

文章编号:1007-9629(2023)05-0538-09

## 羟丙基甲基纤维素对硫铝酸盐水泥水化的影响

王 茹<sup>1,2,\*</sup>, 周袁宇<sup>1,2</sup>, 刘校荣<sup>1,2</sup>, 刘 科<sup>1,2</sup>

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804;

2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

**摘要:**采用 X 射线衍射分析、热分析、等温量热法和电感耦合等离子体光谱法研究了羟丙基甲基纤维素(HPMC)对硫铝酸盐水泥水化的影响,并从孔溶液的性质和组成方面分析了其对水泥水化的影响机理.结果表明:HPMC 改变硫铝酸盐水泥的水化放热速率,增加钙矾石(AFt)、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和铝胶(AH<sub>3</sub>)的含量,促进 AH<sub>3</sub>与 CaSO<sub>4</sub>和 Ca(OH)<sub>2</sub>反应,并促进 AFt 向 AFm 转变;HPMC 降低硫铝酸盐水泥孔溶液的表面张力,增大孔溶液的 pH 值,降低孔溶液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度,增加 Ca<sup>2+</sup>和 [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的浓度,进而增大 AFt 和 AFm 的离子浓度积,有利于水化产物的析出,从而促进水泥水化.

**关键词:**羟丙基甲基纤维素;硫铝酸盐水泥;水化;孔溶液

中图分类号:TU528.41

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.05.012

## Effect of Hydroxypropyl Methyl Cellulose on Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cement

WANG Ru<sup>1,2,\*</sup>, ZHOU Yuanyu<sup>1,2</sup>, LIU Xiaorong<sup>1,2</sup>, LIU Ke<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai

201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** The effect of hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC) on the hydration of calcium sulfoaluminate cement was studied by X-ray diffraction analysis, thermal analysis, isothermal calorimetry and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. The influence mechanism of HPMC was analyzed from the perspective of the properties and compositions of the pore solution. The results show that HPMC changes the hydration heat release rate, increases the content of ettringite(AFt), monosulfate calcium sulfoaluminate hydrate(AFm) and alumina gel(AH<sub>3</sub>), promotes the interaction of AH<sub>3</sub> with CaSO<sub>4</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub>, and promotes the conversion of AFt into AFm. HPMC reduces the surface tension and increases the pH value of the pore solution, reduces the concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, increases the concentration of Ca<sup>2+</sup> and [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, thereby increases the ion concentration products of AFt and AFm, and benefits the precipitation of hydration products, hence promotes the cement hydration.

**Key words:** hydroxypropyl methyl cellulose; calcium sulfoaluminate cement; hydration; pore solution

硫铝酸盐(CSA)水泥因其快硬、早强、抗冻等优良性能逐渐被广泛应用于工程实践中,针对 CSA 水泥的改性研究逐渐增多,主要关注于外加剂<sup>[1-3]</sup>、掺合料<sup>[4-6]</sup>、纳米材料<sup>[7-8]</sup>、聚合物<sup>[9-10]</sup>和纤维<sup>[11-12]</sup>等在改性中的作用.羟丙基甲基纤维素(HPMC)是常用的水泥

基材料改性剂,但是目前大部分以硅酸盐水泥为其改性的研究对象<sup>[13-15]</sup>.研究表明:HPMC 能在水中形成一种胶质的膜,通过交联作用形成网状结构,吸附于硅酸盐水泥或砂的表面,阻碍浆体中的水分迁移,进而改善硅酸盐水泥砂浆的保水性<sup>[16]</sup>;HPMC 可延

收稿日期:2022-04-21; 修订日期:2022-07-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51872203);中德科学中心资助项目(GZ 1290)

第一作者(通讯作者):王 茹(1975—),女,辽宁昌图人,同济大学教授,博士生导师,博士.E-mail: ruwang@tongji.edu.cn

迟硅酸盐水泥的水化诱导期和加速期,改变水化硅酸钙凝胶(C-S-H)的结构<sup>[15]</sup>,HPMC中的甲基含量对硅酸盐水泥水化的延迟影响较大,而HPMC的相对分子质量和羟丙基含量对硅酸盐水泥水化的延迟影响较小<sup>[13]</sup>.近年来,学者们也开展了关于HPMC应用于CSA水泥基材料改性的研究,发现HPMC在CSA水泥基材料中具有稳泡作用<sup>[17]</sup>,可以改善水泥浆体的流动性和可塑性<sup>[18]</sup>,具有缓凝和延缓水化的效果<sup>[19]</sup>,且HPMC掺量越高或取代度越大,对水泥浆体的缓凝作用越强.当HPMC应用于硅酸盐-CSA水泥基体系的路用材料中时,可改善路用材料在负温下的流动性,复配出的预应力孔道料浆满足铁路用施工规范<sup>[20]</sup>.当HPMC应用于CSA水泥基3D打印材料中时,可调控浆体的流变性能,控制浆体的表观黏度、塑性黏度和屈服应力<sup>[21]</sup>.

尽管关于HPMC改性CSA水泥基材料的研究和应用不断涌现,HPMC在改性材料中的作用机理和对水泥水化的影响机理尚不明确.基于此,本文从HPMC对CSA水泥水化影响机理的角度开展研究,以完善该体系的水化理论,促进HPMC在CSA水泥中的推广应用.CSA水泥的主要矿物组成为硫铝酸

钙( $C_4A_3\bar{S}$ )、硅酸二钙( $C_2S$ )和硫酸钙( $C\bar{S}$ ),为避免影响因素过多,本文以超高强CSA水泥熟料直接粉磨后掺加 $C\bar{S}$ 复配出的CSA水泥为研究对象,开展HPMC对CSA水泥水化影响的研究,并着重从孔溶液性质和组成的角度阐释HPMC对水化的影响机理.

