Vol. 44, No. 2

JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

February, 2016

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

DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.02.16

碳硫硅钙石和钙矾石的稳定性

王志娟,郭川川,宋远明,王 波,徐恵忠

(烟台大学环境与材料工程学院,山东烟台 264005)

摘 要:采用化学方法合成出纯的碳硫硅钙石和钙矾石,对比研究了二者的稳定性。结果显示:钙矾石比碳硫硅钙石更易受 到碳酸钠破坏;碳硫硅钙石与氯化钡几乎不发生反应,钙矾石则较易被氯化钡破坏;在碳化条件下,钙矾石较易分解,碳硫 硅钙石则几乎没变化。碳硫硅钙石在碳酸钠或氯化钡溶液中的稳定性、热分解稳定性和碳化稳定性均明显高于钙矾石,可能 是由于碳硫硅钙石结构中离子键和氢键强度高于钙矾石。

关键词:硫酸盐侵蚀;碳硫硅钙石;钙矾石;合成;稳定性
 中图分类号:TU528.2 文献标志码:A 文章编号:0454-5648(2016)02-0292-07
 网络出版时间:2016-01-25 12:48:55 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20160125.1248.019.html

Stability of Thaumasite and Ettringite

WANG Zhijuan, GUO Chuanchuan, SONG Yuanming, WANG Bo, XU Huizhong (School of Environmental and Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

Abstract: Pure thaumasite and ettringite were synthesized by a chemical method, and their stability was investigated. The results show that ettringite is more easily destroyed by sodium carbonate than thaumasite. Thaumasite can hardly react with barium chloride, while ettringite can be absolutely destroyed by barium chloride. Ettringite is more easily decomposed under carbonation condition, compared to thaumasite. The stability of thaumasite, *i.e.*, damaging effects of chemical substances, thermal decomposition and carbonation, is superior to that of ettringite. This may be attributed to the stronger ionic bond and hydrogen bond of thaumasite, compared to those of ettringite.

Keywords: sulfate attack; thaumasite; ettringite; synthesis; stability

尽管对混凝土硫酸盐侵蚀的研究已逾百年,但 对相关机理和防治措施尚未完全阐述清楚。正如 Neville 所描述的那样:"混凝土硫酸盐侵蚀依然是 一个混乱的世界"^[1]。硫酸盐侵蚀主要包括石膏型、 钙矾石型和碳硫硅钙石型侵蚀。相比石膏型和钙矾 石型侵蚀,人们对碳硫硅钙石型侵蚀认识相对较少, 这是由于自从 1998 年后碳硫硅钙石型侵蚀才逐渐 受到较多关注^[2]。近年国内外对碳硫硅钙石生成机 理和防治技术的研究显著增多^[3-7]。

碳硫硅钙石型侵蚀对水泥混凝土的危害远比

其他类型硫酸盐侵蚀严重,一旦发生碳硫硅钙石型 侵蚀,水泥混凝土硬化体会完全丧失强度。因此, 开展对碳硫硅钙石型侵蚀的防治技术研究至关重 要。为使此类侵蚀防治技术的探索更具针对性,非 常有必要先了解碳硫硅钙石的特性,尤其是其稳 定性。

目前对碳硫硅钙石稳定性的研究已取得了一定 成果。碳硫硅钙石在水中溶解度随温度升高而升高, 20℃的溶解度是5℃时的100倍,这与一般钙盐溶 解度随温度变化的规律相反^[8]。当孔液中 pH 值小于

收稿日期: 2015-07-13。 修订日期: 2015-11-10。

基金项目: 国家自然科学基金(No.51272222)资助项目。

第一作者: 王志娟(1975—), 女, 硕士, 讲师。

通信作者: 宋远明(1974—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2015–07–13. **Revised date:** 2015–11–10.

First author: WANG Zhijuan (1975–), female, Master, Lecturer. E-mail: wangzhijuan1975@126.com

Correspondent author: SONG Yuanming (1974–), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: ytusym@126.com

7.0 时,早先已生成的碳硫硅钙石会不稳定^[9];碳硫 硅钙石易在 pH 值大于 12.0 的情况下生成^[10]。Juel 等^[11]建立了 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaSO₄、 CaCO₃和 H₂O 八组分系统的热力学模型,并依此模 型预测碳硫硅钙石只能在该系统中生成但在较高温 度时会分解为二水石膏,且碳硫硅钙石在 AFm 相存 在时不稳定。Jallad 等^[12]认为碳硫硅钙石在 pH 值低 于 12.0 时会与磷酸盐和碳酸盐等离子发生反应,在 pH 值高于 12.0 时基本稳定。但目前对碳硫硅钙石 其他方面稳定性的研究尚较薄弱。

