

负温条件下不同溶液拌合硫铝酸盐水泥性能演化规律及机制

张鸿飞¹, 任俊儒², 叶家元¹, 任雪红¹, 张洪滔¹, 翟牧楠¹, 栾政彬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. 中国人民解放军陆军勤务学院军事设施系, 重庆 401311)

摘 要: 负温条件下将与环境等温的物料现场直接拌合、浇筑、免加热养护的低温施工技术称为冷施工。为了探寻负温条件下使用冷施工方案时适合硫铝酸盐水泥水化及性能发展的拌合溶液, 采用水化温升表征、力学性能测试、X 射线衍射结合 Rietveld 精修分析、扫描电子显微镜观察等方法, 研究了-10 °C 条件下有机与无机 2 大类共 10 种溶液拌合硫铝酸盐水泥的性能演化规律及机制。结果表明: 氯化钙和硝酸钙溶液可促进水化, 表现为水化温升大、早期强度高, 试样峰值温度分别可达 23.6 °C 和 20.4 °C, 12 h 抗压强度分别可达 21.5 MPa 和 16.5 MPa; 两者 28 d 抗压强度分别为 101.8 MPa 和 19.6 MPa。碳酸钾溶液拌合试样水化温升较大、早期强度较高, 试样峰值温度可达 7.7 °C, 12 h 抗压强度可达 13.9 MPa, 但 28 d 抗压强度仅增长至 19.3 MPa。氯化镁、氯化钠和亚硝酸钠溶液水化促进作用不明显, 水化温升小、早期强度低, 试样峰值温度均低于 5 °C, 12 h 抗压强度均小于 5 MPa, 但 28 d 抗压强度增长明显, 分别达到 74.0、42.7 MPa 和 39.2 MPa。甲醇、乙醇、乙二醇和丙三醇溶液几乎不具备水化促进作用, 水化温升不明显(试样峰值温度不超过-5 °C)、12 h 几乎不具备强度, 且 28 d 后甲醇、乙醇和乙二醇溶液拌合试样的抗压强度也极低; 然而, 丙三醇溶液拌合试样 28 d 抗压强度可达到 23.5 MPa。-10 °C 条件下宜采用氯化钙溶液拌合硫铝酸盐水泥, 此条件下可获得足够高的早、后期强度。

关键词: 冷施工; 拌合溶液; 硫铝酸盐水泥; 水化

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0624-17

网络出版时间: 2023-12-01



建筑工程冬期施工通常采取骨料暖仓预热、热水拌合、外加剂促凝增强与浆体保温输送、暖棚浇筑、混凝土蒸汽加热养护等措施^[1-3], 工艺繁琐, 建设成本高, 对场地要求苛刻, 因此迫切需要开发一种免加热拌合、浇筑、养护且可正常或快速凝结硬化的施工新技术。负温条件下将与环境等温的物料现场直接拌合、浇筑、免加热养护的低温施工技术称为冷施工。除溶液需做额外防冻措施外, 冷施工技术与常温施工技术的工艺过程几乎相同, 故其可显著提高低温和负温环境下的施工效率、降低施工要求。冷施工技术不仅适用于中国东北及西北高原等寒冷地区, 更适用于远离物资保障且气候更为严酷的南北极等极端环境, 近年来受到广泛关注。

拌合溶液是冷施工技术的关键, 其既要保证溶

液自身及拌合试样在负温环境中不结冰, 还要触发水泥水化反应并能支撑反应持续进行。另一方面, 水泥的胶凝活性, 不仅取决于熟料矿物组成及其结构^[4-5], 更取决于所处液相环境^[6]。当采用不同溶液拌合时, 可能会引入可溶性的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子和 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子, 还可能引入有机基团, 使得液相 pH 值、离子浓度等性质发生变化。液相性质的变化可显著影响熟料矿物的溶出速率与溶解度, 进而影响水泥的水化过程及水化产物的稳定性^[7], 最终导致水泥性能发生改变。因此, 在冷施工条件下除了防止溶液及浆体结冰外, 还必须准确掌握拌合溶液对水泥水化及性能的影响, 否则极有可能导致浆体不凝结硬化、硬化体强度不发展。

收稿日期: 2023-06-06。 修订日期: 2023-07-17。

基金项目: 军队后勤科研項目(BLJ18C014); 国家自然科学基金重点项目(51832006); 中国建材集团攻关专项资助项目(2021HX0304)。

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。

Received date: 2023-06-06. Revised date: 2023-07-17.

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

硫铝酸盐水泥具有水化快、凝结快、强度发展快及早期强度高等特点^[8], 展示出应用于低温环境的潜力。研究表明, 正温(20 ℃)条件下成型的水泥砂浆立即转入负温(-10 ℃)条件下养护, 硅酸盐水泥砂浆即使养护 28 d 其强度也仅为 0.4 MPa, 而硫铝酸盐水泥砂浆的 28 d 强度却可达 5.8 MPa^[9]; 正温(20 ℃)条件下预养 4 h 再转负温(-10 ℃)条件下养护 2 d, 硫铝酸盐水泥试样强度是没有经历正温预养试样的 136.1%^[10]; 负温(-10 ℃)条件下养护 3 d 再转正温(23 ℃)条件下养护 28 d, 硅酸盐水泥砂浆的强度仅能达到一直处于正温(23 ℃)养护试样的 45.1%, 硫铝酸盐水泥砂浆强度则可达正温(23 ℃)养护的 117.8%^[11]。上述研究结果证实硫铝酸盐水泥在负温条件下确实可发生水化, 使试样具备一定强度。然而, 当前对于硫铝酸盐水泥在低温、负温条件下的研究, 还存在以下不足: 1) 多为常温条件下常温水拌合冷物料, 而后进行负温养护, 试样的初始温度并不与负温环境温度一致; 2) 多为正温预养后转负温养护或者负温养护后转正温养护, 试样并没有长期处于负温环境。在诸如极地等冷施工现场, 不仅物料通常处于负温状态, 而且浆体拌合后也将长时间处于负温状态。因此, 有必要深入研究负温条件下冷物料拌合、成型及长时间负温养护条件下硫铝酸盐水泥的凝结硬化行为及微观结构变化。

本实验通过测量溶液在不同浓度下的凝固点,

确定其在-10 ℃条件下使用的适宜浓度, 获得了 10 种在此负温环境中不会结冰的拌合溶液。在-10 ℃条件下, 采用同处于此负温环境的上述冷溶液分别拌合冷硫铝酸盐水泥, 观察在负温环境中硬化体力学性能的差异, 并分析试样水化温升、水化物相组成及产物显微形态的异同, 探讨负温条件下拌合溶液影响硫铝酸盐水泥性能的作用机制。本实验的结果可为硫铝酸盐水泥在负温环境下的应用提供参考。

1 实验

1.1 原材料

硫铝酸盐水泥由唐山北极熊建材有限公司生产的硫铝酸盐水泥熟料和市售硬石膏按照质量比 85:15 配制而成。表 1 和表 2 为硫铝酸盐水泥熟料、硬石膏的化学组成和矿物组成。

为确保拌合溶液在负温条件下仍能保持液态, 采用去离子水作为溶剂, 并分别采用氯化钙(CaCl_2)、氯化镁(MgCl_2)、氯化钠(NaCl)、亚硝酸钠(NaNO_2)、硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、碳酸钾(K_2CO_3)等 6 种无机类分析纯化学试剂及甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、乙二醇($(\text{CH}_2\text{OH})_2$)、丙三醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)等 4 种有机类分析纯化学试剂作为溶质。将上述 10 种试剂在常温下分别溶于去离子水中, 溶液搅拌均匀后静置 24 h, 再移入-10 ℃负温实验系统中, 陈放 24 h 以上, 备用。

表 1 硫铝酸盐水泥熟料、硬石膏的化学组成

Table 1 Chemical composition of calcium sulphoaluminate cement clinker and anhydrite w/%

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	K_2O	Σ
CSA clinker	8.58	33.59	2.34	43.08	2.19	7.99	1.58	0.41	99.76
Anhydrite	6.12	0.60	0.25	38.61	2.57	49.89			98.04

w is mass fraction. CSA is calcium sulphoaluminate cement.

表 2 硫铝酸盐水泥熟料、无水石膏的物相组成

Table 2 Mineral composition of calcium sulphoaluminate cement clinker and anhydrite w/%

Material	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	C_2S	C_4AF	CT	$\text{C}\bar{\text{S}}$	Σ
CSA clinker	63.86	24.62	7.11	2.69		98.28
Anhydrite					84.81	84.81

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ is calcium sulphoaluminate. C_2S is dicalcium silicate. C_4AF is tetracalcium aluminoferrite. CT is perovskite. $\text{C}\bar{\text{S}}$ is monocalcium silicate.

1.2 样品制备

将硫铝酸盐水泥、拌合溶液放入-10 ℃负温实验系统, 储存 24 h 以上, 保证物料的温度与环境温度等同。试样成型、养护等过程均在-10 ℃的负温实验系统内完成。

水与水泥的质量比(水灰比)固定为 0.3, 以此基

准称取相应质量的拌合溶液和水泥。

-10 ℃条件下, 将拌合溶液和水泥依次倒入搅拌锅内, 低速搅拌 120 s, 停 15 s, 接着高速搅拌 120 s; 随后, 将浆体注入尺寸为 30 mm×30 mm×30 mm 试模内; 浇筑结束后采用振实台振捣 60 次, 然后移入置物架在该负温环境中不覆膜养护。

试样养护至设定龄期后, 一部分试样从负温实验系统中取出进行抗压强度测试; 另一部分就地破碎并取样, 随后置于无水乙醇中在常温环境下终止水化至少 7 d, 然后在 40 ℃、-0.08 MPa 的条件下真空干燥, 持续时间不少于 24 h。干燥后的样品, 一部分用于显微形貌观测, 另一部分先研磨处理后

再进行物相组成分析。

1.3 性能测试

1.3.1 溶液凝固点 使用德国 Schleibinger 公司生产的 JL REF-403 型凝固点仪(测试范围 $-50\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 精度 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行测试。用滴管取 1~2 滴溶液于凝固点仪样品台, 放下样品盖板, 通过镜筒逆光观察其读数, 即可得该浓度下溶液凝固点。

1.3.2 抗压强度 采用无锡建仪仪器机械有限公司生产的 TYE-300D 型全自动压力试验机测试净浆试块强度。为避免温度变化对测试结果产生影响, 试样到龄期后, 按顺序单独从负温实验系统取出并立即放置于压力机夹具中, 以 1.0 kN/s 的速率匀速加载直至破坏。6 个试块逐一进行, 单个试块在 5 min 内完成测试。取 6 个试块的平均值作为该净浆试样的抗压强度。

1.3.3 水化温升 使用美国 OMEGA 公司生产的 RDXL4SD 型温度数据记录仪自动收集水化反应过程中的温度数据。参考 GB/T 12959—2008《水泥水化热测定方法》的直接法测量水泥浆体的温度变化。水泥质量为 500 g, 水灰比为 0.3, 在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下将拌合溶液和水泥依次倒入搅拌锅内, 低速搅拌 120 s, 停 15 s, 接着高速搅拌 120 s。将搅拌获得的水泥浆体注入测温装置^[12], 插入传感器并密封后, 开始测量试样在该负温环境中的温度变化, 每 30 s 自动记录 1 次数据。需要说明的是, 测温装置与外界存在热交换, 属于半绝热温度测试。该条件下得到的浆体温度变化在一定程度上可反映水泥水化放热的变化, 由此可比较水泥水化放热的高低及水化的快慢。