## 1 试验

### 1.1 原材料及配合比

配制CSA水泥的胶凝材料采用磨细后的CSA水泥熟料和纯度<sup>1)</sup>不小于97.0%的 $C\bar{S}$ ,磨细后的CSA水泥熟料的比表面积为 $460\text{ m}^2/\text{kg}$ ,其化学组成和矿物组成如表1、2所示;改性剂采用黏度为 $40\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的HPMC,其掺量为水泥质量的0.3%;浓硝酸( $\text{HNO}_3$ )为质量分数65.0%~68.0%的化学试剂;拌和水为去离子水.

配制水泥浆体时, $m(\text{CSA水泥熟料}):m(C\bar{S})=85.0:15.0$ , $m(\text{去离子水}):m(\text{CSA水泥熟料}+C\bar{S})=5.0:1.0$ ,未掺加HPMC的CSA水泥为参比样,HPMC掺量为水泥质量0.3%的CSA水泥为HPMC改性水泥.

表1 CSA水泥熟料的化学组成

Table 1 Chemical composition of CSA cement clinker

										$w/\%$
CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{O}$	
43.05	33.55	9.28	7.73	1.94	1.66	1.66	0.62	0.16	0.10	

表2 CSA水泥熟料的矿物组成

Table 2 Mineral composition of CSA cement clinker

								$w/\%$
$C_4A_3\bar{S}$	$C_2S$	$C_{12}A_7$	$C_4AF$	$C\bar{S}$	$\text{CaTiO}_3$	MgO		
54.0	22.2	8.7	5.9	4.7	2.8	1.7		

### 1.2 试验方法

按1.1中的配合比称取粉末状原材料和去离子水,先将去离子水倒入安瓿瓶中,然后在5 s内将粉末状原材料迅速倒入盛有去离子水的安瓿瓶中,人工快速搅拌1 min至试样混合均匀后,立即将安瓿瓶密封并放入美国TA公司的TAM Air 8通道等温微量热仪测量水化热,每间隔30 s记录1次数据,直至水化24 h.

按1.1中的配合比称取粉末状原材料混合均匀,加入称量好的去离子水并开始计时,用电动搅拌器搅拌水泥浆体至预定龄期(10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、12 h和24 h)后,取50 mL水泥浆体移入配置了

孔径为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜的高压过滤器,将过滤器密封后打开高压泵(1 MPa)阀门加压1~2 min,用离心管收集过滤后的孔溶液,并取出固体试样用无水乙醇终止水化.将部分固体试样在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱内烘干后密封保存,用于扫描电子显微(SEM)分析;将部分固体试样磨细后在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱内烘干,再经 $0.106\text{ mm}$ 方孔筛筛分后密封保存,用于X射线衍射(XRD)分析和热重(TG)分析.

将块状固体试样表面镀金,采用FEI Quanta 200型场发射环境扫描电子显微镜(ESEM)的低真空模式观察其微观形貌.采用Rigaku D/max 2550型XRD仪分析固体粉末样品的物相组成, $\text{Cu K}_\alpha$ 为辐射

1) 文中涉及的纯度、组成、掺量、含量等除特别说明外均为质量分数.

源,加速电压为40 kV,电流为100 mA,连续扫描速率为 $2(^{\circ})/\text{min}$ .采用NETZSCH TG 209 F1型TG分析仪对固体粉末样品进行物相分析,测试温度范围为 $30\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,保护气氛为 $\text{N}_2$ ,依据TG曲线在 $50\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $250\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的失重率分别计算AFt和 $\text{AH}_3$ 的含量<sup>[22-23]</sup>.

采用雷磁PHSJ-6L型pH计测定孔溶液的pH值.采用上海衡平BZY-2型全自动界面张力仪测试孔溶液的表面张力.采用Agilent 720ES型电感耦合等离子体发射光谱仪测试孔溶液中3种无机元素Ca、Al、S的含量,并分析孔溶液中相应 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度;测试时的功率为1.2 kW,等离子体气流速为 $15\text{ L}/\text{min}$ ,辅助气流速为 $1.5\text{ L}/\text{min}$ ,雾化器流速为 $0.78\text{ L}/\text{min}$ .为防止孔溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 在测试前沉淀,将孔溶液与浓硝酸按10.0:1.0的质量比混合均匀,并在冰箱中冷藏至测试时取出.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水化热

CSA水泥和HPMC改性水泥的水化放热曲线如图1所示.由图1可见:2种水泥体系的水化放热速率曲线上均存在3个主要放热峰,分别为水化诱导前期的溶解放热峰<sup>[24]</sup>、水化2 h左右的第1放热峰和水化4 h左右的第2放热峰;CSA水泥在水化3 min时出现溶解放热峰,峰值为 $106.4\text{ mW}/\text{g}$ ,随后放热速率急剧下降,在40 min时降至较低值,在101 min时出现水化第1放热峰,峰值为 $43.9\text{ mW}/\text{g}$ ,在240 min时出现水化第2放热峰,峰值为 $42.2\text{ mW}/\text{g}$ ,在12 h后达到水化稳定期;HPMC的掺入减弱了CSA水泥的溶解放热量(峰值下降为 $89.0\text{ mW}/\text{g}$ ),延缓了水化第1放热峰的出现时间(延长至108 min),加速了

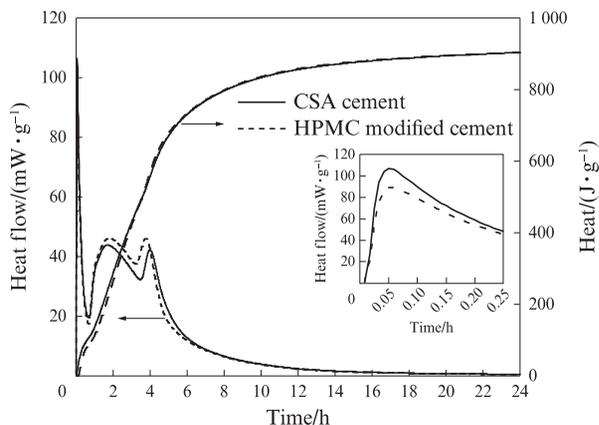


图1 CSA水泥和HPMC改性水泥的水化放热曲线  
Fig. 1 Hydration heat release curves of CSA cement and HPMC modified cement

水化第2放热峰的出现时间(提前至226 min),同时提高了水化第1放热峰和水化第2放热峰的峰值(两者分别为 $46.2, 46.0\text{ mW}/\text{g}$ ).

