

水泥与速凝剂的相容性及评价方法

苏美娟, 王子明, 李松涛, 张媛媛, 刘 晓

(北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

摘 要: 在速凝剂的应用过程中经常出现水泥与速凝剂的相容性问题, 但是如何评价相容性及其影响因素尚待研究。本工作测试了不同水泥-速凝剂系统的宏观性能和早期水化放热情况, 并通过一种定量评价相容性的综合方法, 即多因子综合指标 $[f(a)]$ 评价法, 将宏观性能与微观指标进行有机结合, 计算对比不同水泥-速凝剂系统的相容性。结果表明: 碱性速凝剂与过渡相含量高的基准水泥相容性最好, $f(a)$ 值最高为 74; 3 种无碱速凝剂与 C_3A 和 C_3S 含量高的冀东水泥相容性最好, $f(a)$ 值均大于 80。

关键词: 无碱速凝剂; 碱性速凝剂; 相容性; 水化热; 喷射混凝土

中图分类号: TU528.53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1283-10

网络出版时间: 2023-02-28



Evaluation of Compatibility Between Cement and Flash Setting Admixture for Shotcrete

SU Meijuan, WANG Ziming, LI Songtao, ZHANG Yuanyuan, LIU Xiao

(Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: At present, the compatibility of cement and flash setting admixture often appears in the application of accelerator, and the evaluation of the compatibility of cement and flash setting admixture and its influencing factors becomes a necessity. In this work, the macro-performance and early hydration heat of different cement-accelerator systems were analyzed. The macro-performance and micro-indicators were organically combined to calculate and compare the compatibility of different cement-accelerator systems by a comprehensive method for quantitative evaluation of compatibility, i.e., the multi-factor comprehensive index ($f(a)$ value) evaluation method. The results show that the alkaline flash setting admixture has an optimum compatibility for the Reference cement with the maximum transition phase content, and the maximum $f(a)$ value is 74. Alkali-free flash setting admixture has an optimum compatibility for the Jidong cement with the maximum C_3A and C_3S contents, and the $f(a)$ values are greater than 80.

Keywords: alkali-free flash setting admixture; alkaline flash setting admixture; compatibility; hydration heat; shotcrete

速凝剂是喷射混凝土施工过程中重要的外加剂之一, 根据碱含量分为高碱、低碱和无碱速凝剂。在速凝剂的应用过程中, 由于速凝组分的多元化导致市售的速凝剂种类繁多, 而且作为主要胶凝材料的水泥材料也因为来源广泛、矿物成分不同导致组成和质量参差不齐, 因此在施工过程中经常出现水泥与速凝剂的相容性问题。国家标准 GB/T 8075—2017《混凝土外加剂术语》中对相容性的定义为: 混

土原材料共同使用时相互匹配、协同发挥作用的能力^[1]。但速凝剂与水泥的相容性目前没有明确的定义, 根据上述定义可将水泥与速凝剂相容性定义为: 将满足 GB/T 35159—2017《喷射混凝土用速凝剂》标准要求的速凝剂掺入到符合 GB175—2007《通用硅酸盐水泥》标准要求的水泥中, 所配制的净浆、砂浆或混凝土若能产生应有的优良速凝效果和力学性能, 则认为相应的速凝剂与水泥相容性好, 反之,

收稿日期: 2022-07-10。 修订日期: 2022-08-09。

基金项目: 广西科技计划项目(桂科 AB20159011)。

第一作者: 苏美娟(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王子明(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-10. Revised date: 2022-08-09.

First author: SU Meijuan (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 18706759068@163.com

Correspondent author: WANG Ziming (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangziming@bjut.edu.cn

则可认为速凝剂与水泥相容性不好。由于喷射混凝土对凝结时间和早期强度的特殊高要求,在实际施工过程中,水泥与速凝剂的相容性问题远比水泥与减水剂等其他化学外加剂相容性问题表现得更加突出和敏感。

蔡熠等^[2]、万甜明等^[3]、张建兵等^[4]和甘杰忠等^[5]研究了不同水泥分别掺加铝酸盐类和硫酸铝类速凝剂的凝结时间和胶砂强度。Ma 等^[6]、何廷树等^[7]、张述雄等^[8]和 Han 等^[9]研究对比了不同种类的醇胺、无机酸等稳定剂对速凝剂应用性能的影响。上述工作仅从速凝剂角度出发单向研究了速凝剂与不同水泥的适应性。吴华明等^[10]、张建纲等^[11]和郭文康^[12]从水泥角度出发研究了 C_3A 矿物含量对速凝剂凝结性能的影响,但未进一步研究水泥成分对其他性能的影响。目前的大部分研究均未系统性地结合水泥与速凝剂两方面进行相容性评价。本工作将碱性速凝剂和 3 种无碱速凝剂分别掺加到不同成分的水泥中,测试水泥浆体的凝结时间和不同龄期强度,结合水化热测试分析不同“水泥–速凝剂–水”系统的水化历程,最终通过设计的新型相容性综合评价方法研究多种水泥与速凝剂的相容性。

1 实验

1.1 原材料

所用的水泥有基准水泥(JZ)。唐山冀东水泥股份有限公司生产的冀东水泥(JD)。唐山鸿泰水泥有限公司生产的鸿泰水泥(HT)。河北承大环保科技有限公司生产的钻牌水泥(ZP)。4 种水泥的化学成分及物理性能如表 1 和表 2 所示。

自主制备的 4 种速凝剂按照国家标准 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测试的理化特性见表 3,按照国家标准 GB/T 35159—2017《喷射混凝土用速凝剂》检测的掺加速凝剂的水泥净浆凝结时间及砂浆抗压强度的测试结果见表 4。含氟无碱速凝剂(AFF)虽然 1 d 抗压强度不合格,但含氟无碱速凝剂是当前工程应用较多的品种之一,且普遍存在着早期强度低的问题,为了更全面的对比不同品种速凝剂的相容性问题,特意增加了 AFF 速凝剂和不同水泥的相容性研究。

1.2 方法

净浆凝结时间和砂浆抗压强度根据国家标准 GB/T 35159—2017《喷射混凝土用速凝剂》测定。

表 1 水泥的化学成分及熟料的矿物组成

Table 1 Chemical composition of cement and mineral composition of clinker

w/%

Cement	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ Oeq	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
JZ	20.58	4.97	3.76	63.57	2.29	2.00	0.53	45.68	31.44	3.99	11.74
HT	16.71	4.92	2.67	66.49	3.09	3.40	0.75	48.84	27.10	3.49	9.65
ZP	17.34	5.22	3.07	65.03	3.31	3.35	0.98	48.33	28.23	4.89	8.28
JD	18.34	5.59	2.06	64.15	3.35	4.61	0.88	50.79	27.03	8.60	6.00

w—Mass fraction; JZ—Reference cement; HT—Hongtai cement; ZP—Zuanpai cement; JD—Jidong cement.