1.3.4 物相组成 采用德国 Bruker AXS 公司生产的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪进行测试。铜靶,

石墨单色器, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速率 $8\text{ }(^{\circ})/\text{min}$, 步长 0.01° , 扫描范围 $5^{\circ}\sim 65^{\circ}$ 。研磨后的样品, 一部分用于 X 射线衍射定性分析; 另一部分内掺 30% (质量比)高纯氧化铝(纯度 $\geq 99.99\%$), 进行 X 射线衍射测试, 并使用 TOPAS 软件进行定量分析。

1.3.5 显微形貌 采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 250 FEG 型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。

2 结果与讨论

2.1 溶液浓度对凝固点的影响

图 1 为掺入化学试剂后溶液凝固点随浓度的变化曲线。由图 1 可见, 不同种类溶质均可以降低溶液凝固点, 且在本实验设定浓度范围内溶液凝固点随浓度升高而逐渐降低。6 种无机溶质中, 降低凝固点效果最好的为 MgCl_2 , 其次为 CaCl_2 、 NaCl 、 NaNO_2 和 K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 降低凝固点效果最差。4 种有机溶质中, 降低凝固点效果最好的为 CH_3OH , 其次为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 降低凝固点效果最差。比较不同种类溶质降低溶液凝固点的效果, 可发现无机溶质总体上优于有机溶质。

为了实施冷施工方案, 溶液的配制浓度必须保证溶液在负温实验系统中不结冰。负温实验系统采用吊顶蒸发铝排冷却降温, 设定温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实际温度在 $-7.5\sim -12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间振荡波动。因此, 以系统的最低温度值 $-12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为凝固点基准值来确定相应的溶液配制浓度。不同拌合溶液的配制浓度如表 3 所示。

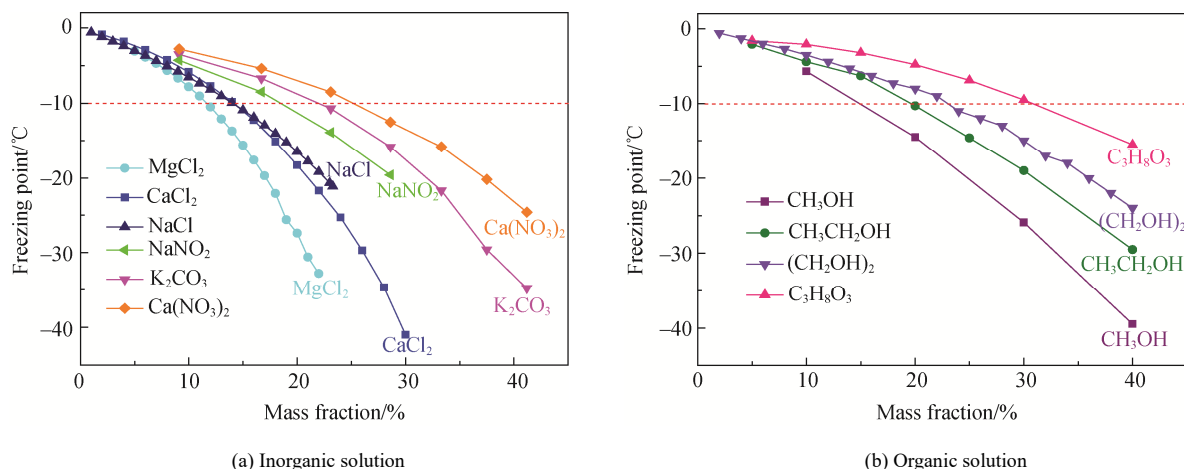


图 1 不同溶液凝固点随浓度的变化曲线

Fig. 1 Freezing point curves of the different solutions with concentration

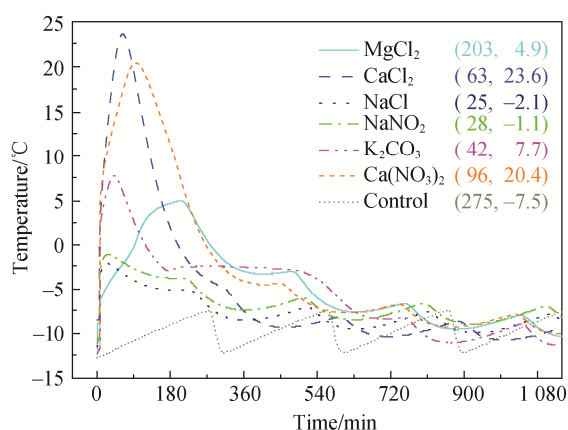
表 3 不同溶液的配制浓度

Table 3 Preparation concentration of different solutions									w/%
MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl	NaNO ₂	K ₂ CO ₃	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₂ OH) ₂	C ₃ H ₈ O ₃
13	16	16	22	25	28	18	22	26	34

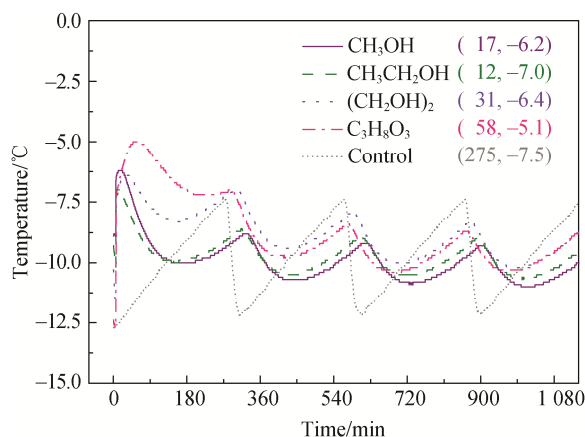
2.2 不同溶液拌合对水化温升的影响

图 2 为不同溶液拌合硫铝酸盐水泥浆体的温度

随时间的变化曲线。Control 代表负温实验系统内空气温度，括号内数值为温度极大值点对应的坐标。



(a) Inorganic solution



(b) Organic solution

图 2 不同溶液拌合的硫铝酸盐水泥的温度曲线

Fig. 2 Temperature curves of calcium sulphoaluminate cement mixed with different solutions

由图 2a 可见，6 种无机溶液拌合浆体均存在明显温升过程。其中，CaCl₂ 和 Ca(NO₃)₂ 溶液拌合浆体的水化温升显著，峰值温度分别可达 23.6 °C 和 20.4 °C；其次是 K₂CO₃ 溶液拌合浆体，峰值温度可达 7.7 °C；MgCl₂、NaCl 和 NaNO₂ 溶液拌合时水化温升较小，峰值温度均小于 5 °C，分别为 4.9、-1.1 °C 和 -2.1 °C。

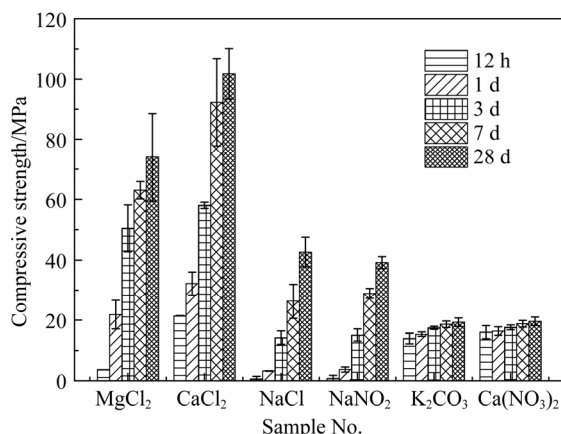
CaCl₂、Ca(NO₃)₂ 溶液拌合后浆体温度快速升高，达到极大值后逐渐降低，直至跟环境温度相同，其温升过程主要集中在 9 h 内。此过程说明：在钙盐作用下硫铝酸盐水泥发生剧烈水化且反应持续进行^[13-14]，导致初始阶段温度快速升高；达到温度极大值后，水化虽然仍在继续，但水化速率放缓、放热量降低，相应地负温环境对试样的降温作用逐渐占主导地位，进而表现为试样温度逐渐下降；当水化放热不足以抵抗负温环境的作用时，试样温度总体上受环境温度的控制，表现为逐渐趋于环境温度。需要特别说明的是，由于水泥水化不断消耗水，导致溶液浓度升高，填充于孔洞的溶液凝固点进一步降低，因此试样在此过程中始终不会结冰。上述现象证实，CaCl₂、Ca(NO₃)₂ 溶液分别拌合的硫铝酸盐水泥在此条件下确实发生了水化反应，且水化较为剧烈。

K₂CO₃ 溶液拌合浆体温度变化跟上述 2 种溶液拌合浆体存在明显不同：温度先快速升高后逐渐降低，继 42 min 出现极大值(7.7 °C)后在 176 min 时出现极小值(-2.9 °C)；此阶段后，温度开始小幅回升并长时间处于 -2.4 °C 附近，持续将近 4 h；随后，温度逐渐降低，直至跟环境温度相同。该试样展现上述温度变化规律的原因为：初期，K₂CO₃ 与 CaSO₄ 反应生成 K₂SO₄ 和难溶 CaCO₃，释放热量使得试样温度升高；随着反应程度的不断提高，放热量逐渐降低，再加上负温环境作用，试样温度达到极大值后逐渐下降；此过程由于 CO₃²⁻ 不断被消耗，溶液浓度降低，凝固点升高；当温度降低到凝固点时，溶液逐渐进入过冷阶段，故温度继续下降至 -2.9 °C；此时过冷溶液开始结冰，试样温度较长时间保持于 -2.4 °C (凝固点)附近；结冰结束，试样温度再次下降，并逐渐趋同于环境温度。

MgCl₂、NaCl 和 NaNO₂ 溶液拌合浆体的温度曲线与 CaCl₂、Ca(NO₃)₂ 溶液拌合浆体类似，但其温度升高幅度要明显低于后两者。上述结果说明，3 种溶液对水泥水化促进作用并不明显。

由图 2b 可见，CH₃OH、CH₃CH₂OH、(CH₂OH)₂ 和 C₃H₈O₃ 溶液拌合试样的水化温升极小；其中 C₃H₈O₃ 溶液拌合的试样虽然表现为温升最明显，但

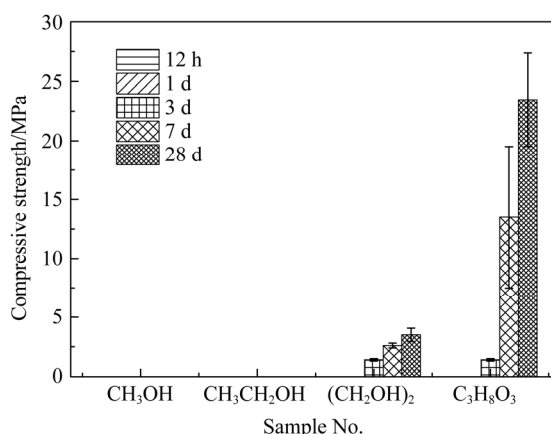
峰值温度仅为 $-5.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。上述现象说明, 4 种有机溶液拌合条件下水化缓慢甚至几乎没有进行。



(a) Inorganic solution

2.3 不同溶液拌合对抗压强度的影响

图 3 为不同溶液拌合的硫铝酸盐水泥抗压强度。



(b) Organic solution

图 3 不同溶液拌合的硫铝酸盐水泥抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of calcium sulfoaluminate cement mixed with different solutions

