第 48 卷第 8 期
2020 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 8
August，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190848

# 海水对不同矿物组成的铝酸盐水泥水化的影响

王中平[1,2]，彭 相[1]，赵亚婷[1]，徐玲琳[1,2]，刁桂芝[3]，刘光华[3]

(1. 同济大学材料科学与工程学院，上海 201804；2. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室，上海 201804；
3. 中国建筑材料科学研究总院，北京 100024)

**摘 要**：铝酸盐水泥(CAC)具有优良的抗海水侵蚀性能，为进一步开发其在海洋环境中的应用前景，研究了海水拌合对不同铝酸一钙/二铝酸一钙($CA/CA_2$)比例的 CAC 水化的影响。结果表明：水化早期，海水延缓了 CAC 水化，而且 $CA/CA_2$ 比例越低，延缓作用越显著；水化后期，海水促进了 CAC 水化，使得浆体中水化铝酸一钙($CAH_{10}$)生成量明显增加、孔结构优化，强度较自来水拌合时大幅提升，且 $CA/CA_2$ 比例越低，提升效果越显著。但与自来水相比，海水拌合时 CAC 后期强度倒缩程度更明显。无论自来水还是海水拌合，CAC 主要水化产物都是 $CAH_{10}$，氯离子主要以物理吸附方式结合；所涉龄期内未发现与硫酸盐和镁离子侵蚀相关的水化产物。

**关键词**：铝酸盐水泥，铝酸一钙/二铝酸一钙比例，海水，强度，水化铝酸一钙
**中图分类号**：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1240–09
**网络出版时间**：2020–06–23

# Effect of Seawater on Hydration of Calcium Aluminate Cement with Different Mineral Compositions

*WANG Zhongping*[1,2], *PENG Xiang*[1], *ZHAO Yating*[1], *XU Linglin*[1,2], *DIAO Guizhi*[3], *LIU Guanghua*[3]
(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;
2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China;
3. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:** Calcium aluminate cement (CAC) has a superior resistance to seawater erosion. In order to further develop the application potential of CAC in marine environment, the effect of seawater on the hydration of CAC with different calcium monoaluminate/calcium dialuminate ($CA/CA_2$) ratios was investigated. The results show that in the early hydration stage, seawater retards the hydration of CAC, and the lower the $CA/CA_2$ ratio is, the more significant the retarding would be. In the late hydration stage, seawater promotes the hydration of CAC, and the amount of monocalcium aluminate decahydrate ($CAH_{10}$) in the paste increases and the pore structure optimizes, resulting in a prominent increase in the CAC strength, compared to that mixed with tap water. Moreover, a lower $CA/CA_2$ ratio leads to a more improvement of the CAC strength. However, compared to tap water, the compressive strength of CAC strength decreases in the late stage when the CAC is mixed with seawater. Regardless of mixing with tap water or seawater, $CAH_{10}$ is the main hydration product of CAC, and chloride ions are mainly bound by the physical adsorption. No hydration products related to sulfate and magnesium attack appear.

**Keywords:** calcium aluminatecement; calcium monoaluminate/calcium dialuminateratio; seawater; strength; monocalcium aluminate decahydrate

海工混凝土的耐久性受氯盐侵蚀、硫酸盐侵蚀、浪溅力学作用等多重因素的影响[1–4]，其中 $Cl^-$、$SO_4^{2-}$ 和 $Mg^{2+}$侵蚀破坏是导致钢筋混凝土结构劣化的主要成因[1,5–6]。铝酸盐水泥(CAC)因其优良的抗海水侵蚀性能而备受关注。Ann 等[7–8]研究发现，无论是内源氯离子还是外部氯离子侵蚀，CAC 胶砂中钢

收稿日期：2019–12–23。　修订日期：2020–02–20。
基金项目：国家重点研发计划项目(2016YFB0303503)；国家自然科学基金项目(51772212)。
第一作者：王中平(1960—)，男，博士，教授。
通信作者：徐玲琳(1986—)，女，博士，副教授。

**Received date:** 2019–12–23.　**Revised date:** 2020–02–20.
**First author:** WANG Zhongping (1960–), male, Ph. D, Professor.
**E-mail:** wangzpk@tongji.edu.cn
**Correspondent author:** XU Linglin (1986–), female, Ph. D, Associate Professor.
**E-mail:** xulinglin@126.com

筋的腐蚀速率均低于普通硅酸盐水泥(OPC)。Macias 等[9−10]认为，与 OPC 相比，CAC 结合氯离子形成 Friedel's 盐的更大潜力，对钢筋具有更强的保护作用。Aye 等[11]研究了 OPC 和 CAC 抗硫酸盐侵蚀的性能，结果发现 OPC 砂浆在硫酸盐化学侵蚀作用下完全破坏，而 CAC 砂浆只因盐物理结晶作用导致边缘轻微损伤。课题组前期研究[12]也发现，低温下(20 ℃及以下)CAC 砂浆几乎不受硫酸钠和硫酸镁侵蚀，但高温(40 ℃)下浆体中生成大量钙矾石和石膏。

海水侵蚀是一个复杂的物理化学过程，随原材料的组成、侵蚀离子种类和浓度等因素而变化[13]。研究表明：在大宗硅酸盐水泥体系中，当 $Mg^{2+}$和 $SO_4^{2-}$共存时两者互为侵蚀源，会对混凝土构成更为严重的复合侵蚀；当 $Cl^-$和 $SO_4^{2-}$共存时，由于 $Cl^-$的渗透速率更快，导致 $SO_4^{2-}$的侵蚀程度和速率减缓，而 $SO_4^{2-}$也会降低 $Cl^-$的渗透速率[14]，且文献[15]指出，$SO_4^{2-}$可以置换出 Friedel's 盐中的 $Cl^-$使其转变为钙矾石，$Cl^-$也能够通过与 $SO_4^{2-}$的交换作用使钙矾石分解。然而，目前对 CAC 抗海水侵蚀性能的研究主要为单一氯盐或硫酸盐侵蚀，罕见在多种离子共同作用的海水侵蚀下的相关研究的报道。此外，源于制备 CAC 所用原料铝矾土质量的不稳定性，目前国内生产的 CAC 中铝酸一钙(CA)和二铝酸一钙($CA_2$)的相对含量存在较大差异，其对 CAC 抗海侵蚀性能的影响不明。基于此，结合水化热、X 射线粉末衍射(XRD)、综合热分析(TG-DSC)、压汞(MIP)等方法，研究了海水拌合对不同 CA/$CA_2$ 比例的 CAC 水化的影响，对海工建设具有一定的现实意义。

