

-10 °C 条件下氯化钙溶液对硫铝酸盐水泥性能的影响

张鸿飞¹, 叶家元¹, 任俊儒², 杨朝山², 张文生¹, 史迪¹, 张江涛¹

(1. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024;

2. 陆军勤务学院军事设施系, 重庆 401311)

摘 要: 研究了-10 °C 条件下氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥所获得浆体的凝结硬化及试样的强度发展、物相组成、显微结构和氯离子含量。结果表明: 分别采用 16% (质量分数)、28% 氯化钙冷溶液拌合的浆体存在明显而持续的水化升温过程, 证实了该条件下水泥水化的启动与持续进行; 提高溶液浓度, 浆体达到水化升温最高温度对应的时间延长, 从 16% 时约 90 min 延长至 28% 时约 150 min。采用 16% 氯化钙冷溶液拌合, 浆体凝结硬化快、试样抗压强度高(初凝和终凝时间分别为 15 min 和 24 min, 1 d 和 28 d 抗压强度分别为 41.0 MPa 和 85.2 MPa); 而采用 28% 氯化钙冷溶液拌合, 浆体凝结硬化慢、试样抗压强度低(初凝和终凝时间分别为 85 min 和 155 min, 1 d 和 28 d 抗压强度分别为 24.3 MPa 和 57.7 MPa)。溶液浓度 16% 时, 水化产物主要为钙矾石, 以针棒状晶体存在, 试样中结合氯离子含量极低; 而溶液浓度 28% 时, 水化产物主要为 F 盐, 以花瓣形六方板状晶体存在, 试样中含有 0.95% 左右结合氯离子。-10 °C 条件下采用同处于负温环境的氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥可实现冷物料拌合, 防止浆体结冰, 保证水泥持续水化, 其中 16%~20% 氯化钙溶液拌合时可以获得较短凝结时间和较高强度。

关键词: 负温; 硫铝酸盐水泥; 水化; 性能; Friedel 盐

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2834-10

网络出版时间: 2022-10-08



Effect of Calcium Chloride Solution on Performance of Calcium Sulphoaluminate Cement at -10 °C

ZHANG Hongfei¹, YE Jiayuan¹, REN Junru², YANG Chaoshan², ZHANG Wensheng¹, SHI Di¹, ZHANG Jiangtao¹

(1. The State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China;

2. Department of Military Installations, Army Logistics Academy of PLA, Chongqing 401331, China)

Abstract: The influence of cold CaCl_2 solution on the setting behavior, strength development, mineralogical composition, microstructure, and chloride content of calcium sulphoaluminate (CSA) cement at -10 °C was investigated. The results show that there is a significant and persistent temperature peak in CSA cement pastes mixed with 16% and 28% cold CaCl_2 solution, so CSA cement can hydrate continuously. The temperature peak retards from 90 min to 150 min as the solution concentration increases from 16% to 28%. The pastes with 16% CaCl_2 solution set quickly and the compressive strength is high (initial setting time 15 min and final setting time 24 min, compressive strength 41.0 MPa at 1 day and 85.2 MPa at 28 days); while the pastes with 28% CaCl_2 solution set slowly and the compressive strength is low (initial setting time 85 min and final setting time 155 min, compressive strength 24.3 MPa at 1 day and 57.7 MPa at 28 days). Ettringite is the primary hydration product and its morphology is needle in hydrated pastes with 16% CaCl_2 solution. The Friedel's salt turns to be dominant and the morphology is hexagonal plate in hydrated pastes with 28% CaCl_2 solution. There is little binding chloride for 16% CaCl_2 solution and 0.95% binding chloride for 28% CaCl_2 solution. In the presence of CaCl_2 solution, the CSA cement can hydrate continuously at -10 °C. Furthermore, a shorter setting time and a higher strength can be obtained in CSA cement pastes mixed with 16%~20% CaCl_2 solution.

Keywords: sub-zero temperature; calcium sulphoaluminate cement; hydration; performance; Friedel's salt

收稿日期: 2022-04-13。 修订日期: 2022-05-04。

基金项目: 军队后勤科研计划开放项目(BLJ18C014)资助; 国家自然科学基金重点基金项目(51832006)资助。

第一作者: 张鸿飞(1992—), 男, 博士研究生。

通信作者: 叶家元(1980—), 男, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2022-04-13. Revised date: 2022-05-04.

First author: ZHANG Hongfei (1992—), male, Doctoral candidate.

E-mail: phdzhanghf@163.com

Correspondent author: YE Jiayuan (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yejiayuan@cbma.com.cn

中国高纬度、高海拔地区冬季气温较低, 最冷月平均温度甚至低于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。负温会对混凝土施工和凝结硬化带来显著不利影响, 主要体现在拌合溶液结冰妨碍物料拌合以及浆体结冰破坏结构发展。研究表明, 负温环境下浆体结冰使得水化反应无法持续进行, 同时水从液相转变为固相发生 9% 体积膨胀, 会在结构内部产生拉应力, 导致强度降低^[1]。因此, 如何保证负温环境下混凝土的施工效率和质量是寒冷地区基础设施建设和维护的重要内容。为了保证拌合溶液和浆体在负温条件下不结冰, 通常可以采取以下 3 种途径: 1) 原材料预热并采取暖棚、蒸汽加热和电加热的方法进行施工和早期养护^[2-6]; 2) 添加防冻、促凝类外加剂防止浆体结冰和提升早期强度^[1, 7-9]; 3) 使用快硬水泥以保证浆体在受冻前获得足够抗冻强度^[10-13]。

Zhang Shiyu 等^[14]研究了常温条件下氯化钠溶液拌合的水泥基填充料在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中养护的性能, 发现增大氯化钠溶液浓度 (0~90 g/L) 和延长常温预养护时间 (2~4 h) 可以提高 2 d 强度, 但对 28 d 强度有不利影响。Ahmad Alzaza 等^[15]发现常温条件下水拌合的浆体通过添加防冻剂、C-S-H 晶核并进行常温预养护, 即使在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护其抗压强度也能达到空白组在常温 (20 $^{\circ}\text{C}$) 养护的 96% (75.1 MPa)。值得注意的是, 当前 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下相关研究多为常温条件下常温水拌合常温水泥后再负温养护, 且大多数情况下需对浆体进行常温预养护, 并未实现负温环境下的冷物料现场拌合和负温养护。因此, 有必要深入研究同处于负温环境中的冷物料在负温条件下直接拌合时浆体的水化与硬化性能, 以便为负温冷物料在负温现场拌合的施工方法提供指导。