由图 3a 可见, 6 种无机溶液中 CaCl_2 溶液拌合的试样早期强度最高, 12 h 抗压强度可达 21.5 MPa。其次是 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合的试样, 其 12 h 抗压强度可达 16.1 MPa。 K_2CO_3 、 MgCl_2 、 NaCl 和 NaNO_2 溶液拌合的试样早期强度均较低。虽然 K_2CO_3 溶液拌合的试样 12 h 抗压强度可达 13.9 MPa, 但后三者 12 h 抗压强度均低于 5 MPa。 CaCl_2 溶液拌合的试样后期强度最高, 28 d 抗压强度高达 101.8 MPa。 MgCl_2 、 NaCl 和 NaNO_2 溶液分别拌合的试样, 也表现出较高的后期强度, 28 d 抗压强度分别达到 74.0、42.7 MPa 和 39.2 MPa。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 K_2CO_3 溶液拌合的试样后期强度低, 两者 28 d 抗压强度均低于 20.0 MPa。

CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液含有与水泥矿物相同的阳离子(Ca^{2+}), 可促进水泥水化^[13–14], 故试样表现出极高早期强度。 K_2CO_3 、 MgCl_2 、 NaCl 和 NaNO_2 溶液的水化促进作用不明显, 故试样早期强度明显低于 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合试样。需要特别指出的是, CaCl_2 、 MgCl_2 和 NaCl 等氯盐可加速氢氧化钙溶解、扩散和结晶^[15], 并可促进硅酸二钙水化, 故上述溶液拌合的试样表现出足够高的后期强度。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 会导致钙矾石晶体粗大, 容易形成薄弱点^[16], 因此其拌合试样的后期强度增长乏力, 28 d 抗压强度偏低。

相较于 CaCl_2 等 5 种无机溶液, K_2CO_3 溶液具有特殊性。在 K_2CO_3 溶液拌合条件下, K_2CO_3 会立即与水泥带入的 CaSO_4 反应生成 K_2SO_4 和 CaCO_3 , 从而导致溶液凝固点上升, 试样防冻性降低, 并最终有可能引起试样结冰, 水化终止, 强度不再增长。

需要特别说明的是, 由于测试的是没有解冻的试块, 即使 K_2CO_3 溶液拌合试样因结冰膨胀而产生微裂纹, 但试样仍然保持完整性。因此, 所测强度是冰与胶凝材料复合体的强度, 故 28 d 龄期试样并没有表现出强度倒缩, 而是呈现出较 12 h 强度稍高的强度值。

由图 3b 可见, 4 种有机溶液拌合试样早期强度均极低, 几乎不具备 12 h 抗压强度。 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 溶液拌合试样的后期强度最高, 28 d 抗压强度可达 23.5 MPa。虽然 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 溶液拌合试样经历 28 d 养护后其强度有所增长, 但仅为 3.5 MPa。 CH_3OH 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液拌合试样即使养护 28 d 后, 抗压强度仍然极低。有机溶液拌合试样的强度出现上述明显差异的原因为: CH_3OH 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 均含有极性基团($-\text{OH}$)和憎水基团($-\text{CH}_3$), 羟基端被水泥颗粒表面的 Ca^{2+} 吸附形成吸附膜, 憎水的甲基端向外伸展, 阻碍水泥颗粒与水接触^[17], 从而形成一个阻隔层, 阻碍水泥继续水化, 甚至使水化在开始后即陷入停滞状态, 相应地试样即使经历长达 28 d 养护其强度也极低。虽然 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 的羟基端也会被水泥颗粒表面的 Ca^{2+} 吸附形成吸附膜^[18], 其会严重抑制早期水化, 导致早期强度极低, 但水化仍然能够缓慢进行, 且随着水化持续进行, 有机醇分子被水化产物逐渐包裹, 吸附膜逐渐消失, 试样最终表现为后期强度能够持续增长。

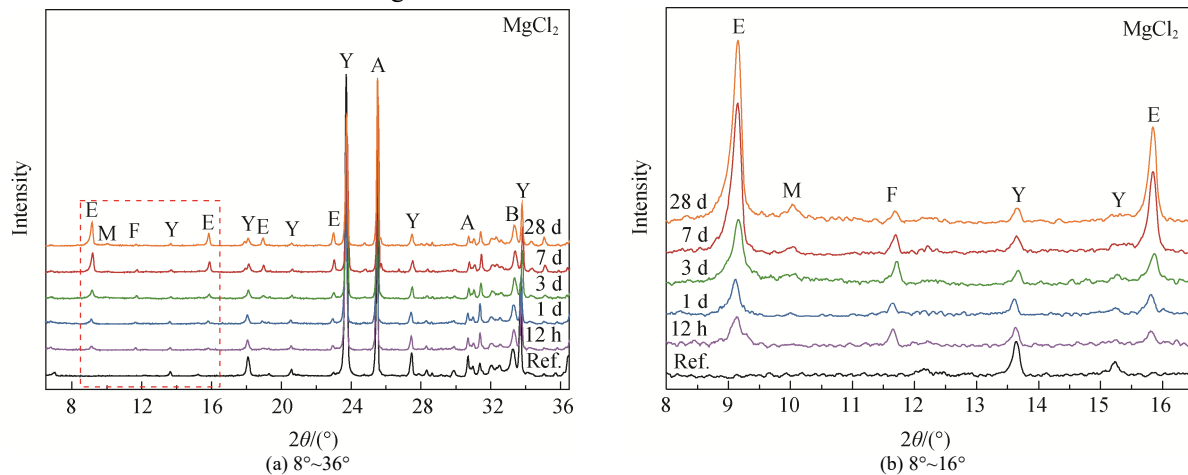
2.4 不同溶液拌合对物相组成的影响

图 4~图 13 为不同溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱。

由图 4~图 8 可见, MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl 、 NaNO_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合的试样各龄期均可发现三硫

型水化硫铝酸钙(Aft)和单硫型水化硫铝酸钙(AFm)变体的衍射特征峰, 且 AFt 衍射特征峰强度随养护时间延长均逐渐增强。上述结果说明, 5 种无机溶液拌合的硫铝酸盐水泥均可发生水化且可持续进行。关于水化产物, 除 AFt 外, $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 和

$NaCl$ 溶液拌合试样还会生成 Cl-AFm, $NaNO_2$ 溶液拌合试样还会生成 NO_2 -AFm, $Ca(NO_3)_2$ 溶液拌合试样还会生成 NO_3 -AFm。需要说明的是, Cl-AFm 即 Friedel 盐, 为 AFm 相的一种。为了方便对比, 本实验中 AFm 相统一采用 X-AFm 形式表示。



Y: Ye'elimite; B: Belite; A: Anhydrite; E: Ettringite; M: Monosulphoaluminate; F: Friedel's salt or Cl-AFm.

图 4 $MgCl_2$ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with $MgCl_2$ solution

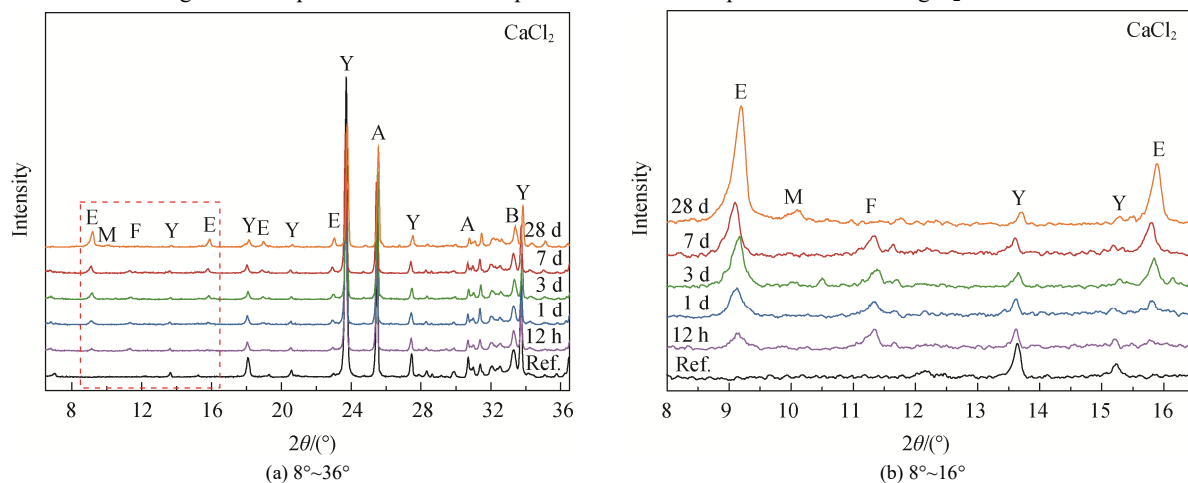


图 5 $CaCl_2$ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with $CaCl_2$ solution

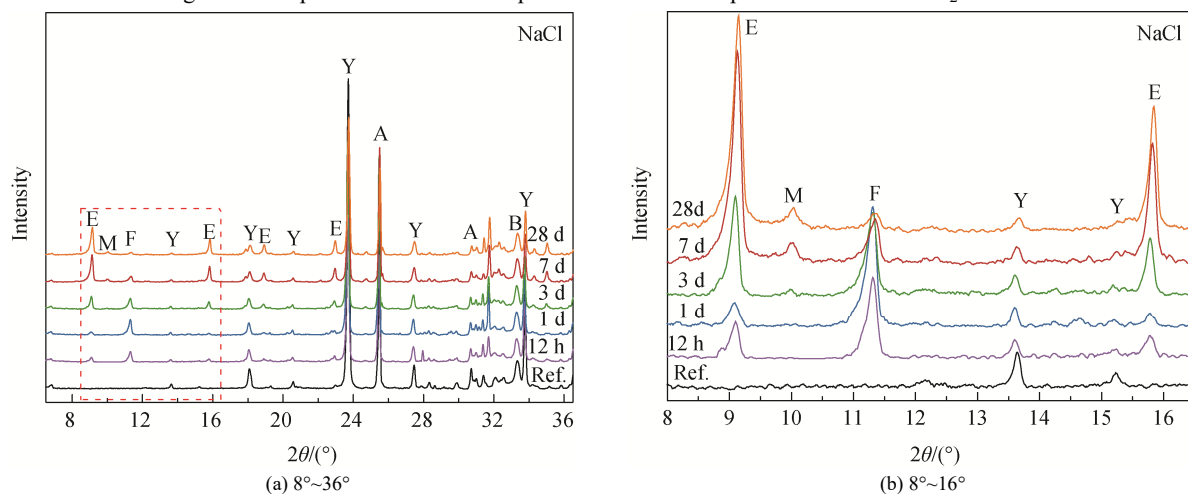
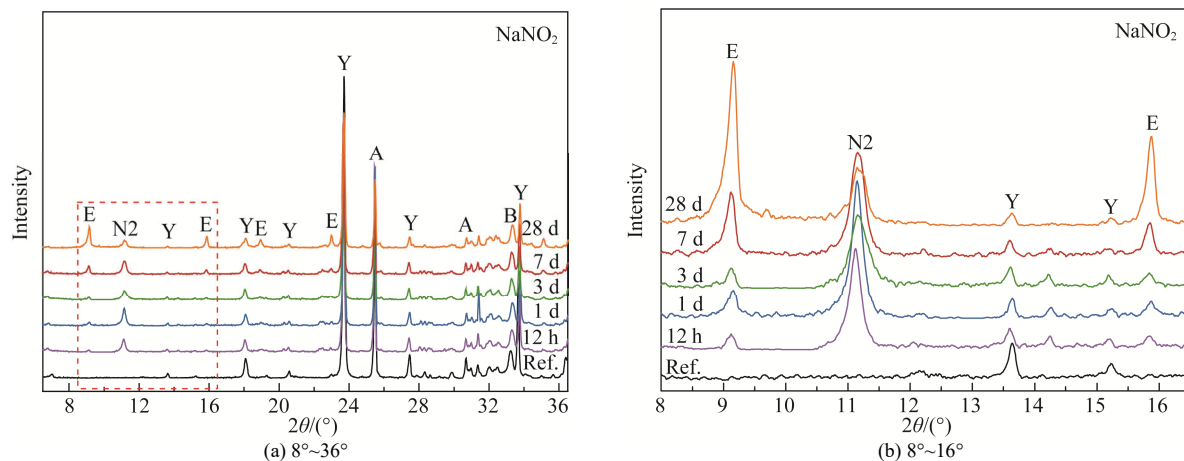


