

铝酸钙水泥水化产物转化过程及调控研究进展

夏忠锋, 王周福, 刘 浩, 马 妍, 王玺堂

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 铝酸钙水泥是一种性能优异的水硬性结合剂, 但其水化产物中的亚稳相不可避免地发生转化, 导致材料的体积收缩、孔隙率增大, 引起强度下降、耐久性变差等问题, 制约了铝酸钙水泥在重要领域中的应用。基于铝酸钙水泥的水化过程, 描述了水化产物的形成和转化与温度的密切关系, 介绍了铝酸钙水泥水化产物转化机理。并从外掺微纳米粉及化学添加剂、改变养护条件等方面阐述了调控铝酸钙水泥水化产物物相转化过程的研究进展。基于此, 提出了铝酸钙水泥水化产物转化过程中尚待深入研究的问题。

关键词: 铝酸钙水泥; 亚稳水化产物; 转化机理; 调控; 层状双氢氧化物

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3323-14

网络出版时间: 2022-11-14



Research Progress on Conversion Process and Regulation of Hydrates of Calcium Aluminate Cement

XIA Zhongfeng, WANG Zhoufu, LIU Hao, MA Yan, WANG Xitang

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Calcium aluminate cement is one of hydraulic binders with the superior performance. The metastable hydrates of calcium aluminate cement are inevitable to transform into stable ones under the action of time and temperature. The volume shrinkage occurs in the process of transformation, leading to the increase of porosity and the decrease of strength and durability of the material that can restrict the application of calcium aluminate cement. As is known, the formation and conversion of hydrates are closely related to temperature. This review introduced the conversion mechanism of hydrates of calcium aluminate cement, and represented the research progress on regulating phase composition of calcium aluminate cement hydration products via mixing micron-sized powder or nano-sized particles, adding chemical additives and adjusting curing conditions. In addition, some issues regarding the further studies were also put forward.

Keywords: calcium aluminate cement; metastable hydrates; conversion mechanism; regulation; layered double hydroxide

铝酸盐水泥(CAC)具有凝结硬化速度较快、早期强度高、耐高温与化学侵蚀及生物相容性好等特点, 广泛应用于冶金、建材、石油、电力及生物医学等行业^[1-5]。然而, 铝酸盐水泥水化形成的亚稳水化产物在时间和温度的作用下不可避免地转化为稳定相。在水化产物转化过程中, 材料内结合力降低, 强度大幅下降, 导致结构破坏^[1]; 孔隙率的增加使材料抗离子渗透能力减弱, 耐久性变差^[2]; 自由水

大量释放, 在高温下水分蒸发使材料内部蒸汽压骤增, 引起材料结构爆裂^[3-5]。上述问题制约了铝酸钙水泥在结构材料、抗渗混凝土及耐火浇注料等重要领域的实际应用。

为探讨研究铝酸钙水泥水化产物的转化过程, 探索调控水化产物组成及结构的有效方法, 本工作介绍了铝酸钙水泥水化产物转化机理, 从外掺微纳米粉及化学添加剂、调整养护制度等方面阐述了铝

收稿日期: 2022-04-08。 修订日期: 2022-05-07。

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2057, U20A20239); 湖北省科技计划项目(2021BAD002)资助。

第一作者: 夏忠锋(1986—), 男, 博士研究生, 实验师。

通信作者: 王周福(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-08. Revised date: 2022-05-07.

First author: XIA Zhongfeng (1986—), male, Doctoral candidate.

E-mail: xiazhongfeng@wust.edu.cn

Correspondent author: WANG Zhoufu (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: whwangzf@163.com

酸钙水泥水化产物转化过程调控研究进展, 并提出了今后尚待深入研究的问题。

1 铝酸钙水泥的水化产物转化

铝酸盐水泥中可水化相—铝酸钙(CA)和二铝酸钙(CA₂)与水接触后发生水化反应, 通过溶解—成核—沉淀机制可生成 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH₁₀)、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C₂AH₈)、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C₃AH₆) 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AH₃) 等水化产物, 在特定条件下还可能形成 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (C₂AH_{7.5})、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (C₄AH₁₃) 及 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (C₄AH₁₉)。CA 在不同温度下的水化反应方程式如式(1)~式(3)所示。在较低的养护温度下, CAC 与水反应首先形成了 CAH₁₀、C₂AH₈ 和 AH₃-gel 等水化产物, 形成相互交错的致密水化产物结构, 为其结合材料提供早期强度, 这也是 CAC 早期强度高的主要原因。在较高的温度、湿度等条件下, 铝酸盐水泥水化产物中的亚稳相 CAH₁₀、C₂AH₈ 和 AH₃-gel 随养护时间的延长最终转化为热力学稳定的 C₃AH₆ 和 AH₃-gibbsite。



1.1 水化产物转化过程

为描述铝酸钙水泥的水化过程, Lothenbach 等^[6]研究了 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系统在 7、20、30 °C 和 40 °C 养护 13~574 d 后反应产物的稳定性, 通过实验确定 AH₃、CAH₁₀、C₂AH_{7.5} 和 C₃AH₆ 的溶解度。在高于 20 °C 时, 最初形成的 C₂AH_{7.5} 不稳定。溶解度的计算结果表明: CAH₁₀、C₂AH_{7.5} 和 C₄AH₁₉ 的溶解度随温度升高而增大, 但 C₃AH₆ 的溶解度反而降低。因此, 在高于 20 °C 时, C₃AH₆ 是稳定的, 而在较低温度下, CAH₁₀ 和 C₄AH₁₉ 也是稳定的, 这取决于 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值。在水化反应早期, 因无定形 AH₃ 的形成使 CAH₁₀ 相对于 C₃AH₆ 及 AH₃ 稳定, 在高于 30 °C 时, CAH₁₀ 可以稳定存在。随着时间的推移, 微晶 AH₃ 形成, AH₃ 溶解度降低, 在高于 20 °C 时, CAH₁₀ 不能稳定存在。

水化产物的物相转化过程受环境温度影响较大^[7-9]。当环境温度低于 10 °C 时, 铝酸盐水泥的水化产物以亚稳相 CAH₁₀ 为主, 几乎不发生相转变; 当环境温度处于 10~27 °C 范围时, 其水化产物以亚稳相 CAH₁₀、C₂AH₈ 和 AH₃ 为主; 当环境温度高于 27 °C 时, 其亚稳相水化产物 CAH₁₀ 和 C₂AH₈ 向稳定

相 C₃AH₆ 转变, 并且较高的相对湿度可加快铝酸盐水泥水化产物相转变的速率; 当环境温度高于 50 °C 时, CA 和 CA₂ 直接水化形成 C₃AH₆。亚稳相 CAH₁₀ 和 C₂AH₈ 随温度的升高或时间的延长逐渐转化为稳定相 C₃AH₆ 和 AH₃, 其可能发生的反应方程式如式(4)~式(5)所示。Shirani 等^[10]采用 X 射线纳米层析成像技术研究了 CA 在 4 °C 水化后在 50 °C 进行物相转化的过程。结果表明, 在 4、20 °C 和 50 °C 养护的水化样品中, 形成的 AH₃ 凝胶密度分别为 1.94、1.98 g/cm³ 和 2.23 g/cm³, 低于三水铝石的密度 (2.42 g/cm³)。水化物相转化后形成较多的次生孔隙, 由反应(4)和反应(5)产生的次生孔隙率分别为 32.5% 和 34.3%。不同温度养护样品的孔隙分布如图 1 所示, 黑色区域对应气孔, 深灰色区域是水化物相, 灰白色颗粒是未反应的水泥颗粒。对次生孔隙尺寸进行测量, 其平均孔径接近 140 nm。

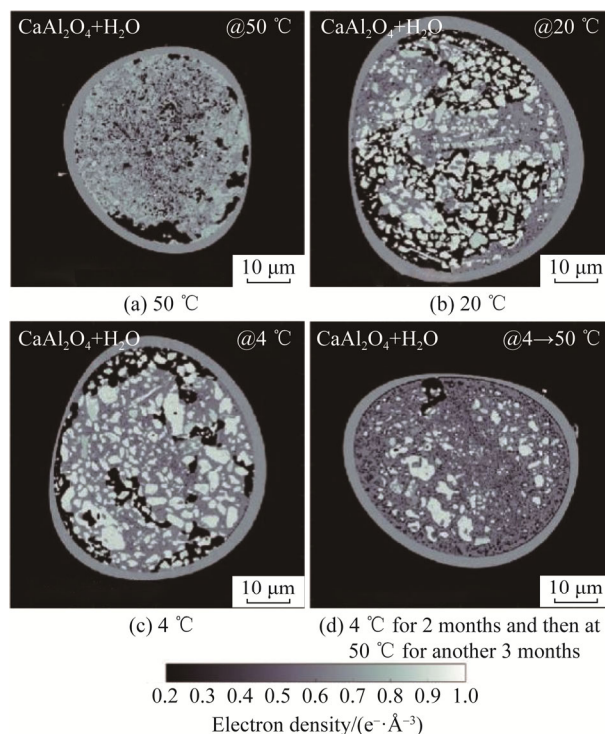
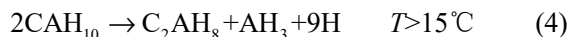


图1 CA料浆不同温度下养护5个月后的电子密度断层图^[10]
Fig. 1 Selected orthoslices of the electron density tomograms for CA pastes hydrated for 5 months^[10]

