

全冷施工下硬石膏对氯化钙-硫铝酸盐胶凝材料复合体系 负温性能的影响

刘重阳^{1,2}, 叶家元², 罗 凯², 荣 辉¹, 任雪红², 陈家俊^{1,2}, 闫福璐², 陈绍良², 张文生², 罗忠涛³

(1. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384; 2. 中国建筑材料科学研究总院有限公司水泥科学与新型建筑材料研究院, 北京 100024; 3. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘 要: 为突破传统热工方法在高寒地区应用中的高能耗与工艺瓶颈, 针对氯化钙-硫铝酸盐水泥复合体系在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 极端环境下水化速率低、早期强度不足的问题, 采用全冷施工工艺, 通过水化温升、力学性能测试、X 射线衍射及热分析等手段, 系统研究了硬石膏对其水化放热、力学性能、干缩行为及微观结构的调控机制。揭示了硬石膏通过调控体系 C/S 物质的量比, 促进钙矾石形成、抑制 Friedel 盐生成, 从而优化负温水化产物组成与微观结构的协同作用规律。结果表明: 硬石膏掺量为 10% 时, 体系水化放热速率显著加快, 早期强度大幅提升, 1 d 和 3 d 抗压强度分别达 20.1 MPa 和 38.0 MPa, 较纯熟料组提升约 100%; 同时, 干缩性能得到优化, 5% 掺量时 3 d 收缩率降低至 0.100%, 25% 掺量时 28 d 收缩率较纯熟料组降低 35.100%。适宜掺量硬石膏(10%)通过促进水合硫铝酸钙(Aft)形成, 有效优化了基体产物结构, 赋予该复合体系优异的负温快硬高强与低收缩特性。

关键词: 硬石膏; 负温环境; 硫铝酸盐水泥; 水化; 全冷施工

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1803-11

网络出版时间: 2025-10-09



随着高寒地区基础设施建设的规模化推进, 混凝土负温施工需求显著增加。现行低温混凝土施工技术主要采用骨料预热、高温拌合及暖棚蒸汽养护等多技术耦合工艺^[1,2], 该技术在工程应用中暴露出三方面显著缺陷: 1) 工艺复杂度与能耗呈指数增长; 2) 偏远特殊地貌导致燃料补给成本倍增; 3) 温度梯度引发的界面劣化效应显著, 尤其在陆域补给匮乏的特殊环境中更为凸显^[1]。为此, 构建基于“冷物料-冷拌合-冷养护”全过程的非热工水泥基材料体系, 通过调控胶凝材料水化动力学实现负温快硬高强特性, 已成为突破寒区工程负温施工技术瓶颈的关键路径。

20 世纪 70 年代由中国建筑材料科学研究总院有限公司研发的硫铝酸盐水泥(SAC), 是典型低温适应性材料。凭借其以硫铝酸钙和贝利特为主体的矿物组成, 展现出早强快硬、抗冻耐蚀等显著优势^[3],

在负温施工与特殊环境工程中备受关注。研究结果表明, 该材料在低温条件下呈现独特水化特性, 发现其早期水化速率虽受低温抑制, 但后期强度发展显著加速^[4]; 优化水灰比与梯度养护制度, 证实其在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中仍保持水化活性与强度增长机制^[5]; 经历 4 h 正温预养护后再进行 48 h 负温养护, 其强度值较未预养护组提升达 36.1%^[6]; 采用 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温预养护 3 d 后转入 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 标准养护 28 d 的变温制度时, 硅酸盐水泥基砂浆的最终强度发展水平仅为同配比 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温养护基准组的 45.1%。与之形成对比的是, SAC 基材料在经历相同温度历程后, 其力学性能呈现显著差异, 强度值较恒温对照组反而提升 17.8%, 达到基准值的 117.8%^[7]。然而, 当前尚未攻克负温环境下冷物料现场拌合与持续负温养护的技术难关, 导致该材料在极地等无热源补给场景中的应用仍面临冷施工体系构建困难、强度发展迟滞

收稿日期: 2025-05-19。 修订日期: 2025-06-04。

基金项目: 国家“十四五”重点研发计划课题(2022YFC3803102); 国家自然科学基金(52472037); 吴中伟青年科技奖(ZA-137)。

第一作者: 刘重阳(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 叶家元(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-05-19. Revised date: 2025-06-04.

First author: LIU Chongyang(1998—), male, Master candidate.

E-mail: chongyangliu909@163.com

Correspondent author: YE Jiayuan (1980—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: yejiayuan@cbma.com.cn

等严峻挑战,亟待通过材料改性创新与工艺协同优化实现技术突破。

极端条件下,维持水溶液为液相状态具有关键性作用。氯化钙作为工程中常用无机盐防冻剂之一,不仅能防止水溶液结冰,而且能为 SAC 水化创造条件,也摆脱了其他防冻剂仅降低溶液冰点,而水化动力学受到严重抑制的困扰^[8–11]。然而,在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 全冷施工工艺条件下,氯化钙拌合 SAC 熟料,该材料仍不能发挥出早期强度高、凝结硬化快的自身特性。基于此,本研究采用氯化钙作为防冻组分,对 SAC 自身组分进行调控。

石膏作为 SAC 的关键组分,其掺量不仅对材料的抗压强度和收缩率有着重要影响,而且对水泥的水化过程、产物的形成和微观结构的发展起着至关重要的作用^[12–15]。研究表明,适量石膏掺入($\leq 20\%$)能加速 SAC 的早期水化,使 1 d 抗压强度提高^[16],同时降低干燥收缩率,但当掺量超过临界值时,3 d 和 28 d 抗压强度呈现先增后减趋势,过量石膏甚至会导致硬化浆体后期强度倒缩现象^[17]; SO_4^{2-} 的存在显著改变了水化相的形成路径,当体系含硬石膏时,水化 8 h 即可检测到结晶度高、结构有序的钙矾石(Aft)相,其择优取向生长对早期强度发展具有促进作用^[18];石膏较慢的溶解速率导致水化初期 SO_4^{2-} 浓度不足,1 d 时 Aft 生成量较石膏体系减少约 25%,致使早期强度偏低,但随着水化进程推进(3 d),其持续溶解特性促使 Aft 生成量反超石膏体系,最终获得更高的后期强度^[19];增加硬石膏掺量虽然可提高混凝土的力学强度,缩短其凝结时间,但掺量达到 30%时,混凝土后期力学性能略有下降且硬化试样中存在大量未水化颗粒^[20];硬石膏可使初凝时间延长,但通过优化掺量仍能使 28 d

抗压强度提升^[21]。上述研究充分证明,在常温条件下,石膏掺量处于优化区间时,能够与硫铝酸盐矿物反应生成择优取向的 Aft,促进水泥石结构的致密,提高早期强度^[22, 23];同时还能调节水化反应速率,避免过快凝结^[24]。然而,在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下,SAC 的水化过程和产物形成机制与常温条件存在显著差异,石膏的作用机制也更为复杂。一方面,负温环境会抑制石膏的溶解和离子迁移,影响其与硫铝酸盐矿物的反应效率^[25];另一方面,负温环境下水化产物的稳定性可能发生变化,导致微观结构发育不完善^[26]。目前,关于 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 全冷施工工艺条件下硬石膏掺量对 SAC 水化进程及性能的系统研究仍存在空白,尤其是硬石膏掺量对其负温水化反应速率、力学性能、收缩率及微观结构的作用机制尚不明确。