前期研究表明^[16]: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下采用 14% (质量分数) 的氯化钙溶液拌合硫铝酸盐水泥可以防止浆体结冰, 保证水泥水化持续进行。该方案可在配制素混凝土、浇筑地坪等非结构构筑物的场合下应用。若进一步增大氯化钙溶液浓度, 即氯化钙溶液的冰点更低, 则冷物料拌合对应的极限环境温度将更低。然而, 氯化钙溶液浓度对浆体冰点、水化温升、凝结硬化、力学性能有何影响, 水泥水化产物有何变化等问题并不清楚, 有待深入探究。本实验首先通过测定硫铝酸盐水泥浆体冰点和水化温升, 证明 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冷物料拌合方案的可行性; 然后研究不同浓度氯化钙溶液拌合下浆体凝结硬化、硬化体强度发展规律; 最后结合水泥水化产物的物相组成、显微结构及氯离子含量探讨氯化钙溶液对水泥性能

的影响及作用机理。

1 实验

1.1 原材料

硫铝酸盐水泥熟料: 唐山北极熊建材有限公司生产; 无水石膏: 市售硬石膏; 无水氯化钙: 国药集团化学试剂有限公司分析纯化学试剂; 水: 实验室自制去离子水。硫铝酸盐水泥熟料、无水石膏的化学组成和矿物组成见表 1 和表 2。实验用硫铝酸盐水泥由硫铝酸盐水泥熟料和无水石膏按照质量比 9:1 配制而成。实验用氯化钙溶液由无水氯化钙和去离子水配制而成。室温下将无水氯化钙溶于去离子水中, 待充分溶解后置于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的负温环境中, 备用。配制的不同浓度氯化钙溶液, 其冰点可查阅《化学化工物性数据手册》^[17]。

表 1 硫铝酸盐水泥熟料、无水石膏的化学组成
Table 1 Chemical composition of calcium sulphoaluminate cement clinker (CSA clinker) and anhydrite w/%

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O
CSA clinker	8.58	33.59	2.34	43.08	2.19	7.99	1.58	0.41
Anhydrite	6.12	0.60	0.25	38.61	2.57	49.89		

w—Mass fraction

表 2 硫铝酸盐水泥熟料、无水石膏的矿物组成
Table 2 Mineral composition of calcium sulphoaluminate cement clinker (CSA clinker) and anhydrite w/%

Material	C ₄ A ₃ $\bar{\text{S}}$	C ₂ S	C ₄ AF	CT	C $\bar{\text{S}}$
CSA clinker	63.86	24.62	7.11	2.69	
Anhydrite					84.81

1.2 制备

将配制的水泥、氯化钙溶液放入 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温实验系统, 储存 24 h 以上, 保证物料的温度与环境温度等同。

低温实验系统由成型室和养护室 2 部分组成, 内置水泥净浆搅拌机、振实台、标准法维卡仪、电子天平等相关仪器。成型室设定温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 养护室温度可根据需要设定为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。试样成型、养护等操作均在该低温实验系统内进行。

采用水泥净浆试样, 其水灰比均固定为 0.4, 尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm。水泥净浆搅拌过程参照 GB/T 1346《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的成型室进行, 搅拌后浆体注入模具并置于振实台振捣 60 s, 随后移入 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的养护室无覆盖养护。所有试样 24 h 后拆模,

继续置于相同环境中养护。至设定龄期后,一部分就地破碎、研磨,并置于无水乙醇中终止水化 7 d 以上,然后在 40 °C、-0.08 MPa 下真空干燥 24 h,备用;一部分移出低温实验系统并置于保温箱,在常温环境中进行抗压强度测试。需要说明的是水拌合试样为空白组,其所用水为常温水(20±2) °C,成型时从常温环境中即取即用。

1.3 性能测试

1) 浆体冰点

若把水泥浆体理想化为 1 种均质相变材料,则负温条件下浆体是否结冰可以用凝固点来衡量。对于同一物质,其熔化对应的温度点与凝固对应的温度点为同一温度,因此通过低温量热法(LT-DSC)测定冷冻水泥浆体的熔点就可以表征其凝固点^[18–19]。通常,水溶液在降温过程中凝固即结冰对应的温度也称为冰点,为了与水泥浆体水化过程的凝结硬化区分,将浆体在负温环境中凝固对应的温度点称为冰点。

采用瑞士 METTLER DSC 3+—差示扫描量热

仪进行测试。实验时先配制氯化钙溶液,待溶液冷却至常温后备用。将水、氯化钙溶液分别和水泥混合(水灰比为 0.4)并用玻璃棒搅拌 5 min,随后挖取 30 mg 左右浆体置入仪器。以 30 °C/min 降温速率从 20 °C 快速降低至-70 °C;-70 °C 恒温 5 min;以 5 °C/min 升温速率从-70 °C 逐渐升高至 20 °C。通过升温阶段获得样品的 LT-DSC 曲线。

2) 水化温升

使用美国 OMEGA 公司生产的 RDXL4SD 温度数据记录仪自动收集水泥水化放热过程中的温度数据。-10 °C 条件下称取 16%~28%氯化钙冷溶液(溶液中水的质量固定为 200 g)倒入水泥净浆搅拌锅中,再称取 500 g 硫铝酸盐水泥倒入搅拌锅和液体一同搅拌,搅拌后迅速将浆料注入自制装置(如图 1 所示)开始测温,每 30 s 自动记录一次数据。需要说明的是空白组为-10 °C 条件下采用常温水拌合冷水水泥并在-10 °C 条件下测试,而对照组为常温条件下常温水拌合常温水水泥并在常温条件下测试。

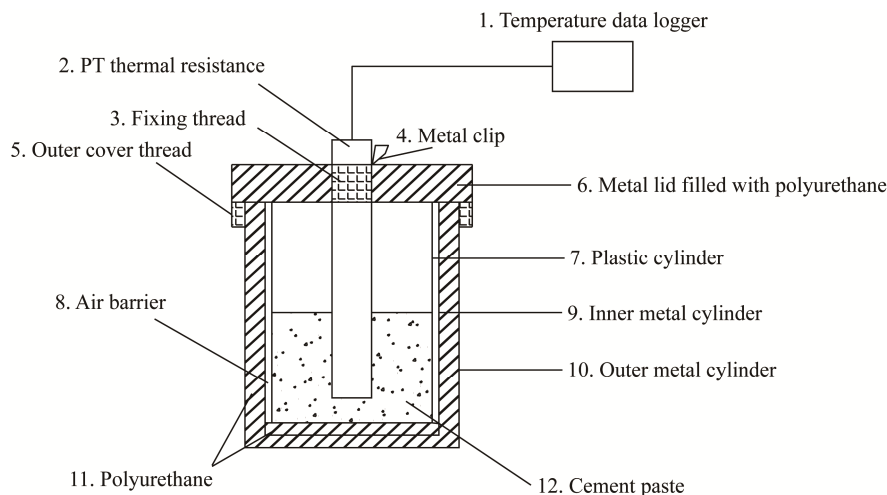


图 1 自制测温装置

Fig. 1 Self-made temperature measuring device

3) 凝结时间

参照 JC 933—2003《快硬硫铝酸盐水泥、快硬铁铝酸盐水泥》进行实验。为使不同浓度之间有可比性,所有试样均采用 16%氯化钙溶液拌合时标准稠度对应的水灰比,即水灰比固定为 0.32。