1.2 水化产物转化机理

目前, 关于亚稳水化物相的转化机制存在 2 种观点: 一种是亚稳相通过固相分解反应直接转化为稳定相; 另一种是在自由水存在的条件下, 亚稳水

化产物通过溶解-沉淀机制进行转化。20 世纪 90 年代, Rashid 等^[11-13]利用同步辐射 X 射线能量色散衍射仪研究了 CAC 的水化产物转化过程, 依据同步辐射 X 射线能量色散衍射仪的检测限判定: 亚稳相的转化过程($\text{CAH}_{10} \rightarrow \alpha\text{-C}_2\text{AH}_8 \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{AH}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$)属于固相反应, 否则不能检测出过渡相 C_2AH_8 。且 C_2AH_8 为 C_3AH_6 提供形核位点, 如果 C_2AH_8 没有形成, 转化反应不能进行。但当 C_3AH_6 成核长大后, 可以通过式(6)由 CAH_{10} 向 C_3AH_6 直接进行转化。Jensen 等^[14]也证实了亚稳相 C_4AH_{13} 及 C_4AH_{19} 也需要通过中间相 C_2AH_8 转化生成 C_3AH_6 和无定形 AH_3 。

随着测试技术的发展, 各种高精度测试设备逐渐被开发利用。Geng 等^[15]基于同步辐射的 X 射线光谱显微镜研究了 CAH_{10} 在高温下的转化过程, 发现在 60 °C 条件下 CAH_{10} 首先通过固态分解转化为 C_2AH_8 , 然后通过溶解-沉淀机制形成 C_3AH_6 。 C_3AH_6 在溶解的 C_2AH_8 位点和原始水化生成的 C_3AH_6 晶体表面结晶而成。 CAH_{10} 的固态分解发生在晶体内部的多个位置, 每个分解位点的空间范围跨度为几十纳米, 其转化示意图如图 2 所示。此外, 利用同步

辐射 X 射线高压衍射仪研究了 CAC 水化和转化后主晶相的力学性能^[16], 并研究了 CA 、 CAH_{10} 和 C_3AH_6 沿各晶面方向的各向异性变形, 以及它们的体积模量。验证了所研究的物相和其他水泥基矿物密度驱动增强假设的正确性。提出 1 个原子尺度的拓扑分析去解释 CAH_{10} 的异常高强度现象。研究结果了解单一水泥基相在分子水平的力学特性提供了基础信息, 并能够利用均匀化模型预测转化后 CAC 结构的力学性能的变化。张阳等^[17-18]为了解决关于铝酸钙水泥水化产物之间转化机制是固相脱水分解反应还是溶解沉淀过程的长期争论, 研究了自由水对铝酸钙水泥水化产物之间转化的影响。结果表明, CAH_{10} 在 60 °C 条件下进行养护, 如果有水存在时可以转化成 C_3AH_6 和 AH_3 , 但无水存在时则不能转化成 C_3AH_6 和 AH_3 。说明 CAH_{10} 向 C_3AH_6 和 AH_3 的转化是 CAH_{10} 先溶解, 随后 C_3AH_6 和 AH_3 沉淀析出的过程, 属于溶解-沉淀机制。因此, 转化的方程式可由式(5)变换为如式(7)所示。

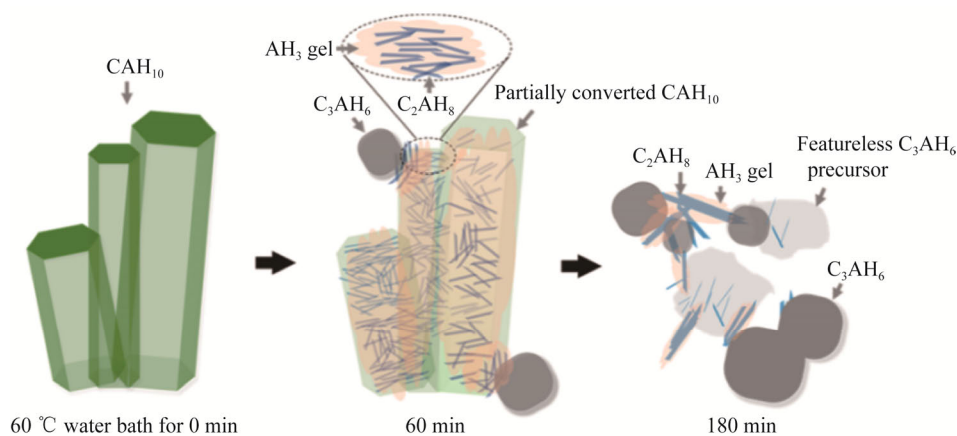
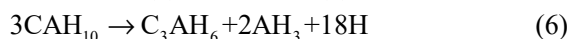


图 2 CAH_{10} 在 60 °C 条件下的转化过程^[15]

Fig. 2 Conversion process of CAH_{10} at 60 °C^[15]

1.3 水化产物转化引起的危害

铝酸钙水泥水化物特征参数如表 1 所示^[5,8], 水化产物的化学组成、晶体结构、微观形貌及密度各不相同^[19], 导致水化物相转化后, 材料的结构稳定性及性能可靠性受到影响。有研究表明^[20], 当水灰比取 0.3~0.7 之间时, 在 20 °C 条件下养护的 CAC 结合高性能混凝土气孔率较低。当水化物相在 70 °C 发生转化后, 水灰比为 0.4 的混凝土显微结构仍较致密, 但水灰比为 0.7 的混凝土结构中形成较大

孔隙, 对混凝土的抗侵蚀及耐磨性产生不利影响。有学者对比了水化产物转化前后 CAC 砂浆的常温耐压强度, 发现如果没有对水化产物转化行为进行抑制, 转化后的砂浆强度仅为转化前强度的 45%^[21]。

20 世纪 70 年代, 欧洲曾禁止铝酸钙水泥用于结构混凝土。在铝酸钙水泥结合混凝土使用过程中, 铝酸钙水泥水化早期形成大量的亚稳水化物相, 使混凝土产生较高的强度。但亚稳水化物相在较高的温度及相对湿度下随使用时间的延长逐渐转化为稳

表 1 铝酸钙水泥水化物相特征参数^[5,8]
Table 1 Characteristic parameters of CAC hydrates^[5,8]

Hydrates	w/%			Crystal system	Typical morphology	Density/(g·cm ⁻³)
	CaO	Al ₂ O ₃	H ₂ O			
CAH ₁₀	16.6	30.1	53.3	Hexagonal	Needles or hexagonal prisms	1.743
C ₂ AH ₈	31.3	28.4	40.3	Hexagonal	Platelets	1.950
C ₃ AH ₆	44.4	27.0	28.6	Cubic	Cuboids	2.527
AH ₃	—	65.4	34.8	Hexagonal	Tablets or needles	2.420

w—Mass fraction.

定相,水化产物的相转变使固相体积减小,而硬化后材料的尺寸不变,结果导致材料内孔隙率增大,强度大幅下降,最终引起建筑物破坏^[22–23]。当铝酸钙水泥用于有害固体废弃物贮存或固封材料时,由于亚稳相的密度比稳定水化相的密度小,水化物相转化引起微米及纳米孔隙增多、孔隙率增大,导致材料的抗渗透能力降低、耐久性变差^[2, 24]。氧化铝含量较高的铝酸钙水泥常用作耐火浇注料结合剂,浇注的耐火材料衬体在使用前通常需要经过烘烤。当浇注料在较低温度下养护较短时间时,浇注料中将形成大量的亚稳水化产物,而亚稳相中含有较多的结构水(如表 1 所示),在浇注料烘烤过程中,由于亚稳相转化及脱水反应使水分大量释放,而水分蒸发可导致材料内部蒸汽压骤增,当超过材料强度时,引起浇注料的爆裂,对浇注的衬体产生破坏^[3–5, 25–26]。为了解决上述问题,必须对铝酸钙水泥水化产物的相转变过程进行调控。

2 水化产物转化过程调控

铝酸钙水泥按照氧化铝含量主要分为 3 大类,如表 2 所示。不同等级 CAC 的氧化铝及杂质含量差异较大,且水泥的矿物组成不同,进而影响其水化进程及水化产物组成^[23]。但对于相同牌号的商品铝酸盐水泥,其化学组成、物相组成等产品的特性参数相近,这有利于使用者选取合适牌号的 CAC。为了提高 CAC 的适用性,对其水化过程及物相转化的控制需要更多地从外部因素进行考虑,如材料配比、施工工艺及工艺参数等。许多学者通过控制养护温度、掺入微纳米粉及引入添加剂等方式对铝酸钙水泥水化产物相转变过程进行调控。作用机理主要有 2 种:一种是加速或抑制水化产物相转变,如调节养护温度,使亚稳水化物相长期存在或在较短时间内完成转化过程,加入微纳米粉及化学添加剂也可对铝酸钙水泥水化过程产生影响,进而实现对亚稳水化物相转化进程的控制;另一种是加入可参与水