为此,本研究在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 全冷施工工艺条件下,用低凝固点氯化钙溶液拌合不同硬石膏掺量的 SAC,通过水化热分析、力学性能测试、微观结构表征等手段,探讨硬石膏掺量对低温水化反应速率、强度发展和收缩变化规律及水化产物组成的作用机制,揭示硬石膏在低温环境下的优化掺量范围及其水泥石结构形成的影响规律。研究结果旨在为优化 SAC 的低温性能提供理论依据和技术支持,推动其在严寒地区工程中的进一步应用。

1 实验

1.1 原材料

SAC 熟料购于河北唐山某公司,经粉磨后其比表面积为 $485\text{ m}^2/\text{kg}$,密度为 $2.93\text{ g}/\text{cm}^3$,其物相组成如图 1a 所示,硬石膏经粉磨后其比表面积为 $480\text{ m}^2/\text{kg}$,密度为 $2.87\text{ g}/\text{cm}^3$,其物相组成如图 1b 所示,SAC 熟料和硬石膏的化学和矿物组成分别如

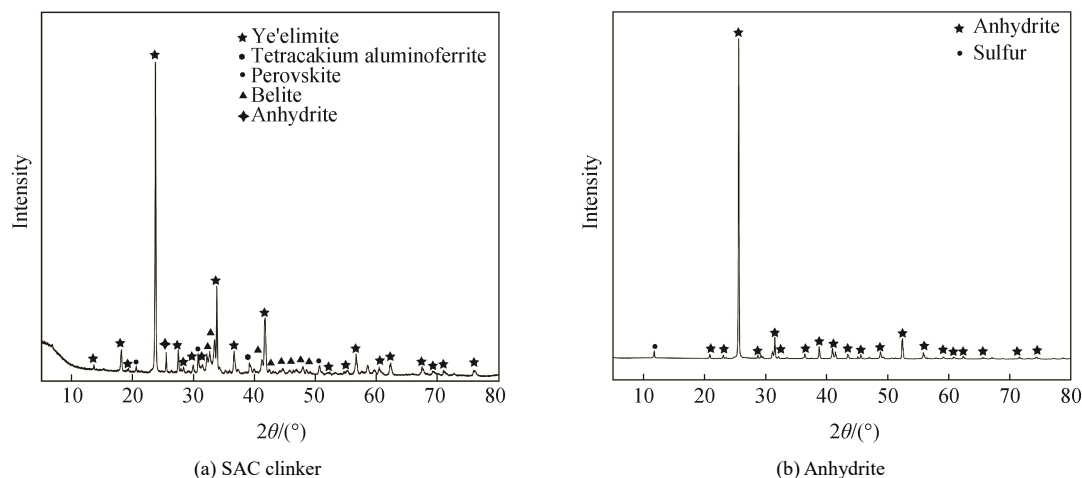


图1 原材料的X射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of raw materials

表 1 和表 2 所示。无水氯化钙购于国药集团化学试剂有限公司，采用去离子水将其配制为质量分数为 20% 的氯化钙溶液，其冰点为 $-18.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。试验用砂为 ISO 标准砂。

表 1 SAC 熟料和硬石膏的化学组成

Table 1 Chemical composition							w/%
Material	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂
SAC	8.53	42.05	2.25	34.48	2.53	7.61	1.46
Anhydrite		40.63	2.54	0.62	0.26	53.89	

w is mass fraction.

表 2 SAC 熟料和硬石膏的矿物组成

Table 2 Mineral composition						w/%
Material	Ca ₄ Al ₆ SO ₁₆	2CaO·SiO ₂	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	CaTiCO ₃	CaSO ₄	
SAC	63.71	24.70	6.58	2.46	0.92	
Anhydrite						89.85

1.2 样品制备

为模拟低温施工环境，本研究搭建了低温试验系统(由成型室和养护室组成，温度可在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 调控)。本研究成型、养护等操作均在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 45% 下进行。

本研究中原材料配比比如表 3 所示，其中 w_{SAC} 和 w_{A} 分别代表 SAC 熟料和硬石膏占胶凝材料的质量分数。实验开始前，将所需原料在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预冷 24 h 备用，而后参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》^[27]制备水泥胶砂试块(尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$)，其水胶比依据 GB 20472—2006《硫铝酸盐水泥》^[28]对胶砂流动度的要求测定，测试结果为 0.37；参照 JGJ/T70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》^[29]制备水泥收缩试块(尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$)。水泥净浆试样尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ ，水胶比固定为

表 3 配比设计

Table 3 Mix design		
Samples	$w_{\text{SAC}}/\%$	$w_{\text{A}}/\%$
a ₀	100	0
a ₁	95	5
a ₂	90	10
a ₃	85	15
a ₄	80	20
a ₅	75	25
a ₆	70	30

w_{SAC} is defined as the mass ratio of SAC clinker to the total cementitious materials ; w_{A} is defined as the mass ratio of anhydrite to the total cementitious materials.

0.32。样品成型后，移入低温试验系统养护室，养护 1 d 后拆模，而后继续在该环境中养护至相应龄期。用于微观测试的样品，在养护至相应龄期后，置于无水乙醇中终止水化(浸泡时间不少于 7 d)，然后在真空干燥箱中烘干备用($40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空干燥不少于 24 h)。

1.3 测试方法

1) 水化温升

使用 RDXL4SD 温度数据记录仪(美国 OMEGA 公司)，对水泥水化放热温度进行采集。具体操作为：在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下，取 200 g 浓度为 20% 的氯化钙溶液置于水泥净浆搅拌锅中，接着称量 500 g 不同硬石膏掺量的 SAC，并与溶液混合搅拌。搅拌结束后，立刻把浆体注入测温装置(图 2)，开启温度监测系统，该系统自动记录频率为 30 s 一次。

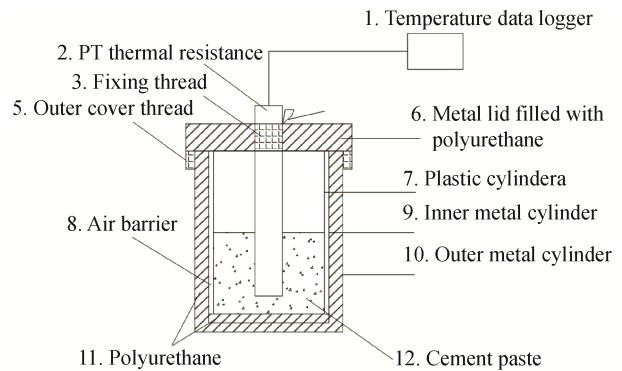


图 2 测温装置^[8]

Fig. 2 Temperature-measuring device^[8]

2) 抗压强度

使用 TYE3-00D 全自动压力试验机(无锡建仪仪器机械有限公司)，对试样抗压强度进行测试。具体操作为：试样在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护至预定龄期后，移入保温箱，依次完成各试块的抗压强度测试。

3) 收缩率

使用 BC-176 比长仪(无锡建仪仪器机械有限公司)，对试样收缩率进行测定。具体操作为：试样在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护 1 d 后拆模并记录基准尺寸，再分别测其在上述条件下养护至 3、7、14、21、28 d 后的试件长度，计算收缩率。