4) 抗压强度

采用无锡建仪仪器机械有限公司生产的 TYE-300D 全自动压力试验机进行测试。试样从保温箱中取出后立即置于压力机夹具,以(2 400±200) N/s 的速率匀速加载直至破坏,将 1 组 6 个抗压强度测定值的平均值作为实验结果。

5) 物相组成

采用德国 Bruker AXS D8-Advance X 射线衍射仪进行测试。铜靶,石墨单色器,电压 40 kV,电流 200 mA,扫描速率 8 (°)/min (2θ),步长 0.01°,扫描范围 5°~80° (2θ)。

6) 显微结构

采用美国 FEI Quanta 250 FEG 场发射环境扫描电子显微镜进行测试。取终止水化并干燥后的水泥净浆碎块新鲜断面,喷金,二次电子(ETD)模式下观察。

7) 氯离子含量测定

参照 JTS/T 236—2019《水运工程混凝土试验检

测技术规范》中“混凝土中氯离子含量测定”试验方法对净浆中水溶性氯离子含量和氯离子总含量进行测定,水泥水化结合的氯离子含量等于氯离子总含量和水溶性氯离子含量之差。

2 结果与讨论

2.1 浆体冰点

图 2 和图 3 分别为水、氯化钙溶液拌合的硫铝酸盐水泥浆体 LT-DSC 曲线。LT-DSC 曲线中基线外推得到的温度(基线与曲线切线的交点)为熔点(T_m),即浆体冰点;基线与曲线之间的面积为熔化热(ΔH_f)^[18]。水泥浆体在由冻到融的过程中,发生相变的是孔溶液,而相变的主要成分是水^[20],故通过冻结水泥浆体熔化热可进一步计算得到冻结-熔融过程中的含冰量^[21-22],即熔化热的大小可间接表示冻结水的多少。

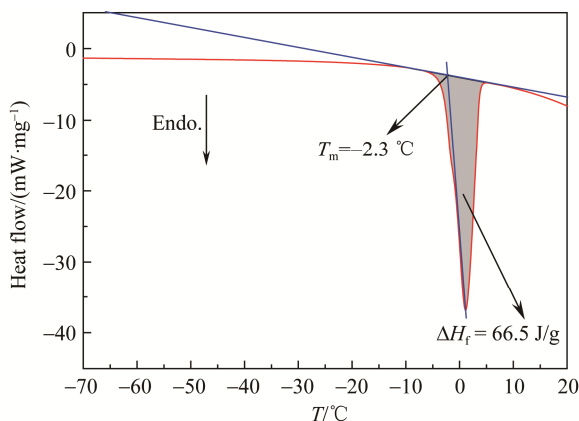


图 2 水拌合硫铝酸盐水泥浆体的 LT-DSC 曲线

Fig. 2 LT-DSC curves of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with water

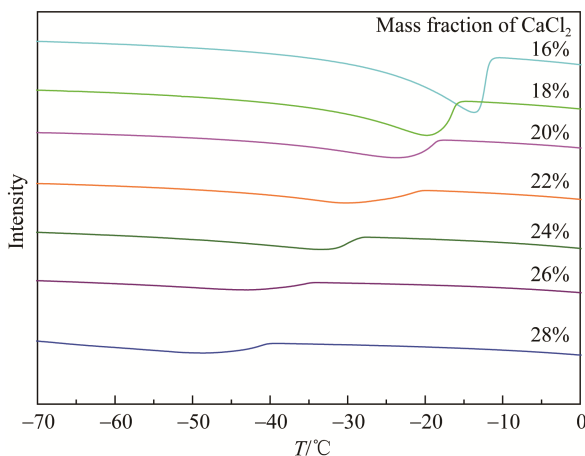


图 3 氯化钙溶液拌合硫铝酸盐水泥浆体的 LT-DSC 曲线

Fig. 3 LT-DSC curves of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with calcium chloride solution

表 3 总结了采用水和氯化钙溶液拌合的硫铝酸盐水泥浆体的冰点和熔化热数据。由表 3 可以看出,水拌合的浆体冰点高于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,即说明在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下浆体会结冰;氯化钙溶液拌合的浆体冰点均低于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,即说明浆体在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下可以维持液相环境,为水泥水化提供了前提条件。由表 3 还可发现,硫铝酸盐水泥浆体冰点和熔化热随着拌合溶液浓度升高而呈逐渐降低的趋势。造成这种现象的原因是:随着拌合溶液浓度升高,浆体中孔溶液离子浓度升高,液相蒸汽压降低,浆体冰点随之降低,即高浓度意味着低冰点;环境温度降低到冰点,溶液开始结冰,随之溶液浓度增大,浆体冰点降低,于是只有环境温度进一步下降后才可能再次结冰。如此反复,直至环境温度降低到设定的 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$,此时对于高浓度溶液的试样甚至只有极少部分水结冰,大部分仍然呈液态,于是就表现出浓度越高则试样的含冰量就越少,对应着熔化热数值越小。上述结果说明, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下采用浓度为 16%~28% 氯化钙溶液拌合硫铝酸盐水泥,浆体不但不会结冰,而且溶液浓度越高浆体可承受的不结冰温度越低,即采用一定浓度的氯化钙溶液在设定负温环境中拌合硫铝酸盐水泥是可行的。

表 3 氯化钙溶液拌合硫铝酸盐水泥浆体的冰点和熔化热
Table 3 Melting point and melting heat of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with calcium chloride solution

w/%	0	16	18	20	22	24	26	28
$T_m/^{\circ}\text{C}$	-2.3	-27.4	-34.5	-39.1	-47.5	-52.0	-62.4	-68.1
$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	66.5	13.6	10.1	5.1	2.9	1.2	0.7	0.5

2.2 浆体内部水化升温

图 4 为不同拌合条件下试样内部温度变化曲线。由图 4 可以看出,常温($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下用常温水拌合常温硫铝酸盐水泥,浆体在约 130 min 时出现温升极大值(约 $91\text{ }^{\circ}\text{C}$),对应硫铝酸钙等矿物的水化。此条件下,水化放热主要集中在 12 h 内。

