

液态无碱速凝剂性能检测方法探讨

郭文康^{1,2,3}, 王述银^{1,2,3}, 肖开涛^{1,2,3}

(1. 长江水利委员会长江科学院, 湖北 武汉 430010; 2. 国家大坝安全工程技术研究中心, 湖北 武汉 430010;
3. 水利部水工程安全与病害防治技术研究中心, 湖北 武汉 430010)

摘要:为了探讨适合液态无碱速凝剂性能的检测方法, 分别采用 JC 477—2005 (我国建材行业标准) 和 TGPS · T 31—2005 (参考欧洲标准制定的三峡集团企业标准) 进行混凝土速凝剂性能检测试验, 从速凝剂凝结时间、水泥胶砂抗压强度和水泥胶砂抗压强度比等几方面比较分析采用两种标准检测的液态无碱速凝剂的性能差异。结果表明: 将 JC 477—2005 中速凝剂掺量提高 2% 左右, 用两种标准检测的速凝剂凝结时间相差不大; TGPS · T 31—2005 中增加的速凝剂水泥胶砂 90 d 抗压强度比的检测更能客观反应液态无碱速凝剂水泥胶砂的后期强度增长性能; 液态无碱速凝剂水泥胶砂的抗压强度与龄期呈对数增长关系。

关键词: 无碱速凝剂; 减水剂; 凝结时间; 抗压强度比; 检测方法

中图分类号: TU528.042 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-7647(2013)01-0066-04

Performance testing methods of alkali-free liquid concrete accelerators//GUO Wenkang^{1,2,3}, WANG Shuyin^{1,2,3}, XIAO Kaitao^{1,2,3} (1. Yangtze River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China; 2. National Research Center for Dam Safety Technology, Wuhan 430010, China; 3. Research Center of Water Engineering Safety and Disaster Prevention of Ministry of Water Resources, Wuhan 430010, China)

Abstract: In order to study performance testing methods suitable for alkali-free liquid concrete accelerators, performance testing tests of concrete accelerators were carried out with JC 477—2005 (building materials standards of China) and TGPS · T 31—2005 (Three Gorges group standards making reference to the European standards). The performance data of alkali-free liquid concrete accelerators obtained from the two testing standards were compared from the setting times of accelerators and compressive strength ratio of cement mortar, etc. The results show that setting times obtained by the two performance testing standards are a little different when the proportion of the JC 477—2005's accelerator is increased by about 2%. The late strength growth performance of cement mortar with alkali-free liquid accelerators can be better reflected by the 90 days' compressive strength ratio of TGPS · T 31—2005. The compressive strength of cement mortar with alkali-free liquid accelerators is positively proportional to the age.

Key words: alkali-free accelerators; superplasticizer; the setting times; compressive strength ratio; testing methods

迄今为止,混凝土速凝剂的发展主要经历了碱性粉状、液态低碱和液态无碱几个发展阶段^[1]。大量的研究证明^[2,4],液态无碱速凝剂能够克服传统碱性速凝剂的诸多缺陷,如后期强度损失小、施工安全、扬尘和回弹量低等。但液态无碱速凝剂在性能上与传统速凝剂有着明显的区别,传统速凝剂检测标准已无法满足新型混凝土速凝剂性能检测的需要,检测结果通常难以客观反映新型混凝土速凝剂的真实性能,因此需要研究专门的性能检测方法和标准。欧洲已经出台了 EN 934-5《Admixtures for sprayed concrete》和 BSEN 196-1《Methods of testing

cement》等相关混凝土速凝剂性能检测标准,但我国至今仍未出台针对新型混凝土速凝剂的性能检测标准,为了便于更好地了解新型混凝土速凝剂的性能特点,指导工程实际应用,选择国内外多个厂家生产的具有代表性的液态无碱混凝土速凝剂品种,分别采用我国建材行业标准 JC 477—2005《喷射混凝土用速凝剂》(以下简称我国建材行业标准)和参考欧洲标准制定的中国长江三峡集团公司企业标准 TGPS · T 31—2005《地下电站工程喷锚支护原材料技术要求与检验》(以下简称三峡集团企业标准)进行液态无碱速凝剂性能检测试验,比较分析两种检