4) 微观测试

采用 X 射线衍射仪(XRD，德国，Bruker D8-Advance)检测试验样品水化产物物相组成，测试条件为电压 40 kV、电流 200 mA，扫描速率为 $8(^{\circ})/\text{min}$ (2θ)，步长 0.01° ，扫描范围在 $5^{\circ}\sim 45^{\circ}$ (2θ)。

采用 STA-449C 综合热分析仪(德国，NETZSCH)，

测试水化产物的热稳定性。测试条件为升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，测试区间 $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，全程通入氮气。

采用 QUANTA 250G 型环境扫描电子显微镜 (SEM, 美国, FEI) 和扫描电子显微镜自带能谱分析仪 OXFORD X-MAX(EDS, 英国, 牛津仪器) 观察水化产物显微形貌和元素的测定。

采用 Bruker Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR, 德国, Bruker), 鉴定水化试样的化学键和官能团, 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描波数为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 水化温升

$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下, 不同硬石膏掺量 SAC 浆体的水化放热特性如图 3 所示。由图 3 可见, 所制备的各类 SAC 浆体均展现出明显的水化放热特性, 而且这一水化放热行为在水化反应的前 10 h 内高度集中, 占据主导地位。具体而言, 纯熟料体系水化放热程度较低, 其峰值温度仅达到 $7.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然而, 随着硬石膏掺量(质量分数)逐步提升至 5%、10%、15%、20% 和 25%, 体系的水化放热行为显著增强, 峰值温度呈现先升高后降低的非线性变化规律, 其中: 在硬石膏掺量为 15% 时, 体系峰值温度达到最大 ($18.9\text{ }^{\circ}\text{C}$), 较环境温度提升 $33.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, 展现出卓越的水化放热性能; 而当硬石膏掺量进一步增至 30% 时, 放热峰出现明显延迟, 且峰值温度骤降至 $5.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 甚至低于纯熟料体系的放热水平。最终, 当所有试样的水化放热速率达到峰值之后, 水化反应的强度逐渐减弱。在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温环境条件下, 外部冷却效应开始占据主导地位, 试样内部的热量散失速率加快, 温度随之持续降低, 直至逐渐趋近于环境温度, 达到热平衡状态。

出现上述现象的原因可归结为以下两方面:

1) 在纯熟料体系中, 矿物的缓慢溶解以及少量硫铝酸钙的反应, 使体系释放出少量的热量。而随着硬石膏的引入, 体系的有效水灰比得以优化提升, 同时显著提高了 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 的浓度^[30]。这为硫铝酸钙的水化反应创造了更为有利的条件, 极大地加速了 AFt 的成核与生长过程, 进而表现为水化放热速率的显著加快以及温升幅度的大幅增加^[31, 32]; 2) 当硬石膏的掺入量超出体系中硫铝酸钙水化反应所需的理论值时, 未参与反应的硬石膏颗粒可能在浆体内部产生富集, 形成物理层面的屏障效应, 这种物理屏障会严重阻碍水分与水泥颗粒之间的充分接触, 并且极端环境下水分子迁移速率显著降低, 物理阻

碍效应会进一步放大, 从而对水化反应产生明显的延缓作用。此外, 过量的硬石膏不仅会导致体系中参与反应的 SAC 组分减少, 还可能会与水泥颗粒在浆体中发生竞争水化现象, 进一步削弱水化反应的活性, 最终导致水化放热强度出现大幅度的衰减。

以上现象充分印证了硬石膏的引入能够显著提升该体系的水化放热行为, 也充分体现了低温环境下 SAC 浆体水化放热行为与环境温度之间的动态热交换关系。

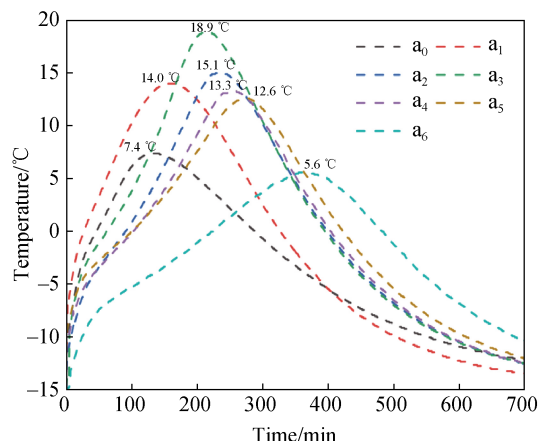


图 3 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下硬石膏对氯化钙-SAC 复合体系水化放热温度的影响

Fig. 3 Effect of anhydrite on hydration exothermic temperature of calcium chloride-sulfoaluminate cement composite system under $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ condition

2.2 抗压强度

图 4 为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下硬石膏对氯化钙-SAC 复合体系砂浆的抗压强度的影响情况。试验数据显示, 纯熟料体系早期强度发展迟缓, 其 1、3 d 抗压强度分别仅为 7.2 MPa 和 19.4 MPa 。硬石膏的引入显著改善了水泥基体的早期力学性能, 且呈现明显的掺量效应: 当硬石膏掺量为 10% 时, 试样早期强度达峰值, 1、3 d 强度分别提升至 20.1 MPa 和 38.0 MPa , 较基准组增幅约 100%。在后期强度发展方面, 纯熟料体系 7、28 d 强度分别为 43.5 MPa 和 71.0 MPa , 而 10% 硬石膏掺量试样则展现出最优后期强度, 对应的 7 d 和 28 d 强度值分别达到 52.0 MPa 和 75.7 MPa 。值得注意的是, 当硬石膏掺量增至 25% 和 30% 时, 强度呈现逆向发展规律, 其 7、28 d 强度分别降至 42.4 、 65.2 MPa 和 39.9 、 63.3 MPa , 显著低于基准组水平。

出现这种现象的原因可归因于: 适量硬石膏能够促进体系中无水硫铝酸钙的水化反应进程, 加速

AFt 的成核生长速率,从而构建更为致密化的早期水化产物结构;而过量硬石膏则会导致反应体系中硫酸钙相比比例失衡,抑制 AFt 的持续生成,同时可能引发硬石膏的富集,破坏体系致密结构,最终导致力学性能劣化。

以上结果充分证明了,掺入适量硬石膏,能够显著提升该体系的早期强度,同时保证了后期强度的良好发展。

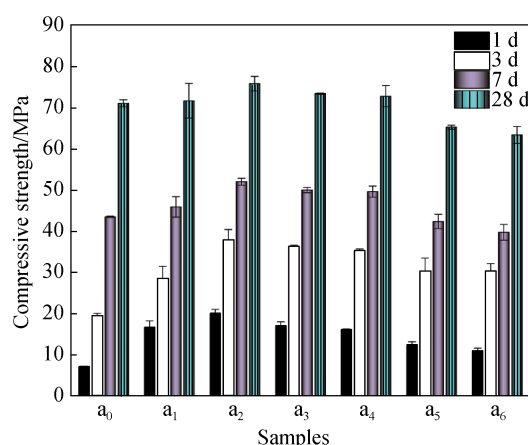


图4 -15℃条件下硬石膏对氯化钙-SAC复合体系抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of anhydrite on the compressive strength of calcium chloride-sulphoaluminate cement composite system under -15℃ conditions

