

NaAlO₂ 对贻贝质碳铝酸盐胶凝材料水化和性能的影响

刘源涛, 董必钦, 邢 锋, 王琰帅

(深圳大学土木与交通工程学院, 广东省滨海土木工程技术重点实验室, 深圳市低碳建筑材料与技术重点实验室,
广东 深圳 518060)

摘 要: 海洋是地球系统中最大的碳库, 我国海水贝类总产量大。大部分贝类仅利用其食用价值, 贝壳作为固体废弃物随意堆放或掩埋。为提升贝类废弃物利用率, 本研究研究了 NaAlO₂ 对贝壳粉-铝酸钙胶凝体系水化进程、固液相组成、孔隙结构及力学性能的影响机理。结果表明: NaAlO₂ 加速水化进程, 缩短凝结时间, 略微提高硬化基体的密实度与力学性能。NaAlO₂ 显著影响固液相组成。NaAlO₂ 的加入提升了孔溶液的碱度, 增强了 CaCO₃ 的反应性, 使胶凝体系更倾向生成稳定相单碳型水化碳铝酸钙(C₄AcH₁₁), 并降低不稳定相水化铝酸一钙(CAH₁₀)的含量。养护 28 d 时, 3.75%、5.00%NaAlO₂ 组样品分别生成 13.0%与 13.6%的 C₄AcH₁₁, 且不含 CAH₁₀。但由于 NaAlO₂ 提升了碱度, 微晶 AH₃ 相的晶粒尺寸增大、胶凝特性降低。因此, 过量的 NaAlO₂ 会导致力学性能下降。贻贝质碳铝酸盐胶凝材料在海洋土木工程建设领域具有应用前景。

关键词: 贝壳粉; 铝酸钙; 单碳型水化碳铝酸钙; 三水氧化铝

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2763-17

网络出版时间: 2023-10-09



Influence of NaAlO₂ on Hydration and Property of Mussel Shell-Based Carbonaluminate Cementitious Materials

LIU Yuantao, DONG Biqin, XING Feng, WANG Yanshuai

(College of Civil and Transportation Engineering Shenzhen University, Guangdong Province Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen Key Laboratory for Low-carbon Construction Material and Technology, Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Abstract: Ocean is a largest carbon reservoir in the Earth, and the total production of marine shellfish in China is huge. Most of shellfish only utilizes their edible value, and shells are randomly stacked or buried as a solid waste. To improve the utilization rate of shellfish waste, the effect of NaAlO₂ on the hydration process, solid-liquid phase composition, pore structure and mechanical property of the shell powder-calcium aluminate cementitious system was investigated. The results show that NaAlO₂ enables accelerating the hydration process, shortening the setting time, and slightly improving the compactness and mechanical properties of the hardened matrix. NaAlO₂ affects the solid-liquid phase composition. Adding NaAlO₂ increases the alkalinity of the pore solution and improves the reactivity of CaCO₃, leading such a cementitious system to the formation of a stable phase (*i.e.*, monocarboaluminate (C₄AcH₁₁)) with a reduced amount of the unstable phase (*i.e.*, calcium aluminate hydrate (CAH₁₀)). The samples with 3.75% and 5.00% of NaAlO₂ produce 13.0% and 13.6% of C₄AcH₁₁, respectively, and no CAH₁₀ phase occurs after cured for 28 d. The crystallite size of the microcrystalline AH₃ phase grows, which compromises the cementitious property because NaAlO₂ increases the alkalinity. The excessive NaAlO₂ leads to a decreased mechanical property. Mussel shell-based carbonaluminate cementitious materials hold promise in marine civil engineering construction.

Keywords: shell powder; calcium aluminate; monocarboaluminate; aluminum oxide trihydrate

收稿日期: 2023-07-27。 修订日期: 2023-08-06。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB2602600); 国家自然科学基金项目(52061160481), 深圳市科技计划(ZDSYS20220606100406016)。

第一作者: 刘源涛(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王琰帅(1988—), 男, 教授。

Received date: 2023-07-27. Revised date: 2023-08-06.

First author: LIU Yuantao (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: liuyuantao2021@email.szu.edu.cn

Correspondent author: WANG Yanshuai (1988—), male, Professor.

E-mail: yswang@szu.edu.cn

基础设施建设为我国国民经济发展提供了基础性支撑。党的二十大报告提出,要发展海洋经济,加快建设海洋强国。近些年,我国开展了大量的河口海岸、近海工程、岛礁工程和海上风电工程等海洋土木工程建设。然而,在这些建设中,大多数建筑材料都需要从陆地输送,成本极高^[1]。

海洋是地球系统中最大的碳库,牡蛎、扇贝、鲍鱼等海洋生物的外壳主要成分均为碳酸钙(CaCO_3)^[2]。近年来,贝类养殖在我国海洋渔业经济中的主导地位也持续强化。2022 年我国海水贝类总产量高达 1 569.58 万 t, 占我国贝类总产量的 95% 以上^[3]。然而,目前对贝类的利用局限于可食用部分,每加工 1 kg 贝类,会产生 370~700 g 废弃外壳^[4]。通常,大部分废弃贝壳仅当做固体废弃物随意堆放或掩埋,不仅占用了土地资源,还造成环境污染^[5]。

废弃贝壳是海洋土木工程建设的地域性原材料。贻贝骨料主要呈扁平片状,不利于新拌混凝土的和易性,又含有有机物,导致在搅拌时产生气泡,增大硬化混凝土基体中的界面过渡区和孔隙率^[6-7]。钟何等^[8]测试发现,贻贝粗骨料的物理力学性能弱于天然粗骨料,其片状特征又引起较高的应力集中程度。采用贻贝粗骨料部分取代天然粗骨料时,混凝土的力学性能与耐久性能均下降^[9-10]。将废弃贝壳磨成粉再掺入水泥基材料可以避免其扁平片状形貌带来的不利影响^[11]。Wang 与 Liu^[12]发现,在普通硅酸盐水泥(P.O)浆体中,贝壳粉能发挥晶核作用,改善水化硅酸钙(C-S-H)的纳米结构。Lertwattanaruk 等^[13]研究表明,掺入贝壳粉后,硬化基体的体积收缩率降低。当贝壳粉细度增加时,它在 OPC 中的填充作用会增强。贝壳粉与石灰石粉的主要成分 CaCO_3 能与 OPC 中的铝相反应生成单碳型水化碳铝酸钙($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$)和半碳型水化碳铝酸钙($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13}\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$)^[14-15]。然而,贝壳粉不具备矿渣粉、粉煤灰等辅助胶凝材料的潜在水硬性或火山灰活性,掺量过高会劣化硬化基体的力学性能,因此贝壳粉在 OPC 体系中的用量通常控制在 20% 以内,很少大量使用^[16]。

为了提高 CaCO_3 质废弃物的利用率,刘家文等^[17]研究了石灰石粉-铝酸钙胶凝体系的性能。在水胶比为 0.5 的条件下,当石灰石粉掺量达到 50% 时,试样能保持较好的力学性能,28 d 抗压强度为 33.7 MPa。石灰石粉在其中具有较高的反应活性,参与并加速水化进程,生成胶凝物相^[18]。本体系的主要产物是

$\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 、水化铝酸一钙($\text{CaAl}_2(\text{OH})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAH_{10})和水化铝酸二钙($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, C_2AH_8)。 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 在温度变化时的化学稳定性高于 CAH_{10} 与 C_2AH_8 ^[19]。 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 能够在 5~50 °C 温度范围中稳定存在, CAH_{10} 与 C_2AH_8 则会在温度高于 30 °C 时转化为水化铝酸三钙($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, C_3AH_6)^[20-21]。因此,该胶凝体系存在强度倒缩的风险^[22]。增加 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的含量,并降低 CAH_{10} 与 C_2AH_8 的含量,可以提升本体系在温度变化时的稳定性。Manninger 等^[23]在石灰石粉-铝酸钙体系中添加 0.5% Li_2CO_3 后,基体中 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 含量翻倍且不含 CAH_{10} , 但 Li_2CO_3 导致了基体速凝,因此不适用于常规浇筑。先前的研究^[24-25]发现 NaAlO_2 能显著提升石灰石粉的溶解度与反应活性。 NaAlO_2 激发石灰石净浆的凝结时间在 200~1 100 min 之间、3 d 抗压强度可达 25.3 MPa 以上。此体系的主要胶凝物相为 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 与微晶氢氧化铝(AH_3)^[26], 被称作碳铝酸盐胶凝材料^[25]。与碳酸钙-铝酸钙胶凝体系相比, NaAlO_2 激发石灰石粉净浆中不含 CAH_{10} 与 C_2AH_8 , 而生成了更多的 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 。考虑到 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 比 CAH_{10} 与 C_2AH_8 稳定,因此研究 NaAlO_2 是否能影响碳酸钙-铝酸钙胶凝体系的水化反应进程、提升基体中 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的生成量是有必要的。

贝壳粉与石灰石粉成分相似,但目前鲜有关于贝壳粉与铝酸盐矿物(铝酸钙、铝酸钠)反应特性的研究。基于此,以铝酸钙粉末与贝壳粉为主体,掺入少量 NaAlO_2 以提高贝壳粉的活性,进而制备出海洋生物质碳铝酸盐胶凝材料。运用量热法、X 射线衍射(XRD)、热重(TG)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、核磁共振(NMR)、电感耦合等离子体发射光谱技术(ICP-OES)和压汞法(MIP)分析了胶凝材料的反应进程、固液相组成、微观结构特征,揭示了 NaAlO_2 对贻贝质碳铝酸盐胶凝材料形成的影响机理。

1 实验

1.1 原材料与配比

使用的贝壳来自广东省深圳市南油海鲜批发街市。贝壳含有腐肉与细菌,需要清洗,进行 100 °C 杀菌烘干处理,然后用球磨机磨成细粉。图 1 呈现了贝壳粉的基本信息,其晶体物相为文石和方解石型碳酸钙。贝壳粉在 500 °C 之前的质量损失主要与所含有机物的分解有关,而在 600 °C 之后的质量损失主要由碳酸钙脱碳引起。贝壳粉颗粒较细、中值

粒径(d_{50})为 3.24 μm , 其颗粒形貌见图 1d。铝酸钙粉末采购自山东国化化学有限公司。图 2 展示了铝酸钙粉末的基本信息, 其包含铝酸一钙($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CA), 二铝酸一钙($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, CA_2)和硅铝酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, C_2AS)晶体。²⁷Al MAS-NMR 谱中, 80.35 处的共振信号对应着 4 配位 ²⁷Al。铝酸钙粉末的颗粒形貌见图 2d, 其中值粒径(d_{50})为 3.02 μm 。表 1 和表 2 列出了贝壳粉与铝酸钙粉末的 X 射线荧光分析(XRF)与 XRD 定量分析结果, 其中, XRD 定量分析采用金红石型 TiO_2 (rutile)作为标准物质的外标法^[27]。

由表 1 和表 2 所知, 贝壳粉中含有 90.69%文石, 4.11%方解石与 5.20%非晶相(主要为有机物)。铝酸钙粉末由 69.52% CA, 5.54% CA_2 , 15.48% C_2AS 和 9.46%非晶相组成。

本实验中, 分析纯级别的 NaAlO_2 采购自上海麦克林生化科技有限公司, 消泡剂购买自从天津高田新材料科技有限公司。采用德国巴斯夫公司生产的聚羧酸系高效减水剂, 其减水率达 30%。表 3 为

贻贝质碳铝酸盐胶凝材料的配合比。

1.2 试件制备与养护

首先, 将粉体材料(贝壳粉、铝酸钙粉末、 NaAlO_2)倒入搅拌机容器内, 慢速搅拌 2 min; 同时, 将液体材料(消泡剂、减水剂)加入水中、搅拌均匀; 然后将水溶液加入粉体材料中, 快速搅拌 2 min; 搅拌均匀后, 快速浇筑成模, 并用保鲜膜包裹; 12 h 后脱模, 将试块放置于标准养护室(温度 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 湿度 $>90\%$)中养护。

1.3 方法

采用型号为 TAM Air 3115 的八通道等温量热仪采集 M1~M5 的水化热。在 20°C 条件下进行, 连续采集 3 d, 数据的提取间隔为 45 s。参照 GB/T1346—2019《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》, 采用改进的维卡针仪测试浆体的初凝与终凝时间。依据 GB/T 17671—2020《水泥胶砂强度检验方法》, 测试硬化试样在 1、3、7、28 d 的抗压强度。试样的尺寸为 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, 加载速率为 1.2 kN/s。