图 6 $NaCl$ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

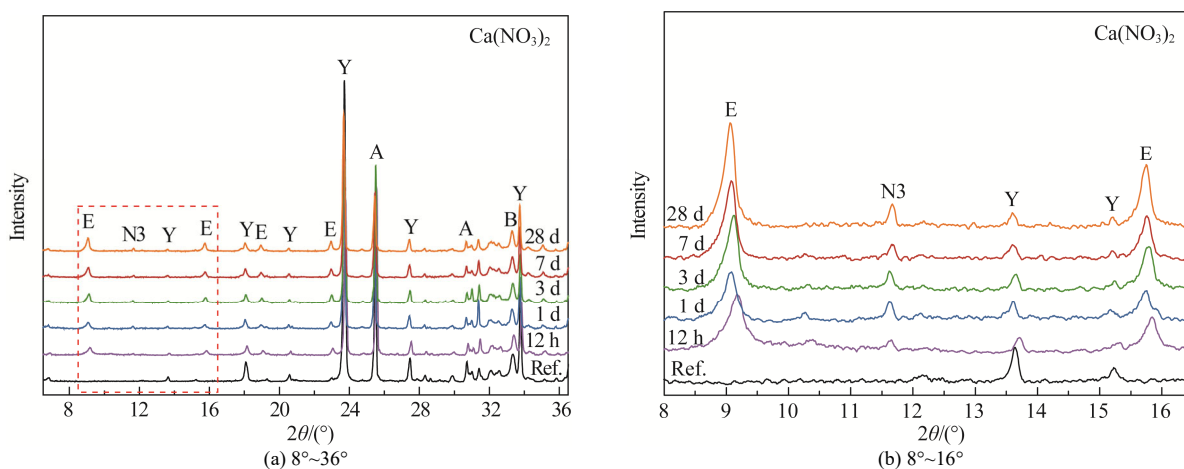
Fig. 6 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with $NaCl$ solution



N₂: NO₂-AFm.

图 7 NaNO₂ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with NaNO₂ solution



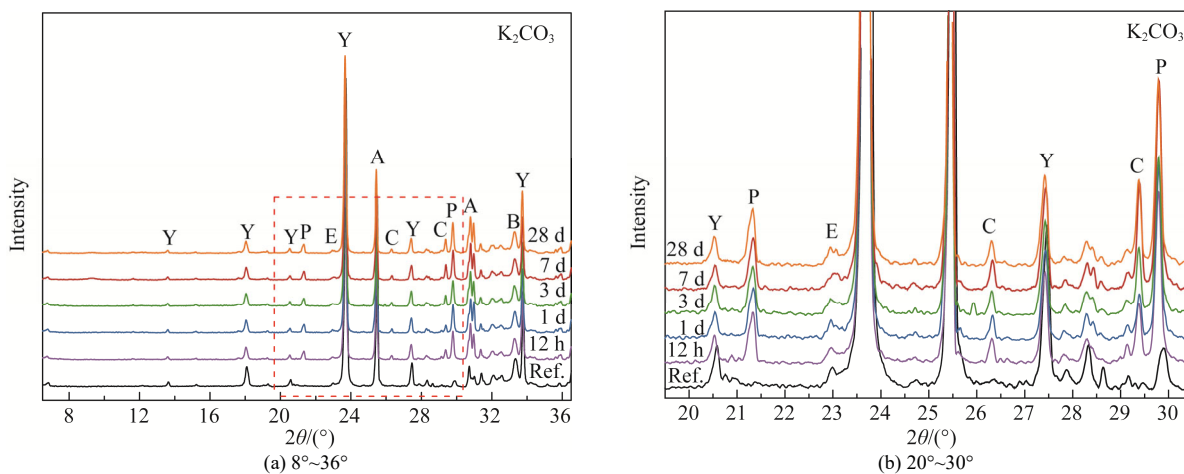
N₃: NO₃-AFm.

图 8 Ca(NO₃)₂ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with Ca(NO₃)₂ solution

由图 9 可见, K₂CO₃ 溶液拌合试样几乎观察不到 AFt 衍射特征峰, 但可明显观察到 CaCO₃ 和 K₂SO₄ 衍射特征峰。上述现象说明, 该条件下会发生 Ca²⁺、K⁺赋

存状态的变化, 即由 CaSO₄、K₂CO₃ 转化为 CaCO₃ 和 K₂SO₄。该转化有可能导致溶液凝固点升高、防冻性能减弱, 进而使得试样结冰, 水化反应无法持续进行。



C: Calcite; P: Potassium sulfate.

图 9 K₂CO₃ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with K₂CO₃ solution

由图 10~图 13 可见, CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 溶液拌合的试样各龄期均可观察到 AFt 衍射特征峰, 且 AFt 衍射峰强度随养护时间延长逐渐增强, 这说明 4 种有机溶液拌合

的硫铝酸盐水泥可发生水化并持续进行。需要说明的是, 由于高掺量醇对水化的严重抑制作用, 使得试样早期强度极低, 甚至经历 28 d 后还不具备足够强度。

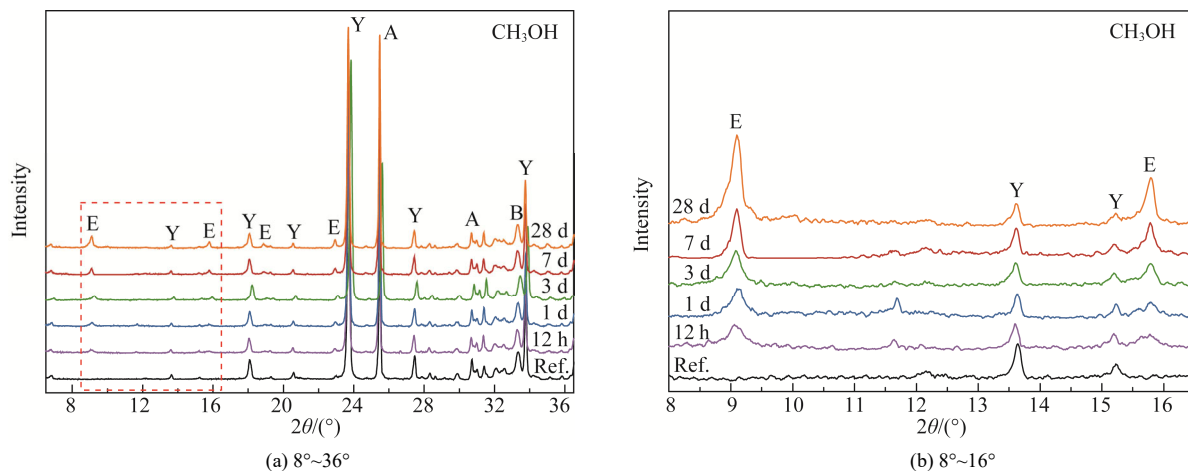


图 10 CH_3OH 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with CH_3OH solution