表3为CSA水泥和HPMC改性水泥在不同水化阶段的放热量.由表3可见,HPMC的掺入降低了CSA水泥水化前40 min内(溶解放热阶段)的放热量,增加了40 min~12 h内(快速水化期)的水化放热量,对12 h后(水化稳定期)的水化放热量影响不大.

表3 CSA水泥和HPMC改性水泥在不同水化阶段的放热量  
Table 3 Cumulative heat evolutions of CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages

Type	0-40 min	40-12 h	12-24 h
CSA cement	106	749	48
HPMC modified cement	88	770	46

### 2.2 水化产物

若CSA水泥中的 $\text{C}_3\text{S}$ 量充足,主要发生如式(1)所示的水化反应,生成钙矾石(AFt)和铝胶( $\text{AH}_3$ );若CSA水泥中的 $\text{C}_3\text{S}$ 量充足且有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在,还会同时发生如式(2)所示的水化反应,生成AFt;若CSA水泥中的 $\text{C}_3\text{S}$ 耗尽,则会发生如式(3)所示的水化反应,生成单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和 $\text{AH}_3$ ;此外,在一定条件下,AFt会发生如式(4)所示的反应<sup>[25-26]</sup>转化为AFm.

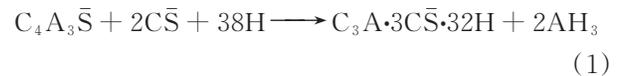
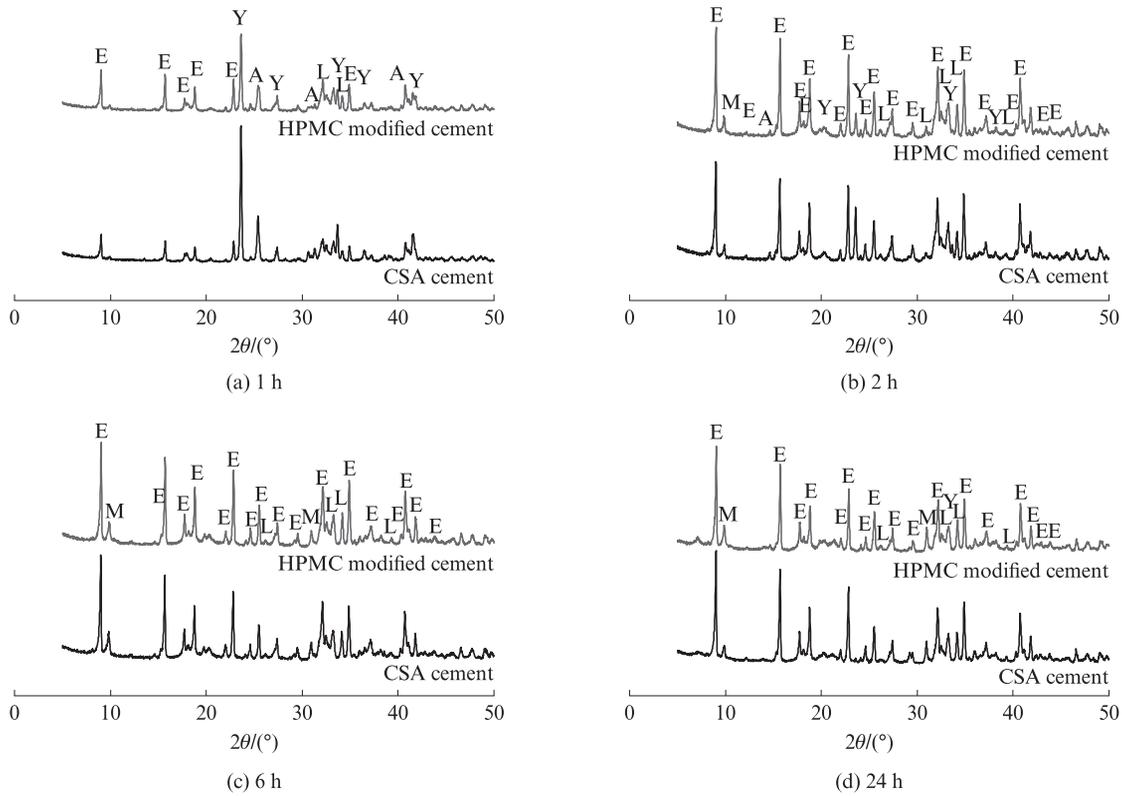


图2为CSA水泥和HPMC改性水泥在不同水化阶段的XRD图谱.由图2可见:与CSA水泥相比,水化1 h时,HPMC改性水泥中的 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和 $\text{C}\bar{\text{S}}$ 的特征峰峰强明显减弱,AFt的衍射峰峰强明显增大,表明HPMC促进了 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 与 $\text{C}\bar{\text{S}}$ 反应生成AFt;与CSA水泥相比,水化2 h时,HPMC改性水泥中AFt和AFm的特征峰峰强明显增大, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 的特征峰峰强明显减弱, $\text{C}\bar{\text{S}}$ 的特征峰峰强很微弱,表明HPMC促进了水泥水化反应的进行, $\text{C}\bar{\text{S}}$ 即将耗尽;水化6、24 h时,HPMC改性水泥与CSA水泥中各物相的特征峰峰强较为接近.