表 2 水泥的物理性能

Table 2 Physical properties of cement

Cement	Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Density/(g·cm ⁻³)	Setting time/min		Flexural strength/MPa			Compressive strength/MPa		
			Initial	Final	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d
JZ	341.22	3.13	145	180	2.03	6.00	9.13	9.45	27.60	45.48
HT	393.42	3.04	205	254	3.23	6.52	8.56	12.21	28.32	44.10
ZP	388.63	3.05	218	271	2.90	5.82	8.23	11.62	25.65	50.91
JD	388.73	3.05	159	204	3.26	6.45	9.87	12.85	28.92	42.09

表 3 液体速凝剂的基本理化特性

Table 3 Basic physical and chemical properties of liquid accelerators

Type	$\omega(\text{Solid})/\%$	pH value	$\omega(\text{Alkali})/\%$
Aluminate alkaline accelerator (ACA)	45.00	14.00	15.50
Aluminum sulfate alkali-free accelerator (AFA)	47.00	2.29	0.02
Aluminum sulfate-fluorosilicate alkali-free accelerator (AFF)	47.00	2.40	0.02
Aluminum sulfate-magnesium sulfate alkali-free accelerator (AFM)	47.00	2.21	0.02

表 4 基准水泥掺加 4 种速凝剂的凝结时间和胶砂强度
Table 4 Setting time and mortar strength of benchmark cement mixed with four accelerators

Accelerator	$\omega(\text{Accelerator})/\%$	Setting time/min		Compressive strength/MPa	
		Initial	Final	1 d	28 d
Without	0	145	180	9.45	45.48
ACA	4	1.5	4.3	12.30	32.25
AFA	7	2.2	8.0	11.78	55.10
AFF	7	1.5	5.2	5.98	53.72
AFM	7	2.5	8.5	11.93	51.54

净浆的水灰比为 0.35；砂浆的水灰比为 0.5，胶砂比为 1:1.5。碱性速凝剂 ACA 的掺量为 4%，无碱速凝剂 AFA、AFF、AFM 的掺量为 7%。

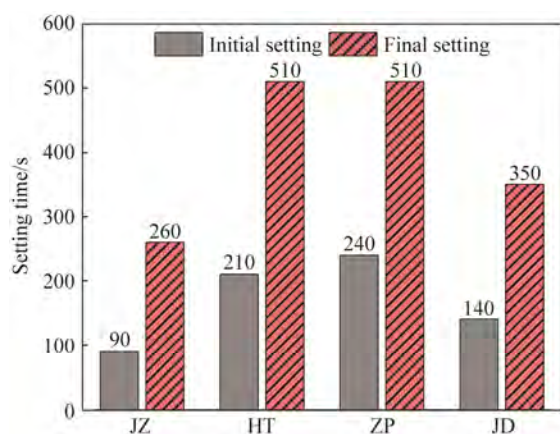
2 结果与讨论

2.1 不同“水泥-速凝剂-水”系统的凝结时间

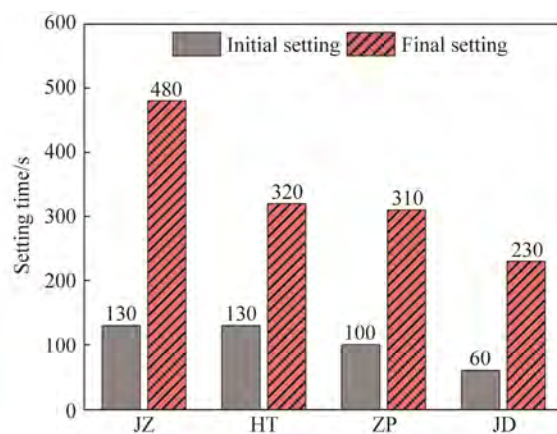
图 1 为掺加不同速凝剂的水泥净浆的凝结时间结果。4 种速凝剂的加入均快速缩短了水泥净浆的

初终凝时间。“水泥-ACA 碱性速凝剂-水”系统的凝结时间结果如图 1a 所示。4 种水泥均在 4 min 内初凝，10 min 内终凝，不同水泥净浆的凝结时间从短到长依次为：JZ、JD、HT、ZP。“水泥-AFA 无碱速凝剂-水”系统的凝结时间结果如图 1b 所示，4 种水泥均在 3 min 内初凝，8 min 内终凝，不同水泥净浆的凝结时间短到长依次为：JD、ZP、HT、JZ。“水泥-AFF 无碱速凝剂-水”系统的凝结时间结果如图 1c 所示。4 种水泥均在 2 min 内初凝，6 min 内终凝，不同水泥净浆的凝结时间从短到长依次为：ZP、JD、HT、JZ。“水泥-AFM 无碱速凝剂-水”系统的凝结时间结果如图 1d 所示，4 种水泥均在 4 min 内初凝，但终凝时间较长，在 8~18 min 内达到终凝。其中 HT 和 JD 水泥在 AFM 掺量为 7%时终凝时间分别为 780 s 和 1 040 s，不满足标准要求。

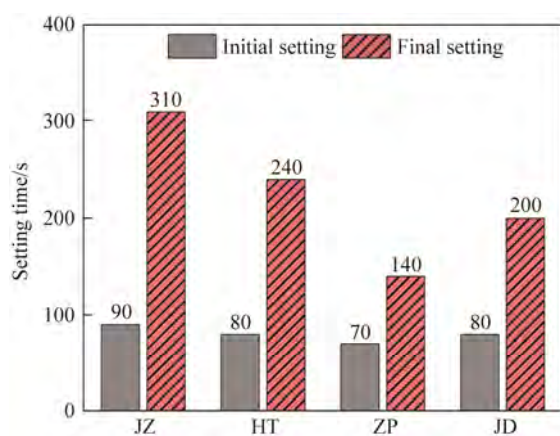
4 种速凝剂的速凝效果从高到低依次为：AFF、AFA、ACA、AFM。“水泥-碱性速凝剂-水”系统的凝结时间与水泥的过渡相成分有关，同等水化条件