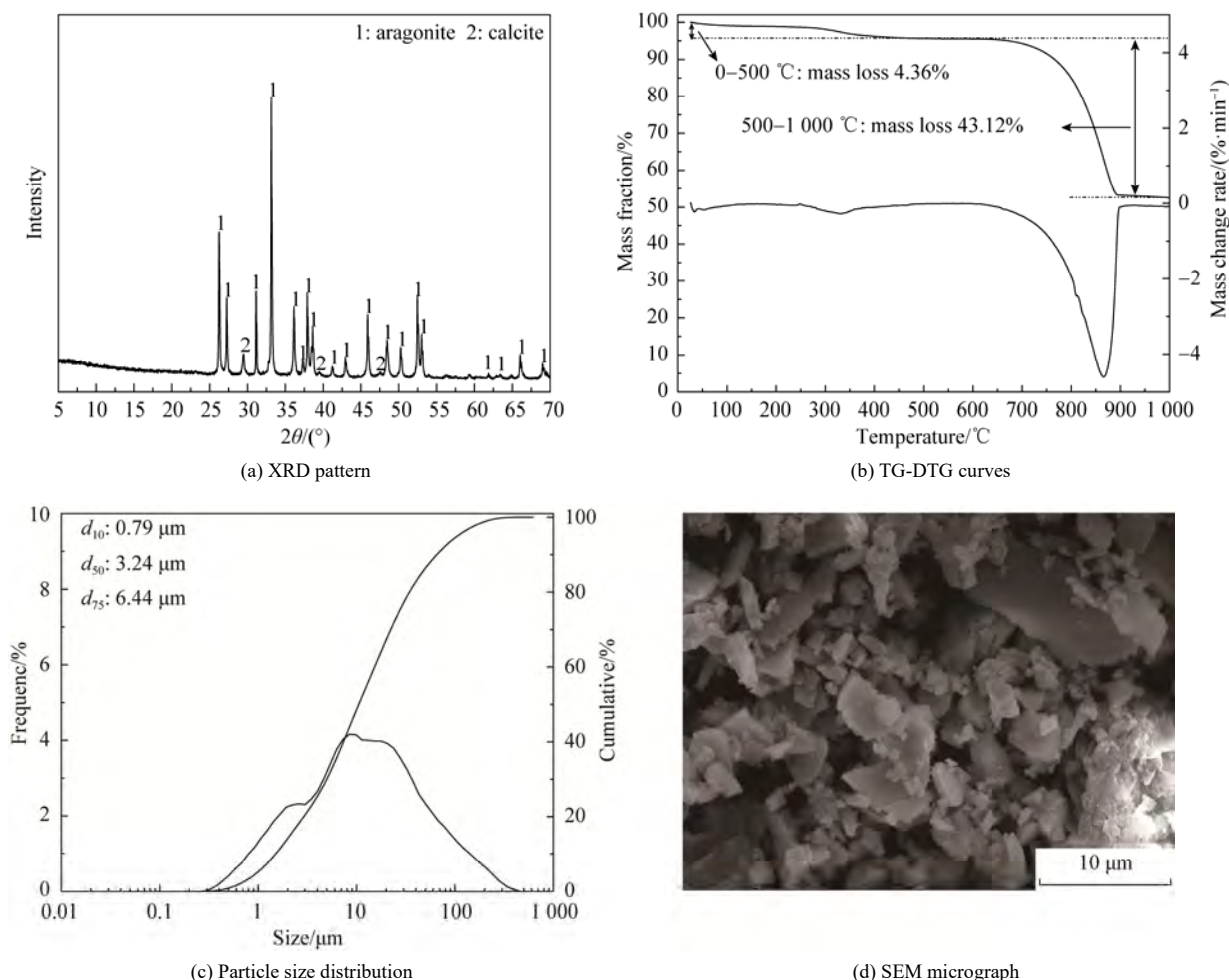


图 1 贝壳粉的基本信息

Fig. 1 Basic information of shell powder

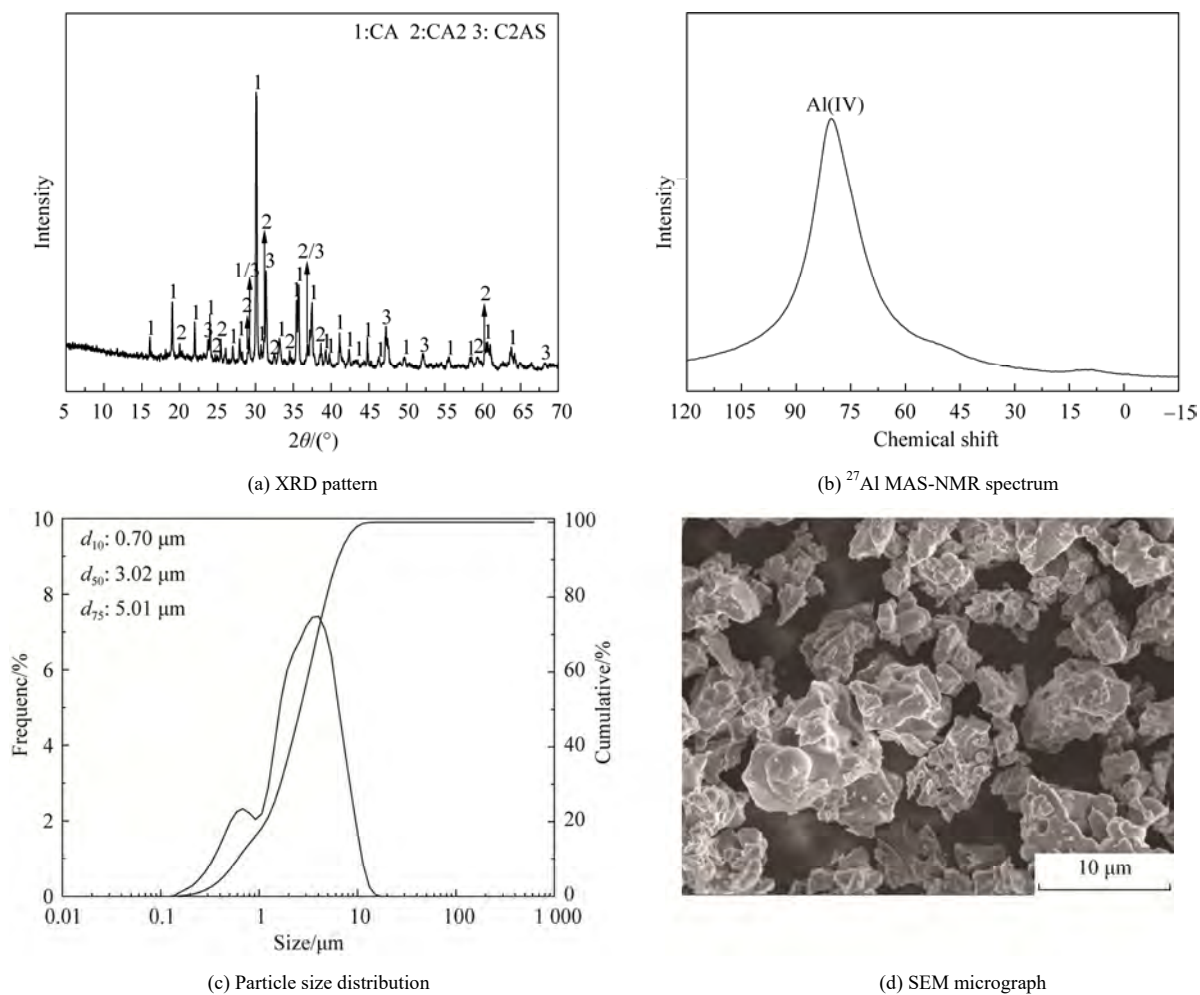


图2 铝酸钙粉末的基本信息

Fig. 2 Basic information of calcium aluminate powder

表1 原材料化学成分组成

Table 1 Chemical composition of raw materials

w/%

Raw material	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
Shell powder	51.74	0.07	0.09	0.01	0.01	0.06	0.01	0.32	0.02	47.48
Calcium aluminate powder	33.58	61.26	2.32	0.98	0.61	0.43	0.18	0.07	0.08	0.03

w is mass fraction.

表2 原材料物相组成

Table 2 Phase composition of raw materials

w/%

Raw material	Aragonite	Calcite	Amorphous phase	CA	CA ₂	C ₂ AS
Shell powder	90.69	4.11	5.20			
Calcium aluminate powder			9.46	69.52	5.54	15.48

表3 胶凝材料的配合比

Table 3 Mix proportions of the cementitious materials

Group	Mix proportions (w/%)		Mass fraction			Water/binder ratio
	SP	CAP	NA/binder	DA/binder	SP/binder	
M1	60	40	0	3.0‰	2.5‰	0.26
M2	60	40	1.25‰	3.0‰	2.5‰	0.26
M3	60	40	2.50‰	3.0‰	2.5‰	0.26
M4	60	40	3.75‰	3.0‰	2.5‰	0.26
M5	60	40	5.00‰	3.0‰	2.5‰	0.26

Notes: SP: Shell powder; CAP: Calcium aluminate powder; binder: SP and CAP; NA: NaAlO₂; DA: Defoaming agent; SP: Superplasticizer.

采用了 2 种终止水化的方法^[27]:一种是快速法,即将到龄期的样品磨细,用异丙醇浸泡 15 min,然后将粉末样品与异丙醇的悬浮液真空抽滤,并用异丙醇与乙醚按顺序再次冲洗 1 次(在通风橱中进行),随后将剩余粉末放入烘箱中干燥 8 min,接着把已烘干的粉末样品放入低真空度的真空干燥器,以待测试;另一种是常规法,即切片或取样(绿豆大小)的样品用异丙醇浸泡 7 d,中途需更换 1 次异丙醇,随后将样品放入真空干燥器干燥 2~4 d,以待测试。快速法对水化产物的影响比常规法小^[27],因此用于 XRD, TG, NMR, TEM 测试的粉末样品均用快速法处理;用于 SEM、MIP 测试的颗粒样品则只能用常规法处理。

使用 D8-ADVANCE 型衍射仪进行 XRD 测试,其工作参数为电压 40 kV、电流 40 mA,扫描参数为 5°~70° (2 θ)、步长 0.020 43° (2 θ)、每步停留时间 0.5 s,每个样品的总扫描时间约 28 min。采用金红石型 TiO₂ 作为外标物进行 XRD 定量分析。单一物相的 XRD 标准卡片谱从无机物晶体结构数据库(ICSD)中获得,研究所需要的物相晶体结构列于表 4 中。拟合过程中调整的参数包括零点漂移、背景参数、比例因子、晶胞参数($\pm 1\%$ 范围内变化)、峰值宽度和择优取向。

表 4 Rietveld 全谱拟合法中所使用到的物相信息^[27]
Table 4 Phase information used in the Rietveld method^[27]

Phase	Chemical composition	Space group	ICSD number
CA	CaAl ₂ O ₄	P21/n	260
CA ₂	CaAl ₄ O ₇	C2/c	16 191
C ₂ AS	Ca ₂ Al(AlSi)O ₇	P $\bar{4}$ 21m	158 171
Calcite	CaCO ₃	R $\bar{3}$ c	73 446
Aragonite	CaCO ₃	Pmcn	170 225
Rutile	TiO ₂	P42/mnm	93 097
CAH ₁₀	CaAl ₂ (OH) ₈ ·6H ₂ O	P63/m	241 210
C ₄ AcH ₁₁	Ca ₄ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ ·5H ₂ O	P1	59 327

试样质量衰变系数(MAC)计算时需要分析试样的氧化物组成(根据 XRF 测得),还要知道样品中结合水的量(根据 TG 数据中 30~600 °C 的失重确定)。XRD 定量计算的结果需通过 TG 测定的结合水含量进行校正^[27-28]。

使用 STA 449 F3 型同步热分析仪进行 TG 测试,其工作参数为:按照 10 °C/min 的升温速率,从 30 °C 加热到 1 000 °C;使用 ADVANCE III 400 型傅

立叶核磁共振仪测试粉末样品的 ²⁷Al MAS-NMR 谱,其主要规格与技术指标为:标准口径 CP MAS、探头 4 mm、磁场 9.39 T(297 K)、X 信道 104.27 MHz、磁旋角 $\pi/12$ 、脉冲宽度 0.9 μ s、循环延迟 2 s、每组记录 2 000 次扫描;使用 JEOL F200 型场发射透射电镜进行 TEM 观测,其工作参数为:束流 1 nm、束斑电流高于 2.5 nA、加速电压 20~200 kV、点分辨率 0.23 nm、线分辨率 0.1 nm,并配有牛津 AZtecOne 型 X 射线能谱仪(EDS)。TEM 测试样品的制样步骤为:将研磨的粉末过 800 目筛网,然后加入乙醇、超声分散 10 min 以上,接着在微栅铜网上滴加 1 mL 溶液,并在红外灯下烘干。

使用 Thermo APREO 型高分辨扫描电镜(配有 AZtecOne 型 X 射线能谱仪)进行二次电子(SE)与背散射电子(BSE)成像分析。BSE-EDS 制样参照 Wei 等^[29]的方法,具体制备步骤为:浸渍、砂纸研磨、抛光布抛光、喷金。采用 AutoPore IV 型压汞仪进行 MIP 测试。