图3为CSA水泥和HPMC改性水泥在不同水化阶段的TG/微分热重(DTG)曲线.由图3中的DTG曲线可见:水化1 h时,只出现了AFt和 $\text{AH}_3$ 2种水化



Y—Ye'elimite( $C_4A_3\bar{S}$ ); A—Anhydrite( $CS$ ); L—Larnite( $C_2S$ ); E—Ettringite( $AFt$ ); M—Calcium monosulphoaluminate( $AFm$ )

图2 CSA水泥和HPMC改性水泥在不同水化阶段的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages

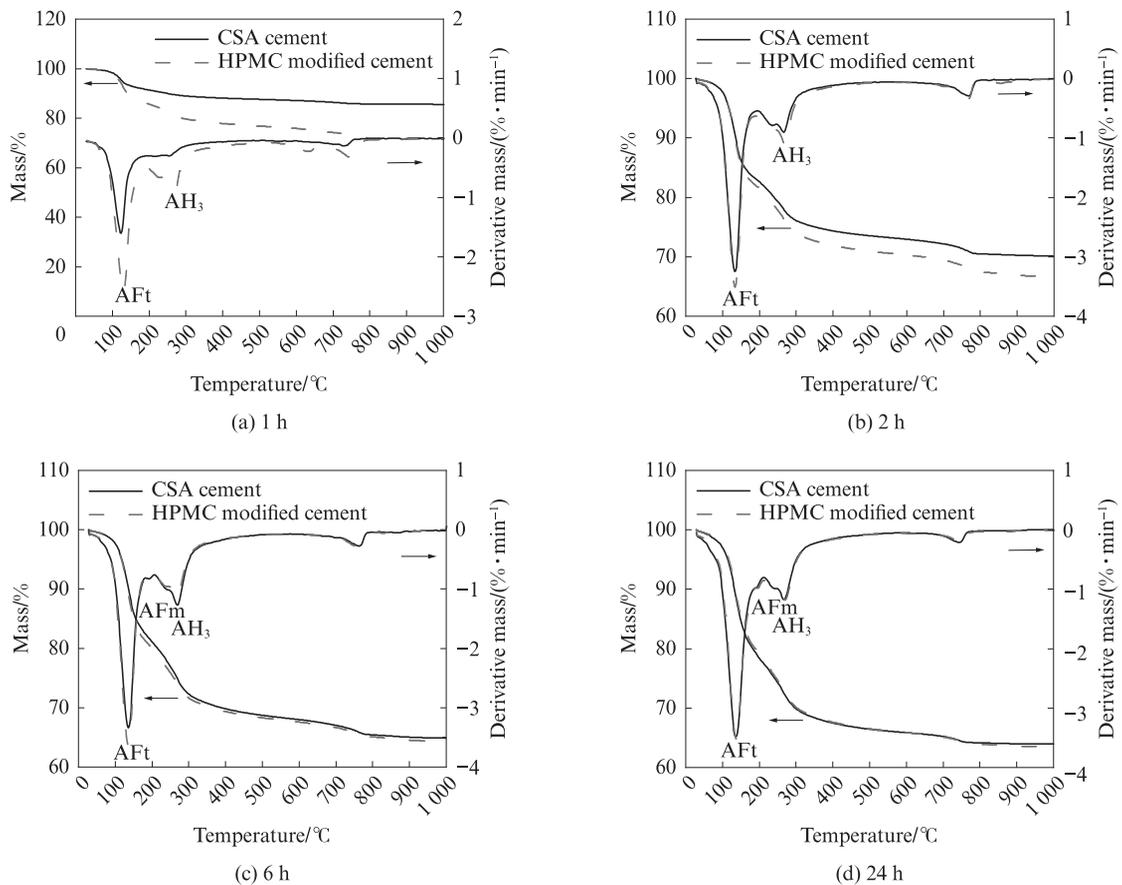


图3 CSA水泥和HPMC改性水泥在不同水化阶段的TG/DTG曲线

Fig. 3 TG/DTG curves of CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages

产物受热分解的特征峰,且 HPMC 改性水泥的特征峰峰强均大于 CSA 水泥,结合图 2 中相同水化时间的 XRD 分析结果,可认为水化 1 h 时主要发生如式(1)所示的反应;水化 2 h 时,HPMC 改性水泥中 AFt 和  $AH_3$  的特征峰峰强仍大于 CSA 水泥,但与水化 1 h 相比,2 种水泥之间的差距有所减小;水化 6 h 时,出现了 AFm 的特征峰,而此时 HPMC 改性水泥中  $AH_3$  的特征峰峰强从 2 h 时的高于 CSA 水泥变为略低于 CSA 水泥,AFt 的特征峰峰强大于 CSA 水泥,推测该阶段主要发生如式(2)、(3)所示的反应;水化 24 h 时,2 种水泥的 DTG 分析结果相近.根据图 3 中 TG 曲线在不同温度段的失重量计算不同水化阶段 CSA 水泥和 HPMC 改性水泥中 AFt 和  $AH_3$  的含量,结果如图 4、5 所示.由图 4、5 可见:HPMC 的掺入增加了水化 1、2 h 时水泥中 AFt 和  $AH_3$  的含量,与图 2 XRD 分析结果一致,表明 HPMC 在此阶段促进了  $C_4A_3\bar{S}$  与  $C\bar{S}$  的反应(见式(1));水化 6 h 时,HPMC 改性水泥中 AFt 的含量高于 CSA 水泥,但  $AH_3$  含量低于 CSA 水泥,且明显出现了 AFm 的特征峰(见图 2),表明 HPMC 在

此阶段促进了如式(2)、(3)所示的反应;水化 24 h 时,HPMC 改性水泥中的 AFt 含量略低于 CSA 水泥,  $AH_3$  含量略高于 CSA 水泥,表明 HPMC 在水化后期促进了 AFt 向 AFm 的转变(见式(4)),与水化 24 h 的 XRD 图谱(见图 2)结果一致.

