

海水拌和与偏高岭土对铁铝酸盐水泥水化的影响

廖宜顺^{1,2,3}, 叶 建¹, 汤盛文⁴

(1. 武汉科技大学城市建设学院, 武汉 430065; 2. 武汉科技大学高性能工程结构研究院, 武汉 430065; 3. 城市更新湖北省工程研究中心, 武汉 430065; 4. 武汉大学 水资源工程与调度全国重点实验室, 武汉 430072)

摘 要: 铁铝酸盐水泥具有优异的抗海水侵蚀性能, 在海洋工程应用中具有突出优势。研究了海水拌和与掺入偏高岭土对铁铝酸盐水泥浆体的流动度、凝结时间、水化热、电阻率、内部温度、化学收缩、抗压强度和水化产物的影响。结果表明, 掺入偏高岭土减小了水泥浆体的流动度, 缩短了凝结时间, 72 h 化学收缩、24 h 电阻率均减小, 浆体内部温度峰值降低。偏高岭土掺量小于 20% 时可加快早期水化放热速率、化学收缩和电阻率, 并可促进钙矾石生成。海水拌和能加快水泥水化, 使得水泥浆体的流动度显著降低, 凝结时间显著缩短, 并生成水化产物 Friedel 盐。海水和适量的偏高岭土拌和促进了更多的钙矾石生成, 提高了铁铝酸盐水泥浆体的抗压强度。各试样的 180 d 抗压强度与淡水拌和时相比提高 48.6%~80.2%。

关键词: 铁铝酸盐水泥; 海水拌和; 偏高岭土; 水化热; 电阻率

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2834-12

网络出版时间: 2023-09-28



Effect of Mixing with Seawater and Metakaolin on Hydration of Ferroaluminate Cement

LIAO Yishun^{1,2,3}, YE Jian¹, TANG Shengwen⁴

(1. School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China; 2. Institute of High Performance Engineering Structure, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China; 3. Hubei Provincial Engineering Research Center of Urban Regeneration, Wuhan 430065, China; 4. State Key Laboratory of Water Resources Engineering and Management, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Ferroaluminate cement has an effective resistance to seawater erosion due to its advantages in the application of marine engineering. The effect of mixing with seawater and metakaolin on the fluidity, setting time, heat of hydration, electrical resistivity, internal temperature, chemical shrinkage, compressive strength, and hydration products of ferroaluminate cement paste was investigated. The results indicate that the addition of metakaolin reduces the fluidity and shortens the setting time of the cement paste. The chemical shrinkage at 72 h, electrical resistivity and internal temperature peak at 24 h all decrease. However, the heat release rate, chemical shrinkage, electrical resistivity and the formation of ettringite at early age can be accelerated when the content of metakaolin is less than 20%. When the cement is mixed with seawater, the hydration of cement can be accelerated and the fluidity and setting time can be decreased. The formation of the Friedel's salt can occur. The mixing of seawater and appropriate amounts of metakaolin in ferroaluminate cement promotes more ettringite, thus increasing the compressive strength of ferroaluminate cement paste. The compressive strength of different specimens mixed seawater at 180 d is improved by 48.6%~80.2%, compared to that of the sample mixed with fresh water.

Keywords: ferroaluminate cement; seawater mixing; metakaolin; heat of hydration; electrical resistivity

铁铝酸盐水泥(FAC)又称高铁硫铝酸盐水泥, 与普通硫铝酸盐水泥相比, 铁铝酸盐水泥熟料在烧

制过程中对铝矾土的需求量较少, 烧成温度较低, 因此降低了生产成本与 CO₂ 排放量、增强了原材料

收稿日期: 2023-07-13。 修订日期: 2023-08-04。

基金项目: 国家自然科学基金(51608402); 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T2022002); 湖北省建设科技计划项目([2021]2075-38)。

第一作者: 廖宜顺(1984—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-07-13. Revised date: 2023-08-04.

First author: LIAO Yishun (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liaoyishun@wust.edu.cn

的普适性^[1]。铁铝酸盐水泥熟料主要矿物除无水硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)和硅酸二钙(β - C_2S)外, 还存在铁相(C_6AF_2 ^[2]或 C_4AF ^[3]等), 铁相矿物含量要远高于普通硫铝酸盐水泥。铁铝酸盐水泥水化产物除了钙矾石(Aft)、水化硅酸钙(C-S-H)和铝胶外, 还有氢氧化钙(CH)和铁胶, 使铁铝酸盐水泥水化液相碱度相对较高, 结构更加致密, 有效解决了水泥在钢筋混凝土应用过程中钢筋容易锈蚀、混凝土表面容易起粉等问题^[4-5]。铁铝酸盐水泥具备早期强度高、凝结硬化速度快、抗渗、抗冻、抗海水冲刷和耐腐蚀性能优异等特点, 在海洋工程中具有广阔的应用前景^[4]。有研究表明, 海水可应用于混凝土生产中^[6]。使用海水替代淡水制备混凝土, 能够解决在深海岛礁和远离陆地的海洋工程下淡水缺乏、陆地运输淡水成本高、施工周期长等问题。海水中的多种侵蚀性离子, 如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 等, 能显著影响水泥基材料的服役性能^[7-10]。目前大多数研究主要是针对硅酸盐水泥^[11-12], 而对铁铝酸盐水泥相关报道较少, 海水与铁铝酸盐水泥之间的作用机理尚未得到充分研究。

此外, 铁铝酸盐水泥在实际工程应用中, 仍然存在生产成本较高、水化放热集中和后期强度倒缩等问题, 阻碍了铁铝酸盐水泥进一步发展和广泛应用。使用辅助胶凝材料替代水泥是降低生产成本、

减少碳排放的重要途径。有研究表明, 硅灰、粉煤灰和矿渣等辅助胶凝材料的加入能够显著改善水泥的性能, 大大降低生产成本^[13-15]。偏高岭土是一种火山灰材料, 由低成本、资源丰富的高岭土经煅烧而成, 被认为是水泥优良的替代材料^[16-17]。偏高岭土比表面积较大, 可以填充在水泥浆体中细化孔隙结构, 使结构更加致密, 有效改善水泥基材料的抗渗性能和耐腐蚀性能^[18]。而且偏高岭土还具有很高的火山灰活性, 在早期能够促进更多的水化产物生成, 提高水泥浆体早期强度^[19]。

通过研究偏高岭土和海水拌和对铁铝酸盐水泥浆体的流动度、凝结时间、水化热、电阻率及其内部温度、化学收缩和抗压强度等方面的影响规律, 并分析其水化产物, 揭示偏高岭土与海水拌和对铁铝酸盐水泥水化历程的影响机理, 旨在为铁铝酸盐水泥在海洋工程中的应用提供理论参考。

1 实验

1.1 原材料及配合比

所用的铁铝酸盐水泥产自宜城安达特种水泥有限公司。通过 X 射线荧光(XRF)分析方法确定了铁铝酸盐水泥和偏高岭土(MK)的化学组成, 结果如表 1 所示。

表 1 原材料的主要化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical composition (mass fraction, w) of the raw materials

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	LOI
FAC	41.91	7.16	22.42		11.21	1.18	6.43		0.12	0.12	3.75
MK	0.52	45.15	46.79	0.14	0.17		2.71	0.02	0.32	0.04	4.38

FAC is ferroaluminate cement. MK is metakaolin.