参照 Liu 等^[30]的方法进行孔溶液采集和数据处理。孔溶液使用冷水萃取法采集,其步骤为:将到龄期的试样直接磨成细粉、取 50 g 粉末与 50 g 去离子水充分混合 5 min、抽滤悬浮液并获取澄清孔溶液。用于 ICP 测试的孔溶液需立即用稀硝酸酸化,并密封保存,以待测试;用于离子色谱测试的孔溶液需立即用稀氢氧化钠溶液处理(在充满 N₂ 的手套箱中进行),以防 CO₂ 挥发,真空密封以待测试;用于 pH 值测试的孔溶液在抽滤后立即测试。使用 Agilent 720 型的等离子光谱仪测试孔溶液中 Ca, Al, Na 的含量;使用 Aquion Prc 型的离子色谱仪测试 CO₃²⁻ 离子的含量;采用的 PHSJ-4F 型 pH 计测试溶液的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 水化进程

图 3 为 5 组胶凝材料的等热量热曲线。5 组曲线均包含 2 个水化放热峰,其中,第 1 个峰出现在水化初期 30 min 内,主要是由原材料溶解引起的;第 2 个峰则对应着水化产物的结晶。当 NaAlO₂ 的掺量由 0 (M1)逐步提升到 5‰ (M5)时,第 2 个放热峰的峰值出现时间提前,且总放热量增加,这表明 NaAlO₂ 加速了早期反应进程并提升了 3 d 内的反应程度。

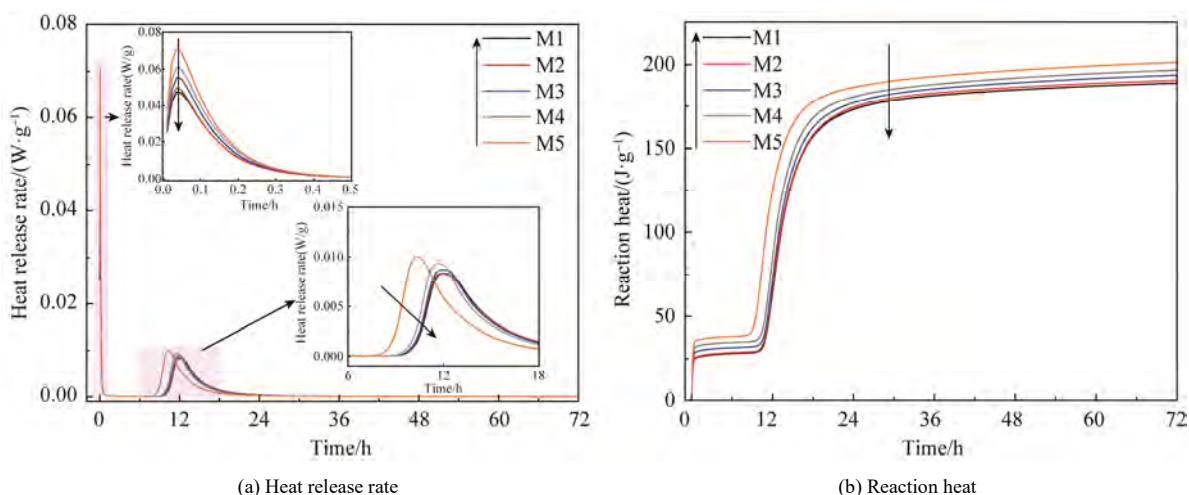


图3 M1~M5 组的等量热曲线

Fig. 3 Isothermal calorimetry curves of groups M1–M5

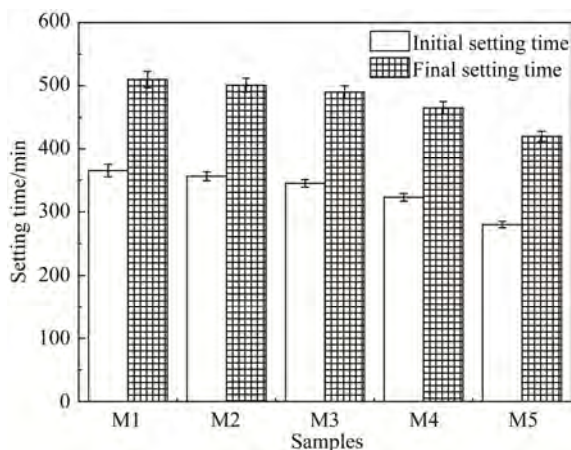


图4 M1~M5 组的凝结时间

Fig. 4 Setting time of groups M1–M5

图4呈现了5组胶凝材料的凝结时间。随着 NaAlO_2 掺量由0增至5%,浆体的凝结硬化过程逐渐加快,初凝与终凝时间由M1组的365 min/510 min缩至M5组的280 min/420 min。凝结时间的变化规律与上图中水化热结果相符,均表明了 NaAlO_2 能提高本体系的早期反应速率。在OPC中, NaAlO_2 能够解除石膏的缓凝作用,显著加快反应进程,使浆体迅速凝结硬化^[31]。在本体系中, NaAlO_2 的掺入提高了孔溶液的碱度,增大了 CaCO_3 的溶解度^[32],使得更多的贝壳粉参与水化反应。同时,碱度的提高也促进了CA、 CA_2 的早期水化^[22]。

2.2 固相组成

图5为5组胶凝材料的XRD谱。基于XRD/Rietveld分析得到的M1~M5组固相组成含

量如图6所示。在1 d时,当 NaAlO_2 的掺量由0(M1)升至5%(M5)时, CAH_{10} 的衍射峰逐步减弱,含量由8.1%降至2.6%;而 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的衍射峰缓慢增强,含量由4.2%升至9.1%,这表明掺入 NaAlO_2 促进了 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 生成。由1 d到28 d,5组中 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的含量均增加,而 CAH_{10} 含量均下降,这表明随着养护龄期的延长,本体系更趋向于生成 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 。GEMS软件使用吉布斯能最小化的凸规划法作为内核模块,对铝酸钙-碳酸钙胶凝体系的模拟显示,最终稳定存在的水化产物仅为 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ ^[33];然而,在实验中,硬化基体不仅生成了 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$,还含有 CAH_{10} 与 C_2AH_8 ,这是由于石灰石粉的溶解度低、反应慢, $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 在铝酸钙-碳酸钙胶凝体系中的生成速率较慢,需随着龄期增长而逐渐增多。

在28 d时,M1~M5中 CAH_{10} 的含量分别为7.8%,4.3%,2.7%,0,0,其中,掺入3.75%(M4)及5.00% NaAlO_2 (M5)的试样不含 CAH_{10} 。此时,5组中 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的含量分别为7.1%,8.1%,10.2%,13.0%,13.6%。 NaAlO_2 的掺入能够激发贝壳粉的活性,促进 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的生成。

如图6所示,5组均包含NQ(Non-quantified)相,这是无法量化具体比例的物相,包括原材料中的非晶相和生成的 AH_3 相等^[34–35]。随着 NaAlO_2 掺量的增加,NQ相的含量逐渐增多。在28 d时,M1~M5组NQ相的含量分别为25.3%,28.2%,28.4%,29.0%,29.0%。根据反应方程式(1)~(4)可知,与 CAH_{10} 相比,生成 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 时,胶凝体系会析出更多 AH_3 相。 AH_3 相不是晶体^[36],其生成量增多会提高NQ相的占比。

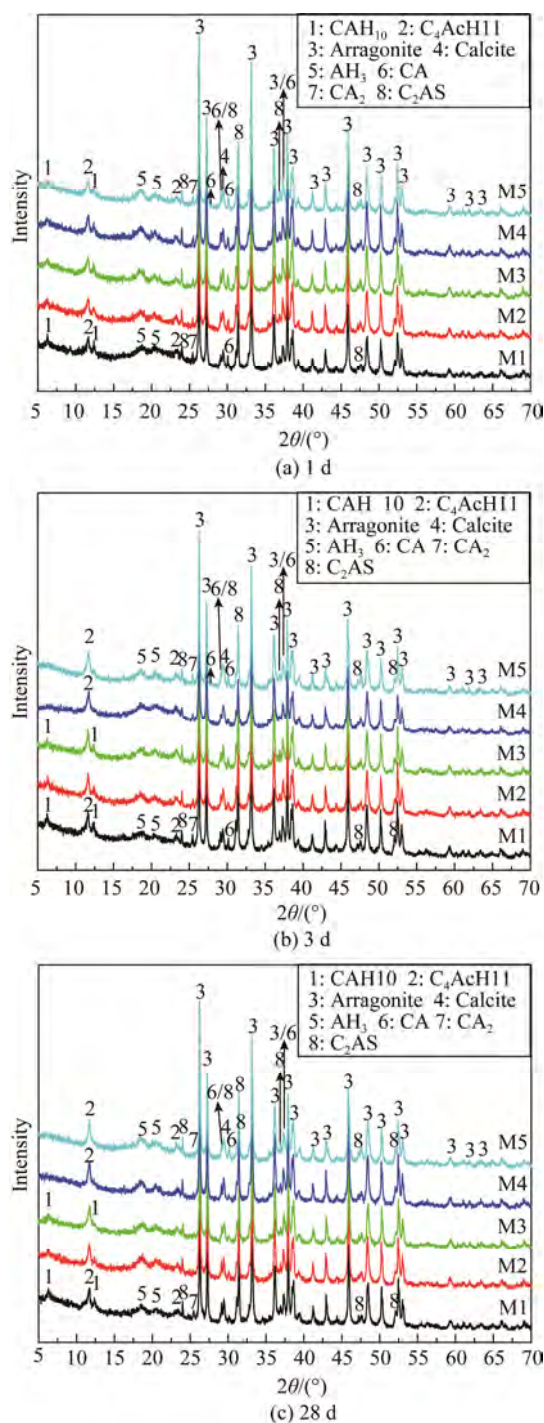


图 5 M1~M5 组养护 1、3、28 d 时的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of groups M1 to M5 cured for 1, 3 d and 28 d

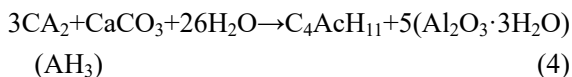
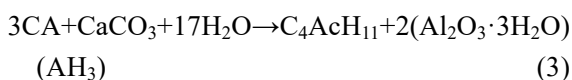
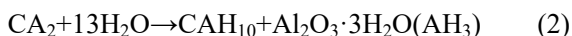


图 7 为 5 组胶凝材料养护 3 d 与 28 d 的 TG-DTG

谱。图 7 中 110、190、800 °C 附近的质量损失峰分别对应着 CAH_{10} 、 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 、 CaCO_3 的分解。由 M1 至 M5, DTG 曲线 110 °C 处的失重峰变小, 而 190 °C 处的质量损失峰逐渐增强, 这是由于随着 NaAlO_2

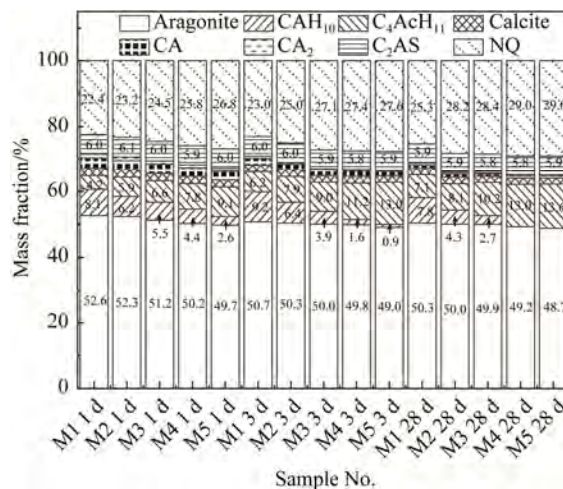


图 6 通过 XRD/Rietveld 分析得到的 M1~M5 固相组成含量
Fig. 6 Solid phase content of groups M1 to M5 obtained by XRD/Rietveld analysis