# 1　实验

## 1.1　原材料

水泥为郑州登峰熔料有限公司和凯诺斯铝酸盐水泥公司生产的 65H、CA50−J7 和 JC83 铝酸盐水泥，分别记为 J1、J2 和 J3，其矿物组成中 CA 与 $CA_2$ 总量相近，CA/$CA_2$ 比例依次为 0.4、2.3 和 11.9。表 1 和图 1 分别为 3 种铝酸盐水泥的矿物组成与粒径分布。砂为 ISO 标准砂。拌合水采用自来水(TW)与海水(SW)，其中海水根据 ASTM D1141—98 (2013)[16]采用去离子水按浓度比 1:1 配制，其化学组成如表 2 所示。

## 1.2　方法

1.2.1　样品制备　　为保证温度一致，成型前 24 h 将所用原材料均置于 20 ℃的实验室环境中。胶砂强度试件所取水胶比为 0.6，胶砂比为 1:3，试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。相应水胶比的净浆试件选用 20 mm×20 mm×20 mm 的试模。2 种拌合水试件成型后均在温度为(20±1) ℃、相对湿度为(60±5)%的条件下养护 24 h 后脱模，随即在相同养护条件下养护至规定龄期。对胶砂试件分别测定其 1、3、28 d 和 90 d 强度，净浆试件在相应龄期破型后用无水乙醇终止水化，试样存放于密封干燥器中备用，其中块状试样用于测试孔隙结构，粉末试样用于 XRD 测试和氯离子滴定。

**表 1　铝酸盐水泥的矿物组成**

**Table 1　Mineral compositions of calcium aluminate cements**　　*w*/%

| Cement type | CA | $CA_2$ | $C_2AS$ | CT | $C_4A_3\bar{S}$ | $C_{12}A_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| J1 | 19.8 | 47.0 | 21.9 | 5.8 | 4.4 | |
| J2 | 39.9 | 17.4 | 31.3 | 4.5 | 2.5 | 0.5 |
| J3 | 51.1 | 4.3 | 35.2 | 4.9 | | |

*w* is mass fraction; CA—Calcium monoaluminate; $CA_2$—Calcium dialuminate; $C_2AS$—Gehlenite; CT—Perovskite; $C_4A_3\bar{S}$—Calcium sulphoaluminate; $C_{12}A_7$—Mayenite.

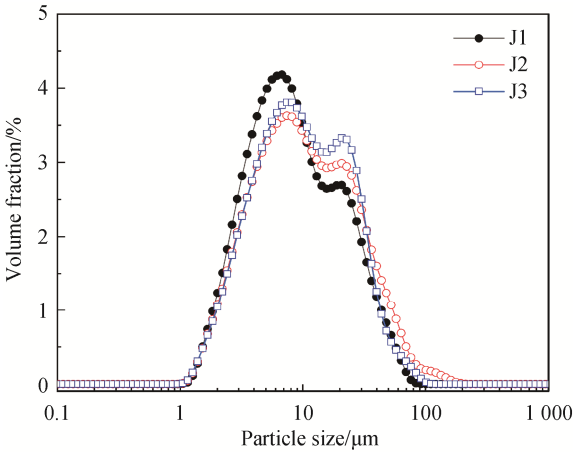



图 1　铝酸盐水泥的粒径分布曲线

Fig. 1　Particle size distribution curves of calcium aluminate cements

**表 2　海水的化学组成**

**Table 2　Chemical composition of seawater**　　g/L

| NaCl | $MgCl_2$ | $Na_2SO_4$ | $CaCl_2$ | KCl | $NaHCO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 24.530 | 5.200 | 4.090 | 1.160 | 0.695 | 0.201 |

1.2.2　测试方法　　采用瑞典 Thermalmat 公司生产的八通道型等温微量热仪(TAM Air 08 Isothermal Calorimeter)测试 20 ℃自来水与海水拌合时铝酸盐水泥浆体的水化放热速率和放热量，水胶比为 0.6。

采用日本 Rigaku D/max 2550 型 X 射线粉末多晶衍射仪对不同龄期的样品在 5°~45°范围内进行连续扫描，扫描速率为 2 (°)/min。采用德国 NETZSCH

公司的 STA 449C 型联合热分析仪对样品进行 TG-DSC 分析，$N_2$ 作为保护气氛，升温速率为 10 ℃/min，扫描温度范围为 30~800 ℃。

采用压汞测孔仪(Quantachrome AUTOSCAN-60 型)测试水泥硬化浆体样品的孔结构，并采用 Quanta chrome Autoscan PORO2 PC Software Ver 3.00 软件及 Origin 软件协同进行数据处理。

氯离子结合量采用硝酸银滴定法进行测定，即将终止水化后的海水拌合净浆试样磨成过 300 目筛的粉末，然后取 10 g 粉末样品与 120 mL 去离子水在烧杯中混合，用磁力搅拌器搅拌 5 min，静置 24 h 后用定性滤纸过滤，除去沉淀。用移液管准确提取 30 mL 滤液 3 份，分别置于烧杯中，加入铬酸钾指示剂 5 滴，立即用硝酸银溶液滴定直至出现砖红色沉淀物。记录消耗硝酸银的量，样品中游离氯离子量根据下式计算：