2.3 收缩率

图5为-15℃环境下,以氯化钙溶液为拌合介质时SAC砂浆的收缩行为随硬石膏掺量的演化规律。由图5可见,试样收缩率呈现显著的阶段性发展特征:收缩主要发生在前7d,后期(7~28d)收缩速率明显衰减。纯熟料水泥的收缩变形最为突出,其3、7d和28d收缩率分别达0.190%、0.288%和0.342%,显著高于掺入硬石膏的试样。硬石膏的引入对试样的收缩具有明显抑制效应:在早龄期(3d)阶段,5%掺量试样收缩抑制效果最佳,收缩率仅0.100%;而后期(28d)收缩控制最优的为25%掺量试样,收缩率降至0.236%,较纯熟料水泥分别降低47.4%与31.0%。

以上现象可归结为:硬石膏的引入显著增加了膨胀相的生成量,同时抑制了收缩相的形成。AFt的形成伴随体积显著膨胀,该膨胀是抵消砂浆收缩的关键因素之一。在早龄期(3d)阶段,5%掺量试样收缩抑制效果最佳,此阶段收缩以塑性收缩和早期化学收缩为主。5%掺量接近早期水化反应硫酸盐所需的最佳平衡点,能快速、高效地促进早期AFt大

量成核与生长。该掺量下形成的AFt骨架及时产生的膨胀效应,对抑制收缩起主导作用。因此,能最有效地补偿早期收缩。后期(28d)25%掺量试样收缩抑制效果最佳,此阶段则以干燥收缩为主。25%掺量提供了更充足的 SO_4^{2-} ,保障了水化后期持续稳定的AFt生成。这种持续的膨胀效应能更长效地对抗干燥过程中的毛细管张力及水分迁移引起的体积减小。而较低掺量(5%)在后期可能出现 SO_4^{2-} 供应不足,AFt生成速率下降,其膨胀补偿能力减弱;同时,25%掺量下虽存在未反应硬石膏颗粒潜在的物理屏障效应,但在收缩抑制作用上,富集的硬石膏可抵消该效应的消极作用。因此,综合效果优于其他掺量。

出现以上结果再次印证了硬石膏的引入,能够促进水化产物的形成,使体系更加致密,从而减小收缩。

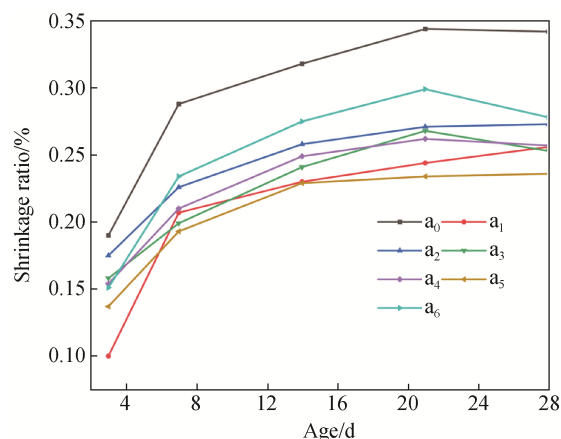


图5 -15℃条件下硬石膏对氯化钙-SAC复合体系收缩率的影响

Fig. 5 Effect of anhydrite on the shrinkage rate of a calcium chloride-sulphoaluminate cement composite system under -15℃ conditions

2.4 硬石膏对水化产物组成的影响

根据XRD分析结果(图6)可知,-15℃条件下,不同硬石膏掺量的SAC在水化1d后即可观察到明显的AFt特征衍射峰,且衍射峰强度随养护龄期的延长逐渐增强。随着硬石膏掺量的增加,二水石膏(Gypsum)的特征衍射峰强度逐渐增强,而AFt衍射峰强度则呈现先增强后减弱的趋势,并在硬石膏掺量为10%时达到极值。这一现象的原因可归结为:硬石膏作为 SO_4^{2-} 的来源,能够促进AFt的生成[式(1)]。在-15℃的极端条件下,存在1个最优硬石膏掺量(约10%),此时硫铝酸盐矿物的溶解速率与 SO_4^{2-} 的供应速率达到最佳匹配,使得AFt的生成速

率和生成量达到最大。然而,当硬石膏掺量超过 10% 时,虽然 SO_4^{2-} 总量过剩,但初期快速形成的 AFt 晶体在水泥颗粒表面形成致密的包覆层,严重阻碍了内部硫酸盐矿物的进一步溶解和水化反应,导致实际参与反应的 SO_4^{2-} 量反而减少,因此 AFt 的生成量下降。与此同时,硬石膏过量时,水泥中的硫酸钙不足以完全消耗硬石膏,这些未参与反应

的硬石膏在浆体环境中会与水泥颗粒发生竞争水化现象,最终以二水石膏的形式存在[式(2)]。因此,二水石膏衍射峰强度随硬石膏掺量持续增加。上述结果表明,硬石膏掺量对 AFt 的生成及水化进程具有显著影响,适量硬石膏能够有效促进 AFt 的形成,而硬石膏过量会抑制水化反应的进一步进行,同时造成二水石膏在体系中的过量积累。

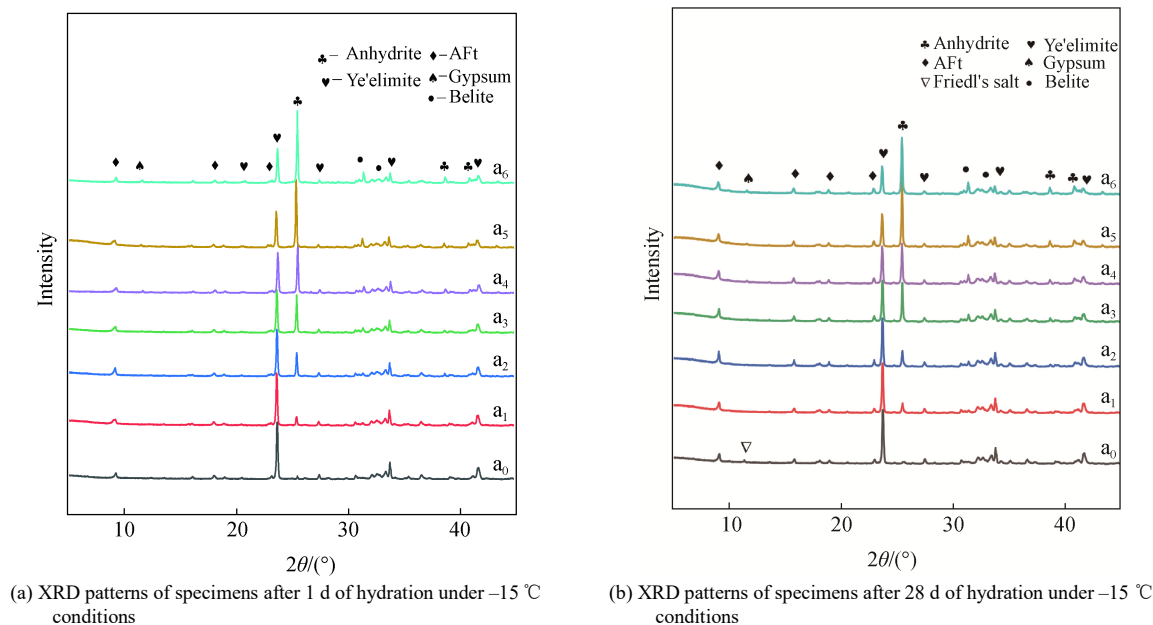
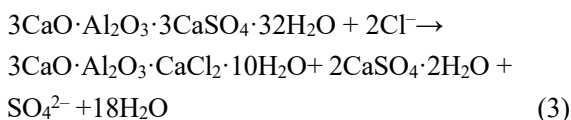
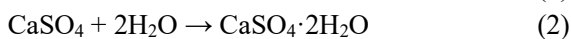
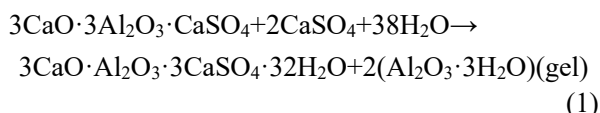