铁铝酸盐水泥的 XRD 谱如图 1 所示。铁铝酸盐水泥的主要晶相矿物为 $C_4A_3\bar{S}$ 、 β - C_2S 、 C_6AF_2 、硬石膏($C\bar{S}$)和石灰石, 通过 XRD 定量分析可知其含量分别为 39.7%、18.6%、11.5%、25.6%和 4.6%。铁铝酸盐水泥和偏高岭土的粒径分布如图 2 所示, 水泥和偏高岭土的中值粒径(D_{50})分别为 22.9 μm 和 6.6 μm , 粒径分布范围分别为 0.36~239.88 μm 和 0.42~60.26 μm 。铁铝酸盐水泥的基本物理力学性能按照 JC/T 933—2019《快硬高铁硫铝酸盐水泥》进行测试, 标准稠度用水量为 25.7%, 比表面积为 433 m^2/kg , 初凝和终凝时间分别为 27 min 和 31 min, 1、3 d 和 28 d 的抗压强度分别为 32.8、43.4 MPa 和 50.2 MPa, 抗折强度分别为 9.8、10.0 MPa 和 12.5 MPa。偏高岭土等质量替代铁铝酸盐水泥的质量分数分别

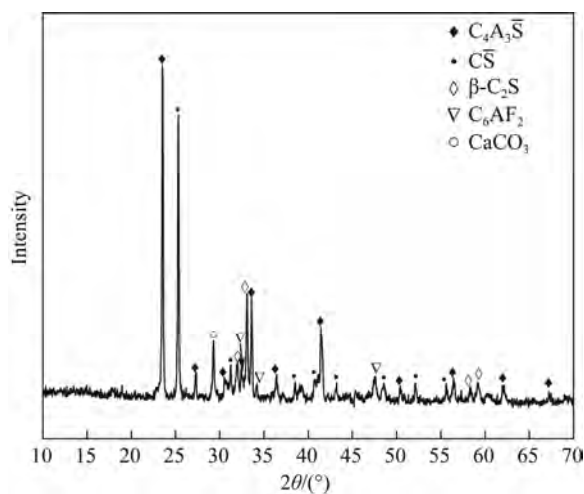
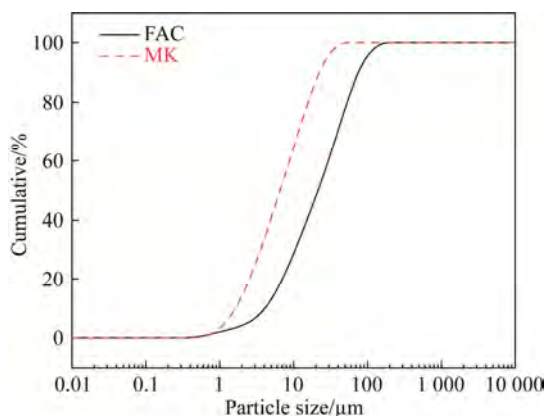
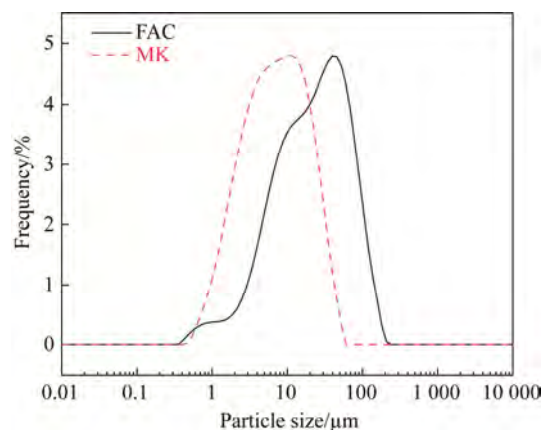


图 1 铁铝酸盐水泥的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ferroaluminate cement



(a) Cumulative distribution



(b) Particle size distribution

图2 原材料粒径分析

Fig. 2 Particle size analysis of raw materials

为 0%、10%、20% 和 30%，淡水拌和淡水养护试样分别记作 Control、MK10、MK20 和 MK30，海水拌和淡水养护试样分别记作 Control-SF、MK10-SF、MK20-SF 和 MK30-SF，水胶比(W/B)固定为 0.5。拌和水分别采用城市自来水和海水，化学收缩实验

采用去离子水。海水根据 ASTM D1141—98(2013)^[20] 配制，其化学组成如表 2 所示。

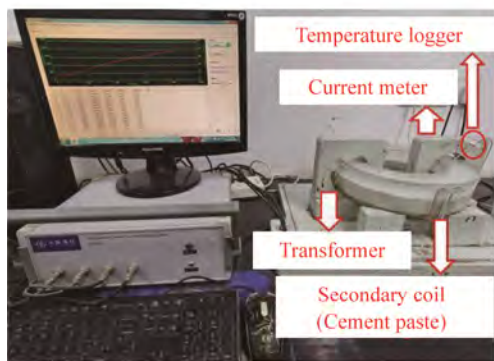
表2 海水的化学组成

Table 2 Chemical composition of seawater g/L					
NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃
24.530	5.200	4.090	1.160	0.695	0.201

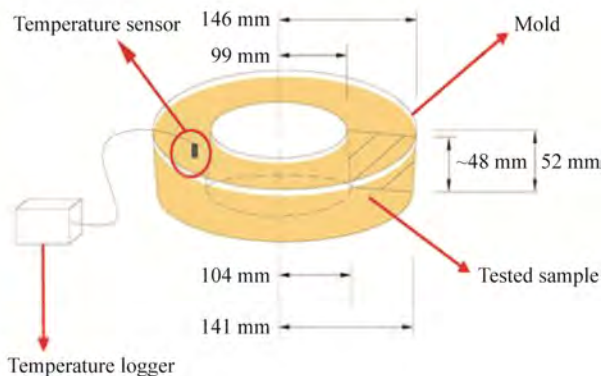
1.2 方法

水泥浆体的流动度和凝结时间分别按照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》和 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测试。在凝结时间测试时，水胶比固定为 0.5，由于其匀质性不如标准稠度水泥浆体，因此在测定终凝时间时不翻转试模。提前 24 h 制备人工海水，按配合比称量好胶凝材料并搅拌均匀，再与自来水或海水进行搅拌，搅拌均匀的水泥浆体倒入 40 mm×40 mm×40 mm 的模具，将浇注好的试模放入标准养护箱养护，24 h 后拆模，分别将淡水拌和与海水拌和试块放入(20±1)℃淡水中养护至规定龄期，依据 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》测试水泥净浆的抗压强度，加载速率为(2.4±0.2) kN/s。

水泥浆体的内部温度测试与电阻率测试在同一份样品中同步进行，测试装置及样品模具尺寸数据如图 3 所示。水胶比固定为 0.5，首先将制备好的水泥浆体倒入无电极电阻率测定仪的环形模具中，水泥浆体的高度控制在 48 mm 左右。随后将热敏电阻温度传感器探头埋入水泥浆体内部，将环形模具加盖密封，防止水分蒸发。样品模具材质为 ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯) 塑料。仪器加盖有机玻璃罩，防止气流涌动。因操作困难，未施加特殊保温措施。



(a) Electrical resistivity meter



(b) Sample mould and temperature test equipment

图3 水泥浆体的电阻率与内部温度测试装置

Fig. 3 Test setup for electrical resistivity and internal temperature of cement paste

每 1 min 采集 1 次电阻率数据, 每 3 min 采集 1 次温度数据, 均连续采集 24 h。

化学收缩参照 ASTM C1608—17^[21]进行测试。首先将制备好的水泥浆体快速装入 60 mL 广口瓶中, 浆体高度控制在 5~10 mm 范围内。轻敲瓶壁, 排除气泡, 使浆体表面平实。然后, 使用注射器沿瓶壁向瓶中缓慢注满去离子水, 随后塞入带有分度吸量管的橡皮塞, 注意防止气泡进入。向分度吸量管中加入 1 滴石蜡油, 防止水分蒸发。最后将广口瓶放入温度为(20±1) °C 的恒温水浴中。水泥加水后 15 min 记录分度吸量管中弯月面的高度, 并将其作为初始读数, 测试龄期为 72 h。由于铁铝酸盐水泥早期水化较快, 因此早期数据记录频次较多。前 5 h 内, 每 15 min 记录一次数据; 5~12 h 内, 每 30 min 记录 1 次; 12~24 h 内, 每 1 h 记录 1 次, 24~72 h 内, 每 2 h 记录 1 次。每个配合比制备 3 个样品, 化学收缩测试结果取其平均值。

水化热采用美国 TAM AIR 型等温量热仪进行测试, 测试温度(20±1) °C, 测试龄期为 3 d。采用日本理学公司生产的 SmartLab 9kW 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 试样到达规定龄期后研磨成能通过 75 μm 筛子的粉末, 用无水乙醇浸泡 1 d 终止水化, 在 40 °C 恒温干燥箱中干燥 8 h。扫描范围 5°~90°, 步长 0.02°, 扫描速率为 5 (°)/min, 使用 X'Pert Highscore plus 软件对 XRD 谱进行物相鉴别。