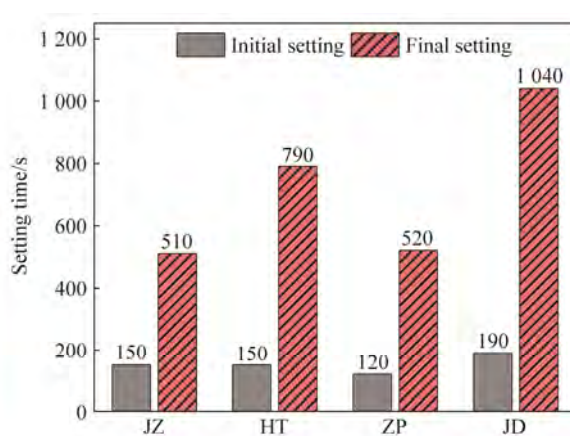
(a) ACA accelerator



(b) AFA accelerator



(c) AFF accelerator



(d) AFM accelerator

图 1 掺加不同速凝剂的水泥净浆的凝结时间

Fig. 1 Setting time of cement paste mixed with different accelerators

下, C_3A 和 C_4AF 矿物的含量更高的水泥(JZ 和 JD 水泥)凝结时间更快。无碱速凝剂“水泥-AFA-水”系统的凝结时间与水泥的 C_3A 含量有关, 同等水化条件下, C_3A 矿物含量更高的水泥凝结时间更快。

2.2 不同“水泥-速凝剂-水”系统的砂浆强度发展

图 2 为掺加不同速凝剂的水泥砂浆的 8 h 抗压强度结果。与空白砂浆相比, 加入 4 种速凝剂均提高了水泥砂浆的 8 h 抗压强度。“水泥-ACA 碱性速凝剂-水”系统的 8 h 抗压强度如图 2a 所示。4 种水泥的强度值从高到低依次为: JD、HT、JZ、ZP。“JD-ACA- H_2O ”系统的砂浆 8 h 抗压强度最高为 3.5 MPa, 较空白样品提高了 2.89 MPa。“水泥-AFA

无碱速凝剂-水”系统的 8 h 抗压强度如图 2b 所示。4 种水泥的强度值依次为: JD、HT、ZP、JZ, “JD-AFA- H_2O ”系统的砂浆 8 h 抗压强度最高为 5.23 MPa, 较空白样品提高了 4.62 MPa。“水泥-AFF 无碱速凝剂-水”系统的 8 h 抗压强度如图 2c 所示。与空白样相比, 掺加 AFF 速凝剂降低了 JZ 水泥砂浆的 8 h 抗压强度, 但提高了 HT、ZP、JD 水泥砂浆的 8 h 抗压强度(JD 水泥最高增长了 2.69 MPa)。“水泥-AFM 无碱速凝剂-水”系统的 8 h 抗压强度如图 2d 所示。4 种水泥的强度从高到低依次为: JD、ZP、HT、JZ, “JD-AFM- H_2O ”系统的砂浆抗压强度最高为 5.05 MPa, 较空白样品提高了 4.44 MPa。

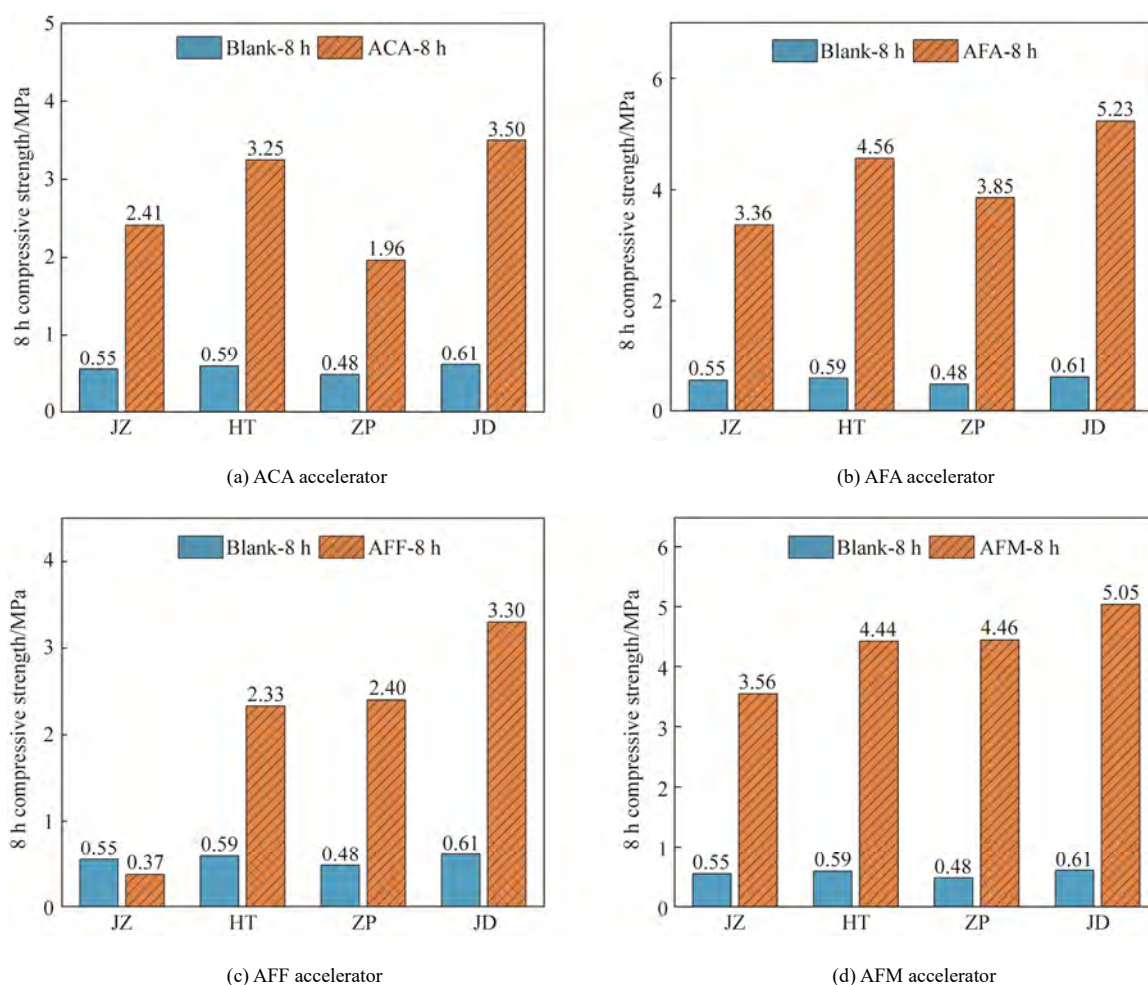


图 2 掺加不同速凝剂的水泥砂浆 8 h 抗压强度

Fig. 2 8 h compressive strength of cement paste mixed with different accelerators