在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,常温水拌合冷硫铝酸盐水泥,浆体内部温度变化与常温浆体相比有明显不同:10 min 时达到温升极大值(约 $4.8\text{ }^{\circ}\text{C}$),随后温度逐渐降低,趋于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$;随后试样温度长时间处于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境,持续将近 4 h;此阶段后,浆体温度逐渐降低直至跟环境温度相同。该浆体展现上述温度变化规律的原因为:在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,初期存在充足且高于环境温度的液态水,促使水泥水化并放热,进而

导致浆体温度升高；然而，由于冷水泥水化速率过慢，这种温升程度有限；随后浆体温度总体上受负温环境的控制，溶液、未水化水泥颗粒及水化产物等组分的温度将逐渐下降，水化反应进一步延缓，水化放热已不足以抵抗负温迫使浆体温度逐渐降低；当浆体温度降低到孔溶液冰点时，溶液开始结冰，此过程使得试样较长时间保持于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近；在该阶段，溶液将逐渐结冰，最终无溶液存在，之后浆体温度再次下降，并逐渐由 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 趋同于环境温度。

在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下，氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥，浆体存在明显且维持较长时间的温升过程，说明水泥发生了持续水化。浆体达到温度极大值(约 $16.3\text{ }^{\circ}\text{C}$)后，水化虽然仍在继续，但负温环境对浆体的降温作用占主导地位，因此浆体温度持续下降，直到与环境温度一致。16%和 28%氯化钙溶液的冰点分别为 $-12.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-34.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，且随着水化的进行则水不断被消耗，溶液浓度进一步提升、冰点进一步下降，因此 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下浆体总处于不结冰状态。然而，这 2 种浓度溶液拌合试样的温升过程有明显差别：16%氯化钙冷溶液拌合浆体在约 90 min 时出现温升极大值，28%氯化钙冷溶液拌合浆体虽然温升极大值相差无几，但出现时间明显延后，推迟了约 60 min。上述这种温升曲线的变化，再次印证了 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下采用氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的可行性。

与 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下常温水拌合冷水泥相比，分别采用 16% (质量分数)、28% 氯化钙冷溶液拌合的浆体存在明显而持续的水化温升过程，这表明氯化钙溶液拌合可以防止浆体冻结，同时保证水泥水化持续进行。

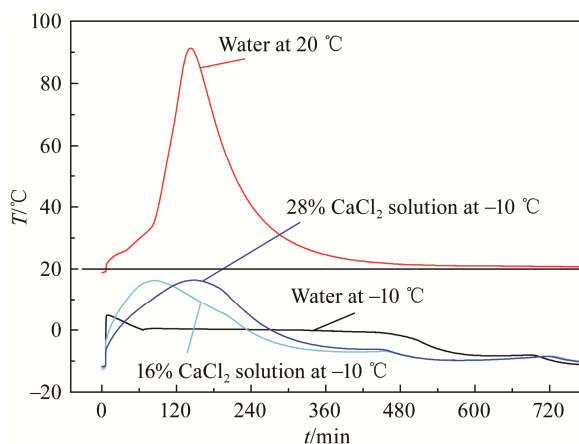


图4 不同拌合条件下硫铝酸盐水泥浆体内部温度曲线
Fig. 4 Temperature curves of calcium sulfoaluminate cement at different mixing conditions

2.3 凝结时间

图 5 为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥获得浆体的凝结时间。由图 5 可以看出，随着溶液浓度升高，浆体初、终凝时间逐渐延长，浓度 16% 时浆体凝结硬化快(初凝和终凝时间分别为 15 min 和 24 min)，而浓度 28% 时浆体凝结硬化慢(初凝和终凝时间分别为 85 min 和 155 min)。氯化钙溶液处于低浓度时浆体的初、终凝时间稍有延长，但当其浓度超过 22% 时初、终凝时间将显著延长：浓度从 16% 增大至 20%，初凝时间仅延长了 7 min，终凝时间仅延长了 11 min；浓度从 22% 增大至 28%，初凝时间延长了 60 min，终凝时间延长了 115 min。造成这种现象的原因可能是高浓度氯化钙溶液拌合下，氯化钙与水泥矿物或者水化产物之间发生反应生成络合物包裹在水泥颗粒表面，阻碍离子迁移，使得水泥水化反应减缓，进而导致凝结时间延长。

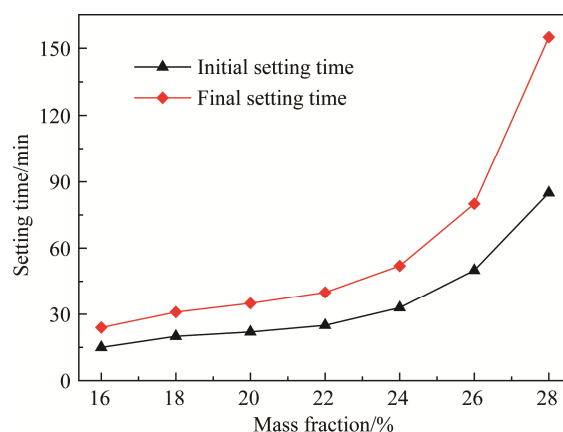


图5 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥试样的凝结时间

Fig. 5 Setting time of cold calcium sulfoaluminate cement paste mixed with cold calcium chloride solution at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.4 抗压强度

实验表明 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下常温水拌合冷硫铝酸盐水泥获得的浆体在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中养护的 1、3 d 和 28 d 抗压强度均只有 6.0 MPa 左右，且强度并不随龄期延长而增长。造成这种现象的原因为：在负温环境中，常温水在未结冰前可触发硫铝酸盐水泥水化，但负温环境显著降低了水化速率，因此早期强度极低；随着时间的延长，浆体温度将趋于负温环境温度，水结冰而不能参与水化反应，强度不再增长。上述现象印证了水拌合浆体冰点高于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的实验结果(如图 2 所示)，同时也证明了水拌合浆体