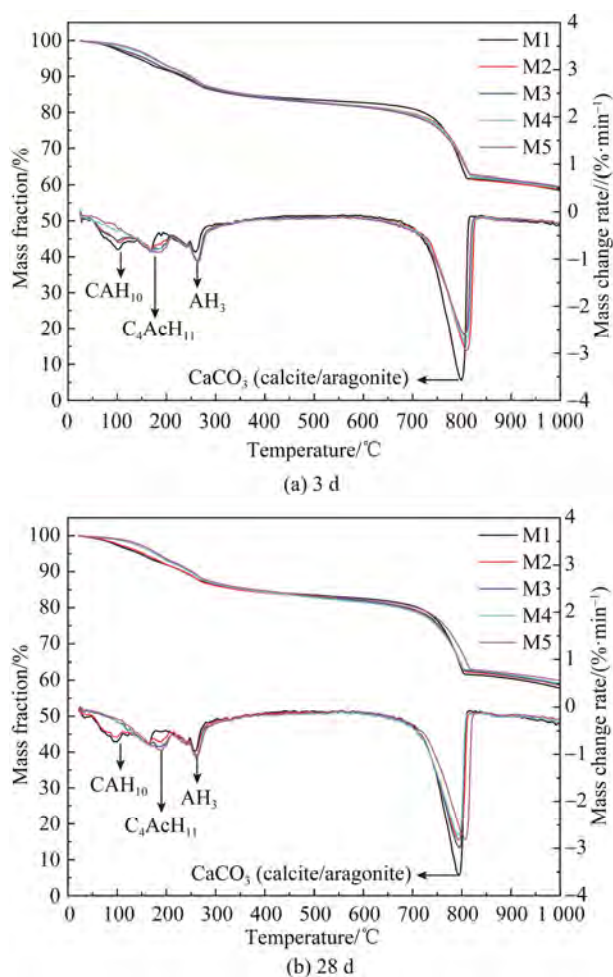


图 7 M1~M5 组养护 3 d 与 28 d 时的 TG-DTG 曲线
Fig. 7 TG-DTG curves of groups M1~M5 cured for 3 d and 28 d

掺量由 0 (M1) 升至 5% (M5), CAH_{10} 的含量下降, 而 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的生成量增加。三水铝石(Gibbsite)型与非晶型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的失重主峰分别在 290°C 与 130°C [37]。然而, 本体系中 AH_3 相的质量损失峰在 260°C 左右。这类 AH_3 相也存在于硫铝酸盐水泥(CSA)中, Zhang 等 [38] 分析发现, CSA 中的 AH_3 相不是非晶相, 而是具有微晶结构的物相。如图 7 所见, 由 M1 到 M5, 260°C 左右的质量损失峰增强, 这与 XRD 的分析结果一致, 即本体系中生成了更多的 AH_3 相。

图 8 呈现了 M1 养护 28 d 时的 SEM 图像和 EDS 点扫图谱。点 1 主要含 Ca、O、C, 其下方的块状

颗粒为反应剩余的贝壳粉; 点 2 位于针棒状晶体上, 其 Ca 与 Al 的原子比为 1.00:1.84, 说明此处含有较多 CAH_{10} ; 点 3 在非常细小的薄片状颗粒上, 主要含 Al 与 O, 对应着 AH_3 相。

图 9 为 M3 养护 28 d 时的 SEM 图像和 EDS 点扫图谱。图 9a 中分布着较多片状颗粒与少量针棒状颗粒。点 1 与点 2 分别位于片状颗粒、针棒状颗粒上, 其 Ca 与 Al 的原子比分别为 1.81:1.00、1.00:1.87, 依次对应着基体中的 CAH_{10} 、 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 晶体; 与图 8d 中相似, 点 3 处 Al 的原子比例高达 15.6%, 这表明含有较多 AH_3 相。

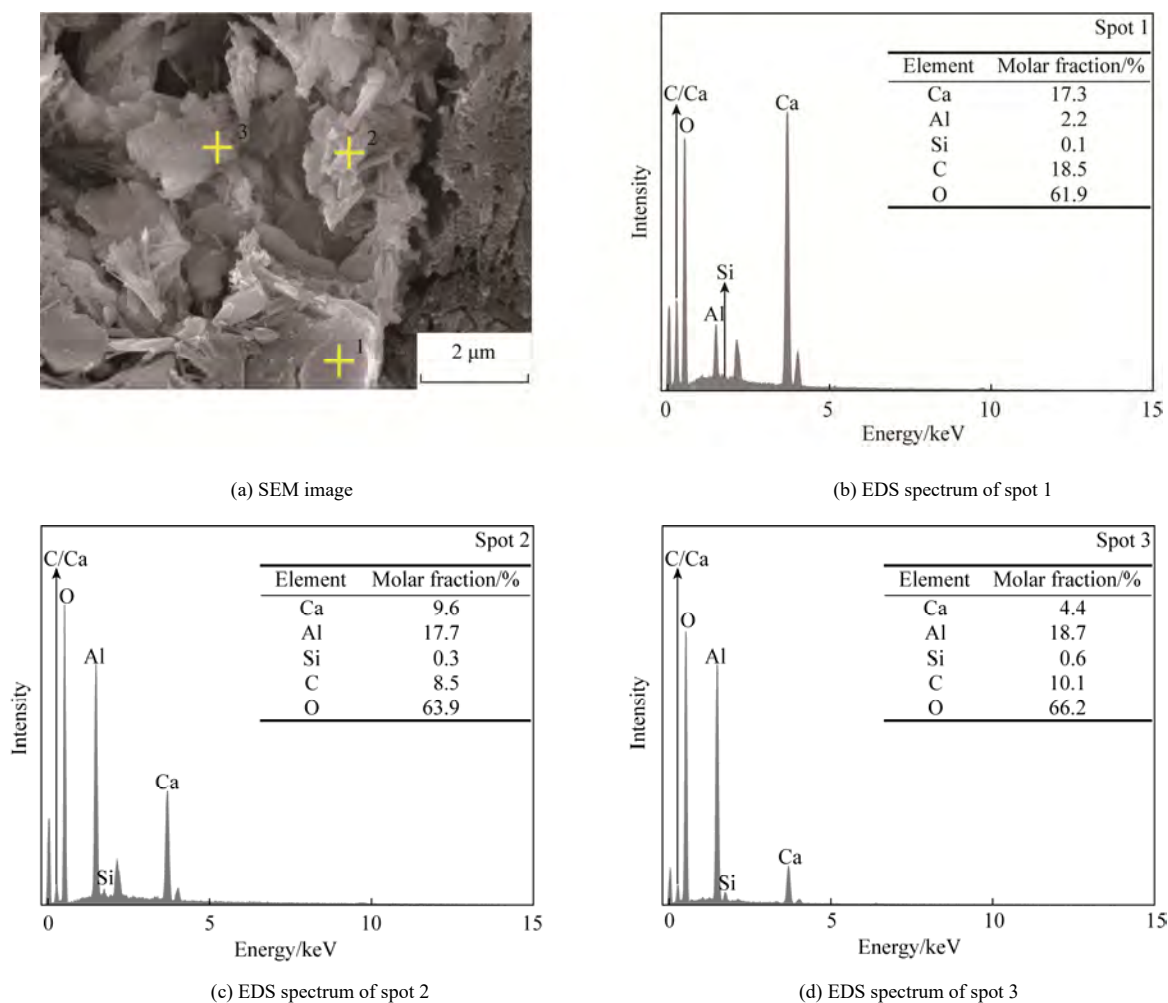


图 8 M1 养护 28 d 时的 SEM 图像和 EDS 点扫图谱

Fig. 8 SEM image and EDS spectra on spots of M1 cured for 28 d

图 10 为 M5 养护 28 d 时的 SEM 图像和 EDS 点扫图谱。与图 8a、图 9a 不同, 图 10a 中分布着大量的片状晶体, 而观测不到针棒状颗粒。点 1 位于一个片状颗粒上, 其 Ca 与 Al 的原子比为 1.81:1.00, 这表明此处含有 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 。

为清晰地展现掺入 NaAlO_2 后, 基体中水化产

物的变化, 对 M1、M3、M5 进行 BSE-EDS 面扫分析。如图 11~图 13 所示, EDS 面扫的图幅尺寸为 $10.4\ \mu\text{m} \times 7.8\ \mu\text{m}$ 。获取每个像素点的 Ca、Al 原子比, 并以 $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Al})$ 为横坐标、累计像素数百分比为纵坐标绘图, 结果呈现于图 11c、图 12c、图 13c 中。

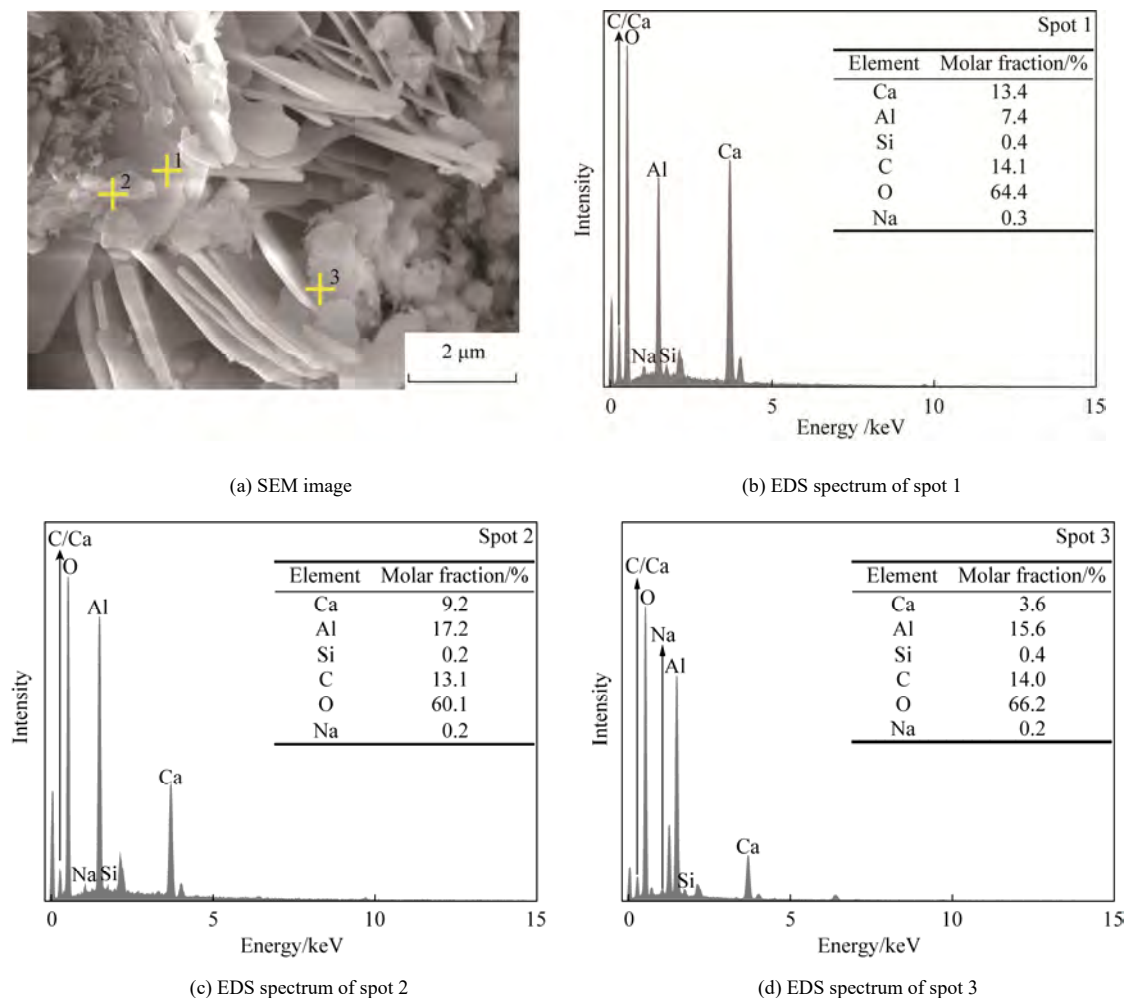


图 9 M3 养护 28 d 时的 SEM 图像和 EDS 点扫图谱

Fig. 9 SEM image and EDS spectra on spots of M3 cured for 28 d

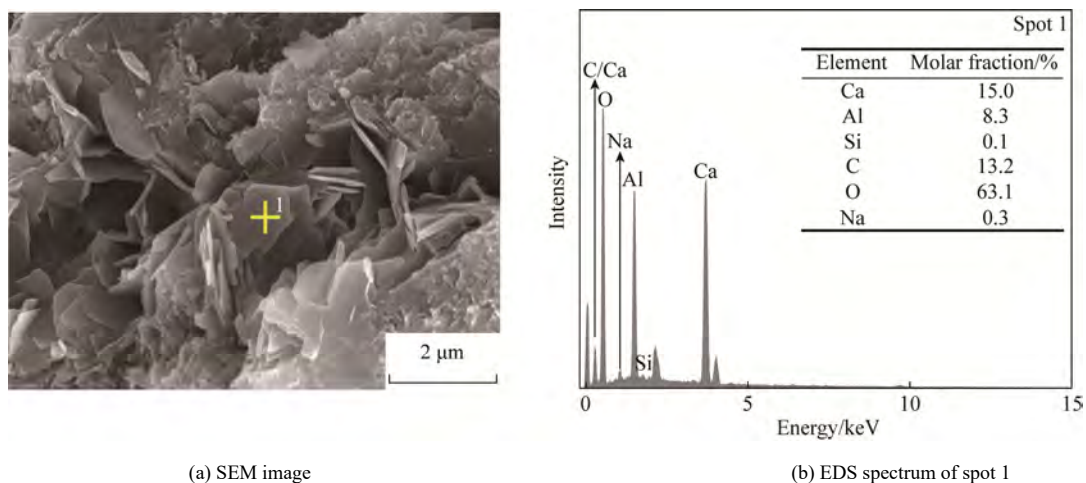


图 10 M5 养护 28 d 时的 SEM 图像和 EDS 点扫图谱

Fig. 10 SEM image and EDS spectra on spots of M5 cured for 28 d

在图 11a、图 11b、图 12a、图 12b、图 13a、图 12b 中, 可以观察到贝壳粉颗粒以碳酸钙薄片为“砖”, 以有机物为“泥”的层状“砖-泥”微结构^[39], 以