测方法的优点和不足,探讨适合液态无碱速凝剂的性能检测方法。

1 试验方法与原材料

1.1 国内外检测标准比较

我国建材行业标准与无碱速凝剂欧洲检测标准 BSEN 96-1《Methods of testing cement》存在很大的差异,主要有以下几个方面:

a. 欧洲检测标准在混凝土速凝剂凝结时间试验和水泥胶砂强度试验中均掺了减水剂。

b. 速凝剂凝结时间试验。欧洲检测标准的水灰比控制在 0.26~0.35 之间,而我国建材行业标准推荐的水灰比为 0.5。在速凝剂凝结时间试验的检测方法上也有所不同:我国建材行业标准采用人工拌和且加入速凝剂后拌和时间控制在 25~30 s,而欧洲检测标准为水泥净浆搅拌机拌和,加入速凝剂后搅拌时间为不大于 15 s。速凝剂凝结时间判别标准不同:欧洲检测标准规定从加水时起,至试针沉入水泥净浆中距底板 1~2 mm 所需时间为初凝时间,至试针不能沉入水泥净浆中所需时间为终凝时间。

c. 水泥胶砂强度试验。欧洲检测标准规定用水量根据加減水剂时水泥砂浆流动度确定,而我国建材行业标准采用固定用水量。在试验方法上,我国建材行业标准规定加入速凝剂后人工迅速搅拌 40~50 s,而欧洲检测标准规定加入速凝剂后水泥胶砂搅拌机快速拌和不超过 15 s。

1.2 试验方法

选用我国建材行业标准和三峡集团企业标准进行性能对比试验。三峡集团企业标准在我国建材行业标准的基础上检测方法有较大幅度的修改,主要体现在以下几个方面:

a. 增加了试验检测项目。根据液态无碱速凝剂的性能特点,在我国建材行业标准的基础上增加了检测碱含量、Na₂SO₄ 含量、90 d 抗压强度和抗压强度比 C₉₀/C₂₈⁰ (C₂₈⁰ 为基准砂浆 28 d 抗压强度, C₉₀ 为掺速凝剂砂浆 90 d 抗压强度)。

b. 速凝剂凝结时间试验方法不同。在我国建材行业标准的基础上,参考欧洲标准,增掺減水剂,采用水泥净浆搅拌机拌和,拌和时间与欧洲检测标

准相同。根据所用減水剂的种类和性能适当参加減水剂,同时将试验用水量由 160 mL 降低至 140 mL。速凝剂凝结时间的判断方法与欧洲检测标准相同。

c. 水泥胶砂强度试验方法不同。在我国建材行业标准的基础上,增掺減水剂,采用水泥胶砂搅拌机拌和,拌和时间与欧洲检测标准相同,并将灰砂比提高至 1:2,具体参数如下:水泥 675 g,标准砂 1350 g,拌和水 338 g (扣除速凝剂中含水),減水剂按照选定掺量参加。增加 90 d 砂浆抗压强度检测。

d. 技术参数不同。技术参数与我国建材行业标准规定的有较大的区别,去掉了一等品和合格品的划分,性能要求也有所提高。主要检测项目以及技术指标列于表 1。

表 1 液态无碱速凝剂品质检测项目与技术指标

碱质量 分数/%	Na ₂ SO ₄ 质量 分数/%	凝结时间/min		1 d 抗压 强度/MPa	28 d 抗压 强度比/%	C ₉₀ /C ₂₈ ⁰
		初凝	终凝			
≤1	≤8	≤5	≤12	≥7	≥75	≥1

1.3 试验原材料

采用华新(东川)水泥股份有限公司生产的 42.5 普通硅酸盐水泥、ISO 标准砂和巴斯夫化学建材(中国)有限公司生产的 GleniumSP-8CN (标准型)聚羧酸高性能減水剂,经品质检验满足国家相关标准指标要求。为了验证采用不同检测标准检验的液态无碱速凝剂的性能差异,选用国内外具有代表性的速凝剂厂家生产的 5 种液态无碱速凝剂进行试验,其中 SNJ-1 和 SNJ-2 均为浅黄色液体;SNJ-3 和 SNJ-5 为深黄色液体;SNJ-4 为灰色液体。