参加无碱速凝剂 AFA 和 AFM 的水泥砂浆的 8 h 抗压强度明显高于掺加 AFF 速凝剂的水泥砂浆, 甚至高于掺加碱性速凝剂 ACA 的水泥砂浆。当速凝剂相同时, “水泥-速凝剂-水”系统的早期 8 h 抗压强度与水泥的 C_3S 含量相关, C_3S 含量最高的 JD 水

泥砂浆 8 h 抗压强度均为最高值。

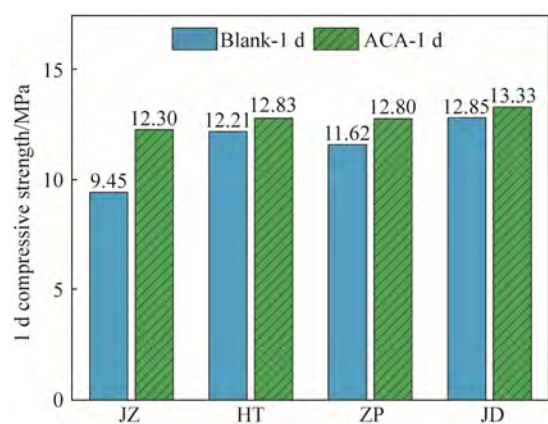
图 3 为掺加不同速凝剂的水泥砂浆的 1 d 抗压强度结果。与空白砂浆相比, 加入 4 种速凝剂提高了水泥砂浆的 1 d 抗压强度。“水泥-ACA 碱性速凝剂-水”系统的 1 d 抗压强度如图 3a 所示, 4 种水泥胶

砂的强度值由高到低依次排序为: HT、ZP、JZ、JD, “HT-ACA-H₂O”系统的抗压强度最高为 12.83 MPa。“水泥-AFA 无碱速凝剂-水”系统的 1 d 抗压强度如图 3b 所示。4 种水泥胶砂的强度值由高到低依次为: ZP、JD、HT、JZ。“JD-AFA-H₂O”系统的抗压强度最高为 21.34 MPa, 较空白砂浆样品提高了 9.72 MPa。“水泥-AFF 无碱速凝剂-水”系统的 1 d 抗压强度如图 3c 所示。“JZ-AFF-H₂O”系统的 1 d 抗压强度为 5.98 MPa, 与空白样相比降低了 3.47 MPa, 但掺加 AFF 速凝剂的 HT、ZP、JD 水泥砂浆的 1 d 抗压强度均有所提高(JD 水泥最高增长了 6.62 MPa)。“水泥-AFM 无碱速凝剂-水”系统的 1 d 抗压强度如图 3d 所示。4 种水泥胶砂的强度值由高到低依次为: JD、HT、ZP、JZ。“JD-AFM-H₂O”系统的抗压强度最高为 21.56 MPa, 提高了 8.71 MPa。

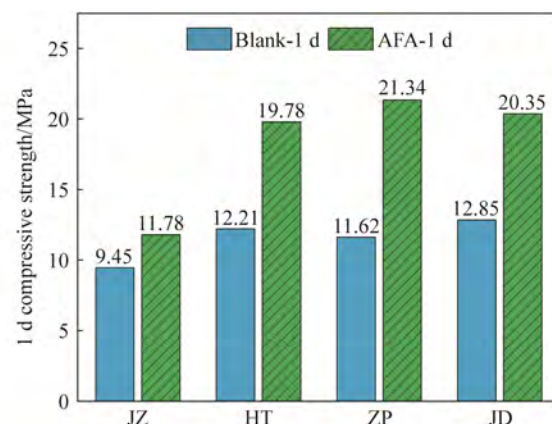
掺加无碱速凝剂 AFA 和 AFM 的水泥砂浆的 1 d 抗压强度略高于掺加 AFF 速凝剂的水泥砂浆, 且明显高于掺加碱性速凝剂 ACA 的水泥砂浆。结合水

泥的矿物成分可知, “水泥-速凝剂-水”系统的早期 1 d 抗压强度与水泥的 C₃S 含量相关, C₃S 含量越高的水泥胶砂 1 d 抗压强度越高。

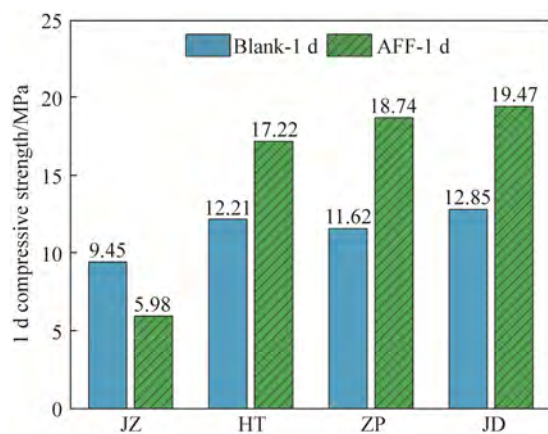
图 4 为掺加不同速凝剂的水泥砂浆的 28 d 抗压强度结果。与空白砂浆相比, 掺加碱性速凝剂降低了水泥砂浆的 28 d 抗压强度, 掺加无碱速凝剂均提高了水泥砂浆的 28 d 抗压强度。“水泥-ACA 碱性速凝剂-水”系统的 28 d 抗压强度如图 4a 所示。4 种水泥胶砂的强度值由高到低依次为: HT、ZP、JD、JZ, “ZP-ACA-H₂O”系统的 28 d 抗压强度比仅为 66.86%, 不满足标准要求。“水泥-AFA 无碱速凝剂-水”系统的 28 d 抗压强度如图 4b 所示。4 种水泥胶砂的强度值由高到低依次排序为: JZ、HT、ZP、JD。“JZ-AFA-H₂O”系统的抗压强度最高为 55.1 MPa, 28 d 抗压强度比为 121.15%。“水泥-AFF 无碱速凝剂-水”系统的 28 d 抗压强度如图 4c 所示。4 种水泥胶砂的强度值由高到低依次排为: JZ、JD、ZP、HT。“JZ-AFF-H₂O”系统的砂浆抗压强度最高为 53.72 MPa,