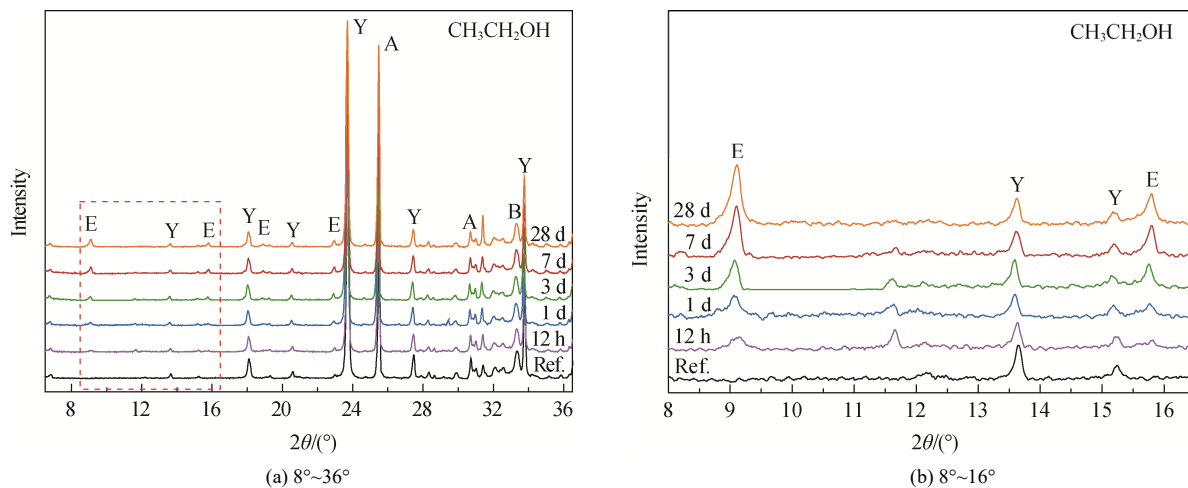


图 11 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ solution

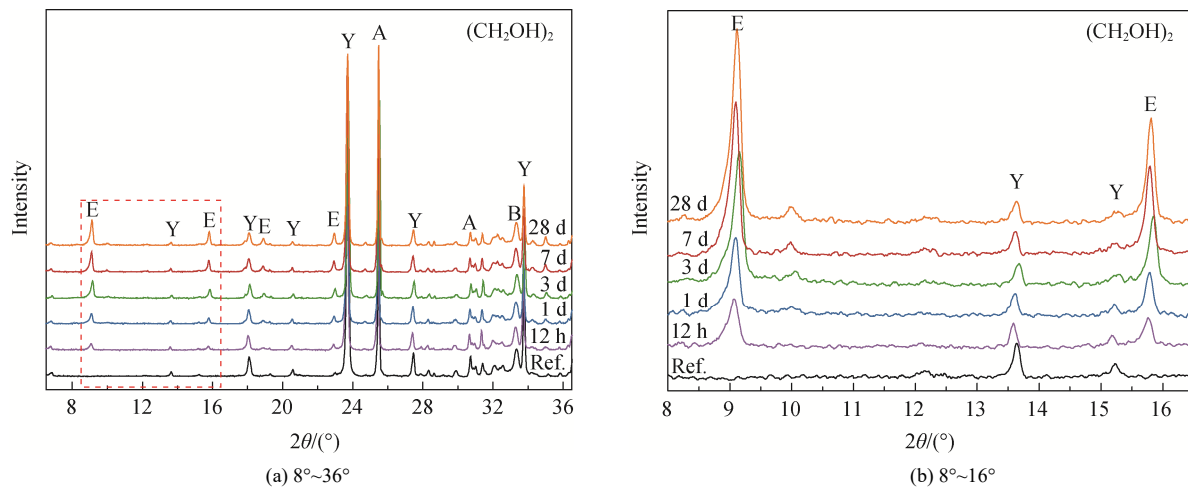


图 12 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ solution

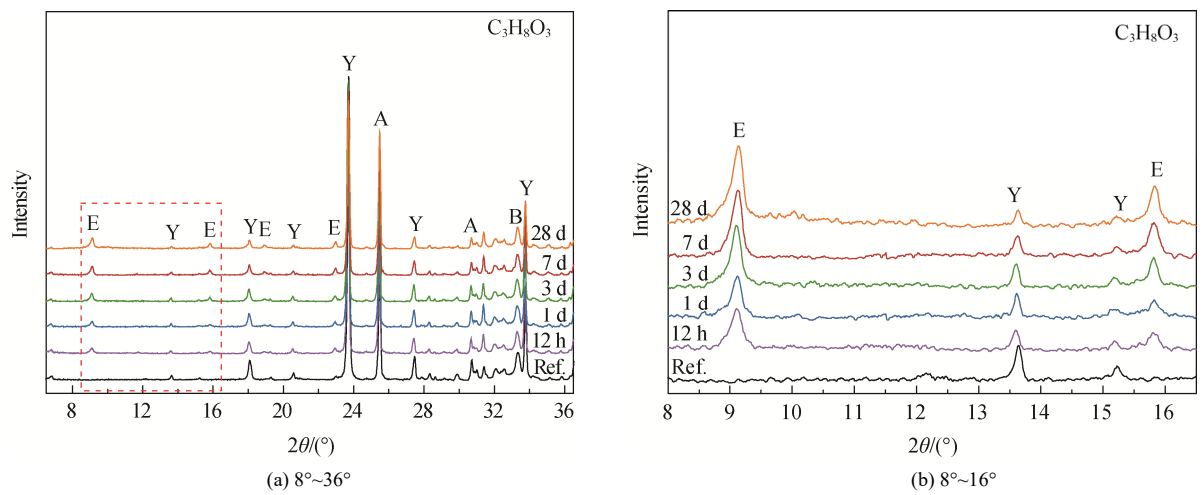


图 13 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 溶液拌合硫铝酸盐水泥的水化试样 XRD 谱
Fig. 13 XRD patterns of calcium sulfoaluminate cement paste mixed with $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ solution

为了进一步对比硫铝酸盐水泥在不同溶液拌合条件下物相组成的差异，采用 Rietveld 内标法对水化 12 h 和 28 d 试样进行了定量分析，结果分别见表 4 和表 5。

表 4 不同溶液拌合硫铝酸盐水泥水化 12 h 时的矿物组成含量

Table 4 Mineral compositions of calcium sulfoaluminate cement mixed with different solutions for 12 h

Material	w/%							R_{wp}
	Ye'elimite	Belite	Anhydrite	Ettringite	Calcite	Potassium sulfate	Others	
MgCl_2	37.79	19.38	13.78	17.04			12.01	10.82
CaCl_2	29.34	19.51	12.57	24.47			13.11	9.54
NaCl	40.80	20.85	14.68	13.30			10.37	12.36
NaNO_2	41.18	20.97	14.85	12.90			10.10	11.32
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	32.18	20.70	12.68	21.98			12.46	9.65
K_2CO_3	53.65	20.63	17.84		1.86	2.73	3.29	10.39
CH_3OH	52.92	22.41	18.21	1.26			5.20	11.91
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	53.91	22.46	18.93	0.83			3.87	12.12
$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	51.69	21.25	17.99	2.55			6.52	12.21
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	50.43	21.14	17.65	3.94			6.84	10.55

R_{wp} is weight factor, which is used to evaluate the accuracy of the fitted data results. Others are minor minerals. X-AFm phase and amorphous phase.

表 5 不同溶液拌合硫铝酸盐水泥水化 28 d 时的矿物组成含量

Table 5 Mineral composition of calcium sulfoaluminate cement mixed with different solutions for 28 d

Material	w/%							R_{wp}
	Ye'elimite	Belite	Anhydrite	Ettringite	Calcite	Potassium sulfate	Others	
MgCl_2	13.25	16.73	8.49	40.50			21.03	8.89
CaCl_2	10.50	14.58	7.77	43.33			23.82	8.84
NaCl	19.23	17.39	11.61	34.11			17.66	10.17
NaNO_2	20.89	18.66	12.85	31.70			15.90	9.52
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	29.21	19.65	11.55	25.01			14.58	9.16
K_2CO_3	52.96	20.58	17.66		2.07	3.15	3.58	11.41
CH_3OH	46.75	20.37	14.68	9.14			9.06	11.71
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	47.31	20.90	14.90	7.26			9.63	11.58
$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	42.77	18.96	14.21	11.58			12.48	10.53
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	35.62	18.37	12.70	17.36			15.95	8.85

由表 4 和表 5 可见, MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl 、 NaNO_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合试样即使仅水化 12 h 即生成了数量较多的标志性产物——钙矾石, 且随着龄期增长该产物含量逐渐增多, 这再一次证实了上述溶液拌合试样水化反应的发生且可持续进行。比较上述 5 种溶液拌合试样的 AFt 含量, 发现 CaCl_2 溶液拌合试样在 12 h 和 28 d 时均表现为最高含量, 说明该试样水化程度最高, 相应地表现为 12 h 和 28 d 抗压强度最高。

K_2CO_3 溶液拌合试样在 12 h 和 28 d 时, 均无钙矾石生成, 且无水硫铝酸钙等熟料矿物含量在上述 2 个龄期时均无明显变化, 这说明该体系水化发生的程度微乎其微。需要说明的是, 由于试样结冰, 水泥颗粒、微量水化产物和冰构成的复合体在强度测试时会表现出一定强度。

CH_3OH 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 溶液拌合试样水化 12 h 后生成少量钙矾石, 随着龄期

延长至 28 d, 钙矾石的含量有所增加, 但远远少于 CaCl_2 等无机溶液拌合试样的, 这进一步说明了上述有机溶液对水化存在抑制甚至阻碍作用, 相应地表现为试样几乎无强度或者强度极低。

2.5 不同溶液拌合对显微形貌的影响

图 14 为不同无机溶液拌合硫铝酸盐水泥水化 12 h 的 SEM 照片。为了准确辨别物相种类, 还对图 14 中部分区域进行了微区成分分析, 结果如图 15~图 21 所示。

由图 14a~图 14e 可见, 除 K_2CO_3 溶液拌合试样外, 另外 5 种无机溶液拌合试样中均可发现针棒状和片状晶体。其中, 针棒状晶体为 AFt。需要说明的是, 进行形貌观察时发现 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合试样表面几乎全部被 AFt 覆盖, 且晶体尺寸粗大, 正是这种不良结构导致试样后期强度偏低(见图 3a)。对片状晶体进行微区成分分析(见图 15~图 19), 表明 $\text{Ca}:\text{Al}:\text{X}:\text{O}\approx 4:2:2:16$ (X 元素为 Cl、N), 符合 AFm

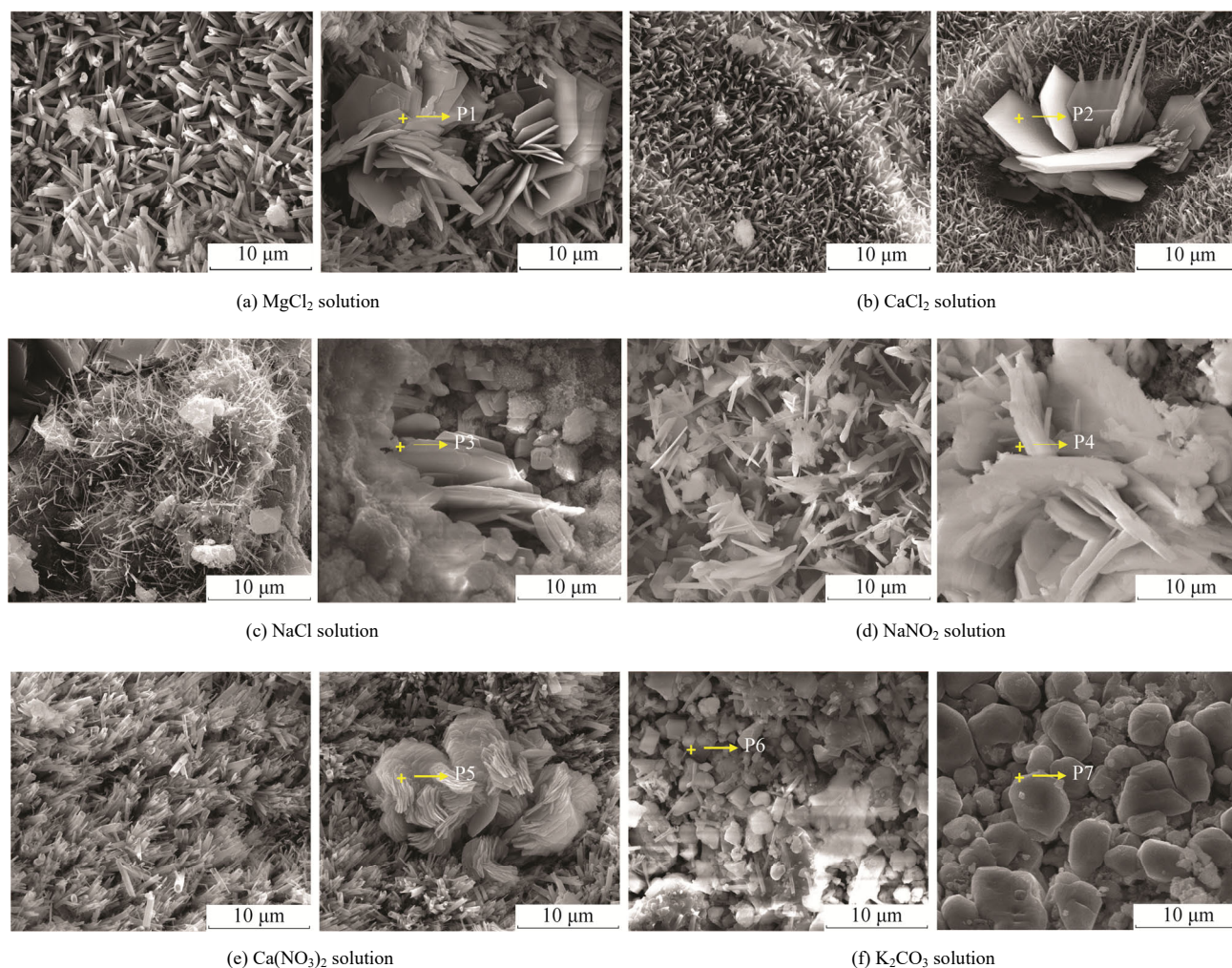
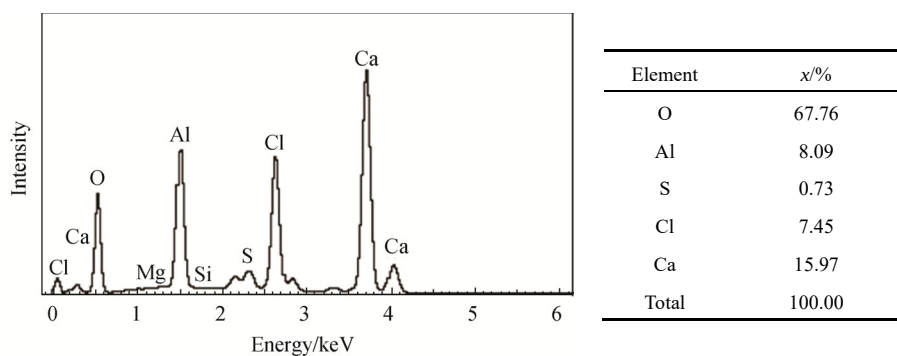


图 14 不同无机溶液拌合硫铝酸盐水泥水化 12 h 的 SEM 照片

Fig. 14 SEM images of calcium sulphoaluminate cement mixed with different inorganic solutions for 12 h



x is mole fraction.