2 结果与讨论

2.1 流动度

不同拌和水条件下偏高岭土对水泥浆体流动度的影响规律如图 4 所示。

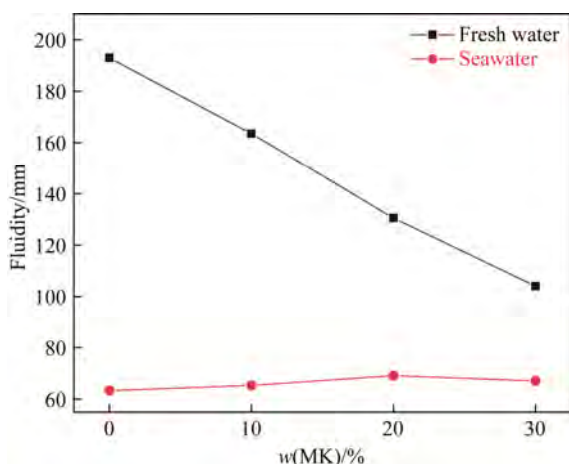


图 4 不同拌和水条件下 MK 对水泥浆体流动度的影响
Fig. 4 Influence of MK on fluidity of cement paste with different types of mixing water

由图 4 可知, 淡水拌和条件下, 掺入偏高岭土明显降低了铁铝酸盐水泥浆体的流动度。当偏高岭土掺量从 0 增大到 30% 时, 水泥浆体的流动度从 193 mm 逐渐减小至 104 mm。主要是因为偏高岭土的粒径比水泥颗粒小, 比表面积较大。此外, 偏高岭土具有多孔的层状硅酸盐结构, 具有很高的火山灰活性, 对水分子具有较强的吸附能力^[22-23]。所以在铁铝酸盐水泥中掺入偏高岭土会降低水泥浆体的流动度。对比淡水组, 在海水拌和条件下, 水泥浆体的流动度显著下降, 这表明海水拌和对铁铝酸盐水泥的早期水化过程具有显著影响, 在 2.4 节电阻率部分将对这一结论作进一步论证。当偏高岭土掺量从 0 增大到 30% 时, 水泥浆体的流动度为 63~69 mm, 变化较小。海水中存在多种离子, 使得海水拌和水泥浆体中的离子浓度更高, 水泥浆体内悬浮颗粒之间的絮凝作用增强^[10], 因此海水拌和水泥浆体的流动度小于淡水拌和的水泥浆体。此外, 海水中的 SO_4^{2-} 能促进无水硫铝酸钙的水化, 快速生成钙矾石^[24]。而且, 海水中的 Cl^- 能与钙矾石反应生成 Friedel 盐^[25]。这些固相水化产物的生成会增大水泥浆体粒子间的相互作用力, 从而使水泥浆体的流动度减小。

2.2 凝结时间

在不同拌和水条件下, 不同掺量偏高岭土对水泥浆体凝结时间的影响如图 5 所示。

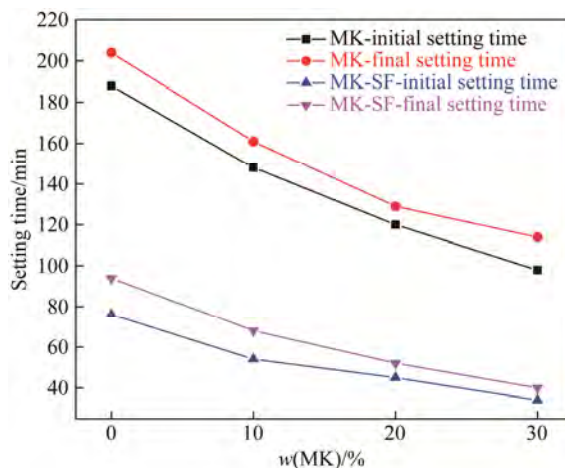


图 5 偏高岭土对水泥浆体凝结时间的影响
Fig. 5 Influence of MK on setting time of cement paste

由图 5 可知, 在淡水拌和条件下, 纯铁铝酸盐水泥浆体的初凝时间为 188 min, 终凝时间为 204 min。掺入偏高岭土后, 水泥浆体的初凝时间和终凝时间随着偏高岭土掺量增加而缩短。当偏高岭土掺量为 30% 时, 水泥浆体的初凝时间和终凝时间比空白组分别缩短了 89 min 和 90 min。可以看出, 掺入偏高

岭土能够缩短水泥浆体的初凝时间和终凝时间,促进了水泥浆体凝结硬化过程。这是因为偏高岭土作为微集料填充于水泥颗粒空隙之间,为水化产物提供成核位点^[5],加快了水泥浆体早期水化进程,所以凝结时间会随着偏高岭土掺量增加而缩短。

在海水拌和条件下,水泥浆体的凝结时间较淡水组明显缩短。纯铁铝酸盐水泥浆体的初凝时间和终凝时间分别为 76 min 和 94 min,比淡水组分别缩短了 112 min 和 110 min。当偏高岭土掺量为 30% 时,水泥浆体初凝时间和终凝时间分别为 34 min 和 40 min,比淡水组分别缩短 64 min 和 74 min。随着偏高岭土掺量增加,水泥浆体凝结时间进一步缩短。这表明海水对铁铝酸盐水泥具有促凝作用,促进铁铝酸盐水泥的早期水化进程,缩短了其诱导期,这一结论将在 2.4 节的电阻率实验得到验证。这主要是因为海水中的 SO_4^{2-} 能促进无水硫铝酸钙的水化,快速生成钙矾石,加快了水泥浆体的凝结硬化速率^[25],导致凝结时间缩短。掺入偏高岭土后,使得水化产物在偏高岭土表面快速沉积,加快水化产物结晶析出,因此水泥浆体的凝结时间显著缩短。

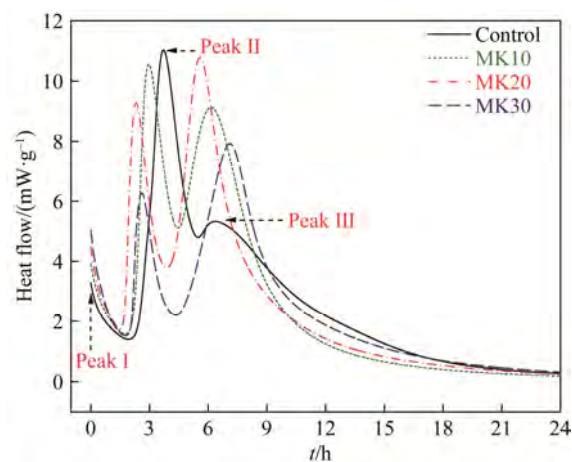
2.3 水化热

不同掺量偏高岭土对铁铝酸盐水泥 72 h 水化放热量及放热速率的影响如图 6 所示。

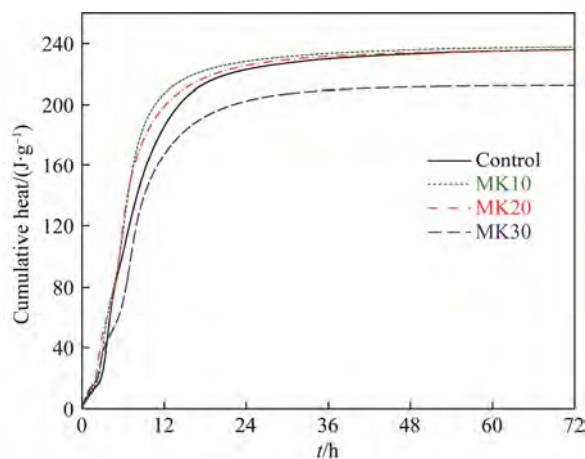
由图 6a 可见,不同掺量偏高岭土的水泥浆体水化放热阶段的特征基本相同,在各样品曲线中均观察到有 3 个水化放热峰。在水泥水化过程中,第 1 放热峰,又称为溶解峰,主要归因于水泥和偏高岭土颗粒湿润、离子溶解和水化产物析出^[26–27]。随着偏高岭土掺量增加,水泥浆体第 1 放热峰值随之增大。

铁铝酸盐水泥中的无水硫铝酸钙和石膏迅速发生水化反应,生成钙矾石,产生第 2 放热峰,第 2 放热峰在 2~4 h 之间出现。水泥浆体第 2 放热峰值随着偏高岭土掺量增加而减小,其中 MK30 组第 2 放热峰值下降幅度尤其显著。对于 Control、MK10、MK20 组试样,第 2 放热峰出现的时间分别为 3.7、2.9、2.3 h。这表明偏高岭土掺量小于 20% 时能够使水泥浆体第 2 放热峰出现的时间提前,加快早期水化放热速率。这是因为偏高岭土在 cement 中充当微集料,为水化产物提供成核位点,导致诱导期缩短,凝结硬化速率加快。值得注意的是,当偏高岭土掺量为 30% 时,水泥浆体第 2 放热峰出现的时间相较于 MK20 有所延长。这可能是因为,当偏高岭土掺量过大时,水泥浆体的需水量增大,水分子难以到