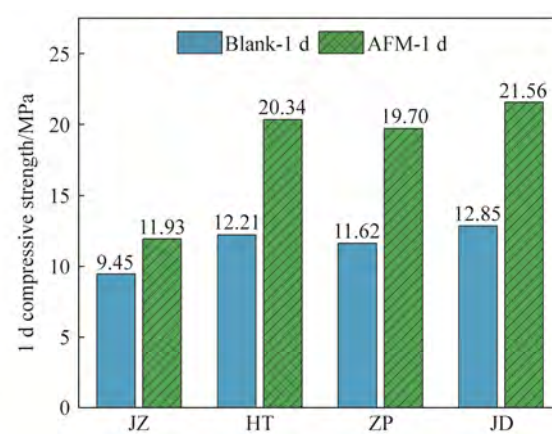
(a) ACA accelerator



(b) AFA accelerator



(c) AFF accelerator



(d) AFM accelerator

图 3 掺加不同速凝剂的水泥胶砂 1 d 抗压强度

Fig. 3 1 d compressive strength of cement paste mixed with different accelerators

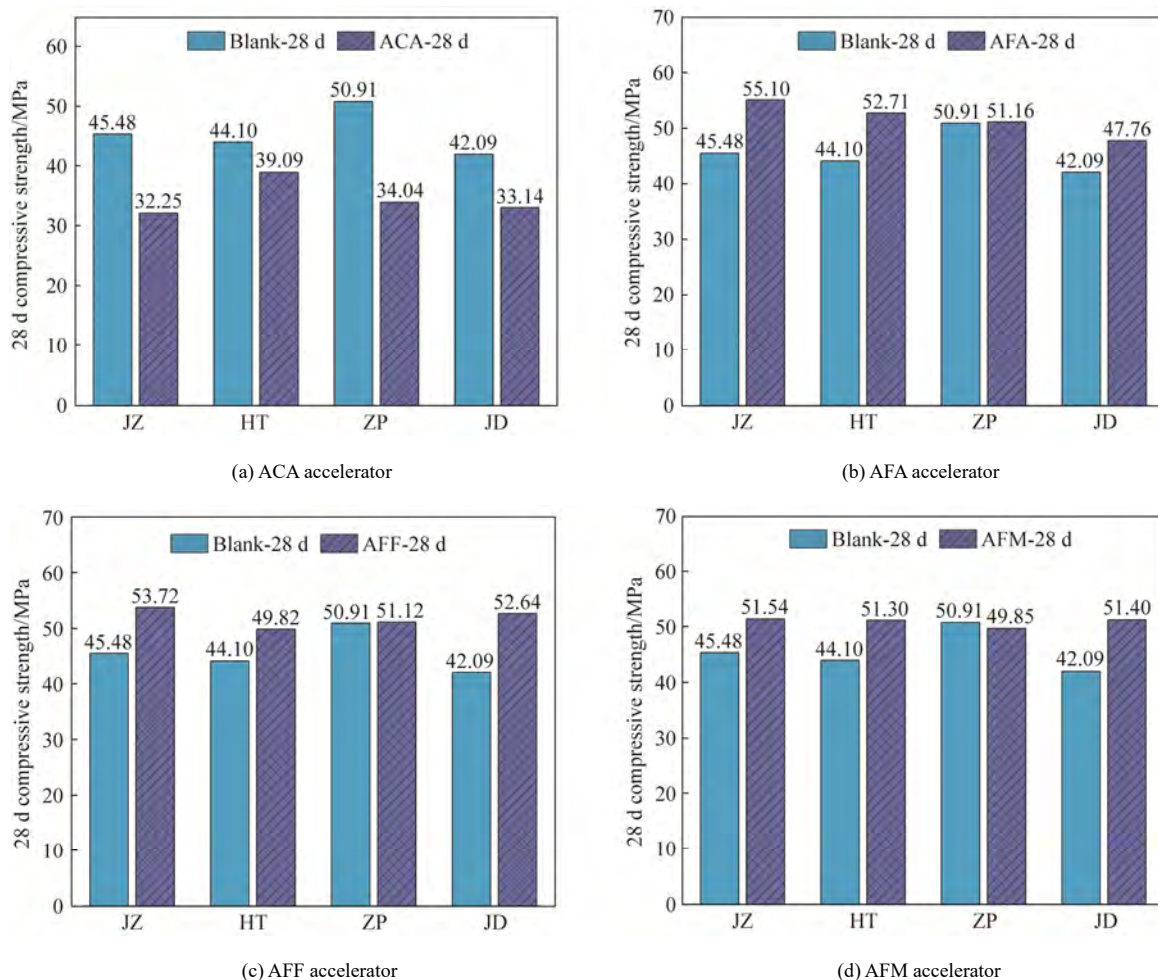


图4 掺加不同速凝剂的水泥胶砂 28 d 抗压强度
Fig. 4 28 d compressive strength of cement paste mixed with different accelerators

28 d 抗压强度比为 118.12%。“水泥–AFM 无碱速凝剂–水”系统的 28 d 抗压强度如图 4d 所示。4 种水泥胶砂的强度值由高到低依次为：JZ、JD、HT、ZP。“JZ–AFM–H₂O”系统的抗压强度最高为 51.54 MPa，28 d 抗压强度比为 113.32%。

无碱速凝剂中掺加 AFA 的水泥砂浆的 28 d 抗压强度略高于掺加 AFF 速凝剂、AFM 速凝剂的水泥砂浆，且明显高于掺加碱性速凝剂 ACA 的水泥砂浆。

2.3 “水泥–速凝剂–水”系统的水化放热特性

图 5 为掺加不同速凝剂的水泥净浆水化 24 h 内的放热曲线，具体特征值如表 5 所示。图 5a 为掺加 ACA 碱性速凝剂的水泥净浆的放热速率曲线，其中 JZ 和 JD 水泥净浆的第 1 放热峰峰值(JZ 水泥 37.57 mW/g，JD 水泥 29.82 mW/g)明显高于 ZP 和 HT 水泥(均为 22 mW/g 左右)，但 JZ 和 JD 水泥的第 2 放热峰峰值略低于 ZP 和 HT 水泥。过渡相含量高的水泥(JZ 和