2 液态无碱速凝剂作用机理

闻文等^[3-7]国内外专家学者研究发现液态无碱速凝剂主要是靠水泥浆在水化早期生成大量的 AlO₂⁻ 和 SO₄²⁻,通过化学反应迅速在整个水泥浆体中析出大量短柱状的钙矾石,新生成的钙矾石晶体相互交错形成紧密的网状结构而使水泥速凝。此次试验选用的 5 种液态无碱速凝剂虽然生产厂家不同,且原材料合成方法也有一定的差异,但其作用机理基本相同。

采用三峡集团企业标准检测的性能结果列于表

表 2 采用三峡集团企业标准液态无碱速凝剂试验结果

速凝剂 样品编号	碱质量 分数/%	SO ₄ ²⁻ 质量 分数/%	固体材料 质量分数/%	速凝剂 掺量/%	減水剂 掺量/%	凝结时间/s		1 d 抗压 强度/MPa	28 d 抗压 强度/MPa	28 d 抗压 强度比	90 d 抗压 强度/MPa	C ₉₀ /C ₂₈ ⁰
						初凝	终凝					
基准					0.4					43.7	1.00	
SNJ-1	0.02	35.9	59	8	0.4	210	502	10.8	40.0	0.92	49.7	1.14
SNJ-2	0.08	43.5	65	8	0.4	140	619	11.8	39.0	0.89	48.1	1.10
SNJ-3	0.05	39.2	55	8	0.4	155	467	10.5	44.0	1.01	54.9	1.26
SNJ-4	0.09	41.5	64	8	0.4	160	425	9.5	44.3	1.01	47.5	1.09
SNJ-5	0.01	36.5	57	8	0.4	138	225	13.2	42.7	0.98	48.5	1.11

2,采用我国建材行业标准检测的性能结果列于表3。

表3 采用我国建材行业标准液态无碱速凝剂试验结果

速凝剂 样品 编号	固体材 料质量 分数/%	速凝 剂掺 量/%	凝结时间/s		1 d 抗压 强度/ MPa	28 d 抗压 强度/ MPa	28 d 抗压 强度比
			初凝	终凝			
基准						43.8	1.00
SNJ-1	59	8	533	1 608			
SNJ-2	65	8	2 96	1 124			
SNJ-3	55	8	622	1 703			
SNJ-1	59	10	149	305	13.3	42.7	0.98
SNJ-2	65	10	280	603	14.0	39.0	0.89
SNJ-3	55	10	187	325	12.1	46.0	1.05
SNJ-4	64	10	188	460	11.0	45.2	1.03
SNJ-5	57	10	154	264	12.6	43.7	1.00

3 试验结果

3.1 速凝剂凝结时间

从表2和表3试验结果可以看出,在相同速凝剂掺量(水泥用量的8%)下,采用两种不同检测标准检测的液态无碱速凝剂的凝结时间有很大的差别。采用三峡集团企业标准检测的5种速凝剂初凝时间在138~210 s之间,终凝时间在225~619 s之间;采用我国建材行业标准检测的3种速凝剂的初凝时间在296~622 s之间,终凝时间在1 124~1 703 s之间。由此可见,相同速凝剂掺量下采用三峡集团企业标准检测的液态无碱速凝剂在凝结时间上有着良好的性能结果,相反采用我国建材行业标准检测的速凝剂凝结时间除样品编号为SNJ-2的初凝时间能基本合格外,其余样品的初凝和终凝时间均不合格。导致出现上述结果的原因主要有两个:第一,速凝剂的凝结时间与用水量有很大的关系,三峡集团企业标准检测凝结时间时掺加了高性能减水剂,从而将用水量由160 mL降低至140 mL,有利于缩短速凝剂凝结时间;第二,两种标准对速凝剂凝结时间的判断有所不同,三峡集团企业标准的判断依据为:从加水时起,至试针沉入水泥净浆中距底板1~2 mm所需时间为初凝时间,至试针沉入水泥净浆中不超过1 mm时所需时间为终凝时间;我国建材行业标准的判断依据为:从加速凝剂起至试针沉入净浆中距地板(4±1) mm时达到初凝,当试针沉入浆体中小于0.5 mm时达到终凝。