化反应的活性微纳米粉或化学添加剂,形成其他较稳定的水化产物,抑制亚稳水化物相的转化。

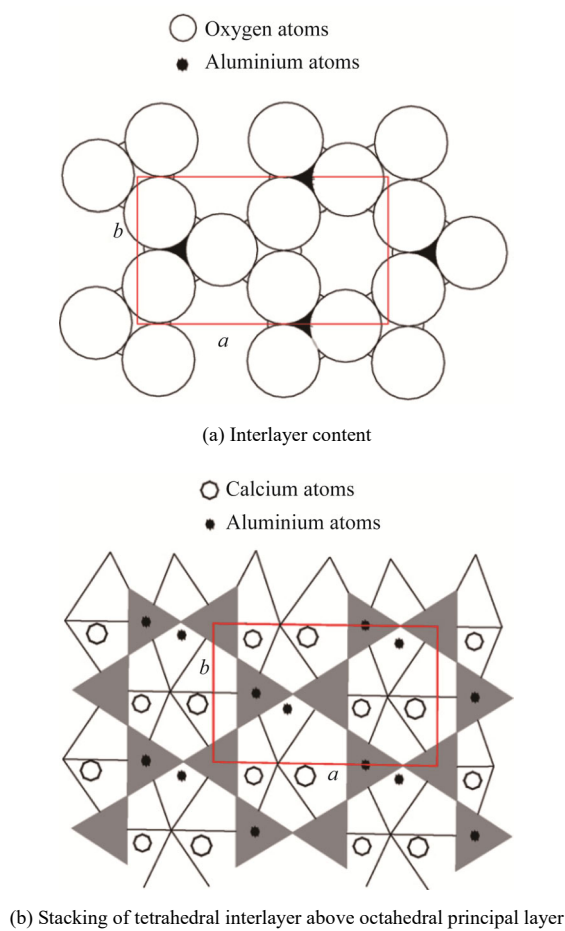
表 2 不同种类铝酸钙水泥的化学与物相组成^[23]
Table 2 Chemical and phase composition of different types of CAC^[23]

Cement purity	w/%				Mineral composition
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	
High	70–90	9–28	<0.3	<0.4	C ₁₂ A ₇ , CA, CA ₂ , CA ₆ , A
Intermediate	55–66	26–36	3.5–6.0	1–3	C ₁₂ A ₇ , CA, CA ₂ , C ₂ S, C ₄ AF, C ₂ AS
Low	39–50	35–42	4.5–9.0	7–16	C ₁₂ A ₇ , CA, CA ₂ , C ₂ S, C ₄ AF, C ₂ AS

层状双氢氧化物是一类常见的水泥水化产物。在硅酸盐水泥的水化过程中,当石膏与 CaO 同时存在时,铝酸三钙(C₃A)水化生成多硫型水化硫铝酸钙(钙矾石, AFt),当石膏耗尽后, C₃A 可继续与生成的钙矾石反应生成单硫型水化硫铝酸钙(AFm)。通常情况下, AFm 指的是 SO₄–AFm。也有学者认为: AFm 并非指单一矿物,而是一类具有特定结构的层状双氢氧化物的统称^[27–28]。AFm 型水合物是由主层和中间层构成的双层结构,如图 3 所示,主层由 Ca₂Al(OH)₆⁺阳离子层组成,中间由水分子包围的阴离子层隔开。OH⁻阴离子或铝酸根阴离子可被多种其他一价或二价阴离子取代,形成通式为: [Ca₂Al(OH)₆]⁺[m/nXⁿ⁻·(1-m)Al(OH)₄·mAl(OH)₃·yH₂O]⁻的复杂水合物,其中: n 为取代阴离子 X 的价态; m 为取代度。如当 C₄AH₁₉ 从铝酸钠溶液中吸收铝酸盐离子而不改变阳离子层时, 2 个端部构件 C₄AH_x 和 C₂AH_{5–8} 之间形成了固溶体。其中可变换的阴离子 X 可以是 SO₄²⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻、Cl⁻或 OH⁻等。C₂AH₈ 中间层中某些阴离子的取代增加了结构的稳定性,降低了 C₃AH₆ 转化反应的反应速率^[27]。

2.1 掺入微纳米粉对水化产物转化过程的影响

为了改善铝酸钙水泥结合材料使用性能,通常在其中掺入微纳米粉,虽然这些粉体的粒度及活性

图 3 C_2AH_8 晶体结构的(001)面投影^[27]Fig. 3 Projection (001) of the structure of C_2AH_8 ^[27]

存在差异,但它们对铝酸钙水泥水化过程均可产生不同程度的影响。首先微纳米粉的掺入可影响水泥颗粒与水的接触率,并为水化产物的形成提供成核位点,从而改变水化进程;其次,活性粉料可以直接参与水化反应,形成新的水化产物。

氧化铝微粉可以提高耐火浇注料的中-高温强度,是浇注料中常用原料。Shang 等^[29]研究了不同种类氧化铝微粉对铝酸钙水泥水化产物的影响。发现纯 CAC 在 40 °C 条件下养护 3.5 h 后, C_3AH_6 是主要的水化产物,未检测出 C_2AH_8 。相反, CAC 和氧化铝微粉的混合物在相同条件下水化后,层状 C_2AH_8 是主要水化产物,未发现 C_3AH_6 。对于含有氧化铝微粉的混合物,在 CAC 颗粒表面生成 C_2AH_8 和 AH_3 后,形成的 C_2AH_8 被氧化铝微粉和 AH_3 的致密层覆盖,导致水很难穿透致密层。依据溶解-沉淀机制,如果没有足够的水, C_2AH_8 向 C_3AH_6 的转化反应将无法发生。因此, CAC 浆料中的氧化铝微粉抑制了 C_2AH_8 向 C_3AH_6 的转化。

纳米粉由于具有较大的比表面积及较高的反应

活性,也常用于改善铝酸钙水泥结合材料的使用性能。Guo 等^[30]研究了在 20 °C 时加入不同比例的纳米 TiO_2 对 CAC 水化过程的影响,证实纳米 TiO_2 促进了 CAC 的溶解反应,使水泥浆体在诱导期具有较高的离子浓度。因此,可以加快 CAC 的水化速率,促进小尺寸层状 CAH_{10} 的形成。Son 等^[21]在 CAC 中分别加入 1% (质量分数)、2% 和 4% 的纳米二氧化硅后,与水混合制备成浆料。样品最初在 20 °C 养护 7 d,然后置于 60 °C,以加速 CAC 水化产物的转化,其 XRD 谱如图 4 所示。在 60 °C 养护后,亚稳相逐渐转化成 C_3AH_6 ,导致孔隙度增加,抗压强度降低。在早期固化阶段加入纳米二氧化硅,可以形成 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ (C_2ASH_8),抑制亚稳水化产物向 C_3AH_6 的转化,从而降低转化反应产生的不利影响。

铝酸钙水泥结合混凝土因其强度发展迅速、耐高温及耐化学侵蚀而倍受青睐。然而,在使用过程中,富含结合水的亚稳水化产物逐渐转化为稳定的水化物相,导致混凝土性能劣化。尽管转化程度取决于环境温度和湿度,但转化过程在热力学上是不可避免的。可以通过掺入适量的辅助胶凝材料(活性氧化硅质或铝硅质原料),促使混凝土中形成交替的、稳定的层状水化产物,抑制铝酸钙水泥水化产物的转化。Sengül 等^[31]研究了用丰富的廉价天然火山灰珍珠岩替代 25%~75% 的 CAC。在含有珍珠岩的 CAC 混合物中证实形成了 C_2ASH_8 。袁正夏等^[32]认为:在淡水和海水环境下,一定量(小于 40%)矿渣的掺入有利于促进铝酸盐水泥强度的发展,可有效抑制铝酸盐水泥后期强度降低;在水化早期,矿渣和粉煤灰均未参与铝酸盐水泥的水化过程;在 28 d 龄期时,掺入 20% 矿渣的 CAC 样品中出现了微弱的水化钙铝黄长石(C_2ASH_8)的特征衍射峰;掺入 60% 矿渣时, C_2ASH_8 的特征衍射峰非常明显,未发现 C_3AH_6 的特征衍射峰。说明掺入矿渣在后期有利于生成稳定的水化产物 C_2ASH_8 ,其抑制晶相转变的效果较粉煤灰更显著。掺入粉煤灰时,28 d 龄期仍未发现 C_2ASH_8 的特征衍射峰,但存在大量 AH_3 和 C_3AH_6 的特征衍射峰,后期抗压强度也大幅度降低,说明粉煤灰并不能有效抑制亚稳相转变为 C_3AH_6 。Collepari 等^[24]研究了在 20 °C 和 40 °C 养护温度下,硅灰及粉煤灰对高铝水泥浆体强度的影响。由于硅灰具有火山灰活性,可以促进水化产物 C_2ASH_8 的形成,从而抑制 CAH_{10} 、 C_2AH_8 向 C_3AH_6 的转化。而粉煤灰对水化物相的转化没有