及填充在贝壳粉颗粒之间的水化产物。如图 11c 所示, M1 的像素点在 $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Al})$ 比为 0、0.33、0.67、1.00 处聚集, 依次对应着基体中的 AH_3 、 CAH_{10} 、

C_4AcH_{11} 、 $CaCO_3$ ；与 M1 相比，M3 的像素点在 $Ca/(Ca+Al)$ 比值为 0.33 处的占比降低，而在 0.67 处的占比增加(见图 12c)，这表明 M3 生成了更多 C_4AcH_{11} ，而含有更少 CAH_{10} ；XRD/Rietveld 分析

发现，M5 养护 28 d 后检测不到 CAH_{10} ，生成了较多 C_4AcH_{11} 。如图 13c 所示，M5 的像素点在 $Ca/(Ca+Al)$ 值为 0.33 处没有聚集，而在 0.67 处占比较高，这与图 6 中固相组成含量结果相符。

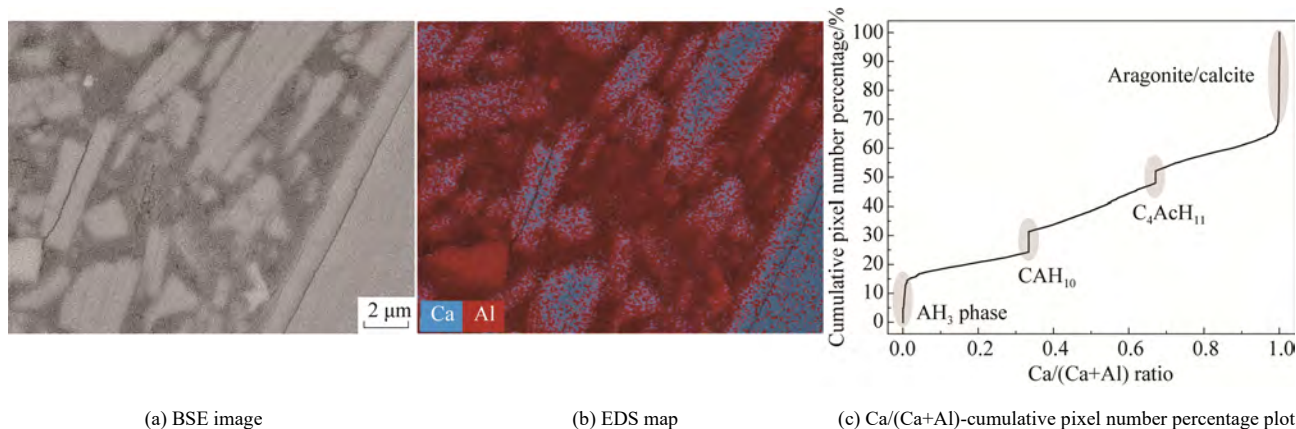


图 11 M1 养护 28 d 时的 BSE 图像和 EDS 面扫分析
Fig. 11 BSE image and EDS map analysis of M1 cured for 28 d

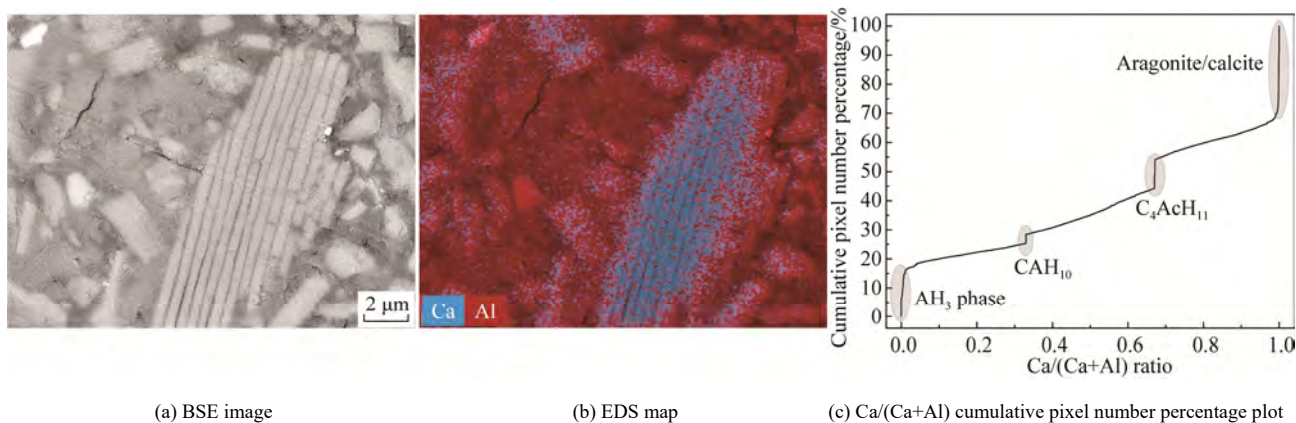


图 12 M3 养护 28 d 时的 BSE 图像和 EDS 面扫分析
Fig. 12 BSE image and EDS map analysis of M3 cured for 28 d

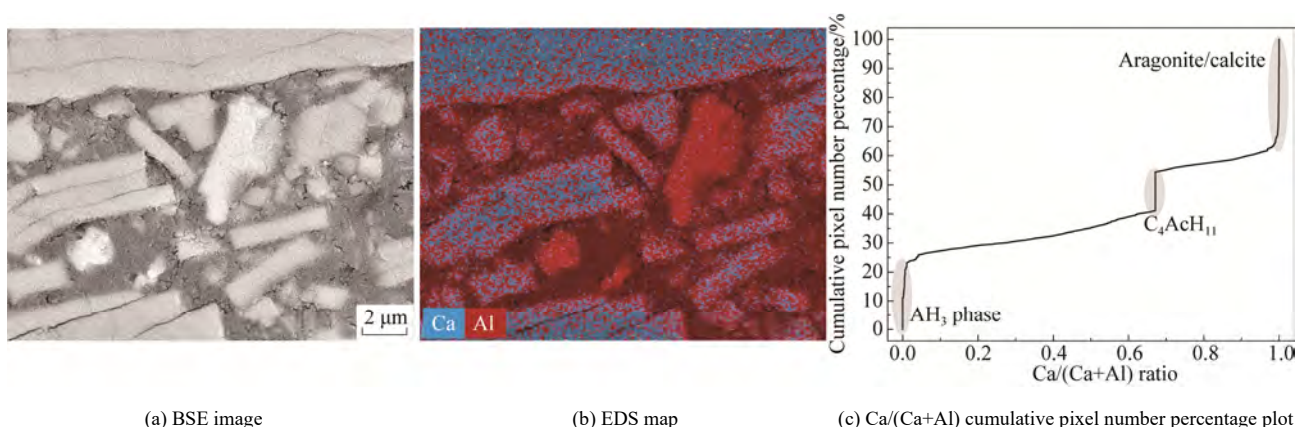


图 13 M5 养护 28 d 时的 BSE 图像和 EDS 面扫分析
Fig. 13 BSE image and EDS map analysis of M5 cured for 28 d

2.3 AH_3 相分析

为了确认 M1~M5 组是否含有非晶相型 $Al(OH)_3$ ，

使用 NMR 分析了试样中 ^{27}Al 的配位特征。在水泥基材料常见铝相的 ^{27}Al MAS-NMR 谱中， $Al(IV)$ 、

Al(V)、Al(VI)的化学位移分别在 50~90, 20~50, 0~2 之间^[40]。如图 14 所见, M1 与 M5 在 10.88 处的共振信号对应着 Al(VI)。Cuesta 等^[37]和 Chen 等^[41]均发现, 非晶相型的 Al(OH)₃ 的共振信号在 20~40 之间, 其为 5 配位的 ²⁷Al。然而, M1 与 M5 在 20~50 之间未出现共振信号。由此可知, M1 与 M5 均不含非晶相型 Al(OH)₃。

为探明 M1~M5 组中 AH₃ 相的结晶状态, 对试样进行了 TEM 分析, 结果如图 15~图 18 所示。在选区电子衍射透射(SAED)图中, 晶体呈现有序亮斑, 非晶相则为圆形光晕^[38, 42]。图 15b 显示出有序的衍射亮斑, 结合图 15c 中的元素比例可知, 其呈现的是具有良好结晶状态的 CaCO₃(未反应的贝壳粉), 这与 Meng 等^[39]的测试结果一致; 图 16a 中点 1 处的 Ca 与 Al 原子比为 2.01:1.00, 结合图 16b 中呈现的点阵亮斑可知^[43], 其为 M5 中生成的 C₄AcH₁₁。

如图 17、图 18 所见, AH₃ 相的衍射结果与 CaCO₃、C₄AcH₁₁ 不同, 其呈现出衍射斑点零星分布

于同心圆环上的特征, 这表明 AH₃ 相既不是单晶, 也不是非晶相, 而是具有一定晶体结构的微晶物相。这种具有微晶特征的 AH₃ 相也存在于 CSA 中, 它是 CSA 中的重要胶凝物相^[38]。

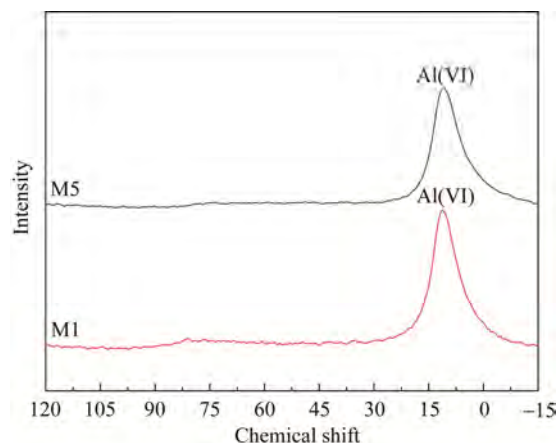


图 14 M1 与 M5 养护 28 d 时的 ²⁷Al MAS-NMR 谱
Fig. 14 ²⁷Al MAS-NMR spectra of M1 and M5 cured for 28 d