为了比较两种检测标准对速凝剂凝结时间的影响程度,将采用我国建材行业标准检测的速凝剂的掺量提高至10%。从表3可知,掺入10%液态无碱速凝剂后初凝时间在149~280 s之间,终凝时间在264~603 s之间。分别选取采用不同检测标准的5组数据计算速凝剂凝结时间平均值,采用我国建材行业标准检测的初凝和终凝时间平均值分别为191~

391 s;采用三峡集团企业标准检测的初凝和终凝时间平均值分别为160 s和447 s。由此可知,将我国建材行业标准中的速凝剂掺量提高2%左右,两种检测标准检测的速凝剂凝结时间相差不大。

3.2 水泥胶砂抗压强度

由表2和表3可知,采用三峡集团企业标准检测的液态无碱速凝剂水泥胶砂1 d抗压强度为9.5~13.2 MPa,28 d抗压强度为39.0~44.3 MPa,90 d抗压强度为47.5~54.9 MPa;采用我国建材行业标准检测的液态无碱速凝剂水泥胶砂1 d抗压强度为11.0~14.0 MPa,28 d抗压强度为39.0~46.0 MPa。计算各龄期水泥胶砂强度平均值得,前者1 d、28 d和90 d抗压强度平均值分别为11.2 MPa、42.0 MPa和49.7 MPa,后者1 d和28 d抗压强度平均值分别为12.6 MPa和43.3 MPa。由试验结果可知,我国建材行业标准检测的液态无碱速凝剂水泥胶砂的1 d和28 d抗压强度及其平均值均稍大于三峡集团企业标准的检测结果,出现这种现象的原因是:第一,在试验水灰比相同的情况下,我国建材行业标准的灰砂比为1:1.5,三峡集团企业标准的灰砂比为1:1.2,后者灰砂比大于前者,直接导致后者在相同的标准砂用量的情况下,水泥用量低于前者,导致强度降低;第二,由于液态无碱速凝剂多数是无机有机复合型材料,速凝剂在10%之内时相对增加对水泥和混凝土抗压强度增长有利,后者在速凝剂的掺量上大于前者2%,因此也有助于提高水泥胶砂强度。

三峡集团企业标准中增加了速凝剂水泥胶砂90 d抗压强度的检测,从试验结果可知,掺液态无碱速凝剂的水泥胶砂后期强度仍有较大幅度的增长,选择各龄期抗压强度平均值计算各龄期强度增长率,液态无碱速凝剂水泥胶砂1 d和90 d抗压强度增长率分别为27%和118%。液态无碱速凝剂水泥胶砂90 d抗压强度均高于基准水泥胶砂28 d抗压强度,前者为后者的1.18倍。虽然我国建材行业标准无90 d抗压强度检测指标,但有理由相信采用该标准检测的液态无碱速凝剂水泥胶砂后期强度仍会有所增长。

综上所述,在提高液态无碱速凝剂掺量的情况下,我国建材行业标准检测的液态无碱速凝剂水泥胶砂各龄期抗压强度偏高,难以真实反应掺液态无碱速凝剂水泥和混凝土的强度。

选取采用三峡集团企业标准试验的5组试样各龄期的水泥胶砂抗压强度平均值,分析液态无碱速凝剂水泥胶砂抗压强度的增长规律,结果如图1所示。由图1可知,液态无碱速凝剂水泥胶砂的抗压