JD 水泥)加入 ACA 速凝剂后水化初期的放热速率更高是因为[Al(OH)₄]⁻与 C₃A、C₄AF 等矿物共同快速消耗石膏，在水泥颗粒表面生成大量 AFt 等水化产物，提高了水化初期的放热速率^[13–14]。图 5b 为掺加 AFA 无碱速凝剂的水泥净浆的放热速率曲线，其中 JD 水泥净浆的第 1 放热峰峰值最高(89.12 mW/g)，其第 2 放热峰峰值也为最高(3.83 mW/g)，然后依次是 ZP 水泥、JZ 水泥、HT 水泥。C₃A、C₃S 含量高的水泥(JD 水泥的 C₃A 含量为 8.60%，C₃S 含量为 50.79%，均为最高)加入 AFA 无碱速凝剂后水化 24 h 内的放热速率更高是因为[Al(OH)₄]⁻和 SO₄²⁻在水泥液相中快速形成大量 AFt，同时促进了 C₃A 矿物与 SO₄²⁻的反应，显著提高了水化初期的放热速率^[15–16]。

图 5c 为掺加 AFF 无碱速凝剂的水泥净浆的放热速率曲线，其中 ZP 水泥净浆的第 1 放热峰峰值最高(88.61 mW/g)，然后依次是 JD 水泥、JZ 水泥、HT 水泥，这与凝结时间的测定结果基本一致。掺

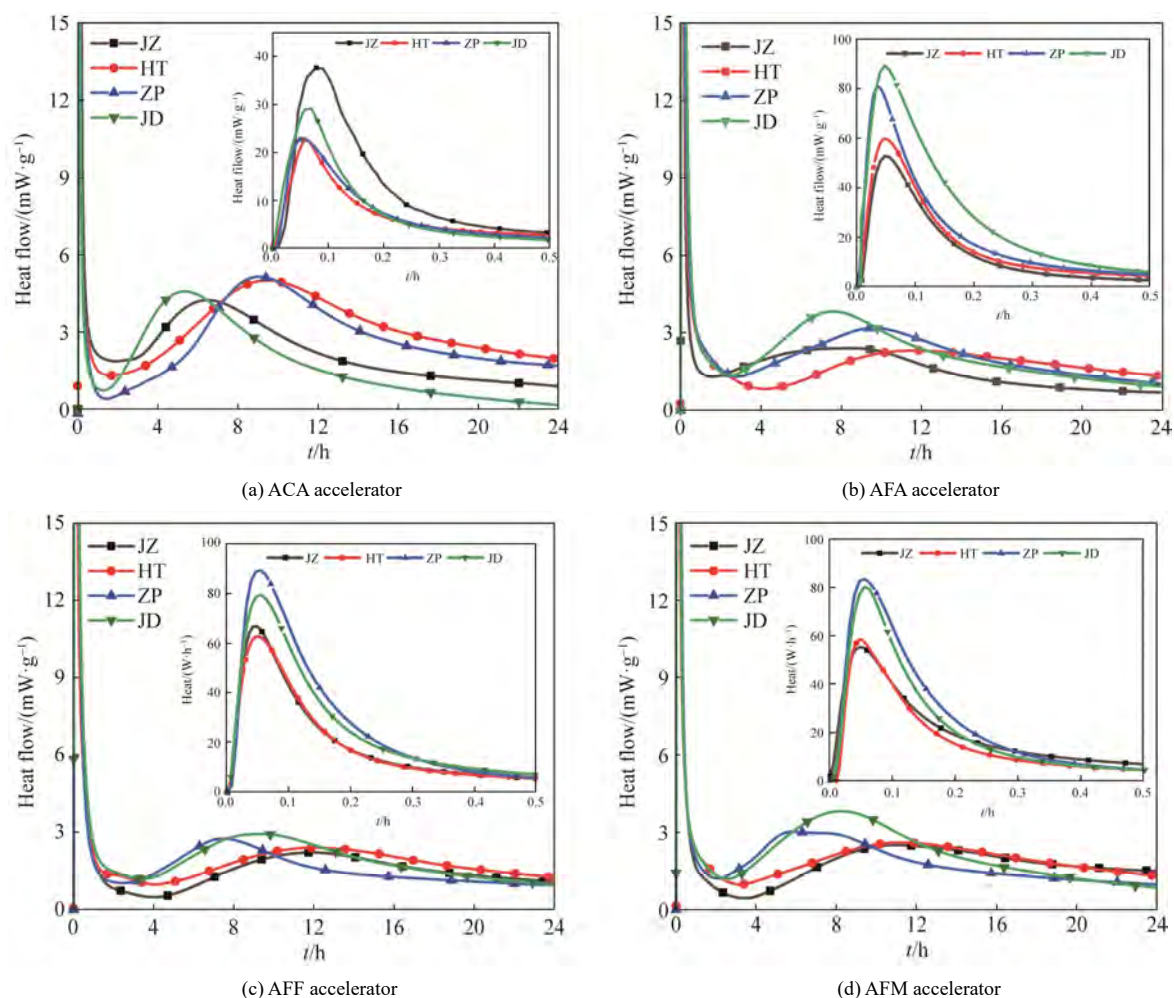


图 5 掺加不同速凝剂的水泥净浆的水化放热曲线

Fig. 5 Hydration heat evolution of cement paste mixed with different accelerators

表 5 水泥水化放热曲线的特征值

Table 5 Characteristic value of hydration heat curve of cement

Accelerator	Cement	Exothermic peak time/h	First exothermic peak/(mW·g ⁻¹)	Second exothermic peak/(mW·g ⁻¹)	8 h hydration heat/(J·g ⁻¹)	24 h hydration heat/(J·g ⁻¹)
ACA	JZ	6.49	37.57	4.24	95.94	177.02
	HT	9.44	22.66	5.00	55.37	194.59
	ZP	9.06	22.91	5.14	39.68	159.49
	JD	5.34	29.82	4.89	80.24	131.42
AFA	JZ	8.51	52.73	2.42	79.94	155.76
	HT	11.67	59.70	2.32	70.36	180.73
	ZP	9.64	80.74	3.20	96.21	212.14
	JD	7.62	89.12	3.83	123.84	233.47
AFF	JZ	11.87	66.80	2.20	64.75	160.67
	HT	11.95	62.64	2.39	74.70	183.91
	ZP	7.62	88.61	2.68	103.11	185.08
	JD	9.28	79.37	2.92	100.90	207.54
AFM	JZ	10.97	52.62	2.41	54.67	144.21
	HT	11.25	58.47	2.59	73.80	191.33
	ZP	5.84	82.98	3.01	109.45	199.09
	JD	8.23	80.08	3.81	106.68	219.69