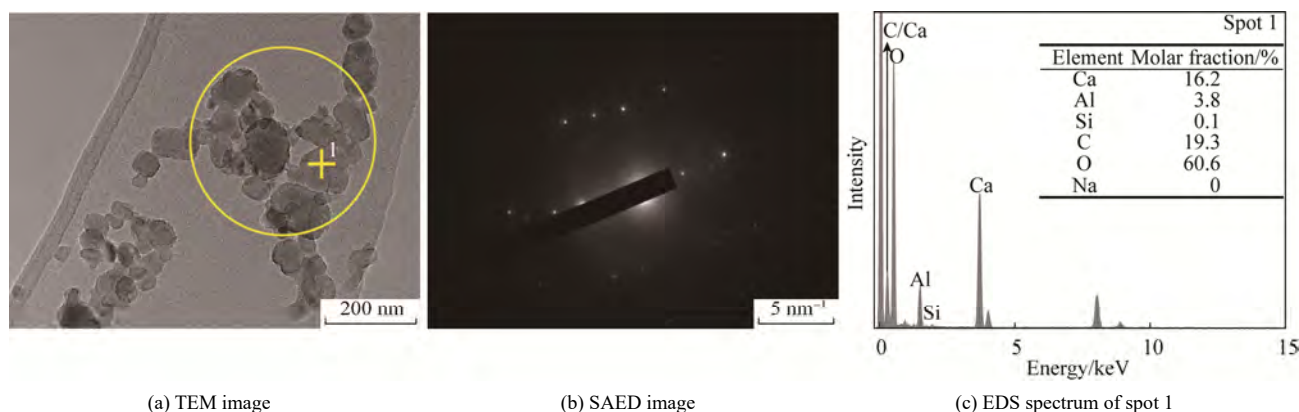


图 15 M5 中 CaCO₃ 的 TEM 分析
Fig. 15 TEM analysis on CaCO₃ in M5

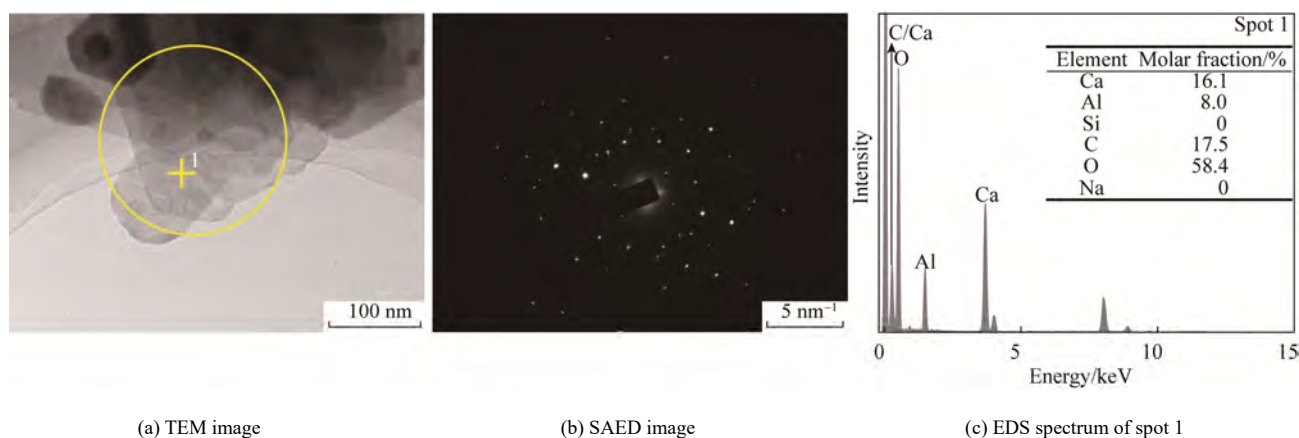


图 16 M5 中 C₄AcH₁₁ 的 TEM 分析
Fig. 16 TEM analysis on C₄AcH₁₁ in M5

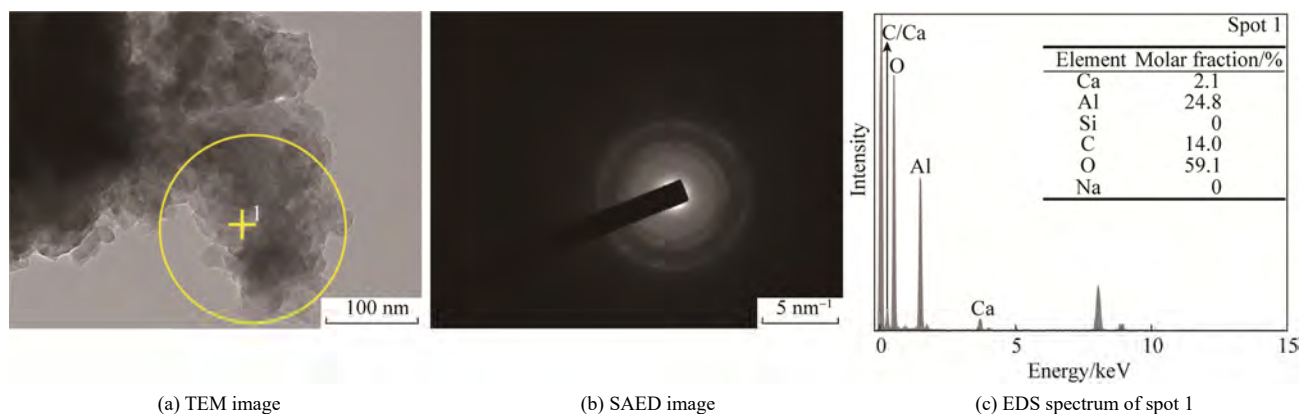


图 17 M1 中 AH_3 相的 TEM 分析
Fig. 17 TEM analysis on AH_3 phase in M1

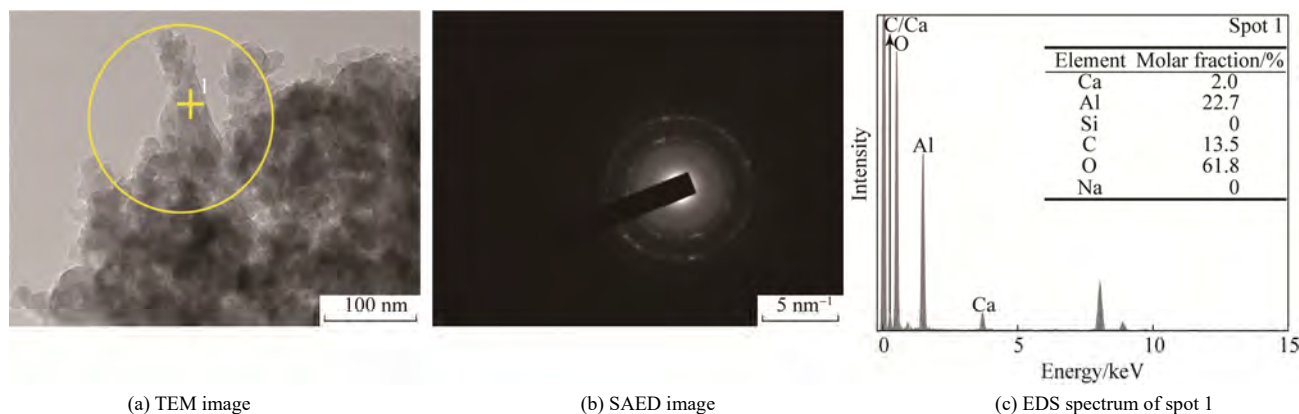


图 18 M5 中 AH_3 相的 TEM 分析
Fig. 18 TEM analysis on AH_3 phase in M5

微晶物相通常具有较小的晶粒尺寸。本文采用 2 种方法计算 5 组胶凝材料中 AH_3 相的晶粒尺寸：

1) 使用 EVA 软件，基于 Scherrer 公式进行分析，计算的角度区间为 $18.0^\circ\sim 19.5^\circ$ 和 $19.5^\circ\sim 21.0^\circ$ ；2) 使用 TOPAS 软件，基于 Rietveld 方法进行局部区域 ($18^\circ\sim 21^\circ$) 拟合计算。

Scherrer 公式如下所示^[21]：

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (5)$$

式中： D 为平均晶粒尺寸，单位为 nm； K 为无量纲

Scherrer 常数，取为 0.89； λ 为 X 射线波长； β 为样品衍射峰半高宽度，需进行双线校正和仪器因子 ($\text{Cu K}\alpha_2$) 校正，并转化为弧度 (rad)； θ 为 Bragg 衍射角，单位为 $(^\circ)$ 。

使用 TOPAS 软件时，需依次对光源文件、背景系数、仪器参数、零点误差等进行精修。表 5 列出了 EVA 软件计算出的晶粒尺寸，以及运用 TOPAS 软件中洛伦兹方程去卷积法 ($L_{\text{VOL-IB}}$)、基于半高宽的洛伦兹方程和高斯方程去卷积法 ($L_{\text{VOL-FWHM}}$) 得到的晶粒尺寸。

表 5 M1~M5 养护 28 d 时 AH_3 相的晶粒尺寸
Table 5 Crystallite size of AH_3 phase in groups M1–M5 cured for 28 d

Calculation method	Angular range	Crystal size/nm				
		M1	M2	M3	M4	M5
Scherrer method (EVA)	$18.0^\circ\sim 19.5^\circ$	12.0	12.3	13.2	16.1	19.5
Scherrer method (EVA)	$19.5^\circ\sim 21.0^\circ$	12.5	12.6	13.8	16.8	20.3
$L_{\text{VOL-IB}}$ (TOPAS)	$18.0^\circ\sim 21.0^\circ$	11.5	11.7	12.5	15.1	18.9
$L_{\text{VOL-FWHM}}$ (TOPAS)	$18.0^\circ\sim 21.0^\circ$	10.9	11.0	12.1	14.5	18.6

几种方法得到的晶粒尺寸值较为接近。M1 中 AH_3 相的平均晶粒尺寸约为 11 nm，而 M5 中的平均晶粒尺寸约为 19 nm。当 NaAlO_2 掺量由 0 (M1) 逐步

提升到 5% (M5) 时，基体碱度增加， AH_3 相晶粒尺寸增大。Zhang 等^[44]表征 CSA 中的 AH_3 相时发现，随着 pH 值升高， AH_3 相晶粒尺寸逐步增大。本胶

凝材料中的微晶 AH₃ 相与 CSA 中的 AH₃ 相类似, 其晶粒尺寸会由于碱度升高而变大^[19, 22, 38]。

2.4 液相组成

图 19 展示了 5 组试样孔溶液中 Ca、Al、Na 元素浓度, CO₃²⁻ 离子浓度以及 pH 值。随着 NaAlO₂ 掺量由 0 (M1) 增至 5% (M5), 孔溶液中 Na 浓度与 pH 值均逐渐升高。同时, NaAlO₂ 促进了 C₄Ach₁₁ 结晶析出, 导致孔溶液中 Ca、Al、CO₃²⁻ 的浓度降低。Manninger 等^[23]采用 Li₂CO₃ 促进 CA 水化生成 C₄Ach₁₁ 时, 观测到孔溶液中 Ca、Al、CO₃²⁻ 的浓度低于对照组(不加 Li₂CO₃)。Zhou 等^[45]发现, 在 OPC 中掺入纳米 Al₂O₃ 能促进钙矾石 (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, AFt) 生成。在此阶段, 孔溶液中 Ca、Al、SO₄²⁻ 的浓度均低于对照组(不加纳米 Al₂O₃)。在 OPC 体系中, 钙矾石的浓度积远远低于单硫型水化硫铝酸钙(Ca₄Al₂(SO₄)(OH)₁₂·6H₂O,

AFm) 和其他 AFm 固溶体^[46]。因此。当体系中大量钙矾石沉淀析出时, 孔溶液中 Ca、Al、SO₄²⁻ 的浓度会降低。同样地, 在本体系中, C₄Ach₁₁ 的浓度积远低于 CAH₁₀^[46], C₄Ach₁₁ 的大量沉淀会引起孔溶液中 Ca、Al、CO₃²⁻ 的浓度下降。

CAH₁₀ 与 C₄Ach₁₁ 均属于层状双金属氢氧化物(LDH)。在水泥体系中, 它们也被称作 AFm 物相, 但 C₄Ach₁₁ 在温、湿度变化时的化学稳定性高于 CAH₁₀^[20]。此外, C₄Ach₁₁ 在碱性溶液中的稳定性也较高, Padilla-Encinas 等^[47]研究 CSA 熟料在不同碱度溶液中的水化特征时发现, CAH₁₀ 能在呈中性的水溶液中生成, 但随着溶液碱度的升高, CAH₁₀ 则无法检测到。然而, C₄Ach₁₁ 能在 8 mol/L 的 NaOH 溶液中结晶析出。因此, 本实验中掺入 NaAlO₂ 有助于 C₄Ach₁₁ 结晶, 但不利于 CAH₁₀ 生成。

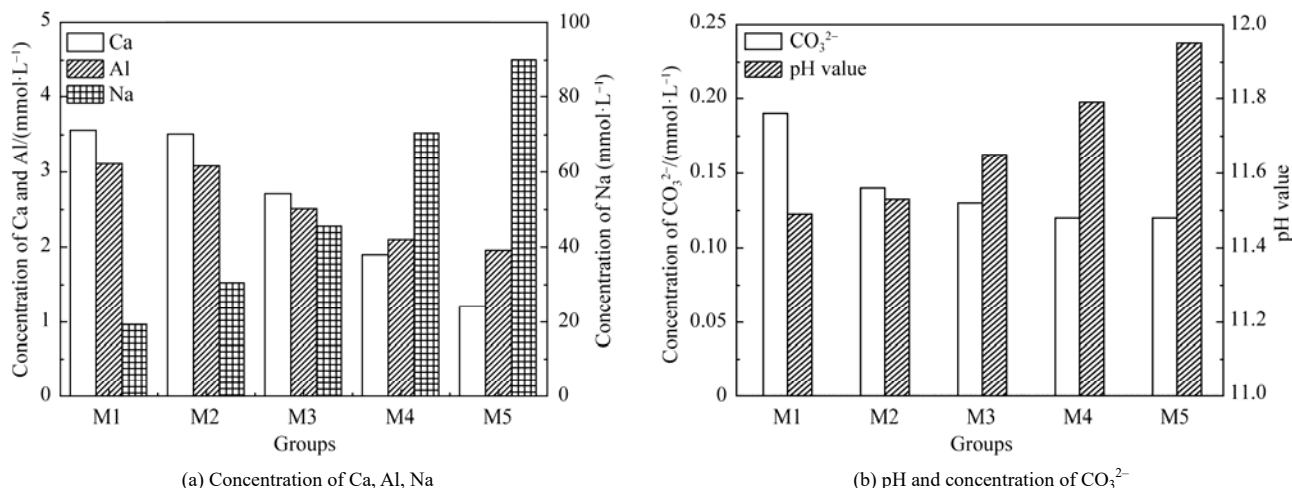


图 19 M1~M5 组养护 28 d 时孔溶液中 Ca、Al、Na、CO₃²⁻ 浓度及 pH 值
Fig. 19 Concentrations of Ca, Al, Na, CO₃²⁻ and pH value in pore solutions of groups M1-M5 cured for 28 d