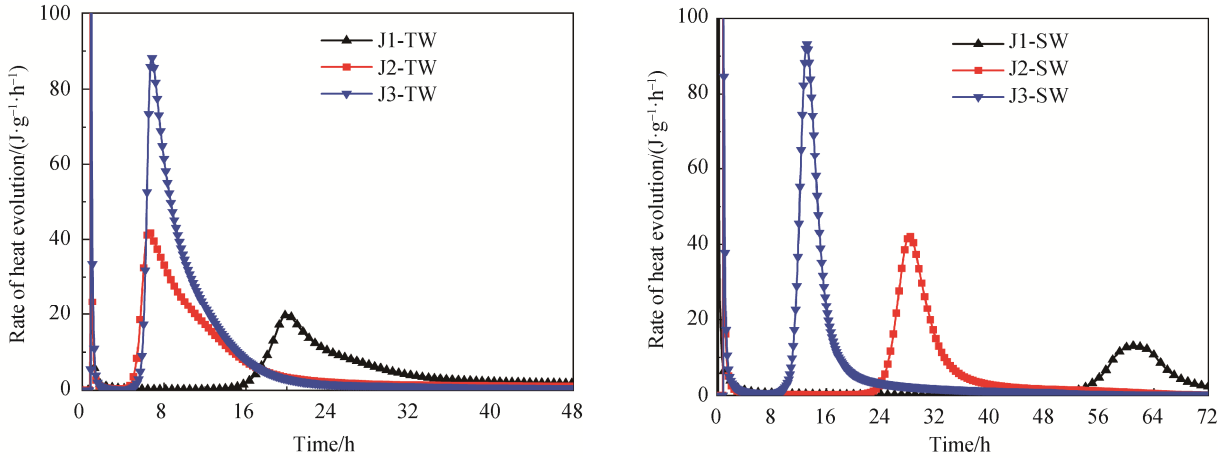
$$P=\frac{35.45\times c\times V_1}{M\times\frac{V_2}{V_3}}\times 100$$

式中：$P$ 为样品中游离氯离子的量，%；$c$ 为硝酸银浓度，mol/L；$M$ 为配制滤液时所用粉末样品质量，g；$V_1$ 为消耗硝酸银体积，L；$V_2$ 为滴定时取滤液的体积，L；$V_3$ 为配制滤液时总共加入去离子水的体积，L。最后用拌合时掺入样品中总的氯离子量减去游离氯离子量即可得到样品的氯离子结合量，每个样品取 3 份滤液滴定结果的平均值作为代表值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水化热

图 2 和图 3 分别为自来水和海水拌合时 3 种 CAC 的水化放热速率和累积放热量随时间的变化关系。由图 2 和图 3 可以看出：无论自来水还是海水拌合，随着 $CA/CA_2$ 比例的增加，CAC 的水化放热峰提前，峰值放热速率增大，累积放热量也逐渐提高。自来水拌合时，3 种水泥的水化放热均集中在 48 h 以内；而海水拌合时，3 种水泥的水化放热均有所延缓，其中 J1 型水泥甚至在 60 h 左右才出现放热峰值，但对其总放热量几乎没有影响。进一步分析可知，海水对 CAC 水化的延缓主要体现在诱导期，且 $CA/CA_2$ 比例越低，诱导期延长越显著。




(a) Tap water（TW） (b) Seawater（SW）

图 2 不同拌和水下铝酸盐水泥的水化放热曲线

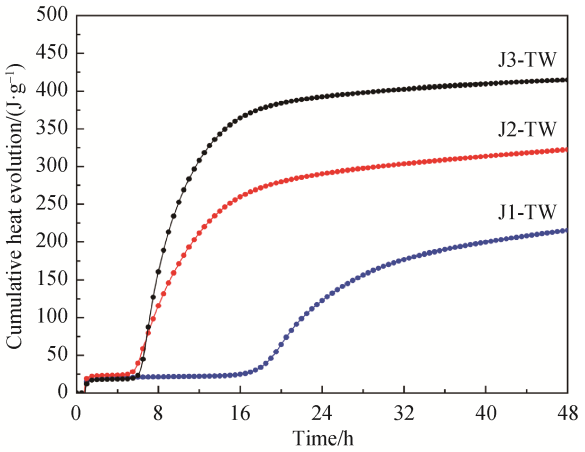
Fig. 2 Hydration heat curves of CAC with different mixing water

众所周知，$CA_2$ 的水化速率远低于 CA，且 $CA_2$ 存在时会降低 CA 的水化活性[17–18]，故 $CA/CA_2$ 比例越高，CAC 的水化速率越快，放热量增大，反之亦然。一般认为，诱导期长短与水泥初期的水化速率直接相关，而诱导期长短取决于包裹在水泥颗粒表面的凝胶层的厚度和稳定性[19–21]。海水拌合时，3 种 CAC 的诱导期均出现延长，这可能是因为海水中 $Cl^-$ 与水化铝酸钙反应生成了 Friedel's 盐，并进一步与水化初期未定型的凝胶形成致密混合物包裹在水泥颗粒表面，阻碍了水泥颗粒与水的接触，从而延缓了水化[19,22–23]；而 $CA/CA_2$ 比例越低，延缓作用越显著，表明水泥颗粒表面形成的致密混合物更多，包裹更密实。

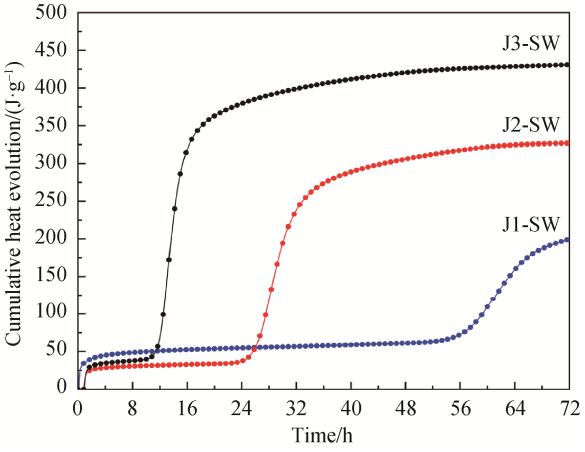
### 2.2 抗压强度

图 4 为采用不同拌和水时所得 3 种 CAC 砂浆在 1、3、28 d 和 90 d 的抗压强度。由图 4 可见，自来水拌合(图 4a)时，28 d 龄期内 3 种水泥的抗压强度均随龄期增长而逐渐增加，但此后 90 d 抗压强度较