在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中养护会结冰的实验结果(如图 4 所示)。由此可见,采取常温水拌合冷硫铝酸盐水泥的方法并不能实现水泥持续水化,即说明这种方案并不适于低于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的负温环境。图 6 为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥获得的浆体在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中养护不同龄期的抗压强度。由图 6 可知,相比于常温水拌合试样,不同浓度氯化钙冷溶液拌合试样的强度远远高于前者。尤其是低浓度(16%)氯化钙冷溶液拌合的试样,其 1、3 d 和 28 d 强度甚至分别超过 40.0、60.0 MPa 和 80.0 MPa。然而,随着溶液浓度升高,试样抗压强度逐渐降低,浓度 16% 时试样抗压强度高(1 d 和 28 d 抗压强度分别为 41.0 MPa 和 85.2 MPa),而浓度 28% 时试样抗压强度低(1 d 和 28 d 抗压强度分别为 24.3 MPa 和 57.7 MPa),具体表现为:氯化钙溶液处于低浓度时抗压强度随浓度升高而稍有降低,但当其浓度超过 22% 时抗压强度将显著降低。例如,浓度从 16% 增大至 20%,1 d 和 28 d 抗压强度降幅仅为 7.6% 和 3.8%;但当浓度从 22% 增大至 28%,1 d 和 28 d 抗压强度降幅高达 28.9 % 和 22.1%。造成这种现象的原因可能为高浓度氯化钙条件下形成络合物的包裹作用阻碍了水化反应。

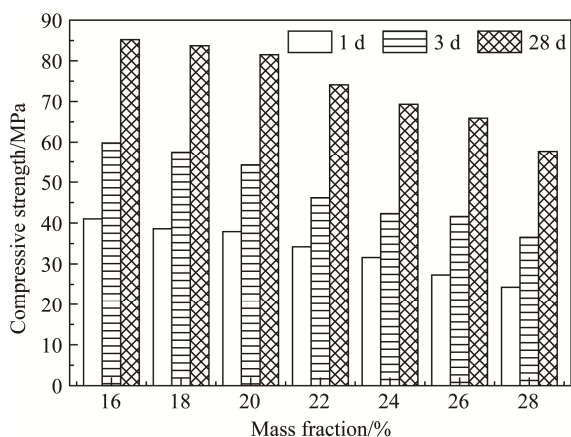


图 6 氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥试样在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护下的抗压强度

Fig. 6 Compressive strength of cold calcium sulphoaluminate cement paste mixed with cold calcium chloride solution at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.5 水化产物物相组成

图 7、图 8 分别为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下常温水、氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥 1 d 水化试样的 XRD 谱。由图 7 可以看出,采用常温水拌合试样的水化产物主要是钙矾石(Aft, 化学式 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)。

由图 8 可知,溶液浓度 16% 时,水化产物主要是钙矾石;溶液浓度 28% 时,水化产物主要是 Friedel 盐(F 盐, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。溶液浓度为 16%、18% 和 20% 时,钙矾石衍射峰位置和强度无明显变化;溶液浓度为 22% 时,钙矾石衍射峰减弱,同时出现 F 盐衍射峰;随着溶液浓度进一步升高,钙矾石衍射峰明显减弱, F 盐衍射峰变得更为明显。造成这种现象的原因可能为:溶液浓度为 16%、18% 和 20% 时,无水硫铝酸钙水化生成的 AFt 在此浓度条件下可稳定存在;当溶液浓度超过 22% 时,生成的 AFt 变得不稳定,其结构中的硫被氯取代。当硫部分被氯取代时, AFt 晶体面间距减小,衍射角变大,峰位发生偏移,此时表现为 AFt 衍射特征峰的劈裂;当硫全部被氯取代时,则 AFt 转化为 F 盐。

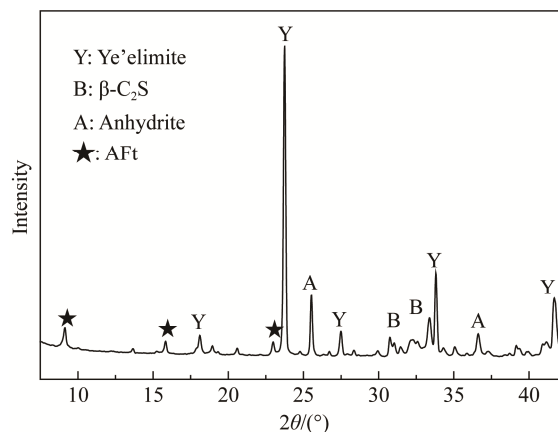


图 7 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下常温水拌合冷硫铝酸盐水泥的 1 d 水化试样 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of hydration products in cold calcium sulphoaluminate cement pastes with normal temperature water for 1 d at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.6 水化产物显微结构

图 9 为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下常温水、氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的 1 d 水化试样 SEM 照片。由图 9a 可发现,1 d 水化试样中除了未水化的水泥颗粒外还可见水化形成的针棒状钙矾石,说明负温并不影响水化产物形貌。由图 9b~图 9d 可发现,溶液浓度 16% 时可以观察到针棒状的钙矾石晶体;溶液浓度 22% 时可以观察到六方板状晶体;溶液浓度 28% 时可以观察到簇拥呈花瓣形的六方板状晶体。由于单硫型水化硫铝酸钙(AFm, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)和 F 盐均为六方板状晶体^[23],因此单从形貌上无法识别 AFm 和 F 盐。图 10 为微区 A1 和微区 A2 的成

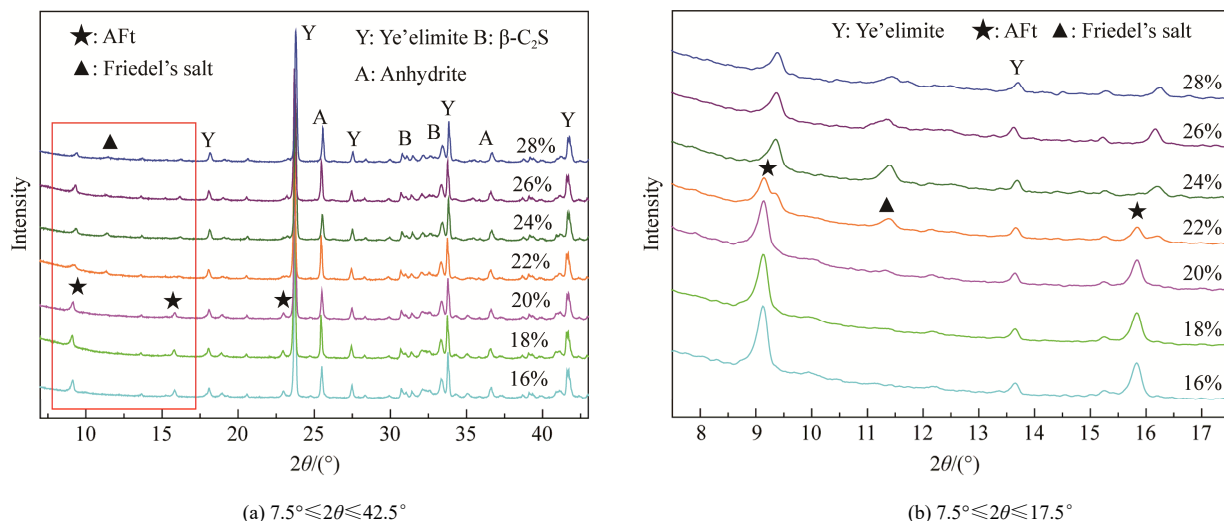
图8 -10°C 条件下氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的1 d水化试样XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of hydration products in cold calcium sulphoaluminate cement pastes with cold calcium chloride solution for 1 d at -10°C