加 AFF 速凝剂的 JD 水泥净浆的第 2 放热峰峰值为最高值(2.92 mW/g), 然后依次是 ZP 水泥、HT 水泥、JZ 水泥, 这与 8 h 抗压强度的测定结果基本一致。图 5d 为掺加 AFM 无碱速凝剂的水泥净浆的放热速率曲线, 其中 ZP 和 JD 水泥净浆的第 1 放热峰峰值(ZP 水泥 82.98 mW/g, JD 水泥 80.08 mW/g)明显高于 HT 和 JZ 水泥(HT 水泥 58.47 mW/g, JZ 水泥 52.62 mW/g), 其第 2 放热峰出现时间(ZP 水泥 5.84 h, JD 水泥 8.23 h)明显早于其他 2 种水泥, 且放热峰峰值也更高(JD 水泥 3.81 mW/g 为最高值)。这说明 C₃A 含量高的水泥(JD 和 ZP 水泥)加入 AFM 速凝剂后水化初期的放热速率更高。

2.4 水泥与速凝剂的相容性评价

在国家标准 GB/T 35159—2017《喷射混凝土用速凝剂》中对掺加速凝剂的净浆的凝结时间和砂浆的抗压强度提出了基本要求: 只有同时满足初凝时间小于 5 min、终凝时间小于 12 min、1 d 抗压强度大于 7 MPa、无碱速凝剂 28 d 抗压强度比大于 90% (有碱速凝剂 28 d 抗压强度比大于 70%)的速凝剂产品方为合格产品。考虑到实际应用中速凝剂的早强作用, 特地增加了水泥胶砂的 8 h 抗压强度作为评价指标之一(参考 Q/CR 807—2020《隧道喷射混凝土用速凝剂》标准中 6 h 抗压强度大于 1 MPa 的要求)。除了采用以上宏观性能指标, 水泥的水化放热微观测试结果也是相容性研究的辅助因素, 微观指标包括第 2 放热峰出现时间、第 1 放热峰峰值、

第 2 放热峰峰值、8 h 累计放热量和 24 h 累计放热量, 量化范围以本研究所有样品的测试结果范围为参考。由于不同类型的水泥与速凝剂的相容性表现不同, 可能会出现各评价指标之间相互矛盾、难以对比, 因此需要将以上多种指标因素综合分析研究。

相容性研究采用凝结时间、抗压强度和水化放热结果进行相容性综合评价指标的计算, 具体指标的量化范围如表 6 和表 7 所示。相容性综合评价指标用 $f(a)$ 表示, 将通过对比 $f(a)$ 值的大小评价不同水泥与速凝剂相容性的方法命名为多因子综合指标评价法 [$f(a)$ 值法], 计算公式如式(1)所示 (即相容性 f 值与影响因子 a 之间的函数关系)。

$$f(a) = \sum_{i=1}^5 (a_i \times 15\%) + \sum_{i=6}^{10} (a_i \times 5\%) \quad (1)$$

式中: a_1 为初凝时间因子; a_2 为终凝时间因子; a_3 为 8 h 抗压强度因子; a_4 为 1 d 抗压强度因子; a_5 为 28 d 抗压强度因子; a_6 为放热峰出现时间因子; a_7 为第 1 放热峰峰值因子; a_8 为第 2 放热峰峰值因子; a_9 为 8 h 累积放热峰因子; a_{10} 为 24 h 累积放热峰因子。

计算得到的不同类型的水泥与速凝剂的相容性评价结果如表 8 所示。在 4 种水泥中, 碱性速凝剂与 C₃A 和 C₄AF 含量最高、C₃S 含量最少的基准水泥(JZ)相容性最好, 与其他 3 种水泥的相容性一般; 3 种无碱速凝剂与 C₃A 和 C₃S 含量均最高的冀东水泥(JD)相容性最好, 与基准水泥(JZ)的相容性表现最差。

表 6 相容性宏观指标的量化范围

Table 6 Quantitative range of macroscopic evaluation indicators of compatibility

Quantitative range	Macroscopic performance evaluation indicators					
	a_1/min	a_2/min	a_3/MPa	a_4/MPa	$a_5/\%$	
					Alkaline	Alkali-free
100	<2	<6	>5	>17	>90	>110
80	2–4	6–8	4–5	12–17	80–90	100–110
60	4–5	8–10	3–4	7–12	70–80	90–100
40	5–7	10–12	2–3	5–7	60–70	80–90
20	≥ 7	≥ 12	≤ 2	≤ 5	≤ 60	≤ 80

表 7 相容性微观指标的量化范围

Table 7 Quantitative range of microscopic evaluation indicators of compatibility

Quantitative range	Microscopic performance evaluation indicators				
	a_6/h	$a_7/(\text{mW} \cdot \text{g}^{-1})$	$a_8/(\text{mW} \cdot \text{g}^{-1})$	$a_9/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$a_{10}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
100	≤ 5	>80	>5	>120	>190
80	5–7	60–80	4–5	100–120	170–190
60	7–9	40–60	3–4	80–100	150–170
40	9–11 h	20–40	2–3	60–80	130–150
20	>11 h	≤ 20	≤ 2	≤ 60	≤ 130

表 8 不同成分的水泥与速凝剂的相容性评价结果

Table 8 Compatibility evaluation results of different compositions of cement and accelerators

Accelerate	Cement	Specific evaluation indicators										$f(a)$
		a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}	
ACA	JZ	100	100	40	80	60	80	40	80	60	80	74
	HT	80	60	60	80	80	40	40	80	20	100	68
	ZP	60	60	20	80	40	40	40	100	20	60	52
	JD	80	100	60	60	60	80	40	80	60	40	69
AFA	JZ	80	60	60	60	100	60	60	40	40	60	67
	HT	80	100	80	100	100	20	60	40	40	80	83
	ZP	100	100	60	100	80	40	100	60	60	100	84
	JD	100	100	100	100	100	60	100	60	100	100	96
AFF	JZ	100	100	20	40	100	20	80	40	40	60	66
	HT	100	100	40	100	100	20	80	40	40	80	79
	ZP	100	100	40	100	80	60	100	40	80	80	81
	JD	100	100	60	100	100	40	80	40	80	100	86
AFM	JZ	80	60	60	60	100	40	60	40	20	40	64
	HT	80	20	80	100	100	20	60	40	40	100	70
	ZP	80	60	80	100	60	80	100	60	80	100	78
	JD	80	20	100	100	100	60	100	60	80	100	80