28 d 几乎没有变化，其中两种水泥的强度略有降低。此外，随着 CA/$CA_2$ 比例增大，水泥强度逐渐增高。




(a) Tap water

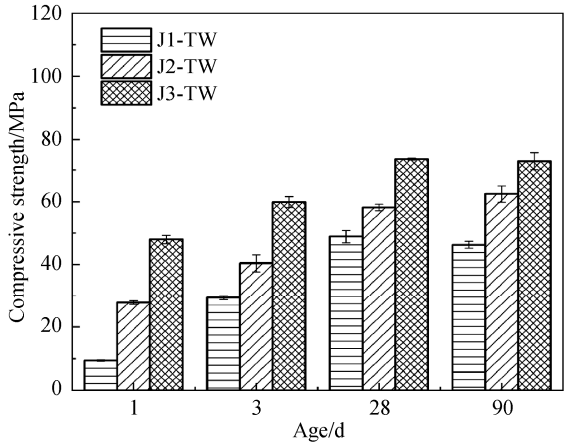



(b) Seawater

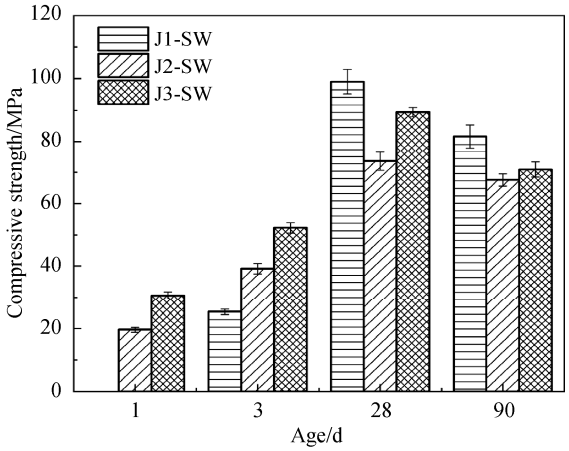
图 3　不同拌合水下铝酸盐水泥水化累积放热量

Fig. 3　Cumulative hydration heat of CAC with different mixing water

海水拌合(图 4b)时，3 d 内水泥的抗压强度规律与自来水拌合时一致。但与自来水拌合相比，3 种水泥的强度均出现一定程度降低，其中 J1 型水泥 1 d 时强度极低，难以检测。养护至 28 d 时，3 种水泥的抗压强度较自来水拌合时均有明显提高，其中 J1 型水泥的强度更是高出 1 倍，并且超过了另外 2 种水泥的强度；J2 和 J3 型水泥的强度也分别提高了 27%和 22%。进一步养护至 90 d，3 种水泥的抗压强度较 28 d 均发生不同程度的倒缩，但 J1 型水泥的强度仍远高于其它 2 种水泥；且与同龄期采用自来水拌合时相比，J1 和 J2 型水泥砂浆的 90 d 强度仍更高，J3 型水泥也未出现明显降低。可见海水拌合虽延缓了 CAC 早期的强度发展，但能显著提升后期强度；$CA_2$ 含量越高，提升效果越显著。然而这也导致 CAC 90 d 龄期的强度倒缩更为显著。




(a) Tap water




(b) Seawater

图 4　不同拌和水下铝酸盐水泥砂浆的抗压强度发展

Fig. 4　Compressive strength development of CAC mortars with different mixing water

海水对 CAC 砂浆早期、后期强度发展的不同作用与海水中的氯离子和碱金属阳离子密切相关。水化初期，$Cl^-$与水化铝酸钙生成 Friedel's 盐并进一步与凝胶形成致密混合物包裹在水泥颗粒表面，阻碍水泥颗粒与水的充分接触[10,22–25]，从而延缓了早期强度发展；但$Na^+$和$K^+$亦可以作为非均相成核位点，降低成核势垒[10,22–25]，从而提高 CAC 的水化程度。因此，海水拌合时，随着其延缓水化的作用减弱，$Na^+$和$K^+$开始发挥成核位点作用，促进 CAC 水化，使得后期强度较自来水拌合时明显提升。CA/$CA_2$ 比例越低，强度提升越显著，这可能是因为大量 $CA_2$ 在后期的水化速率加快，浆体中水化产物的增加量更多所致。

## 2.3　氯离子结合量

图 5 为海水拌合时 3 种水泥的氯离子结合量随龄期的变化关系。结果表明，海水中的大部分氯离子在 1 d 时已被结合，且结合量随 CA/$CA_2$ 比例的增

加而逐渐增大。继续养护至 7 d，3 种 CAC 的氯离子结合量均有不同程度的增长，其中 J1 型水泥增长幅度最为明显，其氯离子结合量已略高于另外两种水泥。此后 J1 型水泥仍保持缓慢增长趋势，而 J2 型和 J3 型水泥的氯离子结合量几乎没有增加。

水泥对氯离子的结合主要与其水化产物对氯离子物理吸附及化学结合生成 Friedel's 盐有关[26–28]。因此同等条件下，水化速率快即意味着在相同时间能生成更多水化产物，氯离子被结合的可能性也更大。对 $CA_2$ 含量较高的 J1 型水泥而言，由于 $CA_2$ 的水化活性较差，同时海水对其早期水化的延缓作用更为显著，所以 1 d 时其水化程度最低，即浆体中水化产物生成量最少，氯离子结合量最低；而后期源自海水的促进水化作用，浆体中前期大量未水化的 $CA_2$ 持续水化，故随着龄期增长，其氯离子结合量逐渐增加。对 CA 含量较高的 J2 和 J3 型水泥而言，CA 本身的水化速率较快，同时在海水的促进作用下，使得这两种水泥的水化产物在前期已大量形成，因此其后期氯离子结合量无明显变化。