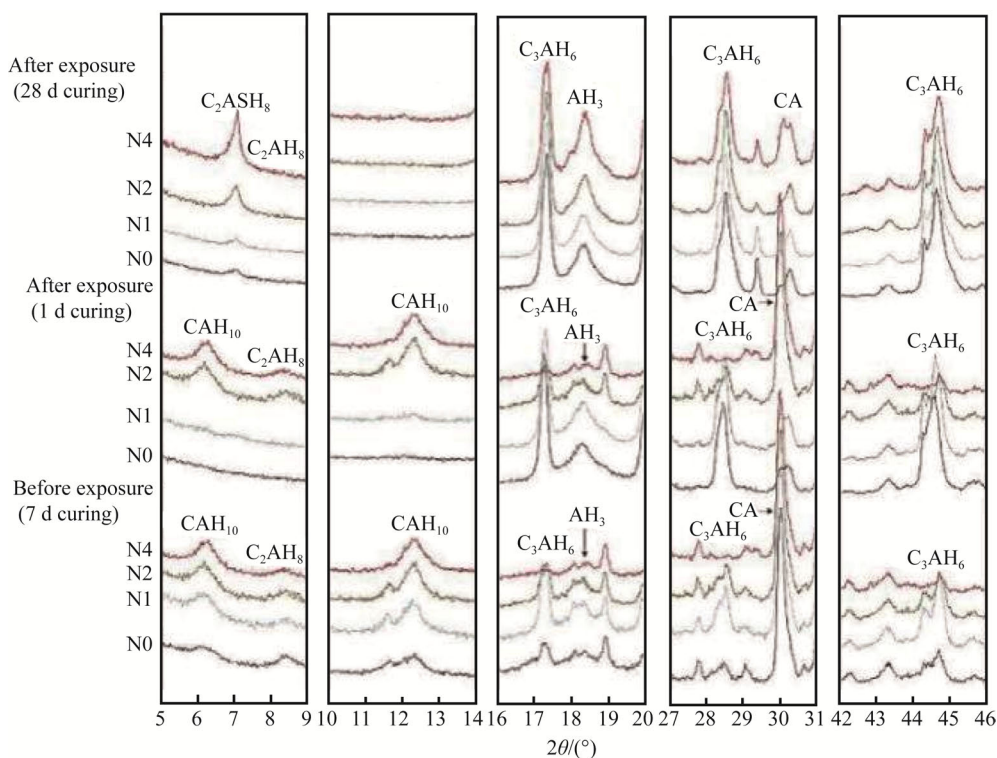


图4 掺入不同剂量纳米 SiO₂ 的 CAC 样品在 20 °C 条件下分别养护不同时间后置于 60 °C 条件下的 XRD 谱^[21]
Fig. 4 XRD patterns of CAC samples mixed with different amount of nano-SiO₂ cured at 20 °C and expose to 60 °C^[21]

影响。Pacewska 等^[33]研究了在不同环境温度下(10、20 °C 和 30 °C), 流化裂解装置的废催化剂对铝酸盐水泥早期水化(48 h)的影响。指出废催化剂的引入对水泥水化动力学的影响较大, 水泥水化动力学与养护温度密切相关。在 20 °C 和 30 °C 时, 废催化剂的存在加速了水化反应, 但在 10 °C 时, 废催化剂产生了缓凝作用。在 10 °C 时, 由于废催化剂的存在, 发现有少量 C₂AH₈ 的形成。而在 30 °C 时, 在水化早期废催化剂中的铝硅酸盐与铝酸盐水泥发生化学反应, 产生了非晶态 C-S-H 或 C-A-S-H 相, 阻碍了 C₃AH₆ 的生成。

稻壳灰是一种含有大量非晶态二氧化硅的活性物质。Wu 等^[34]证实稻壳灰不仅可以加速 CAC 的水化, 而且有助于提高 CAC 水化后的早期强度。高掺量(60%)的稻壳灰使 CAC 水化后形成致密微观结构, 形成的水合物 C-A-S-H 相的尺寸小于 C-A-H, 可有效减小孔隙尺寸。Ding 等^[35]表明硅酸盐的存在对高铝水泥的水化有较强抑制作用, 但它促进了 C₂ASH₈ 的形成。Ana 等^[36]讨论了 4 种高碱性溶液(NaOH 及 SiO₂/Na₂O 模数分别为 0.19、0.69 和 1.17 的硅酸钠溶液)对铝酸钙水泥水化过程的影响。发现 CAC 在高碱性介质中反应程度高, 碱性溶液产生较高 pH 值加速了六方水化产物向立方水化相的转

化。在高碱性条件下, 可溶性硅的存在有利于硅与 CAC 反应, 生成可结晶成类沸石相的钙铝硅酸盐水合物(C, N-A-S-H)凝胶。Rivas 等^[37]研究了 C₃A、C₁₂A₇ 和 CA 与加入的无定形二氧化硅在 40、65 °C 和 90 °C 的水化行为。在水化样品中, 生成了 Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(OH)_{4x} 和 AH₃ 结晶相, 同时也证实存在 Al(OH)_x、硅酸钙水合物(C-S-H)和铝硅酸盐钙水合物(C-S-A-H)等无定形相。温度对水化产物的形成机理和速率有重要影响。温度低于 90 °C 和水固比为 2 时, 硅含量低于 22% (摩尔分数)的样品中, 没有生成 C₂ASH₈ 水化相。

在 CAC 中引入瘠性料也可影响水化产物亚稳相的转化, 改变 CAC 水化物相组成。Goergens 等^[38]利用原位 XRD 研究了在 10、23、40 °C 和 60 °C 以惰性方解石作为填充剂的 CAC 水化过程。在 10 °C 时, 掺入足量的方解石几乎不影响 CAC 的水化产物组成。随着温度的升高, 水化产物中 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O (C₃A·CaCO₃·11H) 的含量增加。在 60 °C, 早期水化过程中有少量 C₃AH₆ 沉淀。在 10 °C 时 CAH₁₀ 占主导地位, 作为碳酸盐 AFm 相的前驱体的 C₂AH_x 在 23~60 °C 的温度范围内形成。因为缺少前驱体相, 在 10 °C 未发现碳铝酸盐相。肖佳等^[39]分析了石灰石粉在 CAC 水化过程中的作用。认为适量的石灰石粉

掺入 CAC 后, 可生成 $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H$ 和 AH_3 , 提高胶砂试样的密实度和强度。当石灰石粉掺量为 3% (质量分数) 时, 胶砂试样孔隙率最小。Adams 等^[40]研究了骨料类型对铝酸钙水泥水化过程和转化后 CAC 结合混凝土强度的影响, 认为与氧化硅质骨料相比, 碳酸盐-石灰岩和氧化硅质石灰岩骨料由于水化产物转化而导致的强度降低明显较少。

由于 CAC 中存在极易与水反应的可水化相, 在水泥的生产、运输及储存过程中, 部分水泥颗粒的表面因吸收空气中的水分而发生水化。为此, 李焯等^[41]将水化产物与 CAC 配制成水化产物分别占比为 3% 和 30% 的混合粉, 分析在 30 °C 条件下水化后混合粉的物相组成及结构。证实引入铝酸钙水泥水化产物能够促进铝酸钙水泥的溶解和水化; 含水化产物的混合粉水化后, 试样中有 AH_3 存在, 而纯 CAC 水化后试样中几乎没有 AH_3 , 且试样中板片状结晶的 C_2AH_8 比纯 CAC 试样中的更加粗大。Rambo 等^[42]认为, 在 CAC 料浆中加入铝酸钙熟料后, 亚稳相转化形成的稳定水化物相可在熟料表面形成致密的水化产物层, 可有效降低水化物相转化对强度和孔隙结构产生的不利影响。

2.2 引入添加剂对水化产物转化过程的影响

为了改善铝酸钙水泥结合材料的流变性能或调控其凝结行为, 通常在材料中引入化学添加剂, 但水泥的水化过程及水化产物组成也随之改

变。当无机添加剂(硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐、氯化物及磷酸盐等)加入铝酸钙水泥中, 形成的水化产物晶体结构中可能引入新的基团(CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^-), 形成较稳定水化物相, 如钙矾石 (AFt, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)、单硫酸盐 (AFm, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)、 $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H$ 、 NO_3-AFt ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3Ca(NO_3)_2 \cdot 32H_2O$)、 NO_3-AFm ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$) 及 Friedel 盐 ($Cl-AFt$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) 等。

常见的硫酸钙矿物有无水石膏 (硬石膏, $CaSO_4$)、半水石膏 (熟石膏, $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) 及石膏 (生石膏, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)。Saoût 等^[43]研究了添加不同量无水石膏的 CAC 水化产物组成。在 CAC 与无水石膏质量比为 1 的系统中, 水化产物主要为钙矾石和 AH_3 ; 当 CAC 与无水石膏质量比为 2.3 时, 除钙矾石和 AH_3 外, 还存在单硫酸盐。Li 等^[44]研究了半水石膏和二水石膏对 CAC 水化物相转化的影响。认为半水石膏和二水石膏的添加虽然阻碍了 CAH_{10} 的生成, 但促进了 C_2AH_8 、 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 及 AH_3 的形成, 也有利于 CAH_{10} 向 C_3AH_6 相的转化。Son 等^[45]在 CAC 中分别加入 2%、4% 或 8% 的 $CaSO_4$, 样品在 20 °C 分别养护 7 d 或 28 d 后置于 60 °C 条件下的 XRD 谱如图 5 所示, 形成的水化产物中钙矾石的含量随 $CaSO_4$ 添加量的增加而增大。亚稳态 CAH_{10} 引起了后期强度损失, 但有 $CaSO_4$