强度与龄期呈对数增长关系。

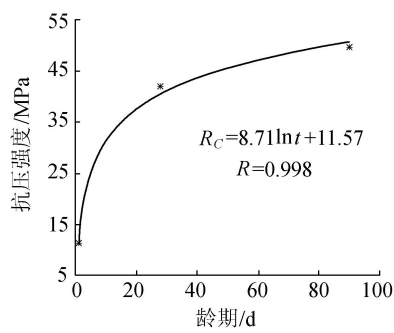


图1 液态无碱速凝剂水泥胶砂强度与龄期的关系

3.3 水泥胶砂抗压强度比

由表2和表3试验结果可知,三峡集团企业标准检测的液态无碱速凝剂水泥胶砂28d抗压强度比为0.89~1.01,平均值为0.96;我国建材行业标准检测的液态无碱速凝剂掺量为10%的水泥胶砂28d抗压强度比为0.89~1.05,平均值为0.99。由此可知,两种检测标准检测的液态无碱速凝剂水泥胶砂28d抗压强度比相差不大,后者稍大于前者。此外,参考三峡集团企业标准还检测了液态无碱速凝剂水泥胶砂90d抗压强度比(C_{90}/C_{28}^0),其值为1.09~1.26,平均值为1.14。液态无碱速凝剂水泥胶砂后期抗压强度比仍有较大的增长,90d抗压强度比最高达1.26,进一步说明液态无碱速凝剂有利于水泥和混凝土后期抗压强度的增长。因此在我国建材行业标准的基础上增加90d抗压强度比更能真实地反应液态无碱速凝剂水泥胶砂的后期强度增长性能,有利于工程实际应用中合理选用物理力学性能优良且耐久性良好的液态无碱速凝剂。

4 结 论

a. 两种标准检测的液态无碱速凝剂的凝结时间有较大的差异,若采用我国建材行业标准检测,需将速凝剂掺量提高2%左右,其凝结时间才能达到三峡集团企业标准相当的效果。由于减水剂的品种和用量不尽相同,建议将三峡集团企业标准中规定的凝结时间试验用水量“140 mL(扣除速凝剂中含水)”改为“130~150 mL(扣除速凝剂中含水)”,根据减水剂品种及减水率合理调整用水量。

b. 受灰砂比和速凝剂掺量的影响,采用我国建材行业标准检验的液态无碱速凝剂水泥胶砂1d和28d抗压强度均稍大于选用三峡集团企业标准检验的抗压强度。三峡集团企业标准规定在试验过程中增掺减水剂,其90d抗压强度更符合现代喷射混凝土的发展需要,各龄期抗压强度更能反应液态无碱速凝剂的真实性能。液态无碱速凝剂水泥胶砂的抗

压强度与龄期呈对数增长关系。

c. 两种标准检测的液态无碱速凝剂水泥胶砂28d抗压强度比相差不大。在我国建材行业标准的基础上,三峡集团企业标准增加的速凝剂水泥胶砂90d抗压强度比的检测更能客观反应液态无碱速凝剂水泥胶砂的后期强度增长性能,有利于工程实际应用中合理选用物理力学性能优良且耐久性良好的新型速凝剂。

参考文献:

[1] 潘志华,程建坤. 水泥速凝剂研究现状及发展方向[J]. 建井技术, 2005, 26(2): 22-27. (PAN Zhihua, CHENG Jiankun. The status and research development of cement accelerators[J]. Mine Construction Technology, 2005, 26(2): 22-27. (in Chinese))

[2] NICK V. Research and development experiences with the use of alkali free accelerators in Asia [J]. Tunnelling and Underground Space Technology. 2006, 21: 409-456.

[3] 阎文,李付刚,潘志华. 无碱速凝剂的改性和速凝机理[J]. 南京工业大学学报, 2007, 29(2): 34-39. (LV Wen, LI Fugang, PAN Zhihua. Improvement of the alkali-free cement setting accelerator and its acceleration mechanism [J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2007, 29(2): 34-39. (in Chinese))

[4] 潘志华,阎文,程建坤. 无碱液体速凝剂的性能及其促凝机理[J]. 建井技术, 2006, 27(5): 25-29. (PAN Zhihua, LV Wen, CHENG Jiankun. Performance and action mechanism of alkali-free liquid cement accelerators [J]. Mine Construction Technology, 2006, 27(5): 25-29. (in Chinese))

[5] PAGLIA C, WORMBACHER F, BOHNI H. The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: part I: characterization of the setting behavior [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(6): 913-918.

[6] 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: 856-865.

[7] 丁向群,赵苏,王毅,等. 一种无碱液态速凝剂的开发研究[J]. 混凝土, 2005(4): 77-78. (DING Xiangqun, ZHAOSu, WANG Yi, et al. Study on a liquid setting-accelerator free-from alkali [J]. Concrete, 2005(4): 77-78. (in Chinese))

(收稿日期:2012-03-20 编辑:周红梅)