达未水化水泥颗粒表面与之发生水化反应,延缓铁铝酸盐水泥的水化进程,进而抑制钙矾石的生成。



(a) Heat flow



(b) Cumulative heat

图 6 偏高岭土对水泥浆体水化热的影响

Fig. 6 Influence of MK on hydration heat of cement paste

随着水化进行,水泥中石膏消耗殆尽,铁铝酸盐水泥中的无水硫铝酸钙会直接与水反应生成单硫型水化硫铝酸钙(AFm),形成第 3 放热峰,Control、MK10、MK20、MK30 组第 3 放热峰出现的时间分别为 6.3、6.2、5.6、7.1 h。相较于空白组,掺入偏高岭土的水泥浆体第 3 放热峰值明显增大,这可能是因为随着偏高岭土替代铁铝酸盐水泥含量增加,水泥浆体中硬石膏的含量也随之减少,所以掺入偏高岭土后促进了水泥浆体中 AFm 生成,导致第 3 放热峰值增大,但是随着偏高岭土掺量增加,第 3 放热速率峰值也随之减小。

由图 6b 可知,水泥浆体的水化放热主要集中在前 24 h。当偏高岭土掺量在 20% 以内,水泥浆体 72 h 累积放热量略有增加,然而,当偏高岭土掺量大于

20%, 水泥浆体累积放热量显著下降。当偏高岭土掺量为 30% 时, 水泥浆体 72 h 累积放热量为 212.5 J/g, 较空白组 (236.0 J/g) 下降了 10%。偏高岭土掺量小于 20% 时, 水泥浆体的 72 h 累积放热量增加。这是因为在偏高岭土的稀释作用下, 参与水化放热的铁铝酸盐水泥颗粒减少, 导致累积放热量减少。另一方面, 由于偏高岭土颗粒粒径小、比表面积较大, 促进铁铝酸盐水泥水化, 使放热量增加。当偏高岭土掺量较少时, 偏高岭土促进水泥水化作用显著, 增加了水泥浆体累积放热量。当掺入偏高岭土过多时, 稀释效应发挥主导作用, 导致水泥浆体累积放热量减少。

2.4 电阻率和内部温度

海水与不同掺量偏高岭土对水泥浆体电阻率和内部温度的影响如图 7 和图 8 所示。

水泥水化过程中, 随着水化产物的积累, 水泥浆体的液相离子浓度和孔隙率不断发生变化, 这

2 个因素的变化进一步影响整个水泥浆体体系的电阻率, 表现为水泥浆体的电阻率随着水化时间的延长而发生变化^[28]。

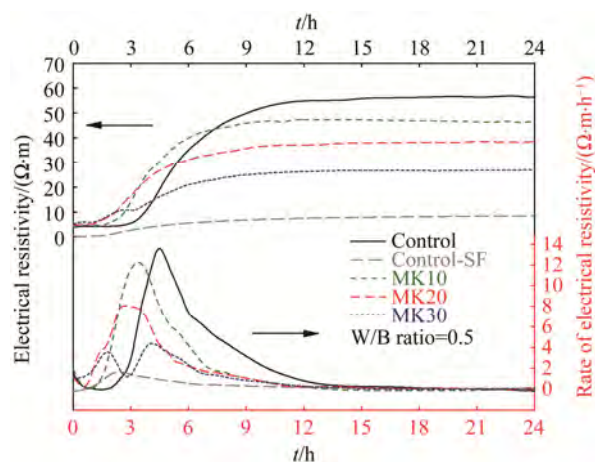
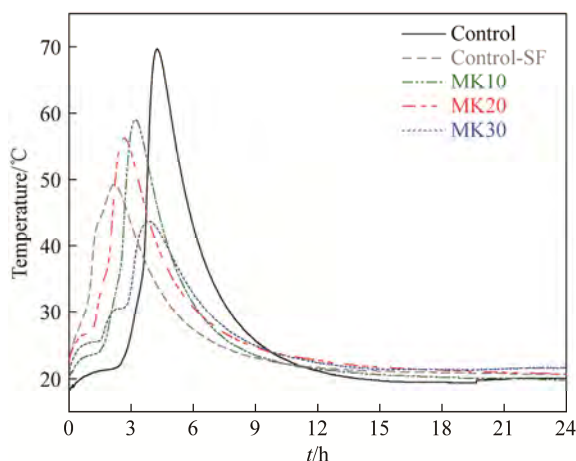
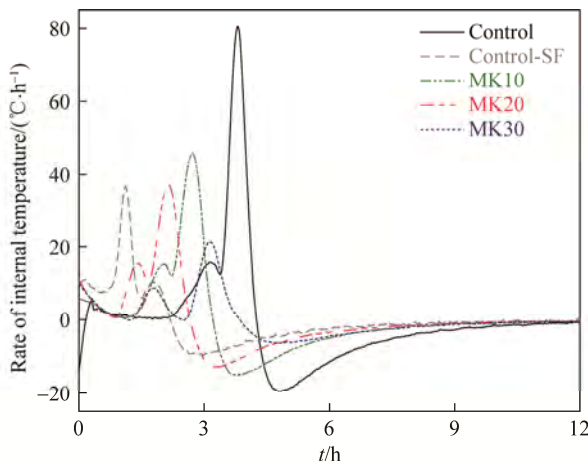


图 7 水泥浆体的电阻率变化规律

Fig. 7 Evolution of the electrical resistivity of cement paste



(a) Internal temperature



(b) Rate of internal temperature

图 8 水泥浆体的内部温度变化规律

Fig. 8 Evolution of the internal temperature of cement paste

由图 7 可知, 随着偏高岭土掺量的增加, 水泥浆体初始阶段电阻率不断增大, 然而, 在后期却随之减小。这是因为早期水化产物较少, 在相同水胶比下, 各组的孔隙率接近, 水泥浆体电阻率主要取决于液相离子浓度^[29], 在偏高岭土稀释作用下, 水泥颗粒减少, 溶出的离子也随之减少, 液相离子浓度减小, 所以水泥浆体的电阻率随着偏高岭土掺量增加而增大。在水化后期, 液相离子浓度基本达到稳定, 随着水化产物增多, 孔隙率减小, 此时的电阻率主要由孔隙率决定。水泥浆体的水化产物随着偏高岭土掺量增加而减少, 孔隙率不断增大, 电阻率也随之减小。在 24 h 时, 对于 Control、MK10、MK20、

MK30 组试样, 电阻率分别为 56.3、46.3、38.4 $\Omega \cdot m$ 和 27.0 $\Omega \cdot m$ 。掺入偏高岭土的水泥浆体电阻率在 9 h 左右基本趋于稳定, 比空白组 (Control) 提前约 3 h。

不同掺量偏高岭土的水泥浆体电阻率速率变化曲线出现 2 个峰, 这主要是与钙矾石不同形成阶段有关。偏高岭土掺量越大时, 第 1 个峰越明显。随着偏高岭土掺量增加, 水泥浆体电阻率速率第 2 个峰值不断减小, 尤其是 MK30 组。相较于空白组, 第 2 个峰出现的时间提前, 但是当偏高岭土掺量为 30% 时, 第 2 个峰出现的时间相较于 MK20 却略有延长。这主要是因为当偏高岭土掺量小于 20% 时, 在偏高岭土的晶核效应作用下, 加快了早期电阻率

的发展, 缩短了诱导期, 使电阻率峰值出现的时间提前, 但是当偏高岭土掺量过大, 导致需水量增大, 实际水灰比增大以及水泥颗粒的减少, 这些因素会延缓水泥浆体的水化进程, 各组试样第 2 个峰值出现的时间与水化热速率峰值出现时间顺序一致。在海水拌和条件下, Control-SF 组的电阻率显著降低, 在水化 24 h 后, 电阻率仅为 $8.5 \Omega \cdot \text{m}$, 电阻率速率峰值明显减小, 诱导期结束的时间和电阻率速率峰值出现的时间提前。这表明海水拌和对铁铝酸盐水泥的早期水化过程具有显著影响。这是因为, 采用海水拌和改变了水泥浆体液相离子种类和离子浓度^[24], 浆体导电性能增强, 导致海水拌和水泥浆体电阻率整体减小。海水中存在大量 SO_4^{2-} , 一方面为无水硫铝酸钙的水化提供大量的 SO_4^{2-} , 另一方面, 与铁铝酸盐水泥中的 Ca^{2+} 结合增加了石膏含量^[30], 促进了钙矾石快速沉淀, 凝结硬化速度加快, 使铁铝酸盐水泥的电阻率速率峰值和诱导期结束的时间提前, 早期水化反应速度加快。相对于淡水组, 海水拌和水泥浆体诱导期结束时间提前, 宏观对应凝结时间缩短, 这与 2.1 小节凝结时间实验的结果