图 6 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下各试样不同水化龄期的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of samples at different hydration ages under $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ conditions

由图 6 的 XRD 分析结果还可以看出,纯熟料水泥在水化 28 d 后,其 XRD 谱中可观察到明显的 Friedel 盐特征衍射峰。然而随着硬石膏掺量的增加,Friedel 盐的特征衍射峰迅速减弱并最终消失。该现象可归结于体系 Cl/S 的变化。纯熟料水泥体系中 Cl^- 与 SO_4^{2-} 的比例较高,促使 AFt 转化生成 Friedel 盐[式(3)]。随着硬石膏掺量的增加,体系中 SO_4^{2-} 浓度显著提高,导致 Cl^- 与 SO_4^{2-} 的比例降低。由于 Friedel 盐在高硫酸盐环境下的稳定性较差, SO_4^{2-} 会逐步取代 Friedel 盐中的 Cl^- ,导致其分解并转化为 AFt^[33–36]。这一转化过程揭示了硬石膏掺量对水化产物组成及稳定性的显著影响。



由图 7 可见,不同硬石膏掺量的 SAC 试样在水化 28 d 后,均在 1630 cm^{-1} 处观察到明显的 AFt 特征吸收峰,这表明在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下,氯化钙拌合的 SAC 试样均发生了水化反应。随着硬石膏掺量的增加, 593 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 处硬石膏特征峰逐渐增强,

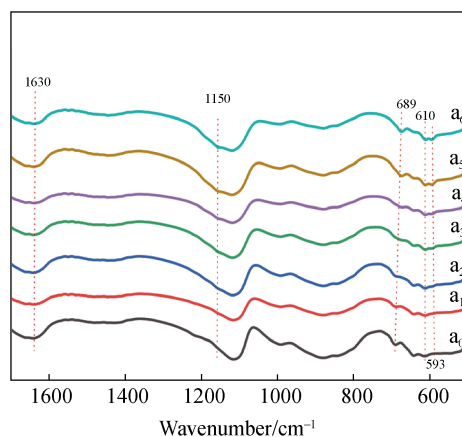


图 7 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下各试样水化 28 d 的 FTIR 谱
Fig. 7 FTIR spectra of various samples after hydration for 28 d under $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ conditions

610、689 cm^{-1} 处无水硫铝酸钙的特征吸收峰先减弱后增强。表明硬石膏掺量对无水硫酸钙的水化反应具有显著影响, 当硬石膏掺量超过一定范围时, 体系中存在未反应的富余石膏。上述结果表明, 适量的硬石膏掺量能够有效促进无水硫铝酸钙的水化反应, 而过量的硬石膏则会导致石膏的富集, 从而影响水化进程。

图 8 为不同硬石膏掺量的 SAC 试样水化 28 d 的热重分析-差热分析(TG-DTG)曲线。由 TG 曲线可知, 所有试样在 80 $^{\circ}\text{C}$ 左右均出现明显的质量损失, 与此对应的 DTG 曲线在该温度区间出现脱水峰且峰面积随硬石膏掺量的增加呈规律性增大。该现象可归因于 AFt 的层间水脱出及部分凝胶结构分解。值得注意的是, 当硬石膏掺量达到 30% 时(样品 a_6), DTG 曲线在 120~160 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现第 2 个脱水峰, 并伴随质量损失, 此阶段对应于二水石膏的脱水反应。

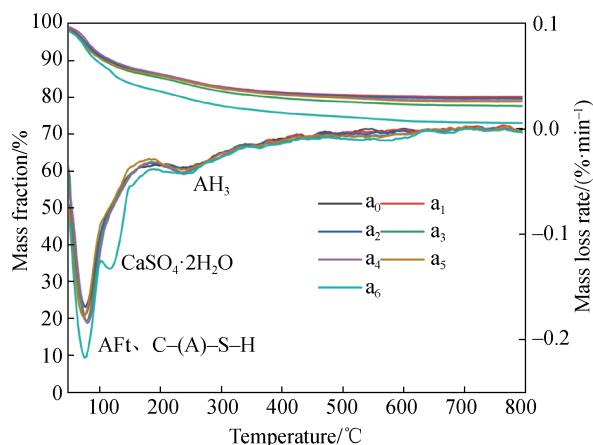


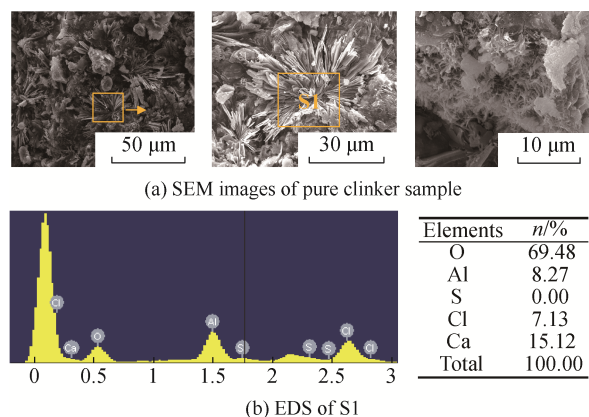
图 8 -15 $^{\circ}\text{C}$ 条件下各试样水化 28 d 的 TG-DTG 曲线
Fig. 8 TG-DTG curves of each sample after 28 d hydration under -15 $^{\circ}\text{C}$ conditions

上述结果表明: 硬石膏的掺入显著促进了 AFt 的生成。随着硬石膏掺量的逐步增加, SO_4^{2-} 浓度显著提高, 这极大地推动了硫铝酸钙与硬石膏之间的反应, 进而生成了更多的 AFt。然而, 当硬石膏掺量超出硫铝酸钙的理论反应需求时, AFt 的快速形成以及对水泥颗粒的包覆作用, 对水化反应的进一步发展起到了抑制作用。同时, 未参与反应的硬石膏会与水泥颗粒在浆体中发生水分竞争并吸附, 最终以二水石膏的形式稳定存在于体系之中。这一结果不仅直接印证了硬石膏的富集现象, 而且与 XRD 和 FTIR 的分析结果高度一致。

2.5 硬石膏对水化产物微观形貌的影响

图 9 为 SAC 熟料样品水化 28 d 后的 SEM 照片

及其 EDS 测试结果。SAC 熟料水化 28 d 后, 其表面生成大量以层状形式堆积的花瓣状片状, 并由中心向外呈放射状的晶体产物(图 9a)。由 EDS 谱可知(图 9b), 其 $n(\text{Ca}) : n(\text{Al}) : n(\text{Cl}) : n(\text{O}) \approx 4 : 2 : 2 : 16$ (n 为物质的量), 与 XRD 谱中 Friedel 盐 $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 相对应。此外, 局部区域还可观察到针棒状晶体, 表明以氯化钙溶液拌合的纯熟料水泥试样在水化过程中生成了 Friedel 盐。



n is mole fraction.