图 15 图 14 中 P1 微区成分分析谱和元素列表

Fig. 15 EDS spectra and element lists of P1 micro plots in Fig. 14

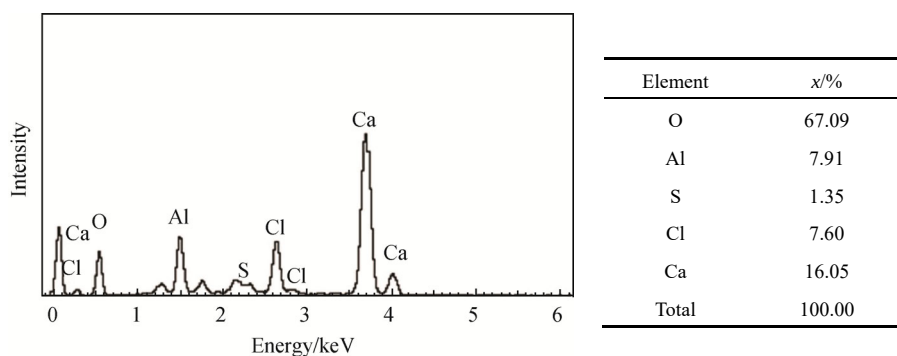


图 16 图 14 中 P2 微区成分分析谱和元素列表

Fig. 16 EDS spectra and element lists of P2 micro plots in Fig. 14

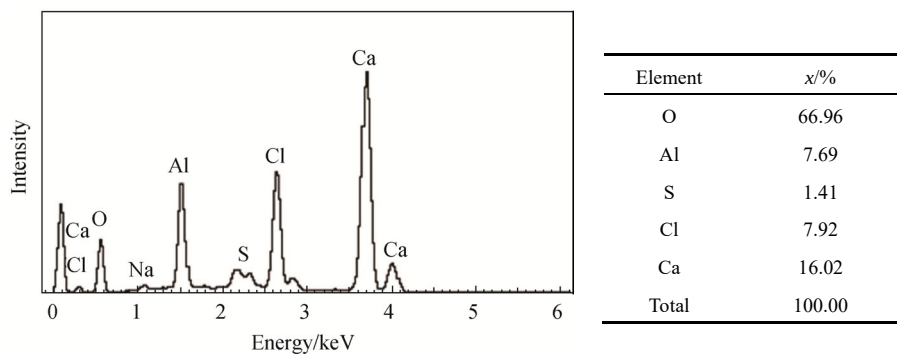


图 17 图 14 中 P3 微区成分分析谱和元素列表

Fig. 17 EDS spectra and element lists of P3 micro plots in Fig. 14

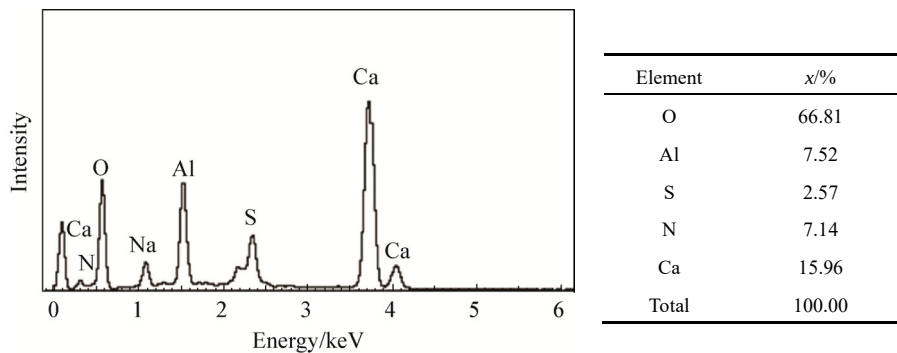


图 18 图 14 中 P4 微区成分分析谱和元素列表

Fig. 18 EDS spectra and element lists of P4 micro plots in Fig. 14

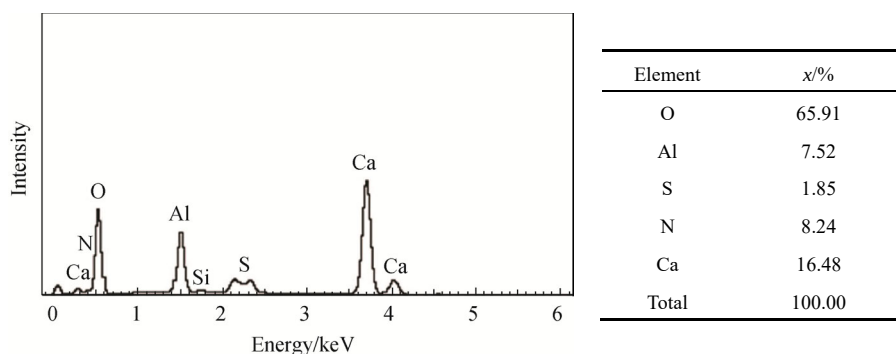


图 19 图 14 中 P5 微区成分分析谱和元素列表

Fig. 19 EDS spectra and element lists of P5 micro plots in Fig. 14

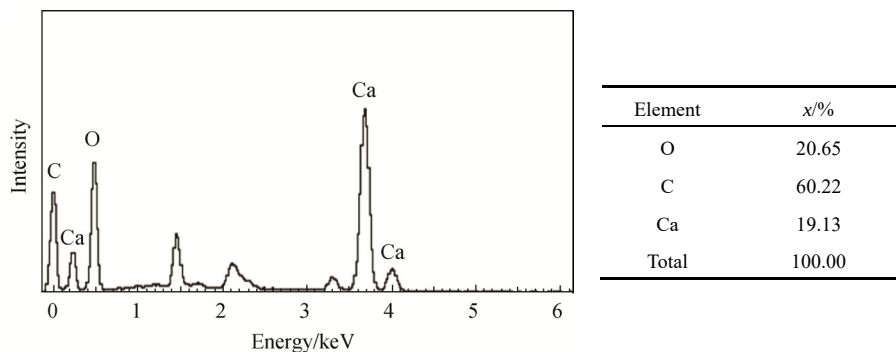


图 20 图 14 中 P6 微区成分分析谱和元素列表

Fig. 20 EDS spectra and element lists of P6 micro plots in Fig. 14

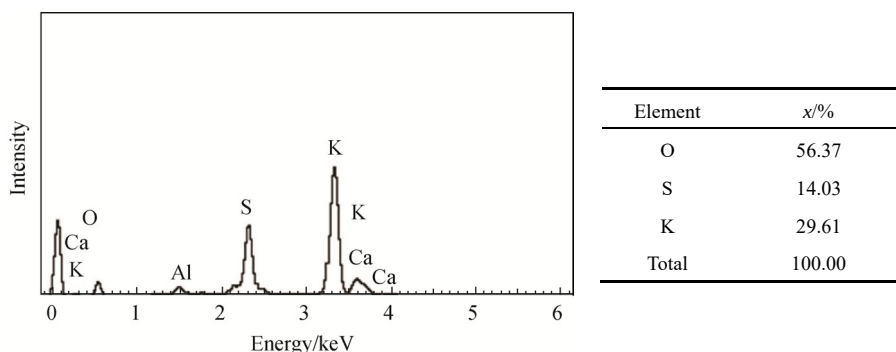


图 21 图 14 中 P7 微区成分分析谱和元素列表

Fig. 21 EDS spectra and element lists of P7 micro plots in Fig. 14

($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4$)的化学式表达。上述结果再次证实 MgCl_2 、 CaCl_2 和 NaCl 溶液拌合试样生成了 Cl-AFm ， NaNO_2 溶液拌合试样生成了 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ ， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合试样生成了 $\text{NO}_3\text{-AFm}$ 。

由图 14f 可见， K_2CO_3 溶液拌合试样中可发现立方状和椭球状晶体。对上述晶体进行微区成分分析(如图 20 和图 21)，表明 $n(\text{Ca}):n(\text{C}):n(\text{O})\approx 1:1:3$ 和 $n(\text{K}):n(\text{S}):n(\text{O})\approx 2:1:4$ ，符合 CaCO_3 和 K_2SO_4 的化学式表达，这进一步证实 K_2CO_3 溶液拌合试样会发生碳酸钙沉积，同时生成 K_2SO_4 ，进而破坏硫铝酸盐水泥发生水化反应的条件。

图 22 为不同有机溶液拌合硫铝酸盐水泥水化 12 h

的 SEM 照片。由图 22 可见， CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 溶液拌合试样水化 12 h 几乎未见 AFt 。上述结果证实，在早期硫铝酸盐水泥的水化极其有限，随着养护时间延长其水化可以进行，但反应程度仍然有限，相应地表现为试样几乎不具备 12 h 强度，且后期强度也极低。

2.6 不同溶液拌合的影响机制对比

硫铝酸盐水泥在不同溶液拌合条件下的水化主要是无水硫铝酸钙、硅酸二钙、硬石膏、溶质(无机盐、醇)和水五元系统内所发生的化学反应。不同溶液拌合对硫铝酸盐水泥水化的影响效果不同，主要归因于溶质中不同离子或有机基团具有不同的影响机制。

