性。图 5 中浆体水化热曲线能较好解释其两重性, 低掺量 TEA (T1) 延长诱导期, 而高掺量 TEA (T6) 缩短诱导期, 并提高起始期水化放热速率, 分析认为 TEA 络合作用加速矿物溶解, 加速起始期水化反应, 但低掺量 TEA 与 Ca²⁺ 络合限制 CH 晶体析出, 从而延长诱导期, 而高掺量时由于早期水化较快, 提高 AFt 及 CH 晶体含量, 结晶压力使包覆层提前破裂, 进而缩短诱导期, 加速水化。对强度而言, 掺入 0.05% TEA 后, 浆体各龄期抗压强度均有提高。对其作用机理分析如图 9b

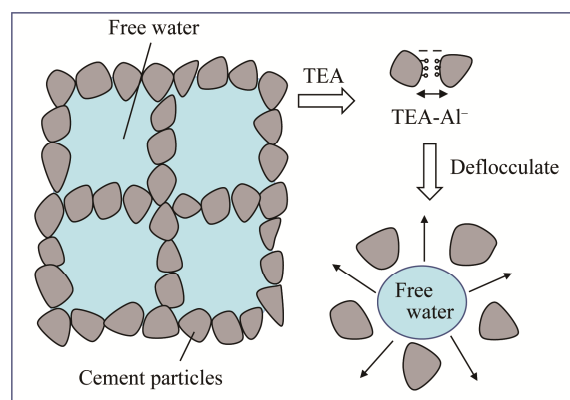


图 8 TEA 对浆体流动性的影响机理

Fig. 8 Influence mechanism of triethanolamine on the fluidity of grout

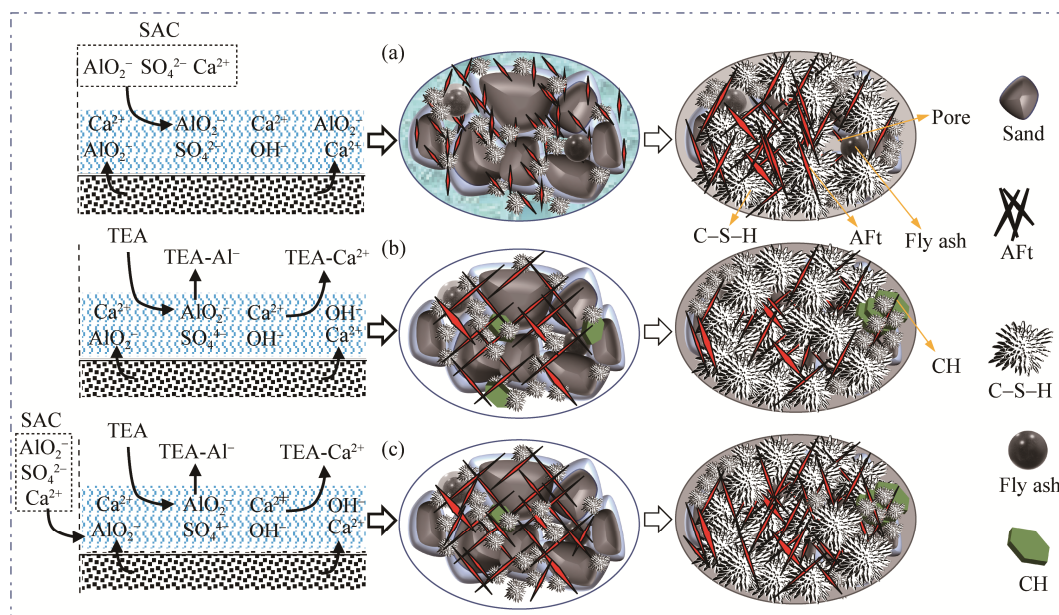


图 9 R·SAC 和 TEA 速凝材料作用机理: (a) R·SAC; (b) TEA; (c) R·SAC+TEA

Fig. 9 Mechanism of action of R·SAC and TEA accelerators: (a) R·SAC; (b) TEA; (c) R·SAC+TEA