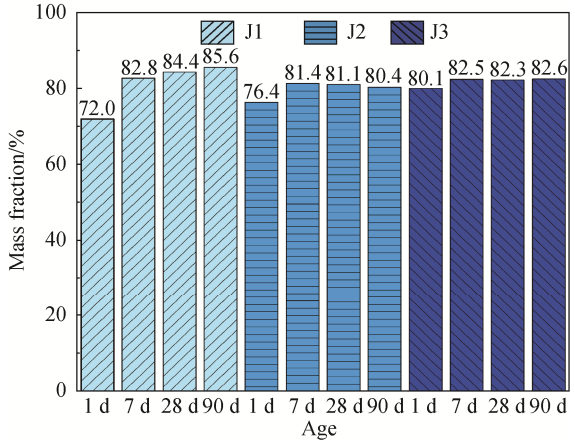
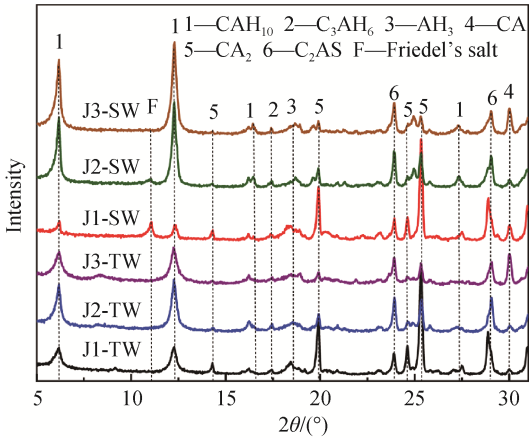



图 5 不同铝酸盐水泥的氯离子结合量随龄期的变化关系

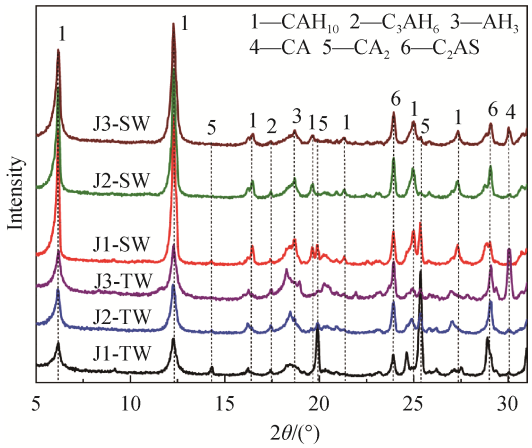
Fig. 5 Chloride ion binding capacity of different CACs at different ages

## 2.4 物相组成

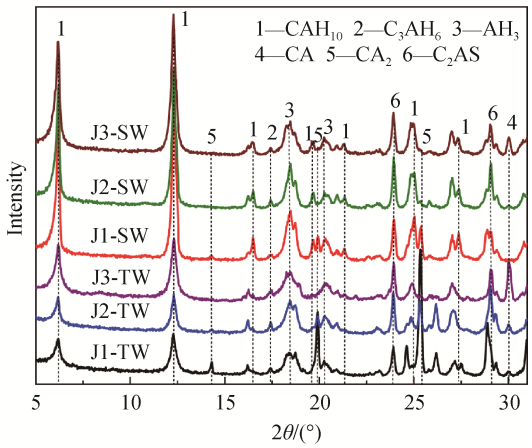
图 6 为自来水与海水拌合时 3 种 CAC 净浆水化 1 d、28 d 和 90 d 的 XRD 谱。由图 6 可见，自来水拌合时，XRD 谱中均存在明显未水化的 CA 或 $CA_2$ 衍射峰($C_2AS$ 几乎无水化作用)，可见 3 种水泥在 90 d 内的水化程度均较低，尤其是 $CA_2$ 含量最高的 J1 型水泥，这也是其砂浆强度较低的原因。3 种水泥的主要水化产物均为水化铝酸一钙($CAH_{10}$)，随着龄期增长，$CAH_{10}$ 的衍射峰强度略有增加，但 J1 型水泥的 $CAH_{10}$ 衍射峰强度始终弱于另外两种水泥。




(a) 1 d




(b) 28 d




(c) 90 d

图 6 不同拌和水下铝酸盐水泥净浆在 1、28 d 和 90 d 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of CAC pastes with different mixing water hydrated for 1, 28 d and 90 d

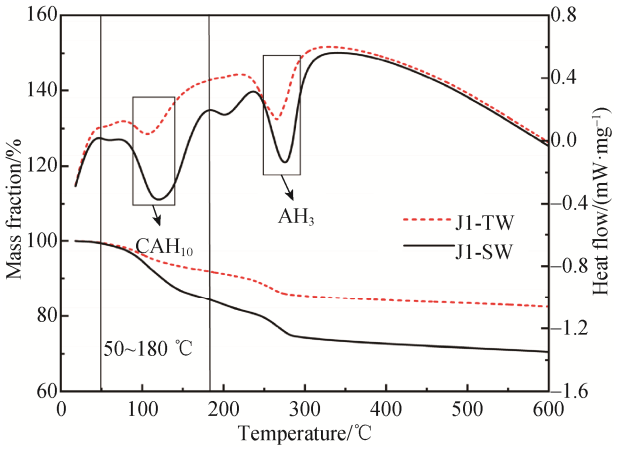
海水拌合时，3 种水泥的主要水化产物仍为 $CAH_{10}$。1 d 时，J1 型水泥中 $CAH_{10}$ 的衍射峰强度较自来水拌合时明显减弱，这是海水的延缓作用所致；J2 和 J3 型水泥中 $CAH_{10}$ 的衍射峰强度略有增

加。继续养护至 28 d，3 种水泥浆体中 $CAH_{10}$ 的衍射峰强度较自来水拌合时显著增强，尤其是 J1 型水泥，其 $CAH_{10}$ 的衍射峰强度甚至略强于另外两种水泥，同时 CA 和 $CA_2$ 的衍射峰强度均明显减弱甚至消失。90 d 时的 XRD 谱与 28 d 相比基本一致，未发现六水铝酸三钙($C_3AH_6$)衍射峰增强，说明 90 d 内 CAC 未发生明显的物相转变。由此可见，海水拌合时砂浆的后期强度大幅提升源于其促进了 CA 和 $CA_2$ 的水化，使得浆体中 $CAH_{10}$ 生成量明显增加。