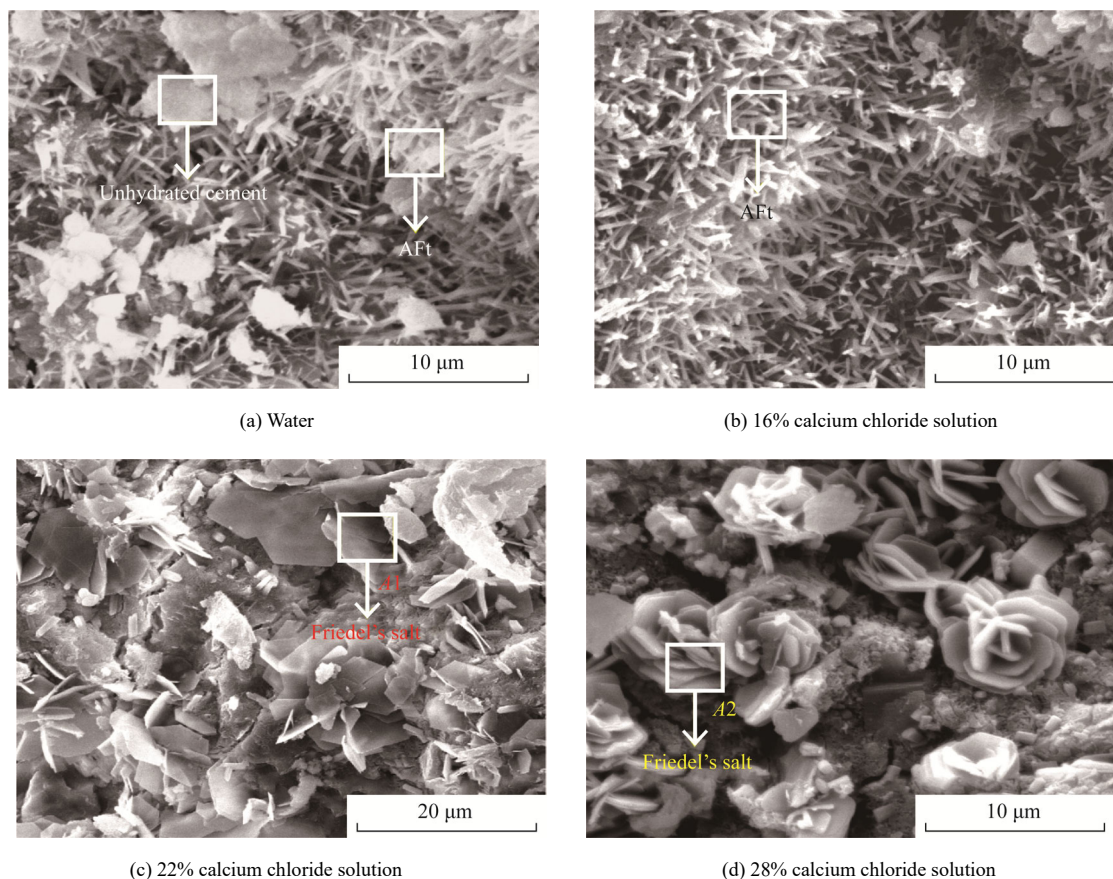
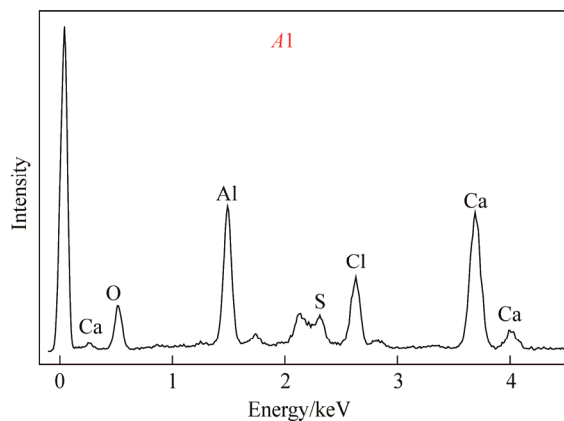
图9 -10°C 条件下常温、氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的1 d水化产物SEM照片

Fig. 9 SEM of hydration products in cold calcium sulphoaluminate cement pastes with normal temperature water and cold calcium chloride solution for 1 d at -10°C

分分析图谱和元素含量列表。根据图 10 EDS 结果可知, 上述六方板状晶体为 F 盐。以上结果说明当溶液浓度大于 22% 时, 确实有 F 盐生成, 这印证了衍射分析结果(如图 8 所示)。

2.7 氯离子含量

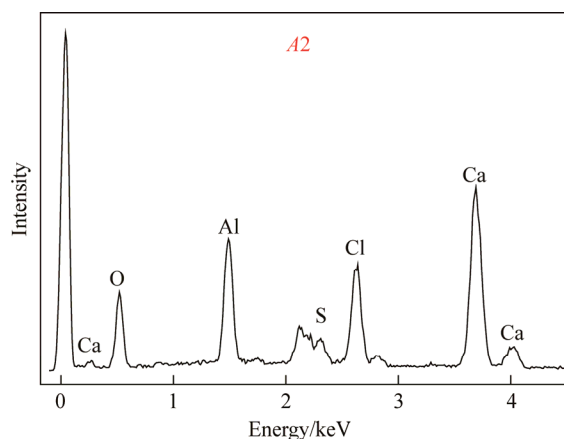
图 11 为 -10°C 条件下氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的 1 d 水化试样结合氯离子含量曲线图。从图 11 可以看出, 溶液浓度 16% 时, 水溶性氯离子



(a) EDS of area A1

Formula	w/%	x/%
O K	42.46	61.19
Al K	16.02	13.69
S K	2.76	1.98
Cl K	11.23	7.30
Ca K	27.54	15.84
Total	100.00	100.00

x—Mole fraction.