一致。

由图 8 可知, 在淡水拌和下, 随着水化时间的延长, 水泥浆体内部温度在前 3 h 缓慢升高, 在 3~6 h 时, 水泥浆体水化反应迅速, 内部温度急剧上升, 空白组最高温度达到了 69.5°C 。6 h 之后, 水泥浆体水化反应速率减慢, 内部温度开始下降, 在 12 h 左右内部温度恢复至室温。掺入偏高岭土后, 在偏高岭土稀释作用下, 水泥浆体内部温度峰值和内部温度速率峰值减小, 各组试样内部温度峰值出现时间的顺序与电阻率速率峰值出现的时间基本一致。而且, 从图 8b 可以观察到内部温度变化速率曲线有 2 个峰值, 出现的时间与电阻率变化速率峰值出现的时间基本一致。在海水拌和条件下, 相较于淡水组, Control-SF 组内部温度峰值明显减小, 但内部温度峰值出现的时间提前, 在 2.7 h 之前, 内部温度速率得到明显提高。这表明海水加快早期水化放热速率, 降低了铁铝酸盐水泥水化放热量。

2.5 化学收缩

不同拌和水条件下, 不同掺量偏高岭土的水泥浆体化学收缩及其变化速率曲线如图 9 所示。

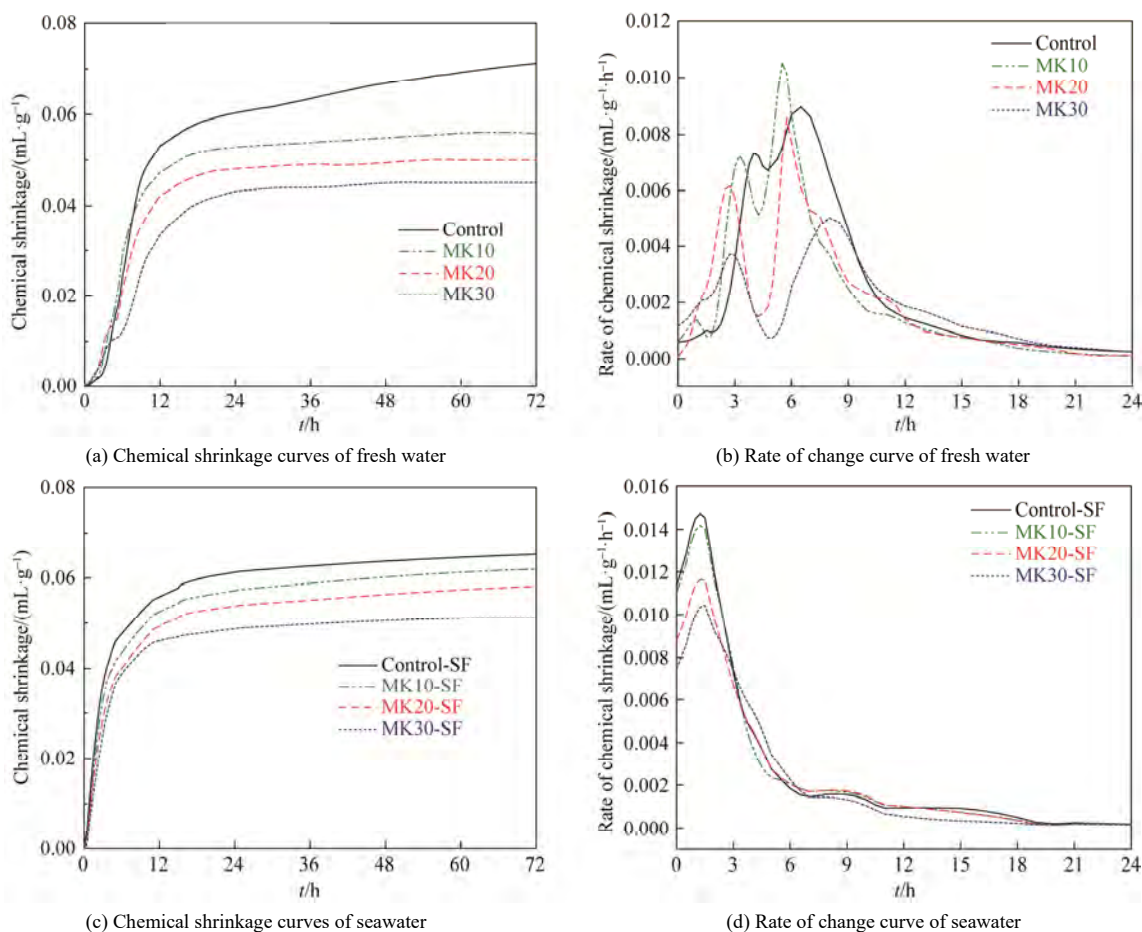


图 9 不同拌和水下水泥浆体的化学收缩曲线和变化速率曲线

Fig. 9 Chemical shrinkage curves and rate of change curve of cement paste with different types of mixing water

由图 9a 可知,淡水拌和水泥浆体的化学收缩与电阻率变化曲线趋势基本相同,随着水化时间的延长,在前期,水泥浆体的化学收缩快速发展,在后期缓慢增长直至趋于稳定不变。MK10、MK20、MK30 组化学收缩在 24 h 后基本趋于稳定,然而空白组在水化 72 h 后,化学收缩继续发展,水化过程还在缓慢进行。在前 3 h,掺入偏高岭土的水泥浆体的化学收缩速率明显比空白组大,这可能是由于偏高岭土的晶核效应加快了铁铝酸盐水泥水化,导致掺入偏高岭土的铁铝酸盐水泥浆体化学收缩速率在前 3 h 增大。在 3~7 h,由于水泥浆体快速水化,化学收缩变化速率不断增大。7 h 后,随着水化速率减慢,化学收缩变化速率随之减小。当化学收缩变化速率减小至 0 时,表明水泥浆体水化基本完成,达到了稳定阶段。9 h 后,在偏高岭土的稀释作用下,化学收缩随着偏高岭土掺量的增加而减小。水化 72 h 时,对于 Control、MK10、MK20、MK30 组,化学收缩分别为 0.071 2、0.055 9、0.050 0 mL/g 和 0.045 0 mL/g,掺入偏高岭土后化学收缩较空白组分别降低了 21.5%、29.8%、36.8%。这表明掺入偏高岭土有助于减小铁铝酸盐水泥的化学收缩。刘艳玲等^[31]研究了超细矿渣粉和偏高岭土对硫铝酸盐水泥早期收缩性能的影响,实验结果表明,掺入 10% 和 20% 偏高岭土水泥浆体 72 h 化学收缩分别为 0.078 9、0.075 5 mL/g,较纯硫铝酸盐水泥浆体 (0.091 9 mL/g) 分别减小 14.15%、17.85%。可见,偏高岭土对铁铝酸盐水泥水化的影响更显著,在同等条件下,显著降低了化学收缩。

由图 9a 可以看出,水泥浆体的化学收缩变化速率曲线出现了 2 个主要峰值,与水化热测试结果一致,这 2 个峰值分别是 AFt 和 AFm 形成导致的。第 1 个峰值出现在 2~5 h 之间,第 2 个峰值出现在 6~9 h 之间,这与前面的水化放热速率曲线比较一致,这表明化学收缩变化过程也能反映水泥的水化情况。掺入偏高岭土后,第 1 个峰值出现的时间提前。随着偏高岭土掺量增加,第 1 个峰值逐渐减小。当偏高岭土掺量小于 20% 时,第 2 个峰值增加且其出现的时间缩短,加快了早期化学收缩的发展。但当偏高岭土掺量达到 30% 时,第 2 个峰值显著减小且其出现的时间延长,这与水化放热速率曲线发展规律基本一致。