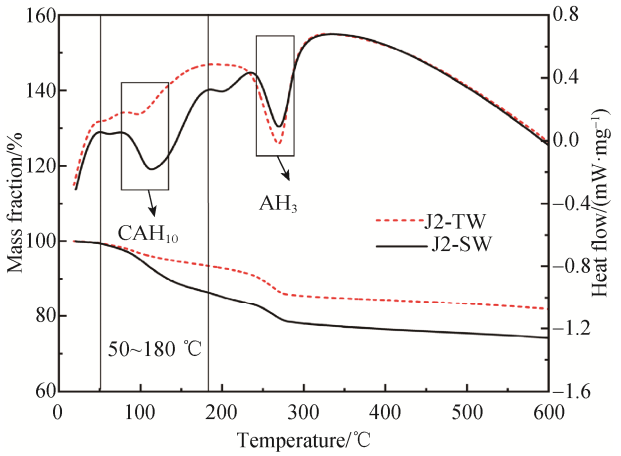
氯离子结合量表明拌合海水中超过 80%的氯离子已经被结合，然而在 XRD 谱中只在 1 d 时检测到较弱的 Friedel's 盐衍射峰，且随着 $CA/CA_2$ 比例增大，Friedel's 盐衍射峰强度逐渐减小。结合水化热可知，海水对 CAC 早期水化的延缓作用与 Friedel's 的生成及生成量有关。随着龄期增长，3 种水泥浆体中 Friedel's 盐衍射峰均基本消失，表明 Friedel's 盐不稳定而发生溶解，这与 Goni[22]的研究结果基本一致。但本研究中的游离氯离子量随着龄期增长反而降低，Friedel's 盐溶解并未导致游离氯离子量增加[22,29]。这说明在本试验条件下，3 种水泥浆体中的氯离子均主要以物理吸附方式结合，故随着龄期增长，CAC 浆体中形成大量水化产物将氯离子吸附在孔壁上[30–31]，使得游离氯离子量降低。此外，XRD 谱中亦未发现与硫酸盐和镁离子有关的侵蚀产物，这表明该浓度海水中的硫酸盐和镁离子对 CAC 无明显的化学侵蚀作用。

图 7 为采用自来水与海水拌合时 3 种 CAC 净浆水化 90 d 时的 TG-DSC 曲线。由图 7 可见，无论采用何种拌合水，3 种水泥净浆的失重峰均主要为 $CAH_{10}$ 和铝凝胶（$AH_3$），其中 $CAH_{10}$ 的失重峰在 120 ℃左右，$AH_3$ 的失重峰在 270 ℃左右[32]。区别在于采用海水拌合时，3 种 CAC 净浆中 $CAH_{10}$ 的失重峰较自来水拌合时明显增强，尤其是 $CA/CA_2$ 比例更低的 J1 和 J2 型水泥。与 XRD 结果一致，TG-DSC 曲线中亦未见明显的 $C_3AH_6$ 吸热峰和硫酸盐、镁离子相关侵蚀产物的吸热峰，表明海水拌合时的强度倒缩既不是因物相转变所致，也与硫酸盐和镁离子的化学侵蚀破坏无关，具体原因有待进一步研究。

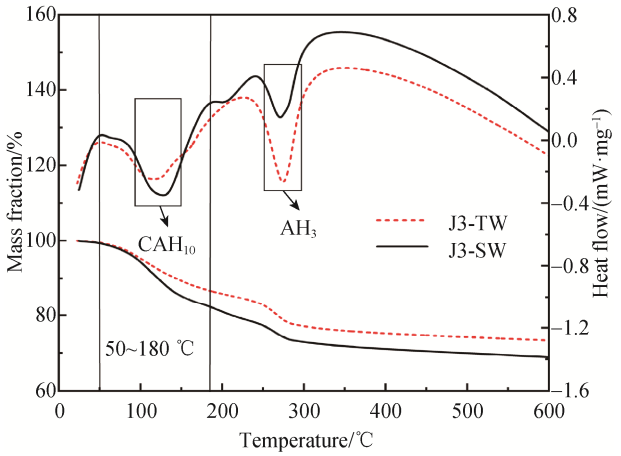
表 3 列出了 3 种 CAC 净浆在 50~180 ℃($CAH_{10}$ 的失水温度区间)间的质量损失率。结果显示，自来水拌合时，J3 型水泥的质量损失率明显更高，这与其含有更多高水化活性的 CA 有关；海水拌合时，3 种水泥浆体的质量损失率明显增加，尤其是 J1 和 J2 型水泥质量损失率均增加约一倍，这与 XRD 谱(图 6)中 $CAH_{10}$ 衍射峰的变化规律基本一致。证明了海水拌合能显著促进 CAC 浆体中生成大量 $CAH_{10}$，进而使得砂浆后期强度明显增加。




(a) J1




(b) J2




(c) J3

图 7　不同拌合水下铝酸盐水泥浆体水化 90 d 的 TG-DSC 曲线

Fig. 7　TG–DSC curves of CAC pastes hydrated for 90 d with different mixing water

表 3 不同拌合水下铝酸盐水泥净浆在 50~180 ℃间的质量损失率

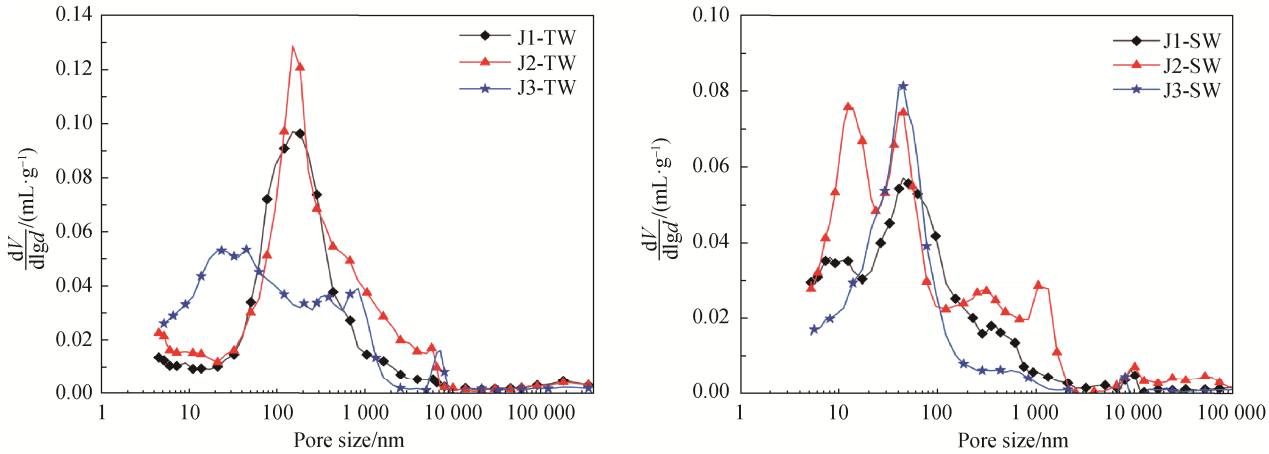
**Table 3 Mass loss rate between 50 and 180 ℃ of samples with different mixing water**

| Sample No. | Mass loss/% | |
|---|---|---|
| | Tap water | Seawater |
| J1 | 7.51 | 14.83 |
| J2 | 5.90 | 12.85 |
| J3 | 12.50 | 16.71 |