在真实普通硅酸盐胶凝系统中研究碳硫硅钙石 的稳定性相对较难,一方面是由于碳硫硅钙石在实 际情况下一般需要很长时间甚至好多年才能生成, 另一方面是其生成量一般不高,且往往与其他物质 如钙矾石等存在相互干扰。因此,对合成出的纯碳 硫硅钙石直接进行研究是目前较为常用方法^[13-16]。 为此,本研究先采用化学方法合成出纯的碳硫硅钙 石,然后研究其稳定性。此外,钙矾石是普通硅酸 盐水泥混凝土胶凝系统中常见的水化产物,它跟碳 硫硅钙石晶体结构和结晶形貌非常接近,且较为人 熟知。因此,合成出纯的钙矾石,并探讨钙矾石和 碳硫硅钙石稳定性差异。

1 实验

1.1 原料

所用原料均为分析纯,主要有硝酸铝、硝酸钙、 六次甲基四胺、乙酰丙酮、正丙醇、正硅酸乙酯、 无水碳酸钠、碳酸钙、氧化钙、硅酸钠、硫酸钠、 二水石膏、蔗糖和无水乙醇等。

1.2 样品合成

1.2.1 铝酸三钙 按照文献[17]中方法合成铝 酸三钙。将 75.03 g 硝酸铝和 70.85 g 硝酸钙溶解 于 20 mL 去离子水中,并混合均匀,然后将 32.79 g 六次甲基四胺加入该溶液中。在 60℃用磁力搅拌器 搅拌至完全溶解后,加入乙酰丙酮,并搅拌至形成 透明溶胶。该溶胶在 70℃陈化成凝胶,然后在 1 100℃煅烧 3 h,慢冷至室温。将所制备的产物研 磨成细末。

1.2.2 钙矾石 常温常压下,将 0.2 mol 铝酸三钙和 0.6 mol 二水石膏加到 1 L 蒸馏水中,搅拌反应 72 h^[18]。然后低压抽滤,分别用蒸馏水、无水乙醇、丙酮依次冲洗 2 次,并在室温下干燥研磨成粉末。

1.2.3 碳硫硅钙石 在 890 cm³ 的蔗糖溶液(质量

分数为 10%)中加入 13.40 g CaO 溶解,然后加入 22.64 g 硅酸钠、11.30 g 硫酸钠、8.45 g 碳酸钠,再 加入 40 mL 蒸馏水充分搅拌溶解^[14-15]。将装有反应 物的瓶子密封存放于5℃温度下,每周定时摇晃瓶 子,以使反应物混合均匀。反应至 1 a 后,低压抽 滤,先用蒸馏水反复冲洗,再用无水乙醇反复冲洗 3 次,室温下干燥,得到白色样品。

用日本理学公司 D/Max-1200 型 X 射线衍射 (XRD)仪分析所合成出样品的纯度,并不同条件下 处理后的纯碳硫硅钙石和钙矾石进行物相分析,以 评价其稳定性。测试条件: CuK_α,管电压 40 kV, 管电流 30 mA。

1.3 稳定性测试

1.3.1 在碳酸钠溶液中的稳定性 取碳硫硅钙 石或钙矾石样品 3 份(各 0.5 g,下同),分别加入到 40 mL 质量分数为 2.5%、5.0%、10.0%的碳酸钠溶 液中,碳硫硅钙石和钙矾石溶液分别持续搅拌 10 和 5 h 后抽滤,依次用蒸馏水、无水乙醇和丙酮冲 洗残余物(下同),并对其进行 XRD 分析。

将 0.5 g 碳硫硅钙石加入到 40 mL 质量分数为 10.0%的碳酸钠溶液中,搅拌 1、5、10 和 15 h。另 将 0.5 g 钙矾石加入到 40 mL 质量分数为 2.5%的碳 酸钠溶液中搅拌 0.5、1 和 2 h。然后对残余物进行 抽虑和冲洗(同上),再对其进行 XRD 分析。 1.3.2 在氯化钡溶液中的稳定性 取 3 份碳硫硅 钙石,分别加入到 40 mL 质量分数为 5%、10%、 20%的氯化钡溶液中,持续搅拌 1 周后对残余物进 行处理(同上),并对其进行 XRD 分析。

再取3份钙矾石,分别加入到40 mL 质量分数 为0.5%、1%、2%的氯化钡溶液中,持续搅拌0.5h 后对残余物进行处理(同上),并对其进行XRD分析。 1.3.3 热稳定性 先对碳硫硅钙石或钙矾石样品 进行热重分析(TGA)和示差热分析(DTA)测试。设定 热重分析仪 TG 量程为 6.4~9.0 mg,升温速率为 20℃/min,温度范围 30~300℃。

然后称取 0.5g的碳硫硅钙石或钙矾石样品,分别于 50、70 和 90℃烘 5h 后进行 XRD 分析。再称 取约 0.5g 碳硫硅钙石或钙矾石样品,分别在 90 和 70℃烘 0.5、2、10h 后用 XRD 进行分析。