通过已测得的孔溶液中液相组成, 计算各种固相在此时的饱和度指数, 从而判断它们是趋向于溶解还是沉淀。表 6 中列出了几种含铝物相的溶解反应方程式, 这些物相均与本体系统相关。饱和度指数 (I_s) 通过如下公式计算:

$$I_s = \lg(I_{AP}/K_{S0}) \quad (6)$$

式中: I_{AP} 为溶液中的离子活度积; K_{S0} 为物相的浓度积。离子活度是离子浓度乘上离子活度系数 (γ_i), 其中, γ_i 需根据改进的 Debye-Hückel 方程确定^[48]。若某物相的饱和度指数大于 0, 则表示它处于过饱和状态, 趋向于沉淀析出; 若小于 0, 则表明它处于欠饱和状态, 趋向于溶解。

表 6 用于计算浓度积的溶解反应^[46, 49]

Table 6 Dissolution reactions used to calculate solubility products^[46, 49]

Phase	Dissolution reaction	lgK _{S0}
CAH ₁₀	CaAl ₂ (OH) ₈ ·6H ₂ O → Ca ²⁺ + 2AlO ₂ ⁻ + 10H ₂ O	-7.50
C ₄ Ach ₁₁	Ca ₄ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ ·5H ₂ O → 4Ca ²⁺ + 2AlO ₂ ⁻ + CO ₃ ²⁻ + 4OH ⁻ + 9H ₂ O	-31.47
C ₄ Ac _{0.5} H ₁₂	Ca ₄ Al ₂ (CO ₃) _{0.5} (OH) ₁₃ ·5.5H ₂ O → 4Ca ²⁺ + 2AlO ₂ ⁻ + 0.5CO ₃ ²⁻ + 5OH ⁻ + 9.5H ₂ O	-29.14
C ₂ AH ₈	Ca ₂ Al ₂ (OH) ₁₀ ·3H ₂ O → 2Ca ²⁺ + 2AlO ₂ ⁻ + 2OH ⁻ + 7H ₂ O	-13.56
C ₃ AH ₆	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ → 3Ca ²⁺ + 2AlO ₂ ⁻ + 4OH ⁻ + 4H ₂ O	-20.50
AH ₃	Al(OH) ₃ + OH ⁻ → AlO ₂ ⁻ + 2H ₂ O	-0.67

如图 20 所示, 在养护 28 d 后, CAH_{10} 的有效饱和度指数由 M1 到 M5 逐渐减小, M1 与 M2 中其值大于 0, 这说明 CAH_{10} 处于趋向于沉淀的状态。到 M3~M5 时, CAH_{10} 的有效饱和度指数均小于 0。此时, CAH_{10} 不能在固相中稳定存在, 趋向于溶解。五组中 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的有效饱和度指数均大于 0, 表明 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 处于过饱和状态, 趋于沉淀析出, 这与 XRD 测试结果一致, 均说明掺入 NaAlO_2 促进 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 结晶析出, 同时降低 CAH_{10} 的生成量。

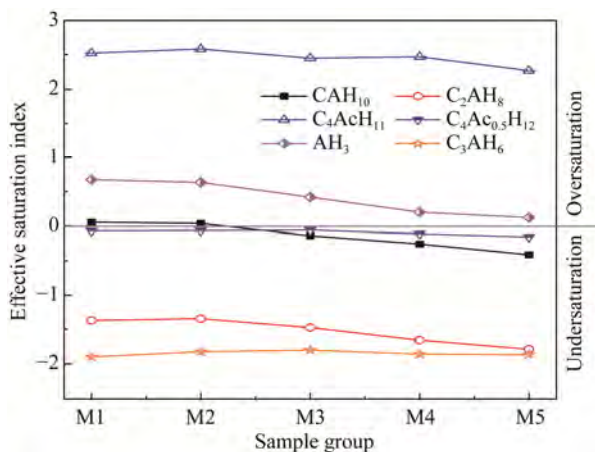


图 20 计算的 M1~M5 组养护 28 d 时可能形成的含铝水化产物的有效饱和度指数

Fig. 20 Calculated effective saturation indexes of Al-bearing hydrates that may be formed in groups M1–M5 cured for 28 d

在本体系中, $\text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$ 、 C_2AH_8 及 C_3AH_6 的有效饱和度指数均小于 0, 这 3 个物相均为未饱和的状态, 趋向于溶解。试样一直放置于标准养护室养护, 未观察到 CAH_{10} 向 C_2AH_8 或 C_3AH_6 转化(图 5)。Matschei 和 Glasser^[50]分析 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 与 $\text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$ 的析出条件时发现, 当反应物中 CO_2 与 Al_2O_3 摩尔比值低于 0.5 时, 基体中生成 $\text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$; 当比值在 0.5~1.0 的范围时, 同时含有 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 与 $\text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$; 当比值高于 1.0 时, 则只生成 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 。由表 1 与表 2 可知, 原料配比中的 CO_2 与 Al_2O_3 摩尔比值高于 1.0。因此, 本胶凝体系倾向于生成 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$, 而 $\text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$ 处于未饱和状态。

参考 Lothenbach 等^[49]在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系水化产物稳定性领域的研究成果, 将微晶 AH_3 相的 $\lg K_{s0}$ 值取为 -0.67, 此值高于三水铝石型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 -1.12, 因此微晶 AH_3 不如 Gibbsite 稳定。如图 20 所示, 5 组中 AH_3 相的有效饱和度指数都大于 0, 这表明 AH_3 相处于过饱和状态, 趋向于沉淀。张洋洋等^[51]探究 CSA 中 AH_3 相在不同浓度 NaOH 溶液

中的演变时发现, 当溶液 pH 值由 11.95 上升至 12.91 时, 微晶 AH_3 相能稳定存在, 但晶粒尺寸逐渐增大; 当溶液 pH 值由 12.91 继续上升时, 微晶 AH_3 相不能稳定存在, 基体倾向于生成 Gibbsite。本实验中, 随着 5% NaAlO_2 的掺入, 孔溶液 pH 值由 M1 的 11.49 上升至 M5 的 11.95。微晶 AH_3 相能稳定存在于 11.49~11.95 的 pH 值范围内, 但其晶粒尺寸会随着 pH 的升高而增大。

2.5 孔结构与力学性能

图 21 为 5 组试样养护 28 d 时的 MIP 测试结果。将孔隙按照无害孔(<20 nm)、少害孔(20~50 nm)、有害孔(50~200 nm)、多害孔(>200 nm)进行分类^[52], 具体分布比例列于表 7 中。M1~M5 的总孔隙率分别为 18.62%、17.57%、16.70%、16.03%、16.61%, 其中, M4(掺 3.75% NaAlO_2)的孔隙率最低。随着 NaAlO_2 掺量的增加, 更多的贝壳粉参与水化反应。如图 6 所见, 由 M1 到 M5, 反应剩余的 CaCO_3 晶体(包含 Aragonite 与 Calcite)含量降低, 而 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的生成量增加, 这有助于形成密实的孔结构, 降低总孔隙率。然而, 如表 5 和图 19 所示, 加入 NaAlO_2 后, 孔溶液碱度升高, AH_3 相晶粒尺寸增大。当晶粒尺寸增大时, 比表面积会减小, 这会减弱 AH_3 相的胶凝特性, 进而增大孔隙率^[39, 41]。28 d 时, M4 与 M5 中 $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ 的含量接近, 分别为 13.0%与 13.6%, 而两组 AH_3 相的晶粒尺寸分别约为 16 nm 与 19 nm。参考比表面积的计算公式($S=6/\rho D$ ^[53])可知, M4 中 AH_3 相的比表面积是 M5 的 1.188 倍。因此, M5 的孔隙率会比 M4 的大。

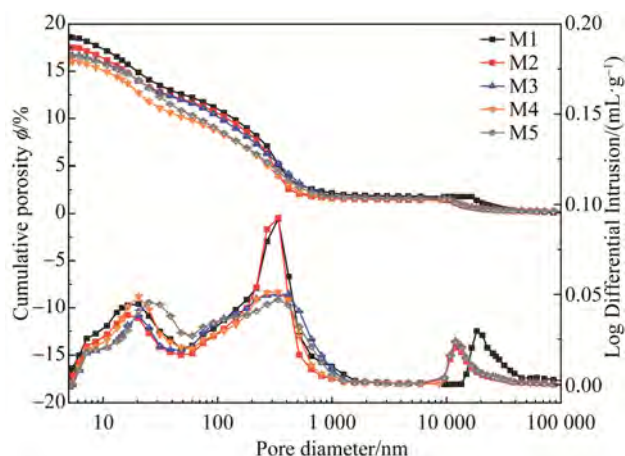


图 21 M1~M5 组养护 28 d 时的 MIP 结果

Fig. 21 MIP results of groups M1–M5 cured for 28 d

如表 7 所示, M1~M5 中大于 50 nm 的微孔比例分别为 67.65%、67.83%、66.55%、62.20%、63.71%。M1 在此区间的微孔比例最高, 而 M4 最低, 这与总

孔隙率的变化规律一致。合适掺量的 NaAlO₂ 略微降低了总孔隙率, 还优化了孔隙分布。

表 7 由 MIP 测试得到的孔隙率与孔径分布

Table 7 Porosity and pore size distributions measured by MIP

Batch No.	Total porosity/%	Pore size distribution/%			
		>200 nm	50–200 nm	20–50 nm	<20 nm
M1	18.62	47.11	20.54	16.34	16.01
M2	17.54	46.47	21.36	15.92	16.25
M3	16.70	45.96	20.59	16.21	17.24
M4	16.03	40.42	21.78	17.98	19.82
M5	16.61	39.45	24.26	18.85	17.44

图 22 呈现了 5 组试样的抗压强度。1 d 时, M1 至 M5 的抗压强度分别为 26.5、27.3、27.8、28.5、28.0 MPa, 此时 M4 的强度最高; 由于 CA、CA₂ 的活性较高, 水化反应主要集中在早期。养护至 28 d 时, 5 组的抗压强度仅分别增至 36.5、37.4、38.8、38.9、38.4 MPa。分析可知, 本胶凝体系的 1 d 强度达 28 d 强度的 70% 以上。在 28 d 时, 5 组试样均未出现强度倒缩, 这是由于试样一直放置于标准养护室养护、湿度较大, 未出现由 CAH₁₀ 向 C₃AH₆ 的转化, 且试样中 CAH₁₀ 含量较低(M4、M5 养护到 28 d 时已没有 CAH₁₀)。在各测试龄期, M4 均具有 5 组中的最高强度值, 这与 MIP 测试结果相符。NaAlO₂ 的掺量较低(0~5.00‰)。在此掺量时, NaAlO₂ 显著影响着贝壳粉-铝酸钙矿物体系的水化进程与固液相组成, 但对孔结构与力学性能的影响较为微弱。当 NaAlO₂ 的掺量由 0 增至 3.75‰时, 硬化试样的总孔隙率微降、抗压强度微升。

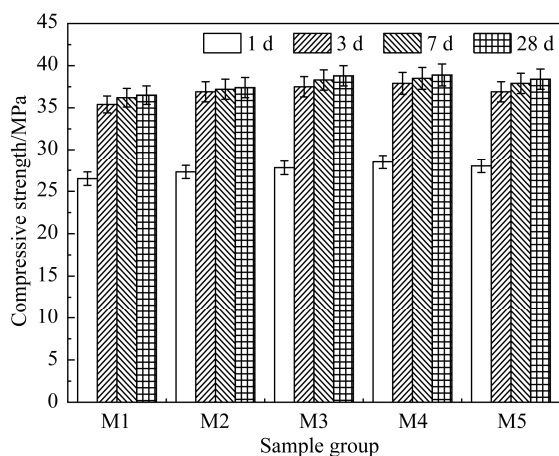


图 22 M1~M5 组的抗压强度

Fig. 22 Compressive strength of groups M1–M5

2.6 碳铝酸盐胶凝材料

本体系与 CSA、CAC 相似, 强度发展主要集中于早期, 水化产物以含铝相的 AFm/AFt 族晶体和微晶 AH₃ 相为主。基于此, 将水化产物以 C₄AcH₁₁、微晶 AH₃ 相为主的基体称作碳铝酸盐胶凝材料^[25]。狭义上讲, 碳铝酸盐胶凝材料的胶凝物相应仅为水化碳铝酸钙与 AH₃ 相; 但考虑到 CSA 中除了含有水化硫铝酸钙(AFt, AFm-SO₄)与 AH₃ 相, 还存在 CSH 凝胶与 Ca(OH)₂, 因此广义上讲, 主要胶凝物相为水化碳铝酸钙与 AH₃ 相的基体均可被称为碳铝酸盐胶凝材料。