图 9 纯熟料 SAC 试样水化 28 d 的 SEM 照片及 EDS 能谱
Fig. 9 SEM images and EDS spectra of pure clinker SAC sample after 28 d hydration

图 10 为不同掺量硬石膏的 SAC 试样水化的 28 d 后的 SEM 照片, 并且对图 10 中部分区域进行了微区成分分析。由图 10d 和图 10h 可知, 观察到的短棒状晶体和块状晶体分别为水化生成的 AFt 和未反应完的石膏。由图 10 还可以观察到, 硬石膏掺量对试样微观形貌及 AFt 晶体结构的形成具有显著影响。当硬石膏掺量为 5% 时, 试样中主要生成短棒状 AFt 晶体, 晶体形貌较为均匀, 长径比较小, 且分布较为局部化(图 10a)。该结构下 AFt 晶体间的交织程度有限, 可能导致材料早期强度发展相对较缓。当硬石膏掺量增加至 10% 时, AFt 晶体形貌发生显著变化, 呈现出典型的针棒状结构, 晶体尺寸明显增大, 长径比显著提高, 且试样表面几乎被 AFt 晶体紧密交织覆盖(图 10b)。这种高长径比、高度交织且致密的 AFt 网络结构, 能有效传递和承载应力, 是获得优异早期强度的理想微观形态, 与试验得到的 10% 掺量下最佳早期强度结果相吻合。然而, 当硬石膏掺量超过 10% 后, 微观结构进一步演变, 短棒状 AFt 晶体之间出现明显的胶连现象, 且随着硬石膏掺量的增加, 晶体间的胶连程度愈加显著(图 10c~图 10g)。同时, 试样表面未反应的硬石膏颗粒数量显著增多。这种过度的胶连可能形成

内部缺陷,加之大量未反应硬石膏颗粒的存在,不仅降低了基体的密实度,也可能阻碍有效的应力传递,这解释了掺量过高时后期强度增长受限甚至出现下降的现象。未反应硬石膏颗粒的增多直接表明,过高的硬石膏掺量导致其未能完全参与水化反

应。上述微观形貌的演变特征清晰地解释了不同硬石膏掺量下宏观力学性能(尤其是早期强度)的差异。这再次证明,硬石膏掺量是调控 SAC 水化产物 AFt 形貌、生长行为、反应程度及最终宏观性能的关键因素。

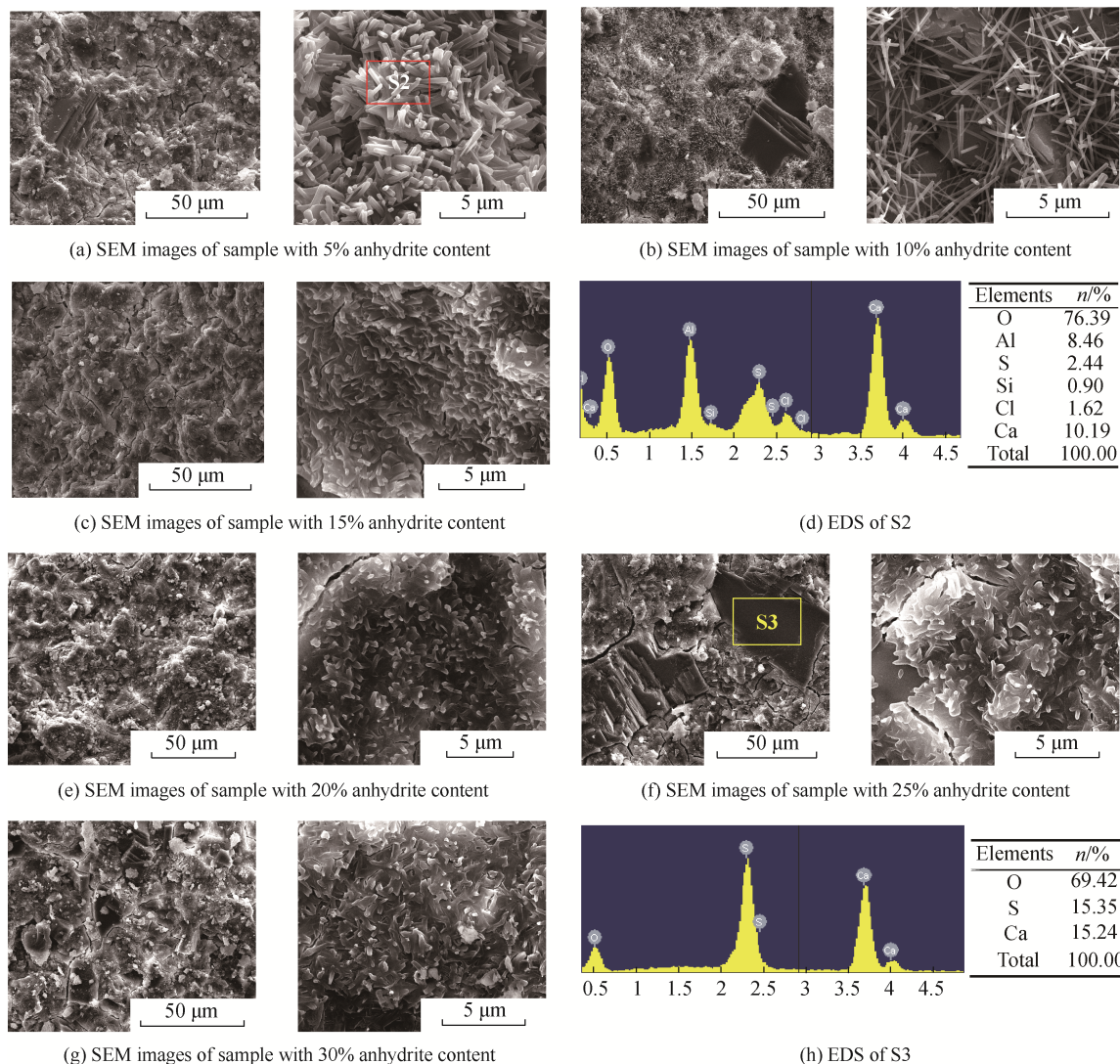


图 10 不同掺量硬石膏 SAC 试样水化 28 d 的 SEM 照片及 EDS 能谱
Fig. 10 SEM images and EDS spectra of SAC samples with different anhydrite dosages after 28 d hydration

3 结论

本研究在模拟真实工程严苛条件的 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 全冷施工(冷物料-冷拌合-冷养护)环境下,系统探究了硬石膏对氯化钙-SAC 复合体系低温水化硬化行为的关键调控作用及机制。主要结论如下:

1) 在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 全冷施工工艺条件下,硬石膏通过提供关键 SO_4^{2-} ,有效促进硫铝酸钙溶解和 AFt 快速成核生长,显著加速早期水化放热和提高早期强度。在硬石膏掺量为 15%时,体系水化放热峰值温

度达到 $18.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,较环境温度提升 $33.9\text{ }^{\circ}\text{C}$;硬石膏掺量为 10%时,1 d 和 3 d 抗压强度分别达 20.1 MPa 和 38.0 MPa,较纯熟料组提升约 100%。