图 6 为水化 2、24 h 时 CSA 水泥和 HPMC 改性

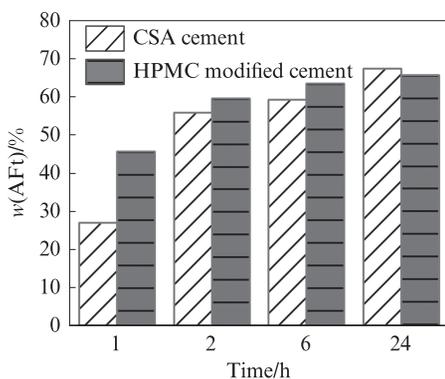


图 4 不同水化阶段 CSA 水泥和 HPMC 改性水泥中 AFt 的含量

Fig. 4 AFt contents in CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages

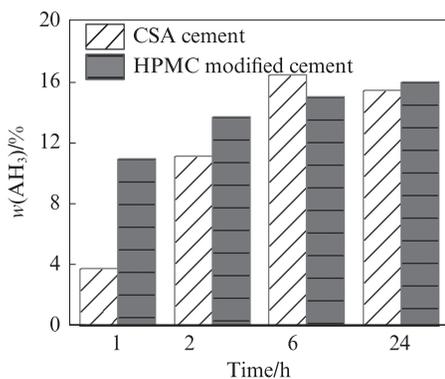
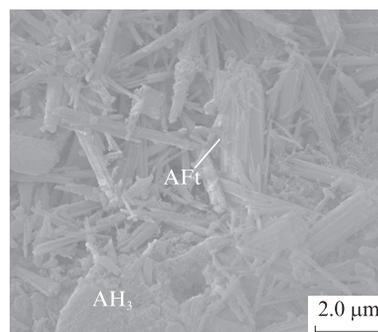
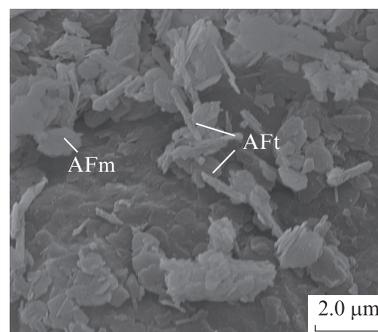


图 5 不同水化阶段 CSA 水泥和 HPMC 改性水泥中  $AH_3$  的含量

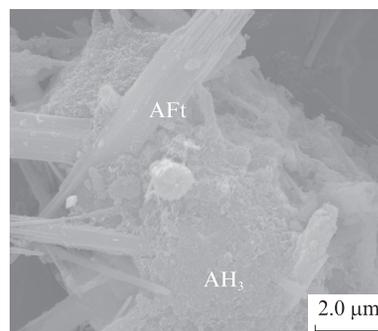
Fig. 5  $AH_3$  contents in CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages



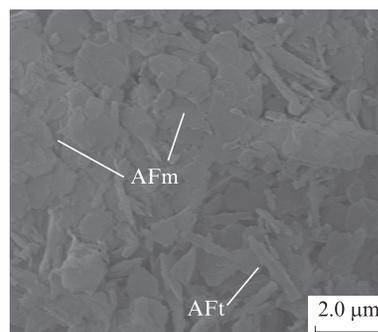
(a) CSA cement, 2 h



(b) CSA cement, 24 h



(c) HPMC modified cement, 2 h



(d) HPMC modified cement, 24 h

图 6 水化 2、24 h 时 CSA 水泥和 HPMC 改性水泥的 SEM 图片  
Fig. 6 SEM images of CSA cement and HPMC modified cement at hydration time of 2, 24 h

水泥的SEM图片.由图6可见:水化2 h时,2种水泥中的水化产物主要为针棒状的AFt和绒球状的AH<sub>3</sub>;水化24 h时,2种水泥中的水化产物主要为针棒状的AFt、片状的AFm和绒球状的AH<sub>3</sub>.对比图6(a)和(c)可见,水化2 h时HPMC改性水泥中的AFt尺寸更为粗大,晶体发育更为完整.对比图6(b)、(d)可见,水化24 h时HPMC改性水泥中的片状结构更为显著,其AFm含量明显多于CSA水泥,且针棒状的AFt少于CSA水泥.由此可见,HPMC促进水化后期AFt向AFm转化,与XRD和TG/DTG的研究结果一致.

2.3 孔溶液的性质和组成

在强碱性条件下,若忽略H<sup>+</sup>的影响,CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O体系存在如式(5)所示的电化学平衡<sup>[27]</sup>,本文研究体系中参与水化反应的离子主要为Ca<sup>2+</sup>、[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和OH<sup>-</sup>,与该体系相符.由于pH值的变化缘于体系中OH<sup>-</sup>的浓度变化,基于如式(5)所示的电化学平衡,可以通过研究OH<sup>-</sup>的浓度变化观测孔溶液中发生的化学反应.图7为不同水化阶段CSA水泥和HPMC改性水泥孔溶液的pH值.由图7可见:2种水泥孔溶液的pH值变化规律相似,即随水化反应的进行,pH值先增大后趋于稳定;CSA水泥水化6 h内,孔溶液的pH值逐渐增大,水化6 h后稳定在约11.5;HPMC改性水泥水化2 h内,孔溶液的pH值快速增大,最后稳定在约12.4.由此可见,HPMC的掺入提高了孔溶液的pH值,并提高了30 min~2 h之间的水化反应速率.

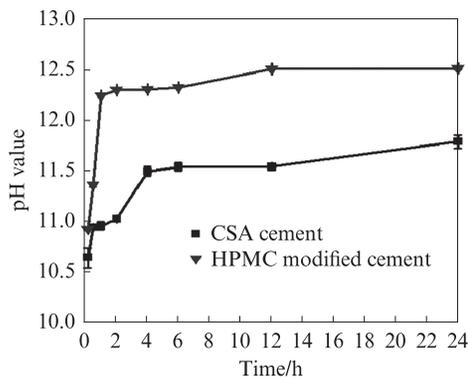


图7 不同水化阶段CSA水泥和HPMC改性水泥孔溶液的pH值  
Fig. 7 pH values of pore solutions of CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages

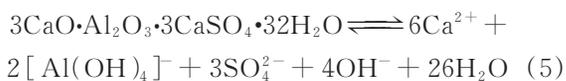


图8为不同水化阶段CSA水泥和HPMC改性

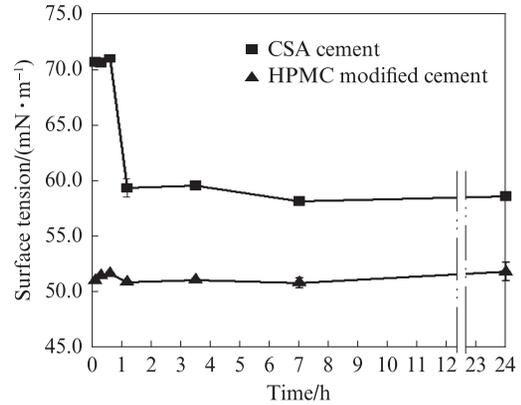


图8 不同水化阶段CSA水泥和HPMC改性水泥孔溶液的表面张力  
Fig. 8 Surface tensions of pore solutions of CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages

水泥孔溶液的表面张力.由图8可见:CSA水泥水化24 h内,孔溶液的表面张力随水化反应的进行先降低后趋于稳定;分布在液相中的纤维素醚分子间力是影响液相表面张力的主要因素,HPMC的掺入显著降低水泥孔溶液的表面张力,随着水化反应的进行,液相中HPMC亲水和亲油基团的规则排列变化微弱,因此孔溶液表面张力稳定在51.0 mN/m左右.可见,HPMC能够降低体系中液相的表面张力,有利于水泥颗粒与水的接触,从而促进水泥水化.

图9为不同水化阶段CSA水泥和HPMC改性水泥孔溶液中Ca<sup>2+</sup>、[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度及其总浓度.表4为不同水化阶段CSA水泥和HPMC改性水泥孔溶液中AFt、AFm和AH<sub>3</sub>的离子浓度积.由图9可见:CSA水泥孔溶液中的Ca<sup>2+</sup>浓度随水化进行先减小后增大,再逐渐趋于稳定,[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>浓度随水化进行呈现先增大后减小的趋势,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度随水化进行先快速减小后趋于稳定;掺加HPMC后,水化1 h内孔溶液中3种离子的总浓度有所减小,其中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度显著减小,表明HPMC抑制水泥中CS的溶解,此时水化溶解放热峰降低(见2.1),为了维持孔溶液中的电化学平衡,Ca<sup>2+</sup>浓度则明显增大,[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>浓度仅略有增大.由图9还可见:水化溶解放热阶段的40 min内和水化加速期的1~2 h内,HPMC的掺入提高了Ca<sup>2+</sup>浓度和[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>浓度,减小了SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度,且Ca<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度随反应进行迅速下降,HPMC明显增大了此阶段AFt和AFm的离子浓度积(见表4),表明HPMC促进了此阶段AFt和AFm的生成,与XRD和TG/DTG的分析结果一致;水化再加速期的3.5~4 h内,HPMC提高了Ca<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度,减小了

[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>浓度;水化减速稳定期的6~24 h内, HPMC略微提高了Ca<sup>2+</sup>和[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>浓度,减小了SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度,且AFt和AFm的离子浓度积与CSA水泥相差不大(见表4)。可见,HPMC促进了CSA水泥水化前期的反应,但对水化后期影响不大。由表4可见:掺加HPMC显著增加水化各阶段AFt和AFm的

离子浓度积,有利于溶解-沉淀平衡向生成AFt和AFm的方向移动,促进水化反应的进行;掺加HPMC减少AH<sub>3</sub>的离子浓度积,但仍增大水化加速期的AH<sub>3</sub>含量(见图5),AH<sub>3</sub>离子浓度积的下降可能是因为随着水化的进行,孔溶液pH值增大,OH<sup>-</sup>浓度增加所致。

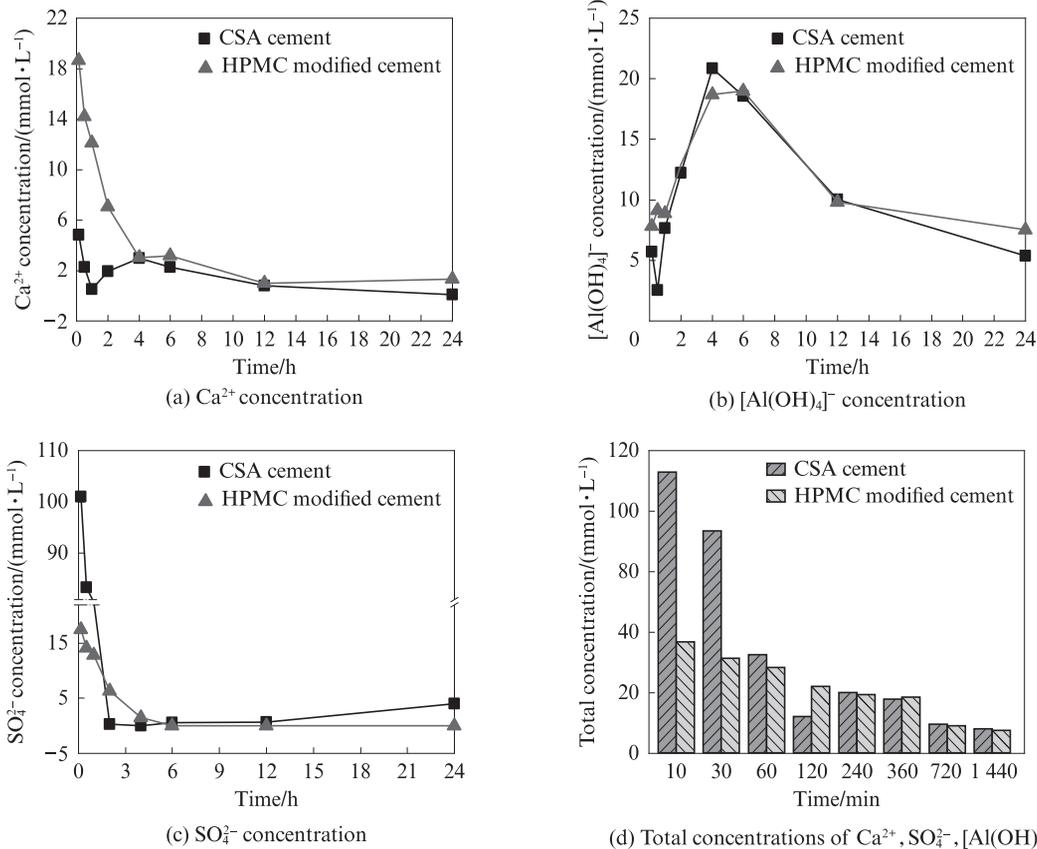


图9 不同水化阶段CSA水泥和HPMC改性水泥孔溶液中Ca<sup>2+</sup>、[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度及其总浓度