由图 9b 可知,与淡水拌和时相比,海水拌和水泥浆体的化学收缩速率显著加快,化学收缩速率曲线出现峰值的时间明显提前。水化 72 h 时,对于

Control-SF、MK10-SF、MK20-SF、MK30-SF 试样,化学收缩分别为 0.065 2、0.061 9、0.058 1、0.051 1 mL/g,除了 Control-SF 外,其它各组化学收缩均大于淡水组。在 24 h 之前,Control-SF 化学收缩略大于淡水组,但 24 h 之后,却小于淡水拌和水泥浆体的化学收缩。虽然海水促进了早期铁铝酸盐水泥水化进程,但在后期水化过程中海水中的 Cl^- 与钙矾石反应生成 Friedel 盐, Mg^{2+} 部分取代 C-S-H 凝胶中的 Ca^{2+} 形成 C-M-S-H 凝胶,会导致水泥浆体的体积增大^[32]。上述过程会抑制水泥水化产生的化学收缩,因此 24 h 之后的化学收缩减小。随着偏高岭土掺量增加,水泥浆体 72 h 化学收缩随之减小。这主要是因为偏高岭土的稀释作用,使得水泥含量减少,导致化学收缩速率减小。

2.6 抗压强度

淡水和海水拌和条件下,不同掺量偏高岭土对铁铝酸盐水泥试件 1、3、7、28 d 和 180 d 抗压强度的影响结果如图 10 所示。

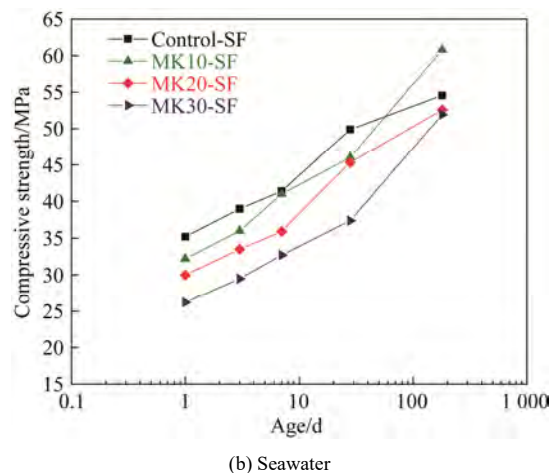
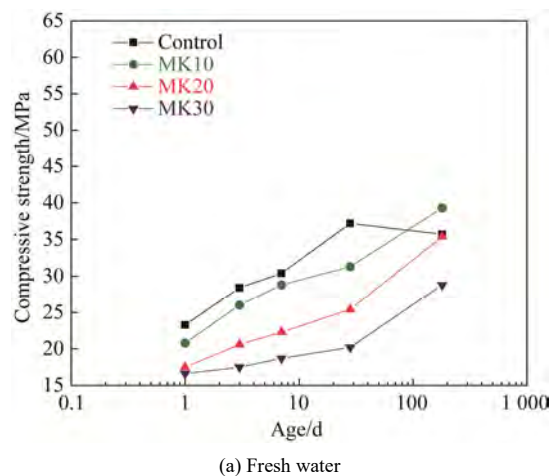


图 10 不同拌和水条件下水泥浆体的抗压强度变化规律
Fig. 10 Compressive strength of cement paste with different types of mixing water

由图 10a 可知, 铁铝酸盐水泥的早期抗压强度发展较快, 1 d 龄期抗压强度为 23.3 MPa, 可达到 28 d 强度的 62.6%, 符合铁铝酸盐水泥快硬早强的特性。在淡水拌和条件下, 随着偏高岭土掺量增加, 在各龄期试样抗压强度也随之减小。在 1 d 龄期时, MK10、MK20 和 MK30 试样抗压强度分别为 20.8、17.5 MPa 和 16.6 MPa, 较 Control 组试块强度分别减小了 10.7%、24.9%和 28.8%。这表明偏高岭土的掺入不利于铁铝酸盐水泥早期强度的发展。相关文献[33]表明, 偏高岭土对水泥强度的影响主要受 3 个基本因素的影响: 填充效应、水泥水化的加速和火山灰效应。虽然偏高岭土颗粒比水泥颗粒小, 能够为水化产物提供更多的成核位点, 促进更多的水化产物生成, 但是水泥中 β -C₂S 水化较慢, 生成的 CH 有限^[34], 导致在水化初期偏高岭土火山灰效应不明显, 强度主要来自水泥的水化, 在 1 d 龄期时, 随着偏高岭土掺量增加, 试样的抗压强度随之减小。在偏高岭土掺量较小(<20%)时, MK10 早期强度与 Control 组均相差较小, MK10 的 1、3、7 d 试样抗压强度分别为 Control 组的 89.3%、91.5%、94.7%。而当偏高岭土掺量较大($\geq 20\%$)时, 试样早期强度与 Control 组相差较大, MK20 的 1、3、7 d 试样抗压强度分别为 Control 组的 75.1%、72.5%、73.4%。这说明掺入少量的偏高岭土对铁铝酸盐水泥的强度影响较小, 但较大掺量会使铁铝酸盐水泥的强度显著降低。在 28 d 之前, 所有试样抗压强度随着养护龄期的延长而增大。在 28 d 龄期时, 空白组试样抗压强度达到 37.2 MPa, MK10、MK20、MK30 组试样抗压强度较空白组分别下降了 15.9%、31.7%和 45.7%, 这表明在后期主要是铁铝酸盐水泥发生水化反应生成水化产物提供强度, 偏高岭土的火山灰效应不足以抵消稀释作用对试样抗压强度产生的负面影响, 对试样抗压强度增长贡献有限。当养护龄期达到 180 d 时, MK10、MK20、MK30 的抗压强度继续保持增长, MK10 和 MK20 分别达到了 39.3 MPa 和 35.4 MPa, 接近甚至超过了 Control 组(35.7 MPa), 而 Control 组试样抗压强度却出现了倒缩。这表明掺入偏高岭土能够提高铁铝酸盐水泥浆体的长龄期抗压强度, 改善铁铝酸盐水泥后期强度倒缩问题。

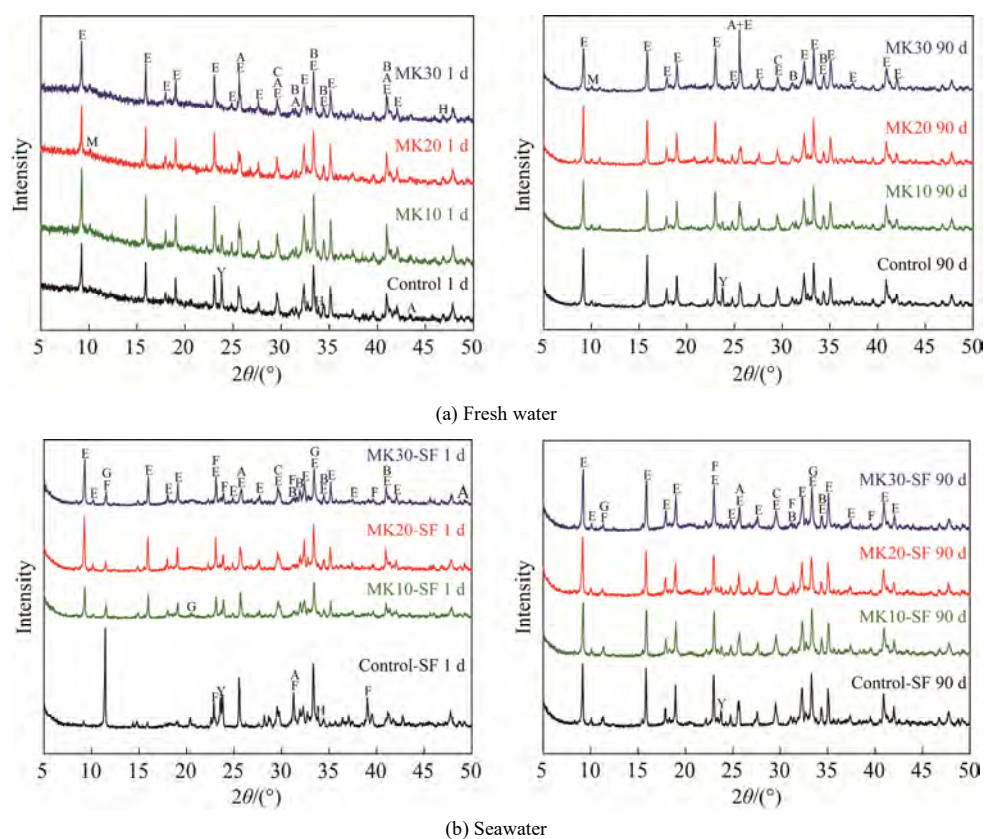
由图 10b 可知, 在海水拌和淡水养护条件下, 在 28 d 龄期内, 所有试样抗压强度均随着龄期延长而逐渐增加, 在不同龄期时, 随着偏高岭土掺量增加, 抗压强度逐渐减小, 但是各组试样的抗压强度较淡水组均有显著提高。在 1 d 和 28 d 龄期时,