2) $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 全冷施工工艺条件下,适量的硬石膏能够优化 SAC 的干缩性能。硬石膏掺量为 5%时,其 3 d 收缩率低至 0.100%,较纯熟料组降低 47.4%;掺量 25%时,28 d 收缩率降至 0.237%,降幅达 35.1%。

3) $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 全冷施工工艺条件下,硬石膏的引入可调控水化产物的种类及形貌。纯 SAC 熟料 28 d

水化试样中,可观察到花瓣状 Friedel 盐。硬石膏掺量为 5%时,生成的 AFt 晶体主要呈短棒状,长径比较小。硬石膏掺量为 10%时,生成的 AFt 晶体主要呈典型的针棒状结构,晶体尺寸明显增大。硬石膏掺量超过 10%后,生成的 AFt 晶体主要呈短棒状且 AFt 晶体之间出现明显的胶连现象,随着硬石膏掺量的增加,晶体间的胶连程度愈加显著。

参考文献:

- [1] CHOI S H, LEE H S, CHOI H K, et al. Experimental research on development of heated form incorporating exothermic reaction powder to protect concrete in cold weather[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 135: 30–36.
- [2] GUO J B, LIU L, WANG Q. Application self-regulating heating cable curing of concrete in winter[J]. *Appl Mech Mater*, 2014, 638–640: 1531–1535.
- [3] GLASSER F P, ZHANG L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(12): 1881–1886.
- [4] 王培铭, 李楠, 徐玲琳, 等. 低温养护下硫铝酸盐水泥的水化进程及强度发展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 242–248.
WANG Peiming, LI Nan, XU Linglin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(2): 242–248.
- [5] 邓君安, 李德栋, 李启棣, 等. 硫铝酸盐早强水泥负温下的水化硬化[J]. *硅酸盐学报*, 1983, 11(1): 85–94.
Deng Junan, LI Dedong, LI Qidi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 1983, 11(1): 85–94.
- [6] ZHANG S Y, ZHAO Y L, DING H X, et al. Effect of sodium chloride concentration and pre-curing time on the properties of cemented paste backfill in a sub-zero environment[J]. *J Clean Prod*, 2021, 283: 125310.
- [7] HUANG G P, PUDASAINEE D, GUPTA R, et al. The performance of calcium sulfoaluminate cement for preventing early-age frost damage[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 254: 119322.
- [8] 张鸿飞, 任俊儒, 叶家元, 等. 负温条件下不同溶液拌合硫铝酸盐水泥性能演化规律及机制[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(2): 624–640.
ZHANG Hongfei, REN Junru, YE Jiayuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(2): 624–640.
- [9] SUN D Q, WANG X J, WANG H H, et al. Influence of antifreeze, accelerator, and pre-curing on properties and hydration of iron-rich calcium sulfoaluminate cement under cold temperatures[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 471: 140728.
- [10] MA X B, HU S L, SUN H Y, et al. Exploring the influence of sodium nitrite on the early-age freeze resistance of low-carbon sulphoaluminate cement (SAC)[J]. *J Build Eng*, 2024, 84: 108489.
- [11] 王敬宇, 叶家元, 程华, 等. 负 10℃条件下缓凝剂对快硬硫铝酸盐水泥水化及强度的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(8): 1285–1294.
WANG Jingyu, YE Jiayuan, CHENG Hua, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(8): 1285–1294.
- [12] LUO S, ZHANG G F, WANG X H, et al. Effect of the sulphoaluminate cement clinker-anhydrite blend content on properties of Portland cement-sulphoaluminate cement clinker-anhydrite ternary binder mortar incorporating EVA redispersible polymer[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 462: 139923.
- [13] LIAO Y S, CHEN J W, YAO J X, et al. Effects of calcined phosphogypsum replacement on hydration and properties of calcium sulfoaluminate cement at different curing temperatures[J]. *J Sustain Cem Based Mater*, 2025, 14(4): 565–577.
- [14] DAMION T, CHAUNSAI P. Effect of gypsum addition on acid resistance of ye’elimite rich calcium sulfoaluminate cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 145: 105335.
- [15] XIONG F Y, YANG L, FANG D, et al. Effect of gypsum content on the carbonation of sulfoaluminate cement[J]. *J Build Eng*, 2024, 98: 111512.
- [16] PARK S, LEE N, PARK K G. Early-age hydration behavior of calcium sulfoaluminate (CSA) cement/ordinary Portland cement-blended ultra-high performance concrete[J]. *J Build Eng*, 2024, 87: 109058.
- [17] 徐玲琳, 周向艺, 李楠, 等. 石膏对硫铝酸盐水泥水化特性的影响[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(6): 885–890.
XU Linglin, ZHOU Xiangyi, LI Nan, et al. *J Tongji Univ Nat Sci*, 2017, 45(6): 885–890.
- [18] ALLEVI S, MARCHI M, SCOTTI F, et al. Hydration of calcium sulphoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(1–2): 453–466.
- [19] GARCÍA-MATÉ M, DE LA TORRE A G, LEÓN-REINA L, et al. Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 55: 53–61.
- [20] HAN F Y, CHEN H S, LI X Y, et al. Improvement of mechanical properties of concrete canvas by anhydrite-modified calcium sulfoaluminate cement[J]. *J Compos Mater*, 2016, 50(14): 1937–1950.
- [21] SHEN Y, QIAN J S. Utilisation of phosphogypsum for sulfate-rich belite sulfoaluminate cement production[J]. *Adv Cem Res*, 2015, 27(9): 515–525.
- [22] TANG S W, ZHU H G, LI Z J, et al. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 75: 11–18.
- [23] CHANG L, YAN C W, ZHANG J, et al. Desulfurized gypsum regulates the hydration and hardening process of all-solid-waste-based belite sulphoaluminate cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 456: 139260.
- [24] WANG J R, ZHANG H B, GUO Y N, et al. Effect of different lime-anhydrite ratios on the hydration process of sulfoaluminate cement[J]. *J Mater Civ Eng*, 2022, 34(10): 04022242.
- [25] RIDGE M J. Effect of temperature on the rate of setting of gypsum plaster[J]. *Nature*, 1959, 184(4679): 47–48.
- [26] SHIMADA Y, YOUNG J F. Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80 °C[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(12): 2261–2268.
- [27] GB/T 17671—2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [28] GB 20472—2006 硫铝酸盐水泥[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [29] JGJ/T 70—2009 建筑砂浆基本性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- [30] 崔素萍, 张彦林, 王子明, 等. 石膏品种对硅酸盐—硫铝酸盐复合体系水泥性能的影响[J]. *水泥工程*, 2005(1): 38–40.
CUI Suping, ZHANG Yanlin, WANG Ziming, et al. *Cem Eng*, 2005(1): 38–40.
- [31] LV M W, YANG L, WANG F Z, et al. Effect of gypsum on hydration properties, composition and kinetics of low carbon belite-ye’elimite-Q phase-ferrite clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 178: 107466.
- [32] ZHU H W, LIAO C, CHEN Z, et al. Role of C–F–S–H/PCE nanocomposites on the hydration of Portland cement with varying gypsum levels[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 426: 136155.
- [33] WINNEFELD F, BARLAG S. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye’elimite[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2010, 101(3): 949–957.