Fig. 9 Concentrations of Ca<sup>2+</sup>, [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and their total concentrations in the pore solutions of CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages

表4 不同水化阶段CSA水泥和HPMC改性水泥孔溶液中AFt、AFm和AH<sub>3</sub>的离子浓度积

Table 4 Ion concentration products of AFt, AFm and AH<sub>3</sub> in pore solutions of CSA cement and HPMC modified cement at different hydration stages

Type	Phase	10 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	12 h	24 h
CSA cement	AFt	1.6×10 <sup>-35</sup>	3.3×10 <sup>-37</sup>	7.6×10 <sup>-42</sup>	3.4×10 <sup>-43</sup>	1.2×10 <sup>-42</sup>	1.1×10 <sup>-39</sup>	1.1×10 <sup>-42</sup>	1.6×10 <sup>-45</sup>
	AFm	6.6×10 <sup>-29</sup>	9.0×10 <sup>-30</sup>	3.2×10 <sup>-32</sup>	8.4×10 <sup>-31</sup>	1.2×10 <sup>-28</sup>	7.3×10 <sup>-28</sup>	4.2×10 <sup>-30</sup>	1.2×10 <sup>-32</sup>
	AH <sub>3</sub>	1.3×10 <sup>1</sup>	2.9	1.1×10 <sup>1</sup>	1.2×10 <sup>1</sup>	6.6	5.3	2.9	8.6×10 <sup>-1</sup>
HPMC modified cement	AFt	7.3×10 <sup>-33</sup>	5.7×10 <sup>-32</sup>	5.1×10 <sup>-29</sup>	9.0×10 <sup>-31</sup>	1.4×10 <sup>-34</sup>	5.7×10 <sup>-39</sup>	2.5×10 <sup>-41</sup>	9.1×10 <sup>-41</sup>
	AFm	6.8×10 <sup>-26</sup>	1.4×10 <sup>-24</sup>	2.1×10 <sup>-21</sup>	4.4×10 <sup>-22</sup>	7.3×10 <sup>-24</sup>	3.2×10 <sup>-25</sup>	6.5×10 <sup>-27</sup>	1.3×10 <sup>-26</sup>
	AH <sub>3</sub>	9.2	3.9	5.0×10 <sup>-1</sup>	6.4×10 <sup>-1</sup>	9.2×10 <sup>-1</sup>	8.9×10 <sup>-1</sup>	3.0×10 <sup>-1</sup>	2.3×10 <sup>-1</sup>

综合孔溶液pH值、表面张力和离子浓度结果可见:HPMC是非离子型聚合物,其分散在孔溶液中会影响水泥中矿物的溶解和水化产物的析出,改变孔溶液性质,这是影响水泥矿物溶解、改变离子浓度的主要因素;HPMC改变孔溶液中不同离子的

浓度和比例,从而改变水化产物的离子浓度积,影响水化产物的析出速率、水化产物的种类和数量;HPMC通过影响水泥水化各阶段的离子浓度调控水化反应的溶解-沉淀平衡,进而影响水泥的水化进程。

### 3 结论

(1)羟丙基甲基纤维素(HPMC)主要影响硫铝酸盐(CSA)水泥12 h内的水化反应,降低水化溶解放热峰,延迟但提高第1水化放热峰,加速并提高第2水化放热峰,减少水化溶解放热阶段(40 min内)的放热量,增加快速水化期(40 min~12 h)的放热量。

(2)HPMC改性水泥中的水化产物主要为钙矾石(Aft)、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和铝胶(AH<sub>3</sub>),水化2 h时Aft和AH<sub>3</sub>的含量有所增加;HPMC促进AH<sub>3</sub>与CaSO<sub>4</sub>和Ca(OH)<sub>2</sub>反应生成Aft,促进水化后期Aft向AFm转化;HPMC改性水泥水化2 h时,所生成的Aft晶体尺寸较CSA水泥显著增大,且交织更为紧密;HPMC改性水泥水化24 h时,所生成的片状AFm含量较CSA水泥有所增多。

(3)HPMC提高孔溶液的pH值,降低孔溶液的表面张力;水化初期,HPMC显著减小孔溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度,增大Ca<sup>2+</sup>和[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的浓度,增大水化产物的离子浓度积,加快水化产物的析出速率;HPMC影响水化各阶段孔溶液中Ca<sup>2+</sup>、[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度及其比例,从而影响不同水化阶段的主要水化反应过程和水化产物的生成。