## 2.5 孔结构

图 8 为自来水与海水拌合时 3 种 CAC 净浆水化 90 d 时的孔径分布曲线。由图 8 可见：自来水拌合时(图 8a)，$CA/CA_2$ 比例较低的 J1 型和 J2 型水泥试样的孔径分布峰值均在 150 nm 左右，$CA/CA_2$ 比例最高的 J3 型水泥试样则在 40 nm 左右；海水拌合时(图 8b)，J1 型和 J2 型水泥试样的孔径分布峰值明显向孔径较小的方向移动，降低至 40 nm 左右，J3 水泥试样则基本没有变化。这表明 CA 含量越高，硬化浆体中孔径较小的孔数量越多；海水拌合却使得孔径较小的孔隙数量明显增多。

根据 Odler 等[33]对水泥石孔径的划分，表 4 统计了各样品中孔径小于 100 nm(凝胶孔与过渡孔)、100~1 000 nm(毛细孔)和大于 1 000 nm(大孔)3 类孔的体积百分比及孔隙率、最可几孔径等孔隙特征参数。由表 4 可知，自来水拌合时 3 种试样的孔隙率相差不大，但 J1 型和 J2 型水泥试样的孔径主要集中在 100~1 000 nm，其孔体积分数分别超过 60%和 70%，其次是小于 100 nm 的孔径；而 J3 型水泥试样中孔径 100~1 000 nm 的孔体积分数低至 40%，小于 100 nm 的孔体积分数则占比最高，且与另外两种水泥相比，其最可几孔径也明显更低。海水拌合时，3 种试样的孔隙率均出现不同程度的降低。孔径 100~1 000 nm 的孔体积分数降低至 10%~25%，小于 100 nm 的孔则明显增多，达到 60%~80%；最可几孔径也均在 44 nm 左右；大于 1 000 nm 的孔径虽有所增加，但因其所占比例较低，对孔结构影响不大。




(a) Tap water (b) Seawater

图 8 不同拌合水下铝酸盐水泥净浆水化 90 d 的孔径分布曲线

Fig. 8 Pore size distribution curves of CAC pastes hydrated for 90 d with different mixing water

表 4 不同拌合水下铝酸盐水泥净浆的孔隙特征参数

**Table 4 Pore characteristic parameter of CAC pastes with different mixing water**

| Sample No. | Volume fraction of pore/% | | | Porosity/% | Most probable pore diameter/nm |
|---|---|---|---|---|---|
| | <100 nm | 100–1 000 nm | >1 000 nm | | |
| J1-TW | 29.11 | 60.54 | 10.35 | 16.58 | 151.20 |
| J2-TW | 23.18 | 74.16 | 2.67 | 18.83 | 151.26 |
| J3-TW | 55.70 | 42.18 | 2.12 | 15.33 | 44.80 |
| J1-SW | 68.48 | 25.10 | 6.42 | 12.58 | 44.80 |
| J2-SW | 60.39 | 21.49 | 18.12 | 17.94 | 44.79 |
| J3-SW | 79.08 | 10.38 | 10.09 | 10.29 | 44.79 |

综上可知，CAC 中 $CA/CA_2$ 比例越高，水化速率越快，$CAH_{10}$ 生成量越多，因此浆体密实度越高，孔结构越好；而海水拌合时 $CAH_{10}$ 生成量显著增加，大量 $CAH_{10}$ 填充在孔隙中，改善了浆体的孔隙结构

和密实度，使得孔尺寸较大的孔隙数量减少，孔径较小的孔隙相应增多，因此 CAC 的强度较自来水拌合时大幅提升。

## 3　结论

1) 铝酸盐水泥中 CA 与 $CA_2$ 总量一定时，$CA/CA_2$ 比例越高，早期水化速率越快，放热量越大。与自来水拌合相比，海水延长了铝酸盐水泥的水化诱导期，从而延缓了其早期水化，且 $CA/CA_2$ 比例越低，延缓作用越显著。

2) 海水拌合能显著促进水化后期铝酸盐水泥中 CA 和 $CA_2$ 的水化，提高 $CAH_{10}$ 生成量，改善水泥浆体的孔隙结构和密实性，使得浆体中孔径小于 100 nm 的孔隙数量明显增多，最可几孔径降低，进而大幅提升铝酸盐水泥强度(28 d 龄期尤为显著)，且 $CA/CA_2$ 比例越低，强度提升越显著。

3) 无论自来水还是海水拌合，铝酸盐水泥的主要水化产物都是 $CAH_{10}$；少量 Friedel's 盐只在海水拌合时的水化早期生成，后期基本消失，氯离子主要以物理吸附方式结合；所涉龄期内硫酸盐和镁离子对铝酸盐水泥无明显化学侵蚀作用。

4) 海水拌合虽能显著提高铝酸盐水泥水化后期的强度，但与自来水拌合相比，其 90 d 龄期的强度倒缩程度更为严重。

**参考文献**:


[1] HEKAL E E, KISHAR E, MOSTAFA H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances[J]. Cem Concr Res, 2002(32): 1421–1427.

[2] MAES M, DE BELIE N. Resistance of concrete and mortar against combined attack of chloride and sodium sulphate[J]. Cem Concr Compos, 2014(53): 59–72.