- [34] 天娇, 郭清海. 水铝钙石类阴离子黏土在水污染处理领域应用的研究现状[J]. 环境化学, 2013, 32(8): 1571–1579.
TIAN Jiao, GUO Qinghai. Environ Chem, 2013, 32(8): 1571–1579.
- [35] ZHU J P, ZHANG J Y, YANG K, et al. Microstructure evolution of cement-based materials under Cl^- - SO_4^{2-} coupling erosion in simulated ocean tidal area[J]. Cem Concr Compos, 2024, 154: 105733.
- [36] CHEN X P, SUN Z W, PANG J Y. Effects of various corrosive ions on metakaolin concrete[J]. Crystals, 2021, 11(9): 1108.

作者贡献声明:

刘重阳、闫福璐、陈家俊: 设计论文框架、撰写论文、调查
叶家元: 调查并提出研究方向、监督
刘重阳、罗 凯: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写
任雪红、张文生、荣 辉、罗忠涛: 完善论文框架、修订论文
刘重阳、陈绍良: 实验测试、参与数据分析

Effect of Anhydrite on Sub-Zero Temperature Properties of Calcium Chloride-Sulfoaluminate Cementitious Composite Systems under Full-Cold Construction

LIU Chongyang^{1,2}, YE Jiayuan², LUO Kai², RONG Hui¹, REN Xuehong², CHEN Jiajun^{1,2}, YAN Fulu², CHEN Shaoliang²,
ZHANG Wensheng², LUO Zhongtao³

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;
2. Cement Science and New Building Materials Academy, China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Extend Abstract

Introduction With the continuous expansion of infrastructure construction in alpine regions, a demand for concrete construction under sub-zero temperatures increases significantly. However, conventional low-temperature construction methods suffer from high energy consumption and complex operational processes. Although sulfoaluminate cement (SAC) exhibits excellent low-temperature adaptability, and calcium chloride (as an antifreeze agent) can effectively lower the freezing point and maintain a liquid-phase environment, the hydration kinetics of the simple SAC–calcium chloride composite system under fully cold construction conditions ($\leq -15\text{ }^{\circ}\text{C}$) are severely inhibited at sub-zero temperatures, leading to an insufficient early-age strength development, which fails to meet the rapid construction requirements of engineering projects. Consequently, there is an urgent need to optimize this composite system to fully exploit its rapid hardening and early-strength characteristics under fully cold conditions at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Anhydrite as a key component of SAC critically regulates the composition of hydration products, microstructure, and macro-scale performance of the cementitious system. However, the existing studies on the effect of anhydrite dosage primarily focus on ambient temperatures or relatively mild sub-zero conditions (*e.g.*, $> -5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Systematic investigations into how anhydrite dosage governs the hydration product evolution, microstructural formation, and mechanical-deformation properties (particularly early-age performance) of the SAC–calcium chloride composite system under extreme low-temperature conditions ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) and fully cold construction processes remain largely unexplored.

This study was to systematically reveal the critical regulatory effects and intrinsic mechanisms of anhydrite dosage on the low-temperature hydration and hardening behavior of the SAC–calcium chloride composite system under fully cold construction conditions at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, simulating the harsh environments encountered in real-world engineering. The findings could be expected to expand the application potential of SAC in extreme environments, particularly in remote regions lacking thermal energy supply.

Methods Under fully cold construction conditions (chilled materials, mixing, and curing) at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, a composite system was designed with SAC clinker and anhydrite as binders and a 20% calcium chloride solution as a mixing medium. Anhydrite dosage gradients were set at 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, and 30%, respectively.

The mortar specimens ($40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$) were prepared at a water-to-binder ratio of 0.37 based on the standard GB/T 17671—2021 Test Method for Cement Mortar Strength (ISO Method) for strength evaluation. The shrinkage specimens ($40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$) were prepared based on the standard JGJ/T70—2009 for Test Methods of Basic Properties of Construction Mortar.

Cement paste specimens were formulated at a water-to-binder ratio of 0.32. The calcium chloride solution and cement were sequentially poured into a mixer, stirred at a low speed for 120 s, paused for 15 s, and then stirred at a high speed for 120 s. The resultant mixture was cast into molds and compacted by a vibrating table for 60 cycles. All the specimens were cured on racks under uncovered conditions at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

After reaching specified curing ages, the mortar specimens underwent macroscopic tests. Cement paste specimens were crushed on-site, submerged in anhydrous ethanol to terminate hydration at room temperature for $\geq 7\text{ d}$, and then vacuum-dried at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and -0.08 MPa for $\geq 24\text{ h}$. The dried samples were subjected to the microstructural analyses to investigate the phase composition and hydration mechanisms.

Results and discussion Under fully cold construction conditions at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, the incorporation of 10% anhydrite dosage enables the SAC–calcium chloride composite system to achieve the 1-d and 3-d compressive strengths of 20.1 MPa and 38.0 MPa, respectively,

representing approximately 100% enhancement, compared to the pure clinker group. At an anhydrite dosage of 15%, the peak hydration temperature increase reaches 18.9 °C (33.9 °C relative to ambient temperature), effectively addressing the challenges of delayed early hydration kinetics and insufficient strength in sub-zero environments.

Anhydrite significantly suppresses a shrinkage *via* promoting the formation of expansive AFt phases. At the dosage of 5%, the 3 d shrinkage rate reduces to 0.100% (*i.e.*, 47.4% reduction), while at the dosage of 25%, the 28 d shrinkage rate decreases to 0.237% (*i.e.*, 35.1% reduction), offering a graded solution for a low-temperature shrinkage control.

The microstructural analyses reveals that anhydrite regulates the types and morphology of hydration products. In the 28 d hydrated pure SAC clinker, unstable petal-like Friedel's salt crystals occur. Anhydrite optimizes the Cl/S ratio of the system, promoting AFt formation, while suppressing Friedel's salt generation. At the optimal dosage of 10%, needle/rod-shaped AFt crystals form a dense interlocking network, which is pivotal for early-age strength enhancement. However, the excessive dosage (>10%) leads to unreacted anhydrite enrichment and short rod-shaped AFt aggregates with localized bridging, resulting in the strength regression at later ages.

Conclusions Under fully cold construction conditions at −15 °C, anhydrite significantly enhanced the hydration activity and early-age strength of the SAC-calcium chloride composite system. An appropriate anhydrite dosage of 10% promoted the hydration process of calcium sulfoaluminate in the system and accelerated the nucleation and growth rate of AFt, thereby forming a denser microstructure of early hydration products. However, the excessive anhydrite disrupted the sulfate phase equilibrium in the reaction system, inhibited the continuous formation of AFt, and induced anhydrite enrichment, ultimately degrading the mechanical properties due to structural loosening.

At early ages, the anhydrite dosage of 5% approached the optimal sulfate balance required for hydration, effectively compensating for plastic shrinkage and chemical shrinkage. In contrast, the dosage of 25% provided sufficient SO_4^{2-} ions during later hydration stages, ensuring sustained AFt formation and suppressing drying shrinkage over time.

Anhydrite optimized the Cl/S molar ratio in the system, facilitating the formation of a dense network of needle-bar AFt, while inhibiting the formation of the unstable Friedel's salt phase. The excessive anhydrite, however, led to interconnected short-rod AFt and gypsum enrichment, further compromising the structural integrity.

Keywords anhydrite; sub-zero temperature environment; sulphoaluminate cement; hydration; full-cold construction