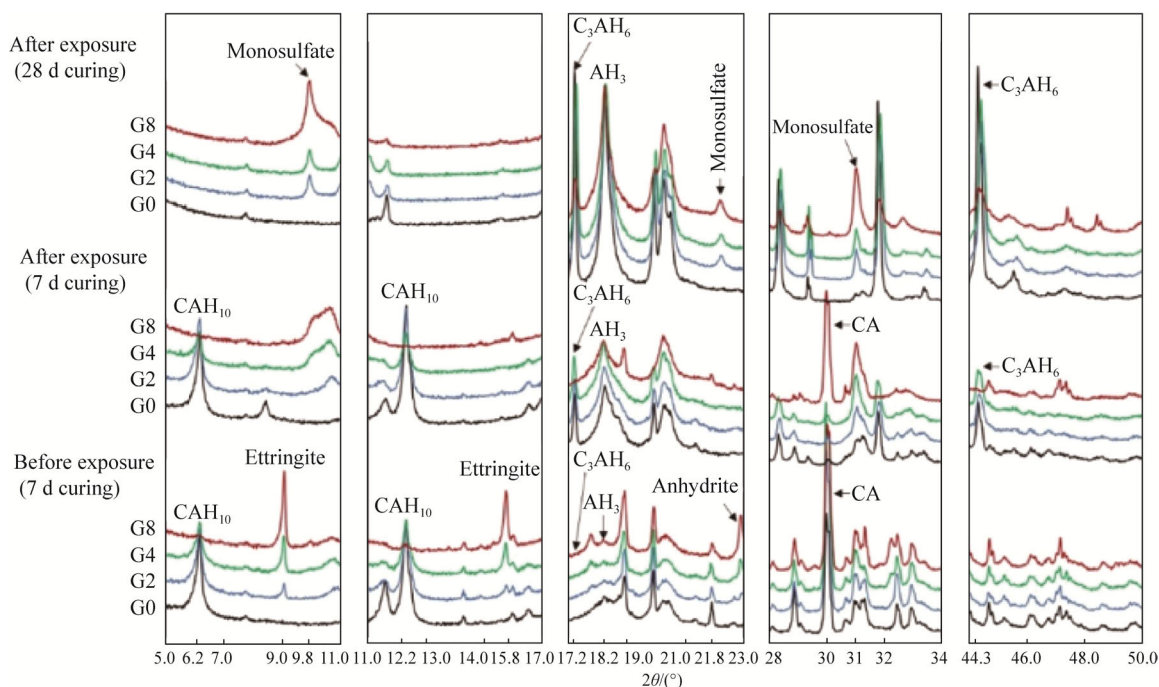


图 5 掺入不同剂量 $CaSO_4$ 的 CAC 样品在 20 °C 条件下分别养护 7 d 或 28 d 后置于 60 °C 条件下的 XRD 谱^[44]

Fig. 5 XRD patterns of CAC samples mixed with different amount of $CaSO_4$ cured at 20 °C for 7 d or 28 d and expose to 60 °C^[44]

存在时, CAH_{10} 的形成明显受阻。加入 CaSO_4 的样品置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 形成了单硫酸盐。置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 28 d 后, 钙矾石的形成使 C_3AH_6 的含量降低。Yum 等^[46]发现了一种新型混合活化剂, 由 CaO 、 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ 和 CaSO_4 组成, 可以激活矿渣胶凝结合系统。为了避免系统中生成 C_2AH_8 , 可使用硫酸钙和硝酸钙两种添加剂, 添加剂与胶凝系统分别反应形成钙矾石或 $\text{NO}_3\text{-AFm}$ 和 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 。此外, CaSO_4 对强度也可产生影响, 有利于降低由 C_2AH_8 转化引起的强度损失。

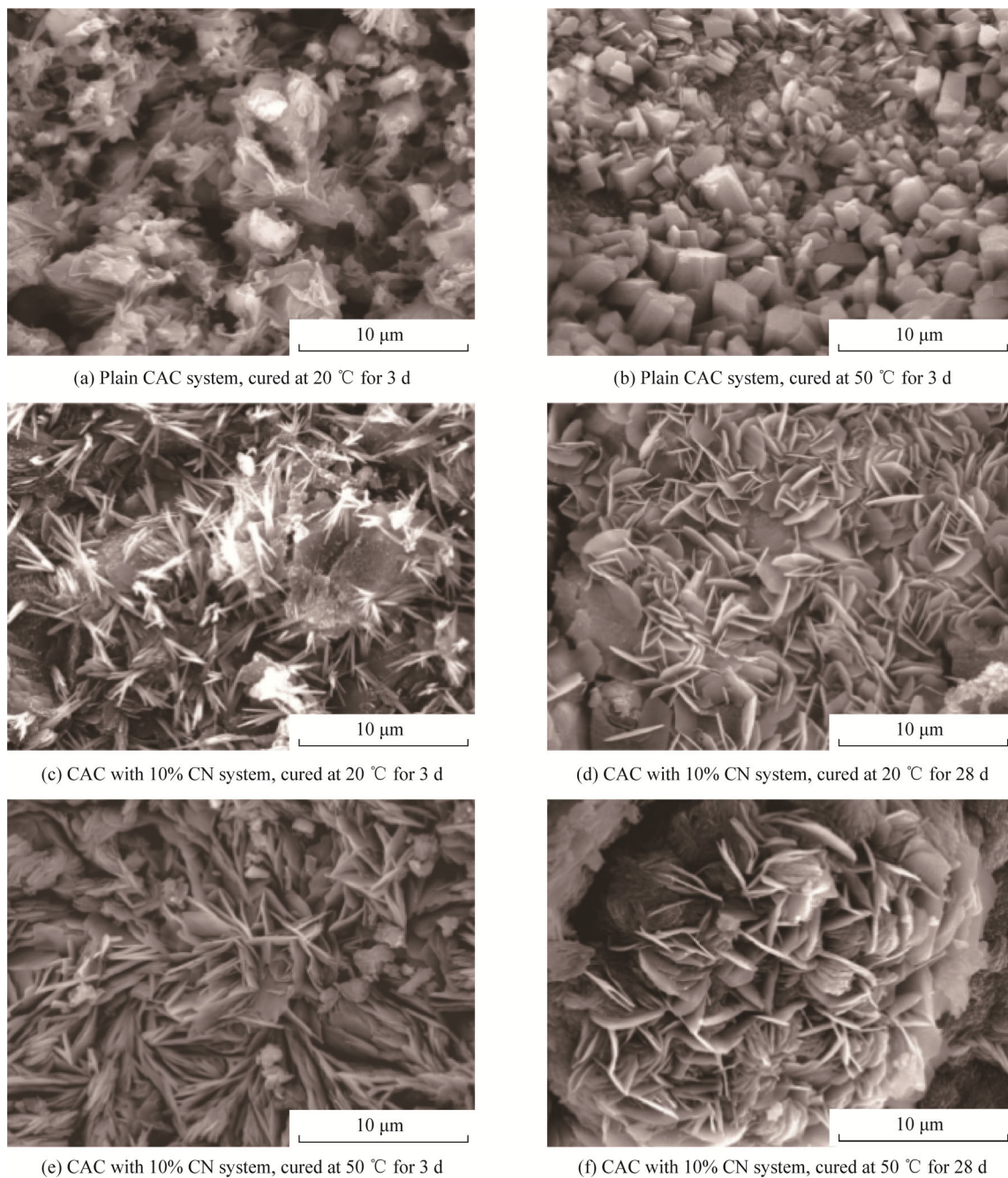
Gosselin 等^[47]为了控制 CAC 基材料的凝结时间, 将硫酸锂加入 CAC 浆料中。虽然硫酸锂略微降低了 CA 的水化程度, 但通过形成中间相铝酸锂水合物, 促进了更稳定水化产物的形成。Mostafa 等^[48]研究了硫酸钠作为活化剂对铝酸钙水泥-粉煤灰-硅灰复合材料水化的影响。认为硫酸钠促进了铝酸钙水泥的水化反应, 有利于粉煤灰、硅灰与 CAH_{10} 、 C_2AH_8 反应生成 C_2ASH_8 , Na_2SO_4 对粉煤灰反应活性的促进作用比对硅灰的促进作用更明显。

CAC 作为生物材料在牙髓上的应用日益受到关注, 为了抑制 CAC 水化产物转化, Luz 等^[49]研究了在 CAC 中添加 15% 或 20% CaCO_3 对水化产物物相组成的影响。发现在含有 CaCO_3 的样品中, CAH_{10} 和 C_2AH_8 的形成及转化均受到抑制, 并且 $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}$ 的存在有利于硬化水泥浆体强度的增加, 使 CAC 在牙髓治疗所需的实验条件下获得更好的力学性能和尺寸稳定性。Niziurska 等和 Oliveira 等^[50-51]认为碳酸锂存在时, CAC 的水化产物中没有 $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}$ 生成, 但可促进 C_2AH_8 的结晶, 显著加速水化产物转化为 C_3AH_6 , CAC 的水化凝结过程时明显加快。Puerta-Falla 等^[52]认为, 由于低溶解度和缓慢溶解速率, CaCO_3 对碳铝酸盐的形成贡献很小。尽管 Na_2CO_3 溶解度高, 但其也不能促进碳铝酸盐的形成, 因为 Ca^{2+} 和水是有限的, 表明碳酸盐源中的钙含量是影响碳铝酸盐形成的关键变量。

Falzone 等^[53]认为水化物相的转化由热力学稳定性(溶解度)控制。因此, 提出了可以激发比常见亚稳水化物相更易沉淀的水化相, 从而绕过 CAC 物相转化过程。通过添加硝酸钙促使 $X\text{-AFm}$ 的形成, 避免了水化物相的转化。证实了在不同养护条件下添加硝酸钙的胶凝系统都没有形成 C_3AH_6 。通过实验验证了热力学计算结果, 说明在胶结材料系统中利用热力学稳定性是调节和控制无机盐固相平衡演化的一种手段。姚燕等^[54]证实了尽管硝酸钙延