由 2.1~2.5 节中的分析可知, NaAlO₂ 显著影响了贝壳粉-铝酸钙矿物体系的水化进程与固液相组成, 略微影响着孔隙结构和力学性能。在 28 d 龄期时, M1~M3 不仅含有 C₄AcH₁₁ 与微晶 AH₃ 相, 还存在少量 CAH₁₀, M4 与 M5 则不含 CAH₁₀。由于 M1~M5 中的主要胶凝物相均为 C₄AcH₁₁ 与 AH₃ 相, 因 M1~M5 均可被称作碳铝酸盐胶凝材料, 其中, M1~M3 为广义上的碳铝酸盐胶凝材料, 而 M4 与 M5 为狭义上的碳铝酸盐胶凝材料。

C₄AcH₁₁ 在温湿度变化时的化学稳定性远高于 CAH₁₀、C₂AH₈ 等晶相, 它能在 2%~100% 湿度范围、5~50 °C 温度范围中稳定存在^[20-21], 因此 M4 与 M5 的力学性能比 M1~M3 更稳定。

贝壳是海洋生物质材料, 也是海洋土木工程建设中的地域性原材料。通过本研究结果, 可制备出 60% 贝壳粉掺量的海洋生物质碳铝酸盐胶凝材料。

3 结论

1) NaAlO₂ 能加速贝壳粉-铝酸钙矿物体系的水化进程, 促使第 2 个水化放热峰提前出现。随着 NaAlO₂ 掺量由 0 增至 5‰, 浆体的终凝时间由 510 min 缩至 420 min。同时, NaAlO₂ 略微提高了密度与抗压强度。3.75‰ NaAlO₂ (M4) 试样的孔隙率与 28 d 抗压强度分别为 16.03% 与 38.9 MPa, 略优于基准组(无 NaAlO₂-M1)的 18.62% 与 36.5 MPa。

2) NaAlO₂ 显著影响贝壳粉-铝酸钙矿物体系的固液相组成。加入 NaAlO₂ 后, 孔溶液碱度提升, CaCO₃ 反应性增强, 体系更倾向于生成 C₄AcH₁₁ 沉淀, 基体中 C₄AcH₁₁ 的量增加、CAH₁₀ 的量降低。M4 与 M5(5‰ NaAlO₂) 养护 28 d 时, C₄AcH₁₁ 的含量分别为 13.0% 与 13.6%, 而不含 CAH₁₀。

3) 除 AFm 族晶体外, 贝壳粉-铝酸钙矿物体系还生成了微晶 AH₃ 相, 其具有衍射亮点零星分布于

同心圆环上的衍射特征。掺入 NaAlO_2 后, AH_3 相含量增加。但 NaAlO_2 提升了孔溶液的碱度, 使得 AH_3 相的晶粒尺寸增大、胶凝特性降低, 导致 M5 的抗压强度低于 M4。

参考文献:

- [1] WU Z Y, YU H F, MA H Y, et al. Physical and mechanical properties of coral aggregates in the South China Sea[J]. *J Build Eng*, 2023, 63: 105478.
- [2] WANG Y R, CHENG Y H, YIN C C, et al. Seashell-inspired switchable waterborne coatings with complete biodegradability, intrinsic flame-retardance, and high transparency[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(13): 12433–12444.
- [3] 中华人民共和国农业农村部. 2022 年全国渔业经济统计公报 [EB/OL]. http://www.yyj.moa.gov.cn/kjzl/202306/t20230628_6431131.htm, 2023-06-28.
- [4] YAO Z T, XIA M S, LI H Y, et al. Bivalve shell: not an abundant useless waste but a functional and versatile biomaterial[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2014, 44(22): 2502–2530.
- [5] NAIK A S, HAYES M. Bioprocessing of mussel by-products for value added ingredients[J]. *Trends Food Sci Technol*, 2019, 92: 111–121.
- [6] CUADRADO-RICA H, SEBAIBI N, BOUTOUIL M, et al. Properties of ordinary concretes incorporating crushed queen scallop shells[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(5): 1805–1816.
- [7] EZIEFULA U G, EZEJ J C, EZIEFULA B I. Properties of seashell aggregate concrete: A review[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 192: 287–300.
- [8] 钟何, 赵羽习, 孟涛. 贻贝粗骨料混凝土的宏微观性能[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(11): 1160–1167.
ZHONG He, ZHAO Yuxi, MENG Tao. *J Build Mater (in Chinese)*, 2022, 25(11): 1160–1167.
- [9] CHEN B C, PENG L G, ZHONG H, et al. Synergetic recycling of recycled concrete aggregate and waste mussel shell in concrete: mechanical properties, durability and microstructure[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 371: 130825.
- [10] MARTÍNEZ-GARCÍA C, GONZÁLEZ-FONTEBOA B, MARTÍNEZ-ABELLA F, et al. Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 139: 570–583.
- [11] BAMIGBOYE G O, NWORGU A T, ODETOYAN A O, et al. Sustainable use of seashells as binder in concrete production: prospect and challenges[J]. *J Build Eng*, 2021, 34: 101864.
- [12] WANG J J, LIU E G. Upcycling waste seashells with cement: Rheology and early-age properties of Portland cement paste[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2020, 155: 104680.
- [13] LERTWATTANARUK P, MAKUL N, SIRIPATTARAPRAVAT C. Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering[J]. *J Environ Manage*, 2012, 111: 133–141.
- [14] NAQI A L, SIDDIQUE S, KIM H K, et al. Examining the potential of calcined oyster shell waste as additive in high volume slag cement[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 230: 116973.
- [15] WANG D H, SHI C J, FARZADNIA N, et al. A review on use of limestone powder in cement-based materials: mechanism, hydration and microstructures[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 181: 659–672.
- [16] TAYEH B A, HASANIYAH M W, ZEYAD A M, et al. Properties of concrete containing recycled seashells as cement partial replacement: a review[J]. *J Clean Prod*, 2019, 237: 117723.
- [17] 刘家文. 碳酸钙-铝酸盐矿物复合体系的水化行为与胶凝性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
LIU Jiawen. Research on hydration behavior and cementitious properties of calcium carbonate and aluminate minerals composite systems (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2020.
- [18] PUERTA-FALLA G, BALONIS M, LE SAOUT G, et al. Elucidating the role of the aluminous source on limestone reactivity in cementitious materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(12): 4076–4089.
- [19] GOERGENSEN J, GOETZ-NEUNHOEFFER F. Temperature-dependent late hydration of calcium aluminate cement in a mix with calcite - Potential of G-factor quantification combined with GEMS-predicted phase content[J]. *Cement*, 2021(5): 100011.
- [20] BAQUERIZO L G, MATSCHEI T, SCRIVENER K L, et al. Hydration states of AFm cement phases[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73: 143–157.
- [21] 邹璐遥. 碳酸钙-铝酸盐矿物复合体系的水化产物特性及其影响因素研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
ZOU Luyao. Research on characteristics and influencing factors of hydration products in calcium carbonate and aluminate minerals composite systems (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2022.
- [22] 郑宇. 碳酸钙—铝酸盐矿物复合体系水化反应的影响因素[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
ZHENG Yu. Influence factor on hydration reaction of calcium carbonate and aluminate minerals composite systems (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [23] MANNINGER T, JANSEN D, NEUBAUER J, et al. Accelerating effect of Li_2CO_3 on formation of monocarbonate and Al-hydroxide in a CA-cement and calcite mix during early hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 126: 105897.
- [24] LIU Y T, ZHANG Y Y, DONG B Q, et al. Limestone Powder activated by sodium aluminate: Hydration and microstructure[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 368: 130446.
- [25] LIU Y T, DONG B Q, HONG S X, et al. Influence mechanisms of $\text{CaCO}_3/\text{NaAlO}_2$ ratios in carbonaluminate cementitious materials[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 25: 4700–4719.
- [26] 刘源涛, 王琰帅, 董必钦. NaAlO_2 激发石灰石粉的净浆中胶凝物相表征[J]. *材料导报*, 2023, 7(20): 1–13.
LIU Yuantao, WANG Yanshui, DONG Biqin. *Mater Rep (in Chinese)*, 2023, 7(20): 1–13.
- [27] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHEBACH B. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials[M].
- [28] HUANG H, LI X R, AVET F, et al. Strength-promoting mechanism of alkanolamines on limestone-calcined clay cement and the role of sulfate[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 147: 106527.
- [29] WEI G Q, DONG B Q, FANG G H, et al. Understanding reactive amorphous phases of fly ash through the acidolysis[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 140: 105102.
- [30] LIU T, YU Q L, BROUWERS H J H. In-situ formation of layered double hydroxides (LDHs) in sodium aluminate activated slag: the role of Al-O tetrahedra[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 153: 106697.
- [31] HAN J G, WANG K J, SHI J Y, et al. Influence of sodium aluminate on cement hydration and concrete properties[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 64: 342–349.

- [32] KATAYAMA T. The so-called alkali-carbonate reaction (ACR)—its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(4): 643–675.
- [33] PUERTA-FALLA G, BALONIS M, SAOUT G, 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.
- [34] BIZZOZERO J, SCRIVENER K L. Limestone reaction in calcium aluminate cement-calcium sulfate systems[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 76: 159–169.
- [35] GOERGENSE J, BELLI R, SCHULBERT C, et al. Influence of different CA₂/CA-ratios on hydration degree, AH₃ content and flexural strength investigated for a binder formulation of calcium aluminate cement with calcite[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 165: 107090.
- [36] DING W W, HE Y J, LU L N, et al. Comparative study of hydration of monocalcium aluminate and quaternary phase and the amorphous AH₃ phase in their hydrates[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2020, 141(2): 707–716.
- [37] CUESTA A, ICHIKAWA R U, LONDONO-ZULUAGA D, et al. Aluminum hydroxide gel characterization within a calcium aluminate cement paste by combined Pair Distribution Function and Rietveld analyses[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 96: 1–12.
- [38] ZHANG Y Y, ZHAO Q X, GAO Z M, et al. Nanostructural evolution of Al(OH)₃ gel formed by the cubic and orthorhombic ye'elimite clinkers of calcium sulfoaluminate cements in an ultra-wide hydration temperature range[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 150: 106607.
- [39] MENG X S, ZHOU L C, LIU L, et al. Deformable hard tissue with high fatigue resistance in the hinge of bivalve *Cristaria plicata*[J]. *Science*, 2023, 380(6651): 1252–1257.
- [40] WALKLEY B, PROVVIS J L. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements[J]. *Mater Today Adv*, 2019(1): 100007.
- [41] CHEN P, MA B G, TAN H B, et al. Effects of amorphous aluminum hydroxide on chloride immobilization in cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 231: 117171.
- [42] DU H C, STEINACHER M, BORCA C, et al. Amorphous CaCO₃: influence of the formation time on its degree of hydration and stability[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(43): 14289–14299.
- [43] MING X, LI Y J, LIU Q, et al. Chloride binding behaviors and early age hydration of tricalcium aluminate in chloride-containing solutions[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 137: 104928.
- [44] ZHANG Y Y, ZHAO Q X, GAO Z M, et al. Microstructure control of AH₃ gel formed in various calcium sulfoaluminate cements as a function of pH[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(34): 11534–11547.
- [45] ZHOU J, ZHENG K R, LIU Z Q, et al. Chemical effect of nano-alumina on early-age hydration of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 159–167.
- [46] THOMAS MATSCHEI. Thermodynamics of Cement Hydration[D]. Aberdeen University, 2007.
- [47] PADILLA-ENCINAS P, FERNÁNDEZ-CARRASCO L, PALOMO A, et al. Effect of alkalinity on early-age hydration in calcium sulfoaluminate clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 155: 106781.
- [48] ROTHSTEIN D, THOMAS J J, CHRISTENSEN B J, et al. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(10): 1663–1671.
- [49] LOTHENBACH B, PELLETIER-CHAIGNAT L, WINNEFELD F. Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(12): 1621–1634.
- [50] MATSCHEI T, GLASSER F P. Temperature dependence, 0 to 40 °C, of the mineralogy of Portland cement paste in the presence of calcium carbonate[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(5): 763–777.
- [51] 张洋洋. 硫铝酸盐水泥中 AH₃ 相表征、调控及胶凝机理[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- ZHANG Yangyang. Characterization, control and cementitious mechanism of AH₃ phase in calcium sulfoaluminate cements (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [52] SUN W, CHEN H S, LUO X, et al. The effect of hybrid fibers and expansive agent on the shrinkage and permeability of high-performance concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(4): 595–601.
- [53] JEONG U, SHIN H H, KIM Y. Functionalized magnetic core-shell Fe@SiO₂ nanoparticles as recoverable colorimetric sensor for Co²⁺ ion[J]. *Chem Eng J*, 2015, 281: 428–433.