Control-SF 组抗压强度分别为 35.2、49.4 MPa, 分别较淡水组增加了 83.3%、32.8%, MK20-SF 组抗压强度为 30.0、45.3 MPa, 较淡水组增加了 46.3%、78.3%, MK30-SF 组抗压强度为 26.2、37.4 MPa, 分别较淡水组增加了 69.0%、85.1%。这表明海水对铁铝酸盐水泥抗压强度发展具有促进作用, 显著提高各组试样的抗压强度。相较于淡水组, 偏高岭土掺量增加, 海水对 28 d 抗压强度促进作用更显著。这主要是因为海水中存在的 SO_4^{2-} 能与无水硫铝酸钙反应生成钙矾石, 此外, 偏高岭土的火山灰效应促进二次水化生成更多的 C-S-H 凝胶, 使硬化水泥浆体结构更加致密。因此, 28 d 抗压强度与淡水拌和时相比得到大幅提升。180 d 龄期时, 各组试样抗压强度继续增长, Control-SF、MK20-SF 和 MK30-SF 三组试样强度非常接近, MK10-SF 组试样抗压强度为 60.8 MPa, 大于其他三组。Control-SF、MK10-SF、MK20-SF、MK30-SF 组试样抗压强度较淡水组分别提高了 52.9%、54.7%、48.6%和 80.2%。

2.7 水化产物

淡水和海水拌和条件下不同掺量偏高岭土的水泥浆体 XRD 分析及其定量分析结果如图 11 和图 12 所示。

由图 11a 可知, 淡水拌和条件下, 1 d 龄期时, 铁铝酸盐水泥中的无水硫铝酸钙和硬石膏被消耗, 生成了大量的钙矾石, 并且检测到少量的 AFm 和碳酸钙以及水泥未水化的无水硫铝酸钙、硅酸二钙、硬石膏、C₆AF₂, 其底部的弥散峰说明有 C-S-H 凝胶和铝胶存在的可能性。钙矾石、铝胶、铁胶、C-S-H、CH 和 AFm 等也是铁铝酸盐水泥重要的水化产物。但是在 XRD 图谱中未检测到 CH、铝胶、铁胶等水化产物。偏高岭土的火山灰效应会消耗 CH。铝胶和铁胶晶相呈无定形态^[3], 所以也很难通过 XRD 检测。掺入偏高岭土后, 水泥浆体的水化产物种类未发生变化。由图 12a 可知, 钙矾石含量随着偏高岭土掺量增加先增加后减少, 这与 24 h 累积放热量变化规律一致。这表明掺入少量(小于 20%)的偏高岭土加快了水泥浆体水化, 促进钙矾石生成。90 d 龄期时, 与 1 d 龄期相比, 钙矾石含量明显增加。当偏高岭土掺量不超过 20%时, 钙矾石随着偏高岭土掺量增加而增大, 当偏高岭土掺量为 30%时, 钙矾石含量减小至 43.8%。这可能是因为偏高岭土在水泥浆体中主要是起填充作用, 在偏高岭土的稀释作用下, 生成的钙矾石也随之减少。在图 12 中可以看到有少量的 AFm 生成, 这是因为



E: Ettringite; A: Anhydrite; B: Belite; C: Calcite; Y: Ye'elimite; M: Monosulfoaluminate; F: Friedel's salt; G: Gypsum; H: C_6AF_2 .

图 11 硬化水泥浆体的 XRD 谱
Fig. 11 XRD patterns of hardened cement paste

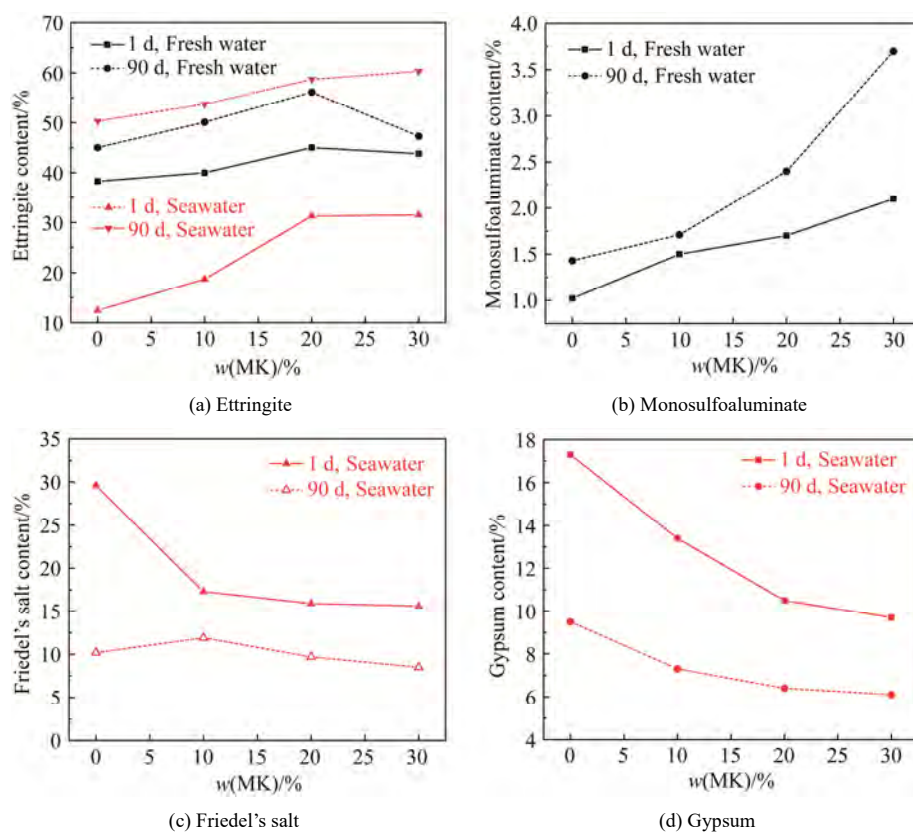


图 12 硬化水泥浆体物相组成定量分析结果

Fig. 12 Result from quantitative XRD analysis of phase assemblages of hardened cement pastes

在水化后期, 由于石膏不足, 无水硫铝酸钙直接与水反应生成了 AFm。

由图 11b 可知, 海水拌和条件下, XRD 图谱中出现了 Friedel 盐的衍射峰。在 1 d 龄期时, Control 组生成了大量的 Friedel 盐, 其含量达到 29.6%。随着偏高岭土掺量增加, Friedel 盐和石膏的含量减少, 钙矾石的含量增加。养护龄期达到 90 d 后, Friedel 盐和石膏含量减少, 钙矾石含量明显增加; 由图 12c 可知, 随着偏高岭土掺量增加, Friedel 盐的含量先增加后减少。在 90 d 龄期时, 相较于淡水组, 无水硫铝酸钙和硬石膏含量减少, 海水组试样钙矾石含量增加, 表明海水加快了水泥浆体水化进程, 促进了钙矾石生成。这是因为, 海水拌和条件下, 水泥浆体液中 SO_4^{2-} 增加, 促进了石膏生成。海水中的 Cl^- 与 AFm 结合生成了 Friedel 盐, 导致钙矾石含量减少。Friedel 盐和石膏填充在硬化浆体孔隙使结构更加密实, 有利于提高试样早期抗压强度^[35]。海水提供了大量的 SO_4^{2-} , 加快了 AFm 向 AFt 转化, 导致石膏被消耗, AFt 大量生成。另一方面, Friedel 盐中的 Cl^- 被 SO_4^{2-} 取代^[36–37], 导致其分解, 促进钙矾石生成。在海水拌和试样 90 d 龄期水化产物 XRD 谱中未见 CH 和 AFm, 避免了海水侵入后因石膏和钙矾石过量生成造成试块膨胀开裂和强度下降的危害, 因此海水拌和条件下试样后期强度较为稳定。

3 结论

1) 掺入偏高岭土使得铁铝酸盐水泥浆体的流动度减小, 凝结时间缩短。当偏高岭土掺量小于 20% 时, 水泥早期水化加快, 72 h 累积放热量增大。与淡水拌和时相比, 海水拌和使得水泥浆体的流动度显著降低、凝结时间显著缩短。