缓了铝酸盐水泥的水化进程, 但硝酸钙可在铝酸盐水泥系统中优先形成 Gibbs 自由能更低的硝酸盐钙矾石相($\text{NO}_3\text{-AFm}$ 和 $\text{NO}_3\text{-AFt}$), 抑制铝酸盐水泥的相转变。硝酸钙的掺量和养护温度显著影响硝酸盐型钙矾石的形成和演变。在 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 提高硝酸钙掺量可增大硝酸盐型钙矾石的生成量, 并加速 $\text{NO}_3\text{-AFm}$ 向 $\text{NO}_3\text{-AFt}$ 的转化。在 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 提高硝酸钙掺量可减少 C_3AH_6 的形成, 促进 $\text{NO}_3\text{-AFm}$ 的生成, 掺入硝酸钙前后 CAC 水化产物的显微形貌照片如图 6 所示。适量硝酸钙的掺入可大幅提高在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 养护的铝酸盐水泥抗压强度。

铝酸钙水泥被广泛用作重金属有害物质固封材料的结合剂, 亚稳水化相的转化对材料的孔隙结构产生不利影响, 降低了材料的抗渗透性能。Duran 等^[55]研究了 Li(I) 、 Cr(III) 、 Zn(II) 、 Cu(II) 、 Pb(II) 硝酸盐和 Cr(VI) (铬酸盐)氯化物和硝酸盐对铝酸钙三元水泥体系(CA 、 CA_2 及 C_{12}A_7)早期水化的影响。认为 LiCl 、 LiNO_3 、 CrCl_3 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 对水化反应有较强的加速作用, 并加快了水泥的水化放热速率。 K_2CrO_4 、 ZnCl_2 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的加入对铝酸钙水泥的水化有一定的促进作用。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的添加延缓了水化进程。在引入加速添加剂的情况下, 水化第一阶段发现了 AFm 相的形成。在添加锂盐的情况下, 溶液中铝离子浓度显著降低改变了 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例, 促进了 AFm 相的形成。在添加其他盐的情况下, AFm 相的结构允许吸收一些离子(如 Zn^{2+} 或 Cr^{3+}), 产生大量极低溶解度的水化产物。此外, 阴离子(硝酸盐或氯离子作为反离子, 甚至铬酸根离子)也可以加入到 AFm 双层结构的层间空间, 产生不溶性的稳定化合物, 如 Cl-AFm 和 $\text{NO}_3\text{-AFm}$ 。铬酸盐也产生了稳定的 AFm 水合物, 引起了轻微的水化加速。最后, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的加入导致水化程度较低, 实验数据显示水化过程减慢。 Pb(II) 和 Cu(II) 形成溶解度较低的氢氧化物, 覆盖在无水粒子的表面, 阻止它们水化。金属氢氧化物的不溶性和 AFm 相的形成能力对水化反应的作用倾向于延缓还是加速有重要影响。王中平等^[56]分析了 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的 NaCl 对铝酸盐水泥水化的影响。在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 当 NaCl 掺量较低时, Friedel 盐的生成量较少, Na^+ 对 CAC 水化的促进作用占主导; 当 NaCl 掺量较高时, Friedel 盐的生成量较高, 伴随生成的凝胶对水化的延缓作用占主导。 NaCl 的掺入使早期 CAH_{10} 的生成量大幅增加, 优化了硬化水泥浆体的孔隙结构, 其强度得到

图 6 不掺和掺有硝酸钙的铝酸盐水泥水化产物的 SEM 照片^[48]Fig. 6 SEM images of hydration products from CAC with and without $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition^[48]

明显提升。在 40 °C, CAC 的水化速度极快, NaCl 加速了亚稳 CAH_{10} 及 C_2AH_8 向 C_3AH_6 的转变, 导致硬化水泥石中有害孔的比例大幅增加与强度降低。

六偏磷酸钠对 CAC 颗粒具有良好的反絮凝效果, 可显著改善 CAC 浆料的流动性, 是常用的分散剂。Xu 等^[57]研究了聚磷酸盐改性 CAC 结合耐火浇注料在常温和高温下的力学性能、物相演化和微观结构。认为 CAC 与六偏磷酸钠反应能够形成 NaCaPO_4 凝胶、结晶度较低的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 和 C-A-P-H 等化学结合相。形成的化学结合相在一定

程度上阻碍了水化产物 CAH_{10} 或 C_2AH_8 向 C_3AH_6 的转化, 且在高温下仍保持牢固的结合能力。研究表明, 磷酸可以对 CAC 水化过程进行调控。Manninger 等^[58]发现磷酸对孔隙水的离子浓度有较大影响, 可决定水化物相的形成与转化过程。

2.3 改变养护条件对水化产物转化过程的影响

水化产物的转化进程在很大程度上依赖温度, 在较低温度下亚稳相转化非常缓慢, 当亚稳水化产物置于高温下, 其转化反应明显加速。在 CAC 水化或水化物相转化过程中控制温度的因素主要有: 养

护温度(环境温度或养护设备)、外部热源(干燥或其他热处理工艺)及内部热量(水化反应放热)。Hueller等^[59]将铝酸钙水泥料浆在 23 °C 固化后加热至 60 °C, 随着时间的延长和温度的增加, 浆料中的水分逐渐被消耗完全, 随后 C_2AH_8 开始脱水而不是转化为 C_3AH_6 , 从而阻止 C_2AH_8 转化为 C_3AH_6 。认为 C_2AH_8 转化为 C_3AH_6 需要游离水, $C_2AH_{7.5}$ 的出现表明游离水的消失, 而 C_2AH_5 的产生可能是因为相对湿度非常低(<12%, 由 AH_3 结晶引起的)。Antonović等^[8]发现铝酸钙水泥料浆经过 3 d 的养护, 在 5 °C 时, 样品中仅形成了 CAH_{10} ; 在 20 °C, 样品中存在水化产物 CAH_{10} 和 C_2AH_8 ; 在 40 °C, 样品中形成了 C_3AH_6 和 AH_3 。 CAH_{10} 晶体呈六棱柱状, 平均直径为 0.15~0.30 μm 。板状的 C_2AH_8 平均厚度约为 0.1 μm , 而不规则立方体 C_3AH_6 的平均边长达 9 μm 。Nilforoushan等^[60]也证实了在 12 °C 时, 可形成水化产物 CAH_{10} 和 AH_3 凝胶, $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H$ 的产生是因为水泥料浆在空气中被碳酸化。Goergens等^[32]认为 $CAC-Al_2O_3-CaCO_3$ 系统在 10、23、40 °C 和 60 °C 水化产物的沉淀顺序为: CAH_{10} 与

$C_2AH_x \rightarrow CO_3-AFm \rightarrow C_3AH_6$ 。水化产物 CAH_{10} 仅在 10 °C 时存在, 由于形成 CO_3-AFm 需要前驱体相 C_2AH_x , 这种前驱体相 C_2AH_x 的稳定性与温度相关, 在 23、40 °C 和 60 °C 时完全溶解, 有助于 $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H$ 的形成, C_3AH_6 在 60 °C 条件下开始沉淀。

耐火浇注料中应用最广泛的结合剂是 CAC, 其干燥过程是浇注料在使用前的关键步骤。Li等^[61]研究了 CAC 结合氧化铝浇注料在 30 °C 条件下养护 24 h 后在 110 °C 条件下干燥过程中的物相演变。认为干燥初期促进了亚稳态 C_2AH_8 向 C_3AH_6 的快速转化, 其不同方式下干燥的显微结构照片如图 7 所示。且在 110 °C 干燥过程中剩余的 CA 和 CA_2 继续水化, 浇注料的干燥强度比脱模强度高。Koehler等^[26]将 CAC 和氧化铝微粉的混合物在 5、23 °C 和 40 °C 养护 48 h 时, 随后加热至 180 °C, 对处理后的样品物相组成进行分析。在 40 °C 条件下养护的样品中, 物相组成几乎不受加热过程影响, 但在 5 °C 和 23 °C 养护的样品干燥前后的物相组成有较大差异, 其不同温度下处理的样品物相组成如图 8 所示。