所示, TEA 与 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 络合生成 TEA-Al^{3+} 和 TEA-Ca^{2+} 加速水泥矿物溶解, 促进水化反应正向进行, 使得后期 AFt 和 C-S-H 含量增加, 其交错填充, 提高材料强度。另外, 图 5 中 TEA 提高稳定期后浆体水化放热速率, 分析认为剩余 TEA 络合粉煤灰, 促进粉煤灰溶解, 使得粉煤灰反应更充分强度进一步提高。

3) R·SAC 和 TEA 复掺时, 从图 3 以看出, 低掺量 TEA 对替换一定 R·SAC 的浆体同样具有解絮作用, 提高了浆体初始流动度并延缓流动度经时损失, 但随 R·SAC 替换量增加, 能延缓浆体流动度经时损失的 TEA 最大掺量降低。R·SAC 和 TEA 复掺对浆体凝结时间缩短具有协同作用, 其中一种掺量增加都缩短浆体凝结时间, 其机理如图 9c。

如图 5, 两者复掺显著提高起始期水化放热速率及累积水化热, 这与单掺 TEA 不同, 替换 15% R·SAC 后, 浆体起始期快速水化, 生成大量 AFt 晶体, 在结晶压力作用下, AFt 包覆层开裂, 水化提前进入加速期, 使得低掺量 TEA 的缓凝作用消失, 另外, 由于 TEA 能促进水泥矿物溶解, 加速起始期水化反应进行, 因此, 两者对水泥水化具有协同作用。另外, TEA 解絮减水作用可释放水泥絮团内部水份, 增加颗粒间可自由流动水分, 以减少由于快速失水引起的内部空隙, 提高结构密实度, 从而提高强度。

4 结论

1) R·SAC 掺加可缩短浆体的凝结时间, 但同时引起流动度的快速损失, 其替换量增加至 50%, 浆体 150 min 流动度从 245 mm 降低至 120 mm, 凝结时间从 9.5 h 降低到 2.0 h; TEA 以 0.6% 掺量为拐点, 凝结时间和流动度均先增大后减小, 掺量小于 0.6% 时可提高浆体流动度, 但凝结时间较长。单掺 2 种速凝材料均不能在控制较高流动度基础上显著缩短凝结时间。

2) 替换 R·SAC 后复掺 TEA 可提高浆体流动度, 减缓流动度经时损失, 同时缩短浆体凝结时间。随 R·SAC 替换量增加, 延缓浆体流动度经时损失的 TEA 最大掺量降低, 而两者对凝结时间缩短具有相互促进作用。替换 15% R·SAC 后复掺 0.05% 的 TEA 能配制 150 min 流动度大于 250 mm, 凝结时间 6 h 的快凝高流动性浆体。

3) 复掺时, 低掺量 TEA 的解絮作用减缓浆体流动度经时损失, 而两者对促进浆体水化具有协同

作用, 加速起始期水化, 缩短诱导期, 使浆体凝结时间缩短。TEA 促进 2 种水泥及粉煤灰溶解, 加速起始期水化反应, 形成大量 AFt 晶体, 结晶压力使包覆层开裂, 提前进入水化加速期, 使低掺量 TEA 的缓凝作用消失。

参考文献:

- [1] WU H N, SHEN S L, LIAO S M, et al. Longitudinal structural modelling of shield tunnels considering shearing dislocation between segmental rings[J]. *Tunn Undergr Sp Technol*, 2015, 31: 20–32.
- [2] AZADI M, POURAKBAR S, KASHFI A. Assessment of optimum settlement of structure adjacent urban tunnel by using neural network methods[J]. *Tunn Undergr Sp Technol*, 2013, 37: 1–9.
- [3] LAI J X, ZHOU H, WANG K, et al. Shield-driven induced ground surface and Ming dynasty city wall settlement of Xi'an metro[J]. *Tunn Undergr Sp Technol*, 2020, 97: 1–17.
- [4] LIAO S M, LIU J H, WANG R L, et al. Shield tunneling and environment protection in Shanghai soft ground[J]. *Tunn Undergr Sp Technol*, 2009, 24: 454–465.
- [5] ZHANG N, SHEN J S, ZHOU A N, et al. Tunneling induced geohazards in mylonitic rock faults with rich groundwater: A case study in Guangzhou[J]. *Tunn Undergr Sp Technol*, 2018, 74: 262–272.
- [6] BEZUIJEN A, TALMON A M. Grout, the foundation of a bored tunnel[C]//Proceedings of the BGA International Conference on Foundations: Innovations, Observations, Design and Practice, Scotland, British, 2003: 9–13.
- [7] WANG S M, HE C, NIE L, et al. Study on the long-term performance of cement-sodium silicate grout and its impact on segment lining structure in synchronous backfill grouting of shield tunnels[J]. *Tunn Undergr Sp Technol*, 2019, 92: 0886–7798.
- [8] 梁精华. 盾构隧道壁后注浆材料配比优化及浆体变形特性研究[D]. 南京: 河海大学, 2006.
- LIANG Jinghua. Study on the Proportion of Backfill-grouting Materials and Grout Deformation Properties of Shield Tunnel (in Chinese, dissertation). Nanjing: Hohai University, 2006.
- [9] 周恒. 城市地铁衬砌壁后防渗注浆材料研发与应用[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- ZHOU Heng. Development and Application of Anti-Seepage Grouting Material behind the Lining Wall of Urban Subway (in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong University, 2020.
- [10] MAO J H, YUAN D J, JIN D L, et al. Optimization and application of backfill grouting material for submarine tunnel[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 265(30): 0950–0618.
- [11] MARIE J, NATHALIE A, GWENN L S, et al. Influence of triethanolamine on cement pastes at early age of hydration[J]. *Adv Cem Res*, 2018, 30(4): 159–171.
- [12] 魏雪斐, 段云岭, 史小萌, 等. 海下石油储库硫铝酸盐水泥注浆材料研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2019, 38(S1): 3045–3052.
- WEI Xuefei, DUAN Yunling, SHI Xiaomeng, et al. *Chin J Rock Mech Eng* (in Chinese), 2019, 38(S1): 3045–3052.
- [13] 楚宇扬, 徐金涛, 刘焯, 等. 快硬硫铝酸盐水泥在 3D 打印材料中的应用[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(5): 930–936.
- CHU Yuyang, XU Jintao, LIU Ye, et al. *J Build Mater* (in Chinese), 2021, 24(5): 930–936.
- [14] GAO D Y, CHE Q F, MENG Y, et al. Properties evolution of calcium