2) 当偏高岭土掺量从 0 增大到 30% 时, 淡水拌和水泥浆体 72 h 化学收缩从 0.071 2 mL/g 减小至 0.045 0 mL/g。海水拌和与掺入少量的偏高岭土均会使得水泥浆体的早期水化速率增大, 促进钙矾石生成, 降低水泥浆体的 24 h 电阻率和内部温度峰值。

3) 采用淡水拌和时偏高岭土对铁铝酸盐水泥强度增长贡献有限, 但采用海水拌和时水泥浆体抗压强度显著提高, 并且随着偏高岭土掺量的增大, 180 d 抗压强度明显增大。

4) 采用淡水或海水拌和时, 铁铝酸盐水泥的主要水化产物均为钙矾石。Friedel 盐只在海水拌和时生成, 且随着龄期延长不断减少。采用海水拌和时, 掺入偏高岭土有利于钙矾石稳定形成。

参考文献:

- [1] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999: 26–32.
- [2] 汪智勇, 吴升国, 齐冬有, 等. 铁相对铁铝酸盐水泥熟料形成的影响[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(5): 1561–1568.
WANG Zhiyong, WU Shengguo, QI Dongyou, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2023, 42(5): 1561–1568.
- [3] CHENG Z R, ZHAO J H, CUI L Y. Exploration of hydration and durability properties of ferroaluminate cement with compare to Portland cement[J]. Constr Build Mater, 2022, 319: 126138.
- [4] 王燕谋, 苏慕珍, 路永华. 中国特种水泥[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2012: 263–298.
- [5] QIU X, CHEN W Z, YUAN J Q, et al. Long-term performance of ferrite-rich calcium sulfoaluminate cement-based paste under seawater corrosion[J]. Constr Build Mater, 2023, 377: 131056.
- [6] SHI H, WU Q Y, YU Z Q, et al. Properties of eco-friendly coral sand powder-calcium sulfoaluminate cement binary system[J]. Constr Build Mater, 2020, 263: 120181.
- [7] WANG J J, XIE J H, WANG Y L, et al. Rheological properties, compressive strength, hydration products and microstructure of seawater-mixed cement pastes[J]. Cem Concr Compos, 2020, 114: 103770.
- [8] CAI Y M, XUAN D X, HOU P K, et al. Effect of seawater as mixing water on the hydration behaviour of tricalcium aluminate[J]. Cem Concr Res, 2021, 149: 106565.
- [9] FRIAS M, GOÑI S, GARCÍA R, et al. Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions[J]. Compos Part B Eng, 2013, 46: 173–178.
- [10] WANG J J, LIU E G, LI L. Multiscale investigations on hydration mechanisms in seawater OPC paste[J]. Constr Build Mater, 2018, 191: 891–903.
- [11] LI P R, LI W G, WANG K J, et al. Hydration of Portland cement with seawater toward concrete sustainability: Phase evolution and thermodynamic modelling[J]. Cem Concr Compos, 2023, 138: 105007.
- [12] LIU W, CUI H Z, DONG Z J, et al. Carbonation of concrete made with dredged marine sand and its effect on chloride binding[J]. Constr Build Mater, 2016, 120: 1–9.
- [13] CHAUNSAI P, MONDAL P. Physico-chemical interaction between mineral admixtures and OPC-calcium sulfoaluminate (CSA) cements and its influence on early-age expansion[J]. Cem Concr Res, 2016, 80: 10–20.
- [14] KIM G M, JANG J G, KHALID H R, et al. Water purification characteristics of pervious concrete fabricated with CSA cement and bottom ash aggregates[J]. Constr Build Mater, 2017, 136: 1–8.
- [15] WANG L, ZENG X M, YANG H M, et al. Investigation and application of fractal theory in cement-based materials: A review[J]. Fractal Fract, 2021, 5(4): 247.
- [16] PELISSIER F, BERNARDIN A M, MICHEL M D, et al. Compressive strength, modulus of elasticity and hardness of geopolymeric cement synthesized from non-calcined natural Kaolin[J]. J Clean Prod, 2021, 280: 124293.
- [17] XU W T, WEN X L, WEI J X, et al. Feasibility of Kaolin tailing sand to be as an environmentally friendly alternative to river sand in construction applications[J]. J Clean Prod, 2018, 205: 1114–1126.
- [18] RAMEZANIANPOUR A A, BAHRAMI JOVEIN H. Influence of

- metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 30: 470–479.
- [19] GILL A S, SIDDIQUE R. Durability properties of self-compacting concrete incorporating metakaolin and rice husk ash[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 176: 323–332.
- [20] Standard practice for the preparation of substitute ocean water: ASTM D1141-98(2013)[S]. ASTM International, 2013.
- [21] Standard test method for chemical shrinkage of hydraulic cement paste: ASTM C1608-17[S]. ASTM International, 2017.
- [22] 蒋晨辉, 周长顺, 吉红波, 等. 纳米偏高岭土在水泥基材料中的应用研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(12): 3861–3867.
- JIANG Chenhui, ZHOU Changshun, JI Hongbo, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2019, 38(12): 3861–3867.
- [23] 彭军芝, 桂苗苗, 傅翠梨, 等. 煅烧制度对高岭土的结构特征及胶凝活性的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(4): 482–485.
- PENG Junzhi, GUI Miaomiao, FU Cuili, et al. *J Build Mater (in Chinese)*, 2011, 14(4): 482–485.
- [24] 郭俊萍, 肖忠明, 黄芳, 等. 海水拌合硫铝酸盐水泥性能及机理分析[J]. *水泥*, 2017(9): 7–10.
- GUO Junping, XIAO Zhongming, HUANG Fang, et al. *Cement*, 2017(9): 7–10.
- [25] 郭俊萍, 肖忠明, 杨毅. 海水拌养下海工硫铝酸盐水泥抗海水侵蚀性能及机理[J]. *新型建筑材料*, 2020, 47(1): 43–46.
- GUO Junping, XIAO Zhongming, YANG Yi. *N Build Mater (in Chinese)*, 2020, 47(1): 43–46.
- [26] CAI R J, HE Z, TANG S W, et al. The early hydration of metakaolin blended cements by non-contact impedance measurement[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 92: 70–81.
- [27] LAGIER F, KURTIS K E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(10): 1411–1417.
- [28] 魏小胜, 廖宜顺, 李国卫. 电阻率法在水泥基材料研究中的应用进展[J]. *科技导报*, 2009, 27(10): 92–97.
- WEI Xiaosheng, LIAO Yishun, LI Guowei. *Sci Technol Rev*, 2009, 27(10): 92–97.
- [29] 廖宜顺, 黄维峰, 李豪, 等. 钢渣粉对硫铝酸盐水泥水化过程的影响及热力学模拟[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(7): 2376–2383.
- LIAO Yishun, HUANG Weifeng, LI Hao, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2022, 41(7): 2376–2383.
- [30] WANG C L, SONG M M. Influence of water-cement ratio and type of mixing water on the early hydration performance of calcium sulphoaluminate (CSA) cement[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2021, 2021: 1–10.
- [31] 刘艳玲, 廖宜顺, 李亚刚. 超细矿渣粉和偏高岭土对硫铝酸盐水泥早期收缩性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(6): 2090–2097.
- LIU Yanling, LIAO Yishun, LI Yagang. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2022, 41(6): 2090–2097.
- [32] 刘泽平, 王传林, 张宇轩, 等. 海水和矿物掺合料对硫铝酸盐水泥砂浆性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(4): 1245–1255.
- LIU Zeping, WANG Chuanlin, ZHANG Yuxuan, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2022, 41(4): 1245–1255.
- [33] WILD S, KHATIB J M, JONES A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(10): 1537–1544.
- [34] 李亚刚, 廖宜顺, 刘艳玲, 等. 超细矿渣粉和偏高岭土对硫铝酸盐水泥水化和强度的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(5): 1586–1593.
- LI Yagang, LIAO Yishun, LIU Yanling, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2021, 40(5): 1586–1593.
- [35] 郑娟, 李辉, 徐名凤, 等. 海水对高贝利特硫铝酸盐水泥水化过程和力学性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(9): 2898–2904.
- ZHENG Juan, LI Hui, XU Mingfeng, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2021, 40(9): 2898–2904.
- [36] AYE T, OGUCHI C T. Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(6): 2988–2996.
- [37] 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 Rev (in Chinese)*, 2017, 31(23): 132–137.