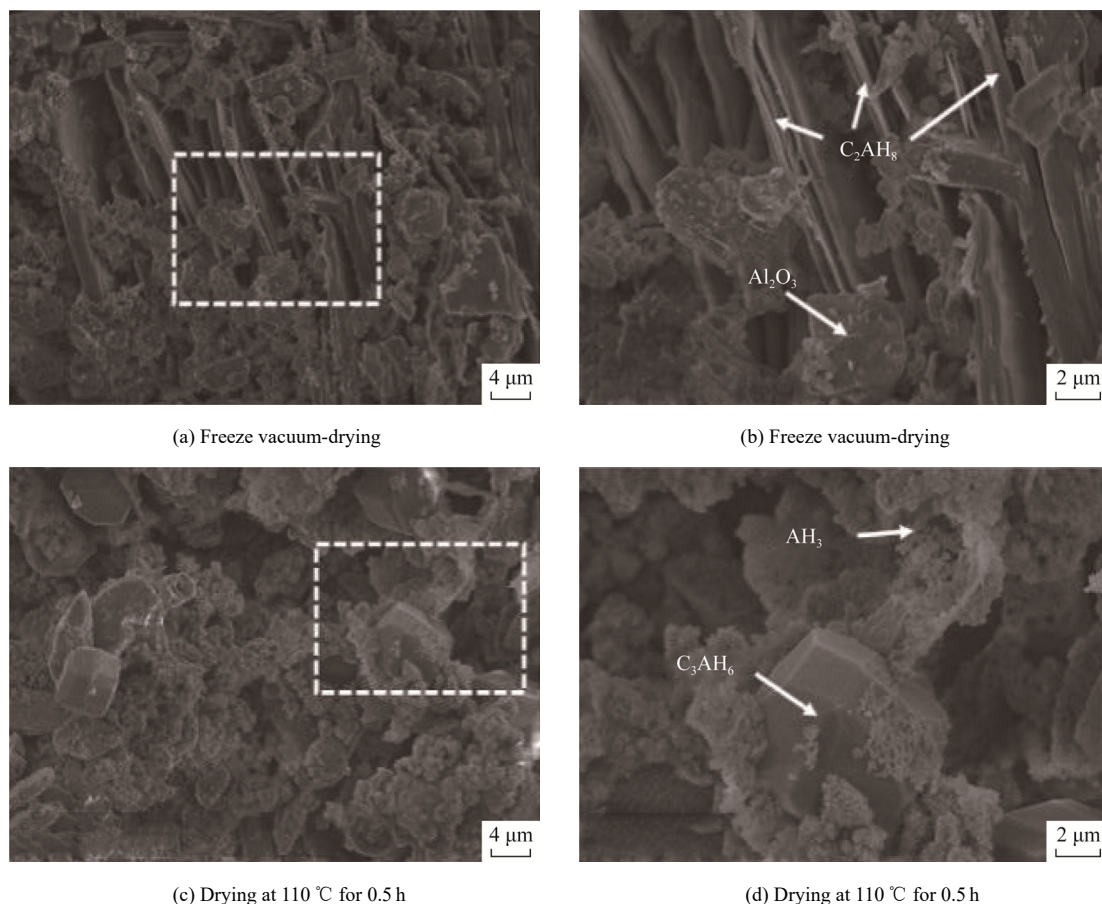


图 7 CAC 和 Al_2O_3 微粉混合浆料在 30 °C 固化 24 h 后不同干燥方式处理的显微结构照片^[61]

Fig. 7 Microstructure of the paste of CAC and micron-sized Al_2O_3 cured for 24 h at 30 °C and dried with different methods^[61]

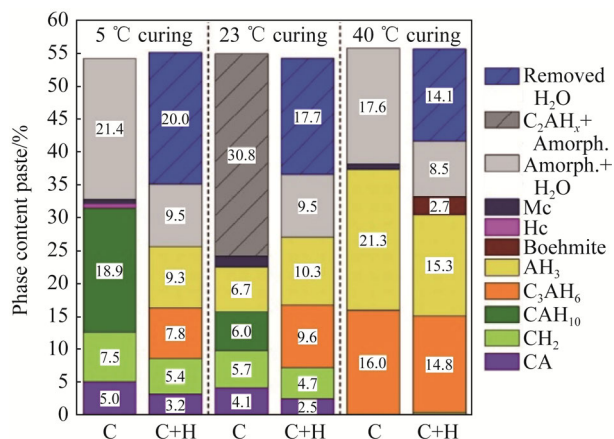


图 8 在不同温度(5、23、40 °C)下养护 48 h 后及其加热至 180 °C 的物相组成^[26]

Fig. 8 Phase composition after curing for 48 h at 5, 23 °C and 40 °C (C) and heated up to 180 °C (C+H) at 2 °C/min^[26]

铝酸钙水泥的水化反应是放热反应,可水化相的水化在样品内部产生的热量对水化过程影响较大,可以加速亚稳水化物相的转化反应。Gosselin 等及 Pacewska 等^[47, 62]考虑了 CAC 水化过程中发生的自发热现象,并给出了自发热对水化产物生长、组合和填充的影响。认为在铝酸钙水泥水化的最初几个小时内,大样品中可能发生强烈的自加热,从而加剧亚稳相的转化。

此外,养护环境中二氧化碳的含量也可对转化过程产生影响。Park 等^[19]为了避免铝酸钙水泥中的 CA 相水化形成的亚稳态产物转变为稳定产物,引起时显的体积不稳定性,将 CAC 浆料暴露于 CO₂ 浓度为 10% 的气氛中进行碳酸化养护。认为亚稳态水化产物在养护过程中被碳酸化, CAC 中的亚稳态水合物在没有增加孔隙率的情况下迅速转化为较稳定的水化产物。Fernández-carrasco 等^[63]将 CAC 料浆制备成圆柱样品并在不同温度下养护,然后置于超临界二氧化碳中。认为样品经过超临界二氧化碳处理后,避免了水化物相转化和碱性水解,形成的物相稳定性较好,有利于提高样品的耐压强度。

3 展望

铝酸钙水泥作为一种水硬性结合剂具有较多优点,但在实际应用中其亚稳水化产物的转化带来的不利影响也不容忽视。针对水化产物的转化机理及调控已开展了许多研究工作,取得了丰富的研究成果,在后续的研究中以下几个方面值得关注:

1) 在亚稳水化产物中引入其他阴离子形成

AFm 相,虽然可以抑制亚稳水化产物的转化,但 AFm 相的稳定性及其对材料结构与性能的影响需要进一步研究。

2) 铝酸钙水泥水化产物形貌各不相同,对其水化过程进行调控后,形成差异化的水化产物显微结构,这种水化产物晶体的形状或轮廓(棱柱、板或不规则立方体)及材料显微结构在温度和其他因素的作用下是否存在继承性。

3) 在铝酸钙水泥的水化产物中, AH₃ 是重要组成部分。普遍认为,在水化反应前期 AH₃ 为不定形凝胶,随后逐渐析晶长大,形成三水铝石,这种演化过程不可避免地对其他水化产物的析出与长大产生影响,且受形成条件的影响, AH₃ 具有不同的微观形貌。针对 AH₃ 的转化引起材料结构与性能的差异也需要进行深入研究。

4) 在双碳背景下,迫切需要提高 CAC 的水化程度,在较短的养护周期内减少材料中未水化相的存在,在满足材料性能要求的前提下减少水泥的用量,实现 CAC 的高效利用,并且建立能够准确预测 CAC 水化物相组成、显微结构与材料性能之间的关系模型。

参考文献:

- [1] LOPEZ A H, CALVO J L G, OLMO J G, et al. Microstructural evolution of calcium aluminate cements hydration with silica fume and fly ash additions by scanning electron microscopy, and mid and near-infrared spectroscopy[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 91(4): 1258–1265.
- [2] ZHOU Xian, ZHOU Min, WU Xian, et al. Studies of phase relations and AFm solid solution formations in the system CaO–Al₂O₃–CaCl₂–CaCrO₄–H₂O[J]. Appl Geochem, 2017, 80: 49–57.
- [3] PARR C, SIMONIN F, TOUZOU B, et al. The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables[J]. J Tech Asso Refract, 2005, 25(2): 78–88.
- [4] SARKAR R. Binders for refractory castables: an overview[J]. Interceram: Int Ceram Rev, 2020, 69(4/5): 44–53.
- [5] LEE W E, VIEIRA W, ZHANG S, et al. Castable refractory concretes[J]. Int Mater Rev, 2001, 46(3): 145–167.
- [6] LOTHENBACH B, PELLETIER-CHAIGNAT L, WINNEFELD F. Stability in the system CaO–Al₂O₃–H₂O[J]. Cem Concr Res, 2012, 42: 1621–1634.
- [7] PACEWSKA B, NOWACKA M, ANTONOVIČ V, et al. Investigation of early hydration of high aluminate cement-based binder at different ambient temperatures[J]. J Therm Anal Calorim, 2012, 109(2): 1621–1634.