[3] YAMINI O A, KAVIANPOUR M R, MOUSAVI S H. Experimental investigation of parameters affecting the stability of articulated concrete block mattress under wave attack[J]. Appl Ocean Res, 2017, 64: 184–202.

[4] 施锦杰, 孙伟. 混凝土中钢筋锈蚀研究现状与热点问题分析[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1753–1764.
SHI Jinjie, SUN Wei. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(9): 1753–1764.

[5] SONG HA-Won , SHIM Hyun-Bo, PETCHERDCHOO Aruz, et al. Service life prediction of repaired concrete structures under chloride environment using finite difference method[J]. Cem Concr Compos, 2009(31): 120–127.

[6] GOWRIPALAN N, MOHAMED H M. Chloride-ion induced corrosion of galvanized and ordinary steel reinforcement in high- performance concrete[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(8): 1119–1131.

[7] ANN K Y, KIM T S, KIM J H, et al. The resistance of high alumina cement against corrosion of steel in concrete[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(8): 1502–1510.

[8] JIN S H, YANG H J, HWANG J P, et al. Corrosion behaviour of steel in CAC-mixed concrete containing different concentrations of chloride[J]. Constr Build Mater, 2016, 110: 227–234.

[9] MACIAS A, KINDNESS A, GLASSER F P. Corrosion behavior of steel in high alumina cement mortar cured at 5, 25 and 55 ℃: Chemical and physical factors[J]. J Mater Sci, 1996, 31(9): 2279–2289.

[10] WANG Z P, ZHAO Y T, YANG H Y, et al. Influence of NaCl on the hydration of calcium aluminate cement constantly cured at 5, 20 and 40 °C[J]. Adv Cem Res, 2019: 1–36.

[11] AYE T, OGUCHI C T, TAKAYA Y. Evaluation of sulfate resistance of Portland and high alumina cement mortars using hardness test[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(6): 1020–1026.

[12] 王中平，彭相，赵亚婷, 等. 5~40 ℃不同硫酸盐侵蚀对铝酸盐水泥水化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1538–1545.
WANG Zhongping, PENG Xiang, ZHAO Yating, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1538–1545.

[13] YANG S, XU J, ZANG C, et al. Mechanical properties of alkali-activated slag concrete mixed by seawater and sea sand[J]. Constr Build Mater, 2019, 196: 395–410.

[14] 马保国, 彭观良, 陈友治, 等. 海洋环境对钢筋砼结构的侵蚀[J]. 河南建材, 2001(1): 28–31.
MA Baoguo, PENG Guanliang, CHEN Youzhi, et al. Henan Build Mater (in Chinese), 2001(1): 28–31.

[15] 郭丽萍, 张健, 曹园章, 等. 超高性能水泥基材料复合盐侵蚀研究: 合成 Friedel 盐和钙矾石在硫酸盐和氯盐溶液中的稳定性[J]. 材料导报, 2017, 31(23): 132–137.
GUO Liping, ZHANG Jian, CAO Yuanzhang, et al. Mater Rep (in Chinese), 2017, 31(23): 132–137.

[16] ASTM D1141-98(2013), Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water[S]. ASTM International, West Conshohocken, PA, doi, 2013.

[17] KLAUS S R, NEUBAUER J, GOETZ-NEUNHOEFFER F. Hydration kinetics of $CA_2$ and CA-Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement[J]. Cem Concr Res, 2013, 43: 62–69.

[18] KLAUS S, BUHR A, SCHMIDTMEIER D, et al. Hydration of calcium aluminate cement phases CA and $CA_2$ in refractory applications[C]. Proceeding of UNITECR, 2015.

[19] SINGH B, MAJUMDAR A J. The hydration of calcium dialuminate and its mixtures containing slag[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(6): 1019–1026.

[20] GESSNER W, TRETTIN R, RETTEL A, et al. On the change of microstructure during the hydration of monocalcium aluminate at 20 °C and 50 °C[C]. Calcium Aluminate Cem, Proc. Int. Symp, 1990: 96–109.

[21] FUJII K, KONDO W, UENO H. Kinetics of hydration of monocalcium aluminate[J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(4): 361–364.

[22] GONI S, GAZTANAGA M T, SAGRERA J L, et al. The influence of NaCl on the reactivity of high alumina cement in water: Pore-solution and solid phase characterization[J]. J Mater Res, 1994, 9(6): 1533–1539.

[23] CURRELL B R, GRZESKOWLAK R, MLDGLEY H G, et al. The acceleration and retardation of set high alumina cement by additives[J]. Cem Concr Res, 1987, 17(3): 420–432.

[24] DAMIDOT D, RETTEL A, CAPMAS A. Action of admixtures on Fondu cement: part 1. Lithium and sodium salts compared[J]. Adv Cem Res, 1996, 8(31): 111–119.

[25] UKRAINCZYK N, VRBOS N, ŠIPUŠIĆ J. Influence of metal chloride

salts on calcium aluminate cement hydration[J]. Adv Cem Res, 2012, 24(5): 249–262.

[26] 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.

[27] MARINESCU M V A, BROUWERS H J H. Free and bound chloride contents in cementitious materials//Fib International Phd Symposium in Civil Engineering[C], 2010: 20–23.

[28] YUAN Qiang, SHI Caijun, SCHUTTER G D. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment–A review[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(1): 1–13.

[29] SURYAVANSHI A K, SCANTLEBURY J D, LYON S B. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate[J]. Cem Concr Res, 1996, 26(5): 717–727.

[30] 耿健, 丁庆军, 孙家瑛, 等. 3 种不同类型水泥固化氯离子的特点[J]. 水泥, 2009(6): 23–26.
GENG Jian, DING Qingjun, SUN Jiaying, et al. Cement (in Chinese), 2009(6): 23–26.

[31] BERMAN H A. Determination of chloride in hardened portland cement paste, mortar, and concrete[J]. J Mater, 1972, 7(3): 330–334.

[32] SCHEINHERROVÁ L, TRNÍK A. Hydration of calcium aluminate cement determined by thermal analysis[C]. AIP Conference Proceedings, AIP Publishing, 2017, 1866(1): 040034.

[33] ODLER I, RÖßLER M. Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration[J]. Cem Concr Res, 1985, 15(3): 401–410.