#### 参考文献:

- [ 1 ] HU Y Y, LI W F, MA S H, et al. Influence of borax and citric acid on the hydration of calcium sulfoaluminate cement [J]. Chemical Papers, 2017, 71(10):1909-1919.
- [ 2 ] 桂雨,廖宜顺,蒋卓.硼砂对硫铝酸盐水泥水化行为的影响研究[J].硅酸盐通报,2016,35(11):3720-3723.  
GUI Yu, LIAO Yishun, JIANG Zhuo. Effect of borax on the hydration behavior of sulfoaluminate cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(11):3720-3723. (in Chinese)
- [ 3 ] ZHANG G, LI G X, LI Y C. Effects of superplasticizers and retarders on the fluidity and strength of sulfoaluminate cement [J]. Construction and Building Materials, 2016, 126:44-54.
- [ 4 ] 蒋卓,雷学文,廖宜顺,等.粉煤灰对硫铝酸盐水泥水化历程的影响[J].硅酸盐通报,2016,35(12):4088-4092,4103.  
JIANG Zhuo, LEI Xuewen, LIAO Yishun, et al. Influence of fly ash on hydration process of calcium sulfoaluminate cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(12):4088-4092, 4103. (in Chinese)
- [ 5 ] 黄浩然,廖宜顺,江国喜,等.磷建筑石膏对硫铝酸盐水泥熟料收缩特性的影响[J].建筑材料学报,2022,25(9):893-900.  
HUANG Haoran, LIAO Yishun, JIANG Guoxi, et al. Effect of phosphorous calcined gypsum on shrinkage characteristics of calcium sulfoaluminate cement clinker [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(9):893-900. (in Chinese)
- [ 6 ] MARTIN L H J, WINNEFELD F, MULLER C J, et al. Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 62:204-211.
- [ 7 ] 马保国,刘晓海,梅军鹏,等.纳米-TiO<sub>2</sub>对硫铝酸盐水泥早期水化的影响[J].功能材料,2017,48(2):2187-2191.  
MA Baoguo, LIU Xiaohai, MEI Junpeng, et al. Influence of nano-TiO<sub>2</sub> on early hydration of sulfur aluminate cement [J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(2):2187-2191. (in Chinese)
- [ 8 ] 马保国,梅军鹏,李海南,等.纳米-SiO<sub>2</sub>对硫铝酸盐水泥水化硬化的影响[J].功能材料,2016,47(2):2010-2014.  
MA Baoguo, MEI Junpeng, LI Hainan, et al. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on hydration and hardening of sulfoaluminate cement [J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(2):2010-2014. (in Chinese)
- [ 9 ] 李建,王肇嘉,黄天勇,等.HEMC对硫铝酸盐水泥砂浆性能的影响[J].建筑材料学报,2021,24(1):199-206.  
LI Jian, WANG Zhaojia, HUANG Tianyong, et al. Influence of HEMC on properties of sulfoaluminate cement mortar [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(1):199-206. (in Chinese)
- [ 10 ] 王茹,刘科,万芹,等.含羟乙基纤维素醚对CSA水泥早期水化的影响[J].建筑材料学报,2022,25(8):836-842.  
WANG Ru, LIU Ke, WAN Qin, et al. Effect of cellulose ethers with hydroxyethyl group on early hydration of CSA cement [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(8):836-842. (in Chinese)
- [ 11 ] AFROUGHSABET V, BIOLZI L, CATTANEO S. Evaluation of engineering properties of calcium sulfoaluminate cement-based concretes reinforced with different types of fibers [J]. Materials, 2019, 12(13):2151.
- [ 12 ] CHANG J, CUI K, ZHANG Y. Effect of hybrid steel fibers on the mechanical performances and microstructure of sulfoaluminate cement-based reactive powder concrete [J]. Construction and Building Materials, 2020, 261:120502.
- [ 13 ] POURCHEZ J, PESCHARD A, GROSSEAU P, et al. HPMC and HEMC influence on cement hydration [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 36(2):288-294.
- [ 14 ] PATURAL L, MARCHAL P, GOVIN A, et al. Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 41(1):46-55.
- [ 15 ] SU L, MA B G, JIAN S W, et al. Hydration heat effect of cement pastes modified with hydroxypropyl methyl cellulose ether and expanded perlite [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2013, 28(1):122-126.
- [ 16 ] CHEN N, WANG P M, ZHAO L Q, et al. Water retention mechanism of HPMC in cement mortar [J]. Materials, 2020, 13(13):2918.
- [ 17 ] 王上,刘松辉,周蓉,等.超轻硫铝酸盐水泥基发泡材料的制备及硬化性能研究[J].硅酸盐通报,2021,40(3):723-730,740.  
WANG Shang, LIU Songhui, ZHOU Rong, et al. Preparation and hardening performance of ultra-light sulfoaluminate

- cement-based foaming material [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(3):723-730, 740.(in Chinese)
- [18] DING Z, WANG X D, SANJAYAN J, et al. A feasibility study on HPMC-improved sulfoaluminate cement for 3D printing[J]. Materials, 2018, 11(12):2415.
- [19] 孙振平, 穆帆远, 康旺, 等. 纤维素醚改性硫铝酸盐水泥浆体中可蒸发水的<sup>1</sup>H低场核磁弛豫特征[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8):1109-1115.  
SUN Zhenping, MU Fanyuan, KANG Wang, et al. <sup>1</sup>H low-field NMR relaxation characteristics of evaporable water in hydroxyethyl methyl cellulose ether modified calcium sulfoaluminate cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(8):1109-1115.(in Chinese)
- [20] 孙玉龙, 霍曼琳, 陈晓松. 负温铁路用预应力孔道压浆料的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(9):123-126.  
SUN Yulong, HUO Manlin, CHEN Xiaosong. Experimental study on a prestressed passage grouting material for negative temperature railway[J]. New Building Materials, 2020, 47(9):123-126.(in Chinese)
- [21] CHEN M X, LI L B, ZHENG Y, et al. Rheological and mechanical properties of admixtures modified 3D printing sulfoaluminate cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2018, 189:601-611.
- [22] 张洋洋, 常钧, 赵九野. 硫铝酸钙-二水石膏-氢氧化钙-水水化系统的热力学计算[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5):657-661.  
ZHANG Yangyang, CHANG Jun, ZHAO Jiuye. Thermodynamic calculation of calcium sulfoaluminate-gypsum-calcium hydroxide-H<sub>2</sub>O system [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(5):657-661.(in Chinese)
- [23] LI L, PENG Y, WANG R, et al. The effect of polymer dispersions on the early hydration of calcium sulfoaluminate cement [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 139(1):319-331.
- [24] 吴亚男, 王璜琪, 王栋民, 等. 矿渣种类对新型石膏矿渣硫铝酸盐水泥水化硬化的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(4):1352-1361.  
WU Yanan, WANG Huangqi, WANG Dongmin, et al. Slag types on hydration and hardening of new gypsum slag sulfoaluminate cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(4):1352-1361. (in Chinese)
- [25] WINNEFELD F, BARLAG S. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elinite [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 101(3):949-957.
- [26] 钱觉时, 余金城, 孙化强, 等. 钙矾石的形成与作用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11):1569-1581.  
QIAN Jueshi, YU Jincheng, SUN Huaqiang, et al. Formation and function of ettringite in cement hydrates [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(11):1569-1581.(in Chinese)
- [27] DAMIDOT D, GLASSER F P. Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C and the influence of Na<sub>2</sub>O [J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(1):221-238.