- 717–726.
- [8] ANTONOVIĆ V, KERIENÉ J, BORIS R, et al. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure[J]. *Procedia Eng*, 2013, 57(1): 99–106.
- [9] CHOTARD T J, BONCOEUR-MARTEL M P, SMITH A, et al. Application of X-ray computed tomography to characterise the early hydration of calcium aluminate cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2003, 25(1): 145–152.
- [10] SHIRANI S, CUESTA A, TORRE A G, et al. Calcium aluminate cement conversion analysed by ptychographic nanotomography[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 137: 106201.
- [11] RASHID S, BARNES P, TURRILLAS X. The rapid conversion of calcium aluminate cement hydrates, as revealed by synchrotron energy-dispersive diffraction[J]. *Adv Cem Res*, 1992, 4(14): 61–67.
- [12] RASHID S, BARNES P, BENSTED J, et al. Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive diffraction[J]. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13(17): 1232–1234.
- [13] RASHID S, TURRILLAS X. Hydration kinetics of CaAl_2O_4 using synchrotron energy-dispersive diffraction[J]. *Thermochim Acta*, 1997, 302(1/2): 25–34.
- [14] JENSEN T R, CHRISTENSEN A N, HANSON J C. Hydrothermal transformation of the calcium aluminum oxide hydrates $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ to $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ investigated by in situ synchrotron X-ray powder diffraction[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(12): 2300–2309.
- [15] GENG Guoqing, LI Jiaqi, YU Young-Sang, et al. Nanometer-resolved spectroscopic study reveals the conversion mechanism of $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ to $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at an elevated temperature[J]. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 4246–4253.
- [16] GENG Guoqing, LI Jiaqi, ZHOU Yang, et al. A high-pressure X-ray diffraction study of the crystalline phases in calcium aluminate cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 108: 38–45.
- [17] 张阳, 李东红, 王毅, 等. 自由水对铝酸钙水泥水化产物之间转化的影响[J]. *耐火材料*, 2021, 55(5): 435–438.
- ZHANG Yang, LI Donghong, WANG Yi, et al. *Refract* (in Chinese), 2021, 55(5): 435–438.
- [18] ZHANG Yang, YE Guotian, GU Wenjing, et al. Conversion of calcium aluminate cement hydrates at 60 °C with and without water[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(7): 2712–2717.
- [19] PARK S M, JANG J G, SON H M, et al. Stable conversion of metastable hydrates in calcium aluminate cement by early carbonation curing[J]. *J CO₂ Util*, 2017, 21: 224–226.
- [20] SCRIVENER K L, CABIRON J L, LETOURNEUX R. High-performance concretes from calcium aluminate cements[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(8): 1215–1223.
- [21] SON H M, PARK S M, JANG J G, et al. Effect of nano-silica on hydration and conversion of calcium aluminate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 169: 819–825.
- [22] FU Yan, DING Jian, BEAUDOIN J J. Zeolite-based additives for high alumina cement products[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1996, 3(1): 37–42.
- [23] JASON H I, KAREN L S, HERVE F, et al. Calcium aluminate cements[M]//PETER C H, MARTIN L, 5th ed. Butterworth-Heinemann, UK, *Lea's chemistry of cement and concrete*, 2019: 537–584.
- [24] COLLEPARDI M, MONOSI S, PICCIOLI P. The influence of pozzolanic materials on the mechanical stability of aluminous cement[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(5): 961–968.
- [25] CARDOSO F A, INNOCENTINI M, AKIYOSHI M M, et al. Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(7): 2073–2078.
- [26] KOEHLER A, NEUBAUER J, GOETZ-NEUNHOEFFER F. Phase changes during the drying of calcium aluminate cement bond castables-the influence of curing and drying conditions[J]. *Cem*, 2022, 7: 100020.
- [27] UKRAINCZYK N, MATUSINOVIC T, KURAJICA S, et al. Dehydration of a layered double hydroxide- C_2AH_8 [J]. *Thermochim Acta*, 2007, 464: 7–15.
- [28] ZAJAC M, BREMSETH S K, WHITEHEAD M, et al. Effect of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ on hydrate assemblages and mechanical properties of hydrated cement pastes at 40 °C and 60 °C[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 65: 21–29.
- [29] SHANG Xuejun, YE Guotian, ZHANG Yaqian, et al. Effect of micro-sized alumina powder on the hydration products of calcium aluminate cement at 40 °C[J]. *Ceram Int*, 2016, 42: 14391–14394.
- [30] GUO Chunyu, WANG Enhui, HOU Xinmei, et al. Characterization and mechanism of early hydration of calcium aluminate cement with anatase- TiO_2 nanospheres additive[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 261(1): 119922.
- [31] SENGÜL K, ERDOĞAN S T. Influence of ground perlite on the hydration and strength development of calcium aluminate cement mortars[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 266: 120943.
- [32] 袁正夏, 廖宜顺, 沈晴, 等. 大掺量矿物掺合料对铝酸盐水泥浆体性能的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2019(5): 26–30.
- YUAN Zhengxia, LIAO Yishun, SHEN Qing, et al. *Chin Concr Cem Prod* (in Chinese), 2019(5): 26–30.

- [33] PACEWSKA B, NOWACKA M, ANTONOVI V, et al. Investigation of early hydration of high aluminate cement-based binder at different ambient temperatures[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 109(2): 717–726.
- [34] WU Kai, HAN Hao, RÖßLER C, et al. Rice hush ash as supplementary cementitious material for calcium aluminate cement—Effects on strength and hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 302: 124198.
- [35] DING Jian, FU Yan, BEAUDOIN J J. Study of hydration mechanisms in the high alumina cement-sodium silicate system[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(5): 799–804.
- [36] ANA FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, TOMÁS VÁZQUEZ, PALOMO A. Effect of sodium silicate on calcium aluminate cement hydration in highly alkaline media: A microstructural characterization[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(4): 1297–1303.
- [37] RIVAS MERCURY M J, TURRILLAS T, AZA A H, et al. Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO_2 at temperatures below 90 °C[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179: 2988–2997.
- [38] GOERGENS J, MANNINGER T, GOETZ-NEUNHOEFFER F. *In-situ* XRD study of the temperature-dependent early hydration of calcium aluminate cement in a mix with calcite[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 136: 106160.
- [39] 肖佳, 勾成福, 邢昊, 等. 石灰石粉对高铝水泥性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(3): 366–370.
- XIAO Jia, GOU Chengfu, XING Hao, et al. *J Build Mater (in Chinese)*, 2011, 14(3): 366–370.
- [40] ADAMS M P, IDEKER J H. Influence of aggregate type on conversion and strength in calcium aluminate cement concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 284–296.
- [41] 李烨, 刘坤, 张培雄, 等. 铝酸钙水泥水化产物对铝酸钙水泥水化的影响[J]. *耐火材料*, 2018, 52(4): 246–249.
- LI Ye, LIU Kun, ZHANG Peixiong, et al. *Refract (in Chinese)*, 2018, 52(4): 246–249.
- [42] RAMBO D A S, UKRAINCZYK N, SILVA F D A, et al. Calcium aluminate mortars at high temperatures: Overcoming adverse conversion effects using clinker aggregates[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 96: 212–224.
- [43] SAOÛT G L, LOTHENBACH B, TAQUET P, et al. Hydration of calcium aluminate cement blended with anhydrite[J]. *Adv Cem Res*, 2018, 30(1): 24–36.
- [44] LI Haoxin, XU Chao, LI Lin, et al. Insight into the influences of β -hemihydrate and dihydrate gypsum on the properties and phase conversion of white calcium aluminate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 263: 120106.
- [45] SON H M, PARK S, KIM H Y, et al. Effect of CaSO_4 on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 224(10): 40–47.
- [46] YUM W S, SUH J I, KIM D H, et al. Prevention of potential strength degradation due to conversion of C_2AH_8 formed in $\text{CaO-Ca}(\text{HCOO})_2$ -activated GGBFS binder using CaSO_4 [J]. *Constr Build Mater*, 2020, 253: 119186.
- [47] GOSSELIN C, GALLUCCI E, SCRIVENER K. Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(10): 1555–1570.
- [48] MOSTAFA N Y, ZAKI Z I, ELKADER O H A. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature[J]. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(10): 1187–1193.
- [49] LUZ A P, PANDOLFELLI V C. CaCO_3 addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(2): 1417–1425.
- [50] NIZIURSKA M, MALOLEPSZY J, MALATA G. The influence of lithium carbonate on phase composition of calcium aluminate cement paste[J]. *Procedia Eng*, 2015, 108: 363–370.
- [51] OLIVEIRA I R, ORTEGA F S, PANDOLFELLI V C. Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(4): 1545–1552.
- [52] PUERTA-FALLA G, BALONIS M, SAOUT G L, et al. The influence of slightly and highly soluble carbonate salts on phase relations in hydrated calcium aluminate cements[J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(12): 6062–6074.
- [53] 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.
- [54] 姚燕, 王宏霞, 刁桂芝, 等. 硝酸钙对铝酸盐水泥强度及水化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(2): 207–213.
- YAO Yan, WANG Hongxia, DIAO Guizhi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(2): 207–213.
- [55] DURAN A, SIRERA R, PÉREZ-NICOLÁS M, et al. Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 81: 1–15.
- [56] 王中平, 杨浩宇, 赵亚婷, 等. 不同养护温度下氯化钠对铝酸盐水泥水化的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(7): 2243–2247.
- WANG Zhongping, YANG Haoyu, ZHAO Yating, et al. *Mater Rpt (in Chinese)*, 2019, 33(7): 2243–2247.
- [57] XU Weiting, DAI Jian-guo, DING Zhu, et al. Polyphosphate-modified

- calcium aluminate cement under normal and elevated temperatures: Phase evolution, microstructure, and mechanical properties[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(17): 15525–15536.
- [58] MANNINGER T, JANSEN D, NEUBAUER J, et al. The retarding effect of phosphoric acid during CAC hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 122: 83–92.
- [59] HUELLER F, JUERGEN N, KAESSNER S, et al. Hydration of calcium aluminates at 60 °C-Development paths of C_2AH_x in dependence on the content of free water[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(7): 4376–4387.
- [60] NILFOROUSHAN, REZA M, TALEBIAAN, et al. The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at low temperatures[J]. *Iran J Chem Chem Eng*, 2007, 26(2): 71–76.
- [61] LI Na, WANG Xiaoyu, MU Yuandong, et al. Mechanical property and phase evolution of the hydrates of CAC-bonded alumina castables during drying at 110 °C[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 266: 120962.
- [62] PACEWSKA B, NOWACKA M. Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2014, 117(2): 653–660.
- [63] FERNÁNDEZ-CARRASCO L, RIUS J, MIRAVITLES C. Supercritical carbonation of calcium aluminate cement[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38: 1033–1037.