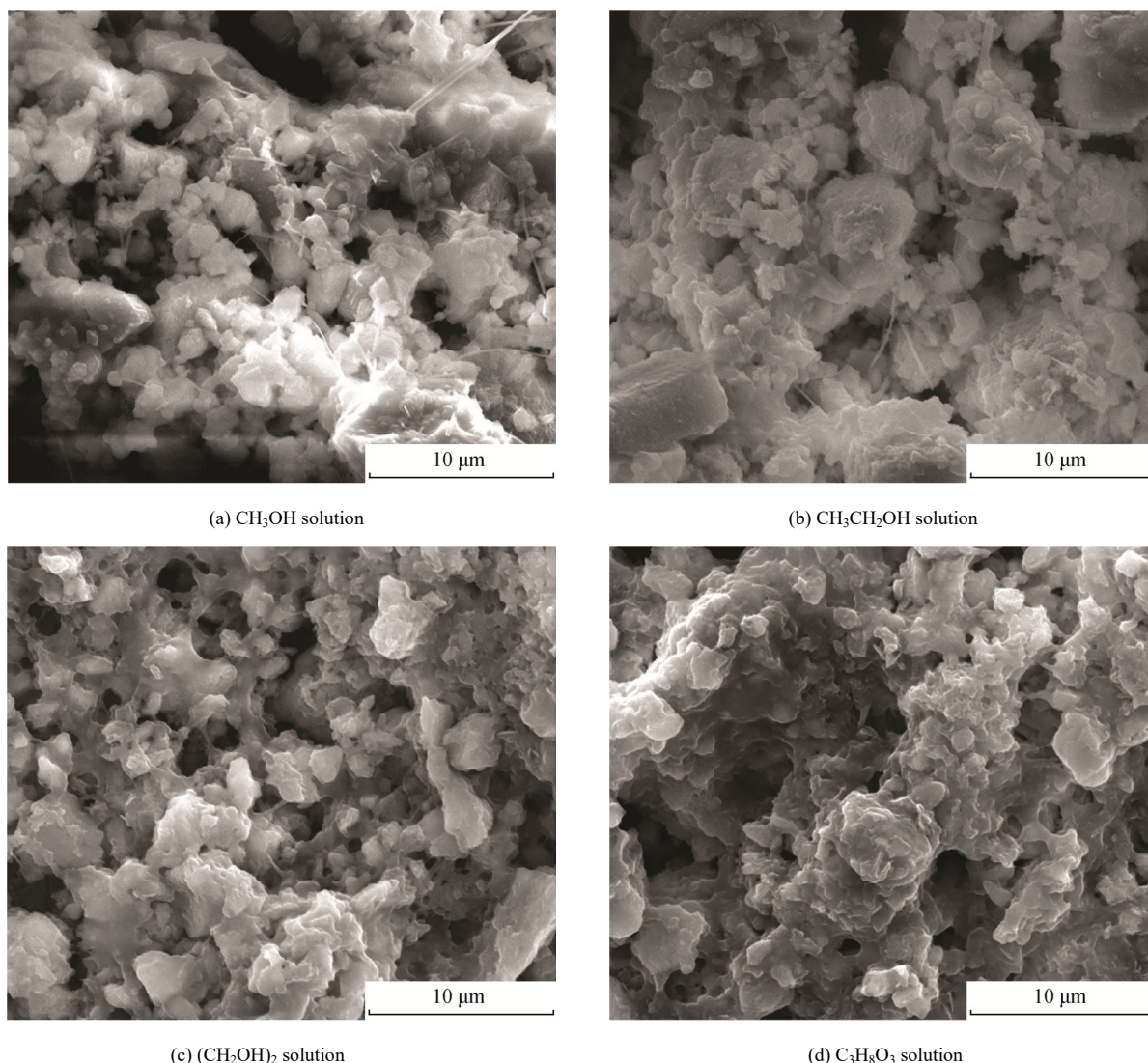
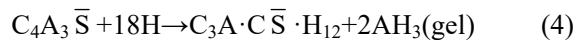
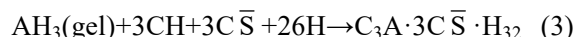
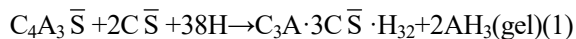


图 22 不同有机溶液拌合硫铝酸盐水泥水化 12 h 的 SEM 照片

Fig. 22 SEM images of calcium sulfoaluminate cement mixed with different organic solutions for 12 h

假设不考虑溶质的影响, 该系统主要发生如式(1)和式(2)所示的反应; 在硬石膏充足条件下, 尤其是当有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在时, 会发生如式(3)所示的反应; 在硬石膏不足条件下, 还会发生如式(4)所示的反应。配制硫铝酸盐水泥时可通过式(5)计算硬石膏掺量。其中, M 为石膏系数, 其含义为硬石膏提供的 SO_3 量与无水硫铝酸钙水化形成钙矾石所需 SO_3 量之比。当 $M \geq 2$ 时, 表示硬石膏掺量充足, 此条件下水化产物主要为 AFt; 当 $M < 2$ 时, 表示硬石膏掺量不足, 此条件下水化产物包括 AFt 和 AFm。本实验所用硫铝酸盐水泥按照早强、高强型硫铝酸盐水泥配制而成, 其 M 值为 1。此外, 由于硬石膏本就溶解度低, 负温条件下会进一步降低其溶解度。因此, 本实验是在硬石膏不足条件下进行的。



$$C_G = 0.13 \times M \times \frac{A_C}{S} \quad (5)$$

其中: C_G 为硬石膏掺入的质量分数, %; A_C 为熟料中无水硫铝酸钙的质量分数, %; S 为硬石膏中 SO_3 的质量分数, %; M 为硬石膏提供的 SO_3 量与无水硫铝酸钙水化形成钙矾石所需 SO_3 量之比, 称为石膏系数。

考虑溶质对系统的影响, 则溶质中不同离子或有机基团通过与上述反应(式(1)~式(4))的反应物或者生成物作用而影响水泥水化。相关离子及化合物的标准摩尔生成焓如表 6 所示。相关矿物溶度积常数和溶解沉淀反应方程式如表 7 所示。不同溶液拌

合条件下水化产物异同如表 8 所示。

K_2CO_3 溶液破坏反应条件。此溶液拌合条件下, 溶液中存在由 K_2CO_3 溶解产生的 K^+ 和 CO_3^{2-} 、由硬石膏溶解产生的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 由于 $CaCO_3$ 的溶度积要小于 $CaSO_4$ (前者为 2.8×10^{-9} , 后者为 9.1×10^{-6}), 因此溶液中会立即出现 $CaCO_3$ 沉淀, 溶液溶质转而变为 K_2SO_4 。20 °C 条件下, 100 g 水可溶解 111 g K_2CO_3 , 而仅可溶解 11.1 g K_2SO_4 , 即 K_2SO_4 溶解度

远低于 K_2CO_3 。因此, 若本实验所用 25% 浓度的溶液中 K_2CO_3 全部转变为 K_2SO_4 , 则远超溶解极限, 会立即析出 K_2SO_4 晶体。上述反应过程可用式(6)表示, 该反应过程会释放热量 ($\Delta_f H_m^\ominus = -10.71 \text{ kJ/mol}$), 从而引起浆体温度升高。因此, 该体系不仅会发生 K_2CO_3 溶液转变为 K_2SO_4 溶液, 且会发生 K_2SO_4 析晶, 进而导致溶液凝固点升高、防冻效果减弱, 试样结冰, 水泥水化无法有效进行, 即该体系会破坏水化条件。

表 6 相关离子及化合物的标准摩尔生成焓

Table 6 Standard molar enthalpy of formation for related ions and compounds					$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$Ca^{2+}(\text{aq})$	$K^+(\text{aq})$	$SO_4^{2-}(\text{aq})$	$CO_3^{2-}(\text{aq})$	$CaCO_3(\text{s})$	$K_2SO_4(\text{s})$
-542.83	-252.38	-909.27	-677.14	-1 206.92	-1 437.79

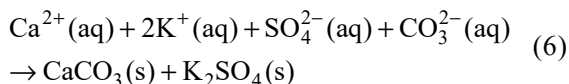
表 7 矿物溶度积常数的对数和溶解沉淀反应方程式^[19]

Table 7 Logarithm of mineral solubility product and dissolution reaction equation ^[19]		
Mineral	$\lg K_{sp}$	Chemical equations
$CaSO_4$	-5.04	$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
$Ca(OH)_2$	-5.26	$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$
$CaCO_3$	-8.54	$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
$Mg(OH)_2$	-10.74	$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$
$NO_2\text{-AFm}$	-26.24	$Ca_4Al_2(NO_2)_2(OH)_{12} \cdot 4H_2O \rightleftharpoons 4Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 2NO_2^- + 4OH^- + 4H_2$
$NO_3\text{-AFm}$	-28.67	$Ca_4Al_2(NO_3)_2(OH)_{12} \cdot 4H_2O \rightleftharpoons 4Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 2NO_3^- + 4OH^- + 4H_2O$
$Cl\text{-AFm}$	-27.27	$Ca_4Al_2Cl_2(OH)_{12} \cdot 4H_2O \rightleftharpoons 4Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 2Cl^- + 4OH^- + 4H_2O$
AFt	-44.90	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O \rightleftharpoons 6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 4OH^- + 26H_2O$

表 8 本实验不同溶液拌合条件下水化产物异同

Table 8 Similarities and differences of hydration products under different solution mixing conditions in this experiment	
Solutions	Hydration products
Water	AFt, $SO_4\text{-AFm}$, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$
Water + $MgCl_2$	AFt, $Cl\text{-AFm}$, AH_3 , C-S-H, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4 + CaSO_4$, $MgCl_2$
Water + $CaCl_2$	AFt, $Cl\text{-AFm}$, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 + CaSO_4$, $CaCl_2$
Water + $NaCl$	AFt, $Cl\text{-AFm}$, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 + Na_2SO_4$, $NaCl$
Water + $NaNO_2$	AFt, $NO_2\text{-AFm}$, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 + Na_2SO_4$, $NaNO_2$
Water + K_2CO_3	$CaCO_3$, K_2SO_4 , K_2CO_3
Water + $Ca(NO_3)_2$	AFt, $NO_3\text{-AFm}$, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 + CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$
Water + CH_3OH	AFt, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, CH_3OH
Water + CH_3CH_2OH	AFt, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, CH_3CH_2OH
Water + $(CH_2OH)_2$	AFt, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $(CH_2OH)_2$
Water + $C_3H_8O_3$	AFt, AH_3 , C-S-H, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $C_3H_8O_3$

The blue font represents the migration trend of the solute, and the orange font represents the SO_4^{2-} migration trend replaced by the AFm phase.



除 K_2CO_3 溶液外, 其他 5 种无机溶液拌合会改变水化产物组成, 影响水化进程。主要包含以下 2 点:

一是影响水泥水化产物组成。AFm 结构通式可以用 $[Ca_2Al(OH)_6]^+ X^- \cdot mH_2O$ 表示, 其中 X 为阴离子, 可以是 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等, 起到平衡电荷的作用。

AFm 相稳定性差, X 阴离子容易被取代。当环境中同时含有多种阴离子时, 阴离子取代能力从强到弱依次为 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- ^[20]。因此, $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 和 $NaCl$ 溶液拌合试样, 会优先生成 $Cl\text{-AFm}$; $NaNO_2$ 溶液拌合试样, 会优先生成 $NO_2\text{-AFm}$; $Ca(NO_3)_2$ 溶液拌合试样, 会优先生成 $NO_3\text{-AFm}$ 。在生成 X-AFm 相时, 会置换出 SO_4^{2-} ,

与阳离子结合形成硫酸盐。

二是影响水化反应进程。水泥水化是一个溶解平衡的过程。 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合的试样, 系统中 Ca^{2+} 浓度会显著提高, 从而促进水化产物生成, 使得水泥水化速度加快, 最终表现为试样早期强度高。 MgCl_2 溶液拌合的试样, 一旦溶液中出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (来自于后期硅酸二钙水化) 则立即会转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Ca^{2+} 与被 Cl^- 从 AFm 中置换出来的 SO_4^{2-} 反应生成 CaSO_4 , 发挥硬石膏作用, 促进无水硫铝酸钙水化, 相应地后期强度增长较明显。 NaCl 和 NaNO_2 溶液拌合试样, 在水化初期因负温造成来自于硬石膏的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 供给缓慢, 无水硫铝酸钙极有可能水化生产 AFm; 在高浓度 Cl^- 和 NO_2^- 的液相氛围中, AFm 会优先转化为 Cl-AFm 和 NO_2 -AFm, 并置换出 SO_4^{2-} ; 随着硬石膏溶解及 AFm 不断置换, 体系中 SO_4^{2-} 浓度逐渐提高, 当 SO_4^{2-} 浓度到达一定量时 Cl-AFm 和 NO_2 -AFm 则转化为溶度积更低的 AFt^[21–22]。相应地, 在 XRD 谱(见图 6~图 7)中上述 2 个试样的 X-AFm 衍射特征峰强度表现为随养护时间先增强后减弱。

有机溶液与无机盐溶液不同, 其通过有机基团对水泥颗粒的吸附作用及对水的亲水/憎水作用, 改变水与水泥颗粒的接触状态, 进而影响水泥水化过程。羟基可以被水泥颗粒表面的 Ca^{2+} 吸附形成吸附膜, 从而延缓水化; 若醇分子同时还含有甲基, 将进一步阻碍水与水泥颗粒接触, 加剧延缓作用。