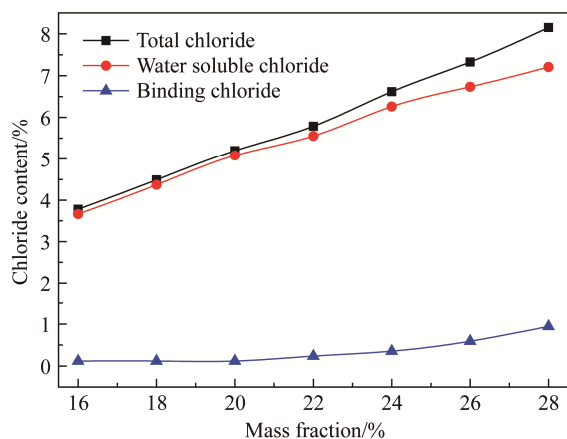


(b) EDS of area A2

Formula	w/%	x/%
O K	49.40	68.10
Al K	11.34	9.27
S K	1.26	0.87
Cl K	11.90	7.40
Ca K	26.10	14.36
Total	100.00	100.00

图 10 微区成分分析谱和元素含量列表

Fig. 10 EDS spectrum of area A1 and A2 in figure 9

图 11 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的 1 d 水化试样氯离子含量Fig. 11 Chloride content of hydration products in cold calcium sulphoaluminate cement pastes with cold calcium chloride solution for 1 d at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

含量接近氯离子总含量, 结合氯离子含量极低; 而溶液浓度 28% 时, 结合氯离子含量约为 0.95%。溶液浓度分别为 16%、18% 和 20% 时, 试样中主要是

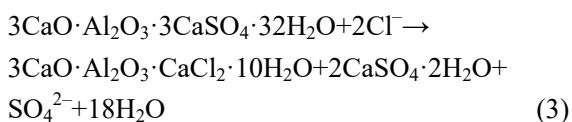
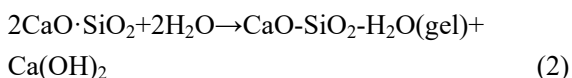
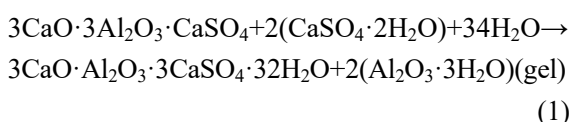
水溶性氯离子; 溶液浓度 22% 时, 有少量结合氯离子存在; 随着溶液浓度进一步升高, 结合氯离子含量逐渐增大。造成这种现象的原因可能为: 溶液浓度分别为 16%、18% 和 20% 时, 无水硫铝酸钙水化生成的 AFt 在此浓度条件下可稳定存在, 氯化钙不参与水泥水化反应; 当溶液浓度超过 22% 时, 生成的 AFt 变得不稳定, 氯化钙进一步参与水泥水化反应生成 F 盐, 并且溶液浓度越高, 生成的 F 盐越多, 结合氯离子含量也越高。

2.8 氯化钙溶液作用机理讨论

氯化钙溶液中由于钙离子和氯离子填充在水分子间隙, 破坏了氢键作用, 使得溶液中的水无法跟纯水一样在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 结冰, 从而起到防冻作用^[24]。氯化钙冷溶液拌合冷水泥后, 水泥颗粒溶解于氯化钙溶液中, 使得浆体中溶液离子浓度增大, 液相蒸汽压降低, 从而浆体冰点较氯化钙初始溶液的冰点更低 (图 3)。因此, 采用氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥, 既能够提供液相实现 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冷物料拌合, 还可以防止浆体结冰 (图 3 和图 4)。

氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的水化是 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 五元系统内所发生的化学反应, 该系统主要发生如式(1)和式(2)所示的反应^[25]。此外, 该系统富含氯离子, 且水化产物主要为钙矾石, 因此可能存在钙矾石与氯离子间的化学作用。水泥基材料中氯离子一般有 3 种存在形式^[26–27]: 1) 与铝酸三钙发生化学反应生成 F 盐, 实现化学结合; 2) 以吸附的方式物理结合于水化产物; 3) 游离在孔溶液中。虽然 Midgley 等^[28]认为钙矾石不具有结合氯离子的能力, 但 Buck 等^[29]认为内掺氯盐时钙矾石能够与氯离子反应转变为 F 盐。外部盐溶液浸泡时, 钙矾石在不同氯离子浓度下也表现出截然不同的氯离子结合能力。低浓度氯盐溶液浸泡下钙矾石可以稳定存在, 不具有结合氯离子的能力^[30–32]; 而盐溶液中氯离子浓度超过 2 mol/L 时, 钙矾石变得不稳定, 会部分溶解并与氯离子反应生成 F 盐^[33]。F 盐的存在可能会建立阻碍离子迁移的物理屏障^[34–35]。

图 8 所示的 XRD 结果、图 9c 与图 9d 的 SEM 照片和图 11 的氯离子含量结果可以证实: 当溶液浓度增大到 22% (2.5 mol/L) 以上时, 钙矾石可以与氯离子反应生成 F 盐[如反应(3)]。图 4 所示的水化温升结果、图 5 所示的凝结时间结果和图 6 所示的抗压强度结果可证实: 高溶液氯化钙溶液拌合下水化放热明显推迟, 凝结时间显著延长, 抗压强度显著降低。由此可知, 当采用浓度超过 22% 的氯化钙溶液拌合时由于生成了 F 盐, 阻碍进一步的水化反应, 从而使得凝结时间延长, 强度降低。



3 结论

1) $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下采用浓度 16%~28% 的氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的浆体没有发生结冰现象。浆体冰点较氯化钙初始溶液的冰点更低, 且随溶液浓度增大而呈逐渐降低的趋势。

2) 氯化钙溶液浓度影响硫铝酸盐水泥浆体水化放热、凝结时间和硬化体抗压强度。分别采用

16%、28% 氯化钙冷溶液拌合的浆体存在明显而持续的水化温升过程, 证实了该条件下水泥水化的启动与持续进行; 提高溶液浓度, 浆体达到水化温升最高温度对应的时间延长, 从 16% 时的约 90 min 延长至 28% 时的约 150 min。溶液浓度从 16% 增大至 20%, 浆体的初、终凝时间稍有延长, 抗压强度稍有降低: 初凝和终凝时间仅分别延长了 7 min 和 11 min, 1 d 和 28 d 抗压强度仅分别降低了 7.6% 和 3.8%; 而溶液浓度从 22% 增大至 28%, 浆体初、终凝时间显著延长, 抗压强度显著降低: 初凝和终凝时间分别延长了 60 min 和 115 min, 1 d 和 28 d 抗压强度分别降低了 28.9% 和 22.1%。

3) 氯化钙溶液浓度影响硫铝酸盐水泥水化产物组成、显微结构和氯离子含量。溶液浓度 16% 时, 水化产物主要是钙矾石, 以针棒状晶体存在, 试样中结合氯离子含量极低; 溶液浓度 22% 时, 水化产物有六方板状 F 盐生成, 试样中存在少量结合氯离子; 溶液浓度 28% 时, 水化产物主要是 F 盐, 以花瓣形的六方板状晶体存在, 试样中含有 0.95% 左右结合氯离子。