在“水泥-碱性速凝剂-水”系统中，ACA 速凝剂与 JZ 水泥的相容性综合评价指标 $f(a)$ 值最高(相容性最好)，与 HT 水泥和 JD 水泥的相容性较差，与 ZP 水泥的相容性最差；在“水泥-无碱速凝剂-水”系统中，3 种无碱速凝剂与 4 种水泥都表现出良好的相容性，4 种水泥与无碱速凝剂的相容性由好到差依次为：JD、ZP、HT、JZ，其中“JD-AFA-H₂O”系统的 $f(a)$ 值最高，相容性最好。

上述结果是同一种速凝剂与不同水泥的相容性评价结果，而同一种水泥与不同速凝剂的相容性评价结果如下：对 JZ 水泥而言，与碱性速凝剂的相容性综合评价指标 $f(a)$ 值最高，相容性最好，其余 3 种无碱速凝剂的 $f(a)$ 值均低于 ACA 速凝剂，相容性一般。对 HT、ZP 和 JD 水泥而言，与速凝剂的相容性综合评价指标 $f(a)$ 值排序均为：AFA、AFF、AFM (>ACA)，总体而言，C₃S 含量较高的水泥与无碱速凝剂的相容性更好，与碱性速凝剂的相容性较差。

3 结论

1) 4 种速凝剂掺入到不同成分的水泥净浆中，凝结效果依次为：AFF、AFA、ACA、AFM。早强效果依次为：AFM、AFA、ACA、AFF。掺加碱性速凝剂对胶砂 28 d 抗压强度有明显降低，但掺加无碱速凝剂对胶砂 28 d 抗压强度无不利影响，并均有提高。

2) 在“水泥-碱性速凝剂-水”系统中，过渡相含量最高的 JZ 水泥水化初期的放热速率最高，对应的 8 h 累计放热量为最高值。在“水泥-无碱速凝剂-水”系统中，C₃A、C₃S 含量最高的 JD 水泥在水化 24 h 内的放热速率均较高，对应的 24 h 累计放热量均为最高值。

3) 碱性速凝剂与 C₃A 和 C₄AF 含量最高、C₃S 含量最少的 JZ 相容性最好 [$f(a)$ 值最高为 74]，与其余 3 种水泥的相容性均一般。无碱速凝剂与 C₃A 和 C₃S 含量最高的 JD 相容性最好 [$f(a)$ 值均为最高，且大于 80]，然后依次是 ZP、HT、JZ，随着水泥中 C₃S 含量降低，与无碱速凝剂的相容性逐渐变差。4 种速凝剂相对比，AFA 无碱速凝剂与所研究的 4 种水泥的相容性最好，然后是 AFF、AFM 速凝剂，碱性速凝剂 ACA 与 4 种水泥的相容性较差。

参考文献:

- [1] 中国建筑材料科学研究总院. GB/T 8075—2017 混凝土外加剂术语[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [2] 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. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(11): 1563–1570.
- [3] 万甜明, 舒豆豆, 罗率, 等. 铝酸盐型低碱液体速凝剂的合成工艺及性能研究[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(6): 127–130.
WAN Tianming, SHU Doudou, LUO Shuai, et al. New Build Mater (in Chinese), 2019, 46(6): 127–130.

- [4] 张建兵. 无氟无碱液体速凝剂的制备及性能研究[D]. 桂林理工大学, 2021.
ZHANG Jianbing. Preparation and properties of fluorine-free and alkali-free liquid accelerator2 (in Chinese, dissertation). Guilin: Guilin University of Technology, 2021.
- [5] 甘杰忠. 无氟无碱液体速凝剂的组成、性能及机理研究[D]. 中国建筑材料科学研究总院, 2014.
GAN Jiezhong. Composition, performance and mechanism of chlorine-free and alkali-free liquid accelerator (in Chinese, dissertation). Beijing: China Building Materials Research Institute, 2014.
- [6] MA S H, LI W F, ZHANG S B, et al. Study on the hydration and microstructure of Portland cement containing diethanol-isopropanolamine[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 67: 122–130.
- [7] 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 Tingshu, LI Hongyan, HE Rui, et al. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2019, 38(9): 2707–2712.
- [8] 张述雄, 王栋民, 张力冉, 等. 一种新型无碱液态速凝剂的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(11): 2946–2951.
ZHANG Shuxiong, WANG Dongmin, ZHANG Zhang, et al. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2014, 33(11): 2946–2951.
- [9] HAN J, WANG K, SHI J, et al. Mechanism of triethanolamine on Portland cement hydration process and microstructure characteristics[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 93: 457–462.
- [10] 吴华明, 张建纲, 于诚, 等. 水泥特性对低碱液体速凝剂的适应性影响[J]. *隧道建设*, 2016, 36(5): 537–543.
WU Huaming, ZHANG Jiangang, YU Cheng, et al. *Tunnel Constr* (in Chinese), 2016, 36(5): 537–543.
- [11] 张建纲. 喷射混凝土用液体速凝剂的水泥适应性研究[J]. *隧道建设*, 2010, 30(1): 6–8.
ZHANG Jiangang. *Tunnel Constr* (in Chinese), 2010, 30(1): 6–8.
- [12] 郭文康. 无碱速凝剂的促凝机理及应用试验研究[D]. 长江科学院, 2013.
GUO Wenkang. Research on the mechanism of coagulation acceleration and application of alkali-free accelerators (in Chinese, dissertation). Wuhan: Changjiang Academy of Sciences, 2013.
- [13] 赵苏, 郭新华. 铝酸钠液态速凝剂性能及其作用机理[J]. *沈阳建筑大学学报*, 2009, 25(6): 1125–1129.
ZHAO Su, GUO Xinhua. *J Shenyang Jianzhu Univ* (in Chinese), 2009, 25(6): 1125–1129.
- [14] RENAN P S, SERGIO H P C, IGNACIO S, et al. Early-age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 111: 386–398.
- [15] TAN H B, LI M G, REN J, et al. Effect of aluminum sulfate on the hydration of tricalcium silicate[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 205: 414–424.
- [16] 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]. *Constr Build Mater*, 2020, 234: 117334.