3 结论

1) $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl 、 NaNO_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合硫铝酸盐水泥时, 阳离子会影响水化进程, 阴离子会改变水化产物组成。 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液含有与水泥矿物相同的阳离子 (Ca^{2+}), 可促进水泥水化, 使得水化温升大、早期强度高, 试样峰值温度均大于 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h 抗压强度均大于 15 MPa; MgCl_2 、 NaCl 和 NaNO_2 溶液水化促进作用不明显, 水化温升小、早期强度低, 试样峰值温度均小于 $5\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h 抗压强度均小于 5 MPa。5 种无机溶液拌合试样水化 12 h 后主要产物均为 AFt 和 AFm 相, 其形态分别呈针棒状和片状; MgCl_2 、 CaCl_2 和 NaCl 溶液拌合试样中 AFm 相均为 Cl-AFm, NaNO_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液拌合试样中 AFm 相分别为 NO_2 -AFm 和 NO_3 -AFm。

2) $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, K_2CO_3 溶液会破坏硫铝酸盐水泥反应条件。 K_2CO_3 溶解产生的 K^+ 和 CO_3^{2-} 与硬

石膏溶解产生的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 反应生成 CaCO_3 沉淀和 K_2SO_4 , 使得溶液凝固点升高, 防冻性能降低, 进而导致试样结冰, 水泥水化无法有效进行。该溶液拌合试样水化 12 h 后产物主要包括 CaCO_3 和 K_2SO_4 , 其形态分别呈立方状和椭球状, 未见 AFt。

3) $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 溶液拌合硫铝酸盐水泥时, 有机分子中的基团会改变水与水泥颗粒的接触状态。羟基可以被水泥颗粒表面的 Ca^{2+} 吸附形成吸附膜, 从而延缓水化; 若醇分子同时还含有甲基, 将进一步阻碍水与水泥颗粒接触, 加剧延缓作用。由于上述作用, 4 种有机溶液拌合试样水化温升极小、早期强度极低, 其峰值温度均小于 $-5\text{ }^\circ\text{C}$, 几乎不具备 12 h 强度。4 种有机溶液拌合试样水化 12 h 后未见 AFt 等水化产物。

参考文献:

- [1] GUO J B, LIU L, WANG Q. Application self-regulating heating cable curing of concrete in winter[J]. Appl Mech Mater, 2014, 638–640: 1531–1535.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 张文生, 刘垒, 任雪红, 等. 煅烧制度对硫硅酸钙结构及水化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(10): 2712–2721.
ZHANG W S, LIU L, REN X H, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(10): 2712–2721.
- [5] 张文生, 张江涛, 叶家元, 等. 硅酸二钙的结构与活性[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1663–1669.
ZHANG W S, ZHANG J T, YE J Y, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1663–1669.
- [6] 张文生, 许家昊, 刘垒, 等. 液相环境对硫硅酸钙–硅酸二钙复合矿物水化活性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2070–2077.
ZHANG W S, XU J H, LIU L, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2070–2077.
- [7] 郝璟珂, 宋远明, 王志娟, 等. AFm 阴离子类型对硫铝酸盐水泥水化产物钙矾石稳定性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1554–1558.
HAO J K, SONG Y M, WANG Z J, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1554–1558.
- [8] 建筑材料科学研究院水泥研究所. 硫铝酸盐水泥水化、硬化及其特性[J]. 硅酸盐学报, 1978, 10(3): 123–140, 225.
Cement Research Division of Research Institute of Building Materials. J Chin Ceram Soc, 1978, 10(3): 123–140, 225.

- [9] HUANG G P, PUDASAINEE D, GUPTA R, 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.
- [10] ZHANG S 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*, 2021, 283: 125310.
- [11] HUANG G P, PUDASAINEE D, GUPTA R, et al. The performance of calcium sulfoaluminate cement for preventing early-age frost damage[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 254: 119322.
- [12] 张鸿飞, 叶家元, 任俊儒, 等. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下氯化钙溶液对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 2834–2843.
- ZHANG H F, YE J Y, REN J R, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(11): 2834–2843.
- [13] KARAGÖL F, DEMIRBOĞA R, KAYGUSUZ M A, et al. The influence of calcium nitrate as antifreeze admixture on the compressive strength of concrete exposed to low temperatures[J]. *Cold Reg Sci Technol*, 2013, 89: 30–35.
- [14] RAMACHANDRAN V S. *Concrete Admixtures Handbook*[M]. 2nd. Noyes Publications, 1984: 740–756.
- [15] 郭成举. 氯盐对于水泥水化的促进作用[J]. *混凝土及加筋混凝土*, 1984(5): 1–6.
- GUO Chengju. *Concr Reinforc Concr*, 1984(5): 1–6.
- [16] 陈大川, 程超, 黄政宇. 几种外加剂组分对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. *铁道科学与工程学报*, 2015, 12(5): 1074–1082.
- CHEN D C, CHENG C, HUANG Z. *J Railw Sci Eng*, 2015, 12(5): 1074–1082.
- [17] 庞超明, 唐志远, 杨志远, 等. 水泥基材料中的早强剂及其作用机理综述[J]. *材料导报*, 2023, 37(9): 76–86.
- PANG C M, TANG Z Y, YANG Z Y, et al. *Mater Rep*, 2023, 37(9): 76–86.
- [18] 王振军, 何廷树. 缓凝剂作用机理及对水泥混凝土性能影响[J]. *公路*, 2006, 51(7): 149–154.
- WANG Z J, HE T S. *Highway*, 2006, 51(7): 149–154.
- [19] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: a chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 472–506.
- [20] FALZONE G, BALONIS M, SANT G. X-AFm stabilization as a mechanism of bypassing conversion phenomena in calcium aluminate cements[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 72: 54–68.
- [21] GENG J, EASTERBROOK D, LI L Y, et al. The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68: 211–222.
- [22] XU J X, ZHANG C K, JIANG L H, et al. Releases of bound chlorides from chloride-admixed plain and blended cement pastes subjected to sulfate attacks[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 45: 53–59.

Performance Evolution Laws and Mechanisms of Calcium Sulphoaluminate Cement Mixed with Different Solutions at Sub-Zero Temperature

ZHANG Hongfei¹, REN Junru², YE Jiayuan¹, REN Xuehong¹, ZHANG Hongtao¹, ZHAI Munan¹, LUAN Zhengbin¹

(1. 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)

Extended Abstract

Introduction Calcium sulphoaluminate cement has a potential application in sub-zero temperature environments due to its rapid hydration, rapid setting, fast strength development, and high early strength. In cold construction sites, such as polar regions, the materials and the concrete both are exposed to sub-zero temperatures for extended periods. It is thus necessary to investigate the formation, condensation, hardening and microstructures of calcium sulphoaluminate cement at sub-zero temperatures. Cold concreting method widely recognized involves directly blending raw materials on-site at the same temperature as the ambient environment, even at sub-zero temperatures, follows *via* pouring and curing fresh concrete without supplemental heating. Choosing a suitable mixing solution is crucial for the effective cold concreting technology. The mixing solution must prevent freezing of both the solution and the cement pastes at sub-zero temperatures, initiating the cement hydration reaction and enabling continuous progression. Also, the properties of the mixing solution (*i.e.*, pH value and ion concentration) affect the dissolution and hydration of clinker minerals, leading to consequential changes in cement characteristics. In this paper, the performance evolution laws and mechanisms of calcium sulphoaluminate cement mixed with different mixing solutions at sub-zero temperatures were investigated.

Methods Deionized water was used as a solvent. Six inorganic analytical pure chemical reagents and four organic analytical pure chemical reagents were used as solutes. Each of these reagents was dissolved individually in deionized water at room temperature. The solution was stirred until in a homogeneous state and left standing for 24 h. To ensure the temperature of the materials as the environmental temperature, the calcium sulphoaluminate cement and the mixing solution both were placed in a sub-zero temperature experimental system for a storage period of at least 24 h. All processes, *i.e.*, sample shaping and curing, were carried out in the sub-zero temperature experimental system.

At $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, the mixing solution and cement were poured sequentially into a mixing bowl. They were stirred at a low speed for 120 s, paused for 15 s, and then stirred at a high speed for 120 s. The resultant paste was poured into the mold. After pouring, the vibrating table was used for 60 compactions. The samples were then placed on a rack for cured without being covered in the sub-zero temperature environment. Once the samples were cured to the specified age, a portion of them was taken out from the sub-zero temperature experimental system for the measurement of compressive strength. Another portion was crushed and sampled on-site. These samples were placed in anhydrous ethanol to terminate hydration at room temperature for at least 7 d. Afterwards, they were dried in vacuum at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and -0.08 MPa for no less than 24 h. A portion of the samples dried was used for the microscopic observation, while another portion was ground and further analyzed for the phase composition.

Results and discussion $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution is capable of accelerating hydration, resulting in an increased hydration temperature and a greater early strength. The peak temperature reaches up to $23.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $20.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the compressive strength at 12 h reaches 21.5 MPa and 16.5 MPa, respectively. Furthermore, the compressive strengths at 28 d are 101.8 MPa and 19.6 MPa, respectively. K_2CO_3 solution generates an increased hydration temperature and results in a high early strength, with a peak temperature of $7.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a compressive strength of 13.9 MPa at 12 h. However, the compressive strength only increases to 19.3 MPa after a 28-d period. MgCl_2 , NaCl and NaNO_2 solutions exhibit a limited effect on enhancing hydration, presenting a low heat evolution and an early strength at their peak temperature of $<5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the compressive strength of $<5\text{ MPa}$ after 12 h. Nonetheless, after a 28-d period, their compressive strength increases to 74.0, 42.7 MPa and 39.2 MPa, respectively. After 12-h hydration, the main products formed from CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , NaCl and NaNO_2 in calcium sulfoaluminate cement are AFt and AFm phases, having a needle-bar and flake morphology. Also, the main products formed from K_2CO_3 solution-mixed samples are CaCO_3 and K_2SO_4 phases, having a cube and ellipsoid morphology.

CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ and $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ solutions have a slight promotion effect on the hydration, resulting in a negligible heat evolution (peak temperature of $<-5\text{ }^{\circ}\text{C}$), minimal strength development at 12 h, and extremely low compressive strength for the samples after 28 d. However, the compressive strength of $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ solution-mixed samples reaches 23.5 MPa after 28 d. For the samples mixed with four organic solutions, no hydration products such as AFt appear after 12-h hydration.

Conclusions CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solutions with the same ions (Ca^{2+}) as the cement minerals promoted cement hydration, resulting in an increased temperature and a greater early strength. MgCl_2 , NaCl and NaNO_2 solutions had negligible effects on the hydration, leading to a decreased temperature and a weaker early strength. CO_3^{2-} in K_2CO_3 solution reacted with Ca^{2+} produced due to the dissolution of anhydrite to create CaCO_3 precipitates. This reaction increased the freezing point of the solution and reduced its frost resistance, causing the sample to freeze and preventing the effective cement hydration reactions.

The hydroxyl group of alcohol molecule in CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ and $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ solutions was adsorbed by Ca^{2+} on the surface of cement particles to form an adsorption film. This film delayed hydration. In addition, the interaction between water and cement particles also impeded when the alcohol molecule contained a methyl group, exacerbating a retarding effect.

Keywords cold concreting; mixing solution; calcium sulfoaluminate cement; hydration