4) $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下氯化钙冷溶液拌合冷硫铝酸盐水泥的适宜浓度为 16%~20%, 此条件下初凝和终凝时间分别为 15~22 min 和 24~35 min, 1 d 和 28 d 抗压强度分别为 37.9~41.0 MPa 和 81.5~85.2 MPa。

参考文献:

- [1] KHAN J, KUMAR G S. Influence of binary antifreeze admixtures on strength performance of concrete under cold weather conditions[J]. J Build Eng, 2020, 34(5): 1–8.
- [2] CHOI S H, LEE H S, CHOI H K, et al. Experimental research on development of heated form incorporating exothermic reaction powder to protect concrete in cold weather[J]. Constr Build Mater, 2017, 135: 30–36.
- [3] GUO J B, LIU L, WANG Q. Application self-regulating heating cable curing of concrete in winter[J]. Appl Mech Mater, 2014, 638–640(9): 1531–1535.
- [4] KIM P. Minimum curing time prediction of early-age concrete to prevent frost damage[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(3): 1439–1449.
- [5] LEE G C, HAN M C, BAEK D H, et al. Effect of heat curing methods on the temperature history and strength development of slab concrete for nuclear power plant structures in cold climates[J]. Nucl Eng Technol, 2012, 44(44): 523–534.
- [6] WON J Y, LEE S H, PARK T W, et al. Basic applicability of an insulated gang form for concrete building construction in cold weather[J]. Constr Build Mater, 2016, 125: 458–464.
- [7] DEMIRBO A R, KARAG L F, POLAT R, et al. The effects of urea on strength gaining of fresh concrete under the cold weather conditions[J]. Constr Build Mater, 2014, 64: 114–120.
- [8] KARAGOL F, DEMIRBOGA R, KHUSHEFATI W H. Behavior of

- fresh and hardened concretes with antifreeze admixtures in deep-freeze low temperatures and exterior winter conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 76: 388–395.
- [9] POLAT R. The effect of antifreeze additives on fresh concrete subjected to freezing and thawing cycles[J]. *Cold Reg Sci Technol*, 2016, 127(7): 10–17.
- [10] ZHANG G, YANG Y, YANG H, et al. Calcium sulfoaluminate cement used as mineral accelerator to improve the property of Portland cement at sub-zero temperature[J]. *Cem Concr Comp*, 2019, 106(2): 103452–103452.
- [11] LI P, GAO X, WANG K, et al. Hydration mechanism and early frost resistance of calcium sulfoaluminate cement concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 239: 117862–117862.
- [12] HUANG G, PUDASAINEE D, GUPTA D, et al. Hydration reaction and strength development of calcium sulfoaluminate cement-based mortar cured at cold temperatures[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 224: 493–503.
- [13] QIN L, GAO X, ZHANG A. Potential application of Portland cement-calcium sulfoaluminate cement blends to avoid early age frost damage[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 190: 363–372.
- [14] ZHANGS Y, ZHAO Y L, DING H X, et al. Effect of sodium chloride concentration and pre-curing time on the properties of cemented paste backfill in a sub-zero environment[J]. *J Clean Prod*, 2020, 283(3): 12530–12530.
- [15] ALZAZA A, OHENOJA K, LANGÁS I, et al. Low-temperature (-10℃) curing of Portland cement paste-Synergetic effects of chloride-free antifreeze admixture, C-S-H seeds, and room-temperature pre-curing[J]. *Cem Concr Comp*, 2022, 125(1): 104319–104319.
- [16] 王敬宇, 叶家元, 程华, 等. 负10℃条件下缓凝剂对快硬硫铝酸盐水泥水化及强度的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(8): 1285–1294.
WANG Jingyu, YE Jiayuan, CHENG Hua, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(8): 1285–1294.
- [17] 刘光启. 化学化工物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 473–475.
- [18] MENCZEL J D, JUDOVITS L, PRIME R B, et al. Differential scanning calorimetry (DSC) in Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009: 16–18.
- [19] DAMASCENI A, DEI L, FRATINI E, et al. A novel approach based on differential scanning calorimetry applied to the study of tricalcium silicate hydration kinetics[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(44): 11572–11578.
- [20] MUELLER M, LUDWIG H M. Dolomite powder as SCM -Impact on salt frostscaling resistance[C]//15th ICCS, Prague, Czech Republic, 2019: 357–358.
- [21] MIN W, JOHANNESSON B, GEIKER M. Determination of ice content in hardened concrete by low-temperature calorimetry[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2014, 115(2): 1335–1351.
- [22] JIANG Z, DENG Z, ZHU X, et al. Increased strength and related mechanisms for mortars at cryogenic temperatures[J]. *Cryogenics*, 2018, 94(6): 5–13.
- [23] TALERO R, TRUSILEWICZ L. Morphological differentiation and crystal growth form of friedel's salt originated from pozzolan and portland cement[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(38): 12517–12529.
- [24] 贾之慎. 无机及分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 10–14.
- [25] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999: 158–165.
- [26] YUAN Q, SHI C, SCHUTTER G D, et al. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment-A review[J]. *Constr Build Mater*, 2009, 23(1): 1–13.
- [27] 王小刚, 史才军, 何富强, 等. 氯离子结合及其对水泥基材料微观结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(2): 187–198.
WANG Xiaogang, SHI Caijun, HE Fuqiang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(2): 187–198.
- [28] MIDGLEY H G, ILLSTON J M. The penetration of chlorides into hardened cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1984, 14(4): 546–558.
- [29] BUCK AD. A discussion of the paper “The penetration of chlorides into hardened cement pastes” by H. D. Midgley and J. M. Illston[J]. *Cem Concr Res*, 1985, 15(5): 933–934.
- [30] HIRAO H, YAMADA K, TAKAHASHI H, et al. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates[J]. *J Adv Concr Technol*, 2005, 3(1): 77–84.
- [31] EKOLU S O, THOMAS M, HOOTON R D. Pessimism effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(4): 688–696.
- [32] CAO Y, GUO L, CHEN B, et al. Thermodynamic modelling and experimental investigation on chloride binding in cement exposed to chloride and chloride-sulfate solution[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 246: 118398–118398.
- [33] ZIBARA H. Binding of external chlorides by cement pastes[D]. Canada: University of Toronto, 2001.
- [34] ABDALKADER A, LYNSDALE C J, CRIPPS J C. The effect of chloride on cement mortar subjected to sulfate exposure at low temperature[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 78: 102–111.
- [35] LIU J, XING F, DONG B, et al. Study on water sorptivity of the surface layer of concrete[J]. *Mater Struct*, 2014, 47(11): 1941–1951.