- sulfoaluminate cement blended with ground granulated blast furnace slag suffered from sulfate attack[J]. *J Mater Res Technol*, 2022, 17: 1642–1651.
- [15] 柯蓝. 高性能灌浆料的试验研究[D]. 北京: 北方工业大学, 2012.
KE Lan. Experimental Study on High Performance Grouting Material (in Chinese, dissertation). Beijing: Northern Polytechnic University, 2012.
- [16] WANG L, MA H, LI Z J, et al. Cementitious composites blending with high belite sulfoaluminate and medium-heat Portland cements for largescale 3D printing[J]. *Addit Manuf*, 2021, 46: 2214–8604.
- [17] 杨清, 张秀芝, 刘迪, 等. 普通硅酸盐–硫铝酸盐复合胶凝体系水化性能和机理研究[J]. *材料导报*, 2018, 32(S2): 517–521, 534.
YANG Qing, ZHANG Xiuzhi, LIU Di, et al. *Mater Rev (in Chinese)*, 2018, 32(S2): 517–521, 534.
- [18] 赵青, 张艺霞, 赵军, 等. 速凝抗水分散型水泥基注浆材料的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(6): 6114–6119.
ZHAO Qing, ZHANG Yixia, ZHAO Jun, et al. *J Funct Mater (in Chinese)*, 2020, 51(6): 6114–6119.
- [19] 常钧, 张洋洋, 尚小朋, 等. AH_3 及水化程度对硫铝酸盐水泥强度的影响[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(6): 1028–1032.
CHANG Jun, ZHANG Yangyang, SHANG Xiaopeng, et al. *J Build Mater (in Chinese)*, 2016, 19(6): 1028–1032.
- [20] 王培铭, 李楠, 徐玲琳, 等. 低温养护下硫铝酸盐水泥的水化进程及强度发展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 242–248.
WANG Peiming, LI Nan, XU Linglin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(2): 242–248.
- [21] 王轶. 高性能湿接缝混凝土与钢筋粘结锚固性能的试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2021.
WANG Yi. Study on Bond Behavior Between High-Performance Wet-Joint Concrete and Steel Reinforcement (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2021.
- [22] 张洋洋, 常钧, 赵九野. 硫铝酸钙–二水石膏–氢氧化钙–水水化系统的热力学计算[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(5): 657–661.
ZHANG Yangyang, CHANG Jun, ZHAO Jiuye. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(5): 657–661.
- [23] 何廷树, 李红艳, 何蕊, 等. 不同醇胺对硫酸铝基无碱液体速凝剂性能的影响研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(9): 2707–2712.
HE Shuting, LI Hongyan, HE Rui, et al. *B Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2019, 38(9): 2707–2712.
- [24] LIU H, LIN H, LIU X Y, et al. Effects of triethanolamine on autogenous shrinkage and drying shrinkage of cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 304(18): 0950–0618.
- [25] 史懿, 龙广成, 贺炯煌, 等. TEA 对水泥–粉煤灰体系水化进程与强度的影响机制[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(4): 1077–1084.
SHI Yi, LONG Guangcheng, HE Jionghuang, et al. *B Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2020, 39(4): 1077–1084.
- [26] 唐晓博, 孙振平, 刘毅. 三乙醇胺助磨剂对水泥与聚羧酸系减水剂适应性的影响及其机理[J]. *材料导报*, 2018, 32(4): 641–645.
TANG Xiaobo, SUN Zhenping, LIU Yi. *Mater Rev (in Chinese)*, 2018, 32(4): 641–645.
- [27] 徐建平, 林文书, 许可, 等. 盾构隧道快硬高性能同步注浆材料研究[J]. *隧道建设*, 2014, 34(2): 95–100.
XU Jianping, LIN Wenshu, XU Ke, et al. *Tunnel Constr (in Chinese)*, 2014, 34(2): 95–100.
- [28] 于建军, 张晓平, 孙长征. 早强剂复配和砂的级配对超早强灌浆料性能影响[J]. *沈阳建筑大学学报*, 2014, 30(2): 298–304.
YU Jianjun, ZHANG Xiaoping, SUN Changzheng. *J Shenyang Jianzhu U (in Chinese)*, 2014, 30(2): 298–304.
- [29] 韩晓龙, 陈新明, 焦华喆, 等. 聚合物–水泥基复合注浆材料研究现状及展望[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(8): 2457–2462.
HAN Xiaolong, CHEN Xinming, JIAO Huazhe, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2018, 37(8): 2457–2462.
- [30] 孔祥明, 路振宝, 闫娟, 等. TEA 对水化过程中水泥浆体液相离子浓度的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(7): 981–986.
KONG Xiangming, LU Zhenbao, YAN Juan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(7): 981–986.
- [31] 李强强. 高铁用醇胺类早强剂对水泥石力学性能及微观结构的影响[D]. 北京: 北京交通大学, 2019.
LI Qiangqiang. Influences of Alkanolamine Accelerators Used in High-Speed Railway on the Mechanical Properties and Microstructure of Hardened Cement Pastes (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2019.
- [32] LU Z C, KONG X M, JANSEN D, et al. Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 132: 106041.
- [33] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z C, et al. Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 87: 64–76.
- [34] HE Y, LIU S H, ZHANG X, et al. Influence of triethanolamine on mechanical strength and hydration performance of blended cement containing fly ash, limestone and slag[J]. *J Build*, 2021, 44: 2352–7102.