1.3.4 碳化稳定性 称取约 0.5g 碳硫硅钙石或
钙矾石样品,放入标准混凝土碳化箱中进行养护(温度 20 ℃,湿度 70%, CO₂浓度 20%),碳硫硅钙石
养护到 3、5、7 和 10h,钙矾石则养护至 0.5、1、3
和 5h,然后取样进行 XRD 测试。

2 结果与讨论

2.1 化学合成法制得铝酸三钙、钙矾石和碳硫硅钙石的物相分析

所合成出的铝酸三钙(C₃A)、钙矾石和碳硫硅钙石的 XRD 谱分别见图 1 和图 2。



图 2 化学法制得钙矾石和碳硫硅钙石的 XRD 谱 Fig. 2 XRD patterns of synthesized ettringite and thaumasite

从图 1 和图 2 可以看出:这 3 种合成产物的主 要衍射峰与纯铝酸三钙、钙矾石和碳硫硅钙石的 XRD 谱基本一致,说明其纯度很高。还可以看出, 钙矾石和碳硫硅钙石的 XRD 谱较为相似,但钙矾 石的衍射角度比碳硫硅钙石稍低。

2.2 碳酸钠对碳硫硅钙石和钙矾石稳定性影响

图 3~图4给出了碳酸钠对碳硫硅钙石和钙矾石 稳定性的影响。图 3a 为碳硫硅钙石与不同浓度碳酸 钠溶液作用 10h 后反应产物 XRD 谱。由图 3a 可以 看出:当碳酸钠溶液浓度低于 5.0%时,碳硫硅钙石 在 10h 后依然存在,但衍射峰强度随碳酸钠溶液浓 度增加而降低;而当碳酸钠浓度增至 10.0%时,碳 硫硅钙石几乎完全消失。图 3b 为钙矾石与不同浓度 碳酸钠溶液作用 5h 后反应产物 XRD 谱,可以看出, 钙矾石衍射峰在碳酸钠浓度仅为 2.5%时就已完全 消失。特别指出的是,碳硫硅钙石或钙矾石在碳酸 钠溶液中反应后有碳酸钙生成,说明碳酸钙是碳硫 硅钙石或钙矾石与碳酸钠反应后的主要产物之一。 图 4a 为碳硫硅钙石与质量分数为 10.0%碳酸钠溶液 作用不同时间后反应产物的 XRD 谱,在 10.0%碳酸 钠溶液中,碳硫硅钙石衍射峰强度随反应时间而降 低,当反应时间达到 10h 时,碳硫硅钙石几乎完全 消失。图 4b 为钙矾石与质量分数为 2.5%碳酸钠溶 液作用不同时间后反应产物的 XRD 谱,钙矾石与











从上述结果可以得出,碳硫硅钙石或钙矾石 在碳酸钠溶液中均不稳定,但前者稳定性明显高 于后者。

文献[19]研究认为钙矾石在碳酸钠溶液中很容易分解和破坏,碳硫硅钙石则不能。该结论并不准

确,因为图 4a 清楚地显示碳硫硅钙石在 10.0%碳 酸钠溶液中浸泡 10h 后可被完全破坏。究其原因, 文献[19]在研究碳酸钠对碳硫硅钙石的分解作用 时,并未考虑时间的因素,而图 4a 恰恰显示出了浸 泡时间的重要性,即碳酸钠溶液对碳硫硅钙石的破 坏作用需要较长时间才会发生。特别指出的是,由 于碳硫硅钙石和钙矾石的 XRD 谱非常接近(见图 2),在碳硫硅钙石和钙矾石共存系统中,为了准确 鉴定碳硫硅钙石的存在,可以采用 5.0%碳酸钠溶液 对混合物进行处理^[20-21],这样可有效除掉钙矾石, 但需要注意处理时间不能过长(见图 4a),否则碳硫 硅钙石也会被除掉。



(b) 2.5% Na₂CO₃

- 图 4 碳硫硅钙石和钙矾石与碳酸钠溶液反应不同时间生成物 XRD 谱
- Fig. 4 XRD patterns of thaumasite and ettringite reacted with sodium carbonate at different time

2.3 氯化钡对碳硫硅钙石和钙矾石稳定性影响

图 5 为碳硫硅钙石和钙矾石分别与不同浓度氯 化钡反应产物的 XRD 谱。由图 5a 可以看出,即使 在 20%氯化钡溶液中浸泡和反应 1 周,碳硫硅钙石 衍射峰也几乎没显著变化,说明碳硫硅钙石在氯化 钡溶液中是较为稳定的。由图 5b 可见,钙矾石在 0.5%氯化钡溶液中浸泡 0.5 h 后就会完全消失, XRD 谱中主要存在硫酸钡的衍射峰。因此可以看出,碳 硫硅钙石在氯化钡溶液中的稳定性较高,钙矾石 则较差。



- 图 5 碳硫硅钙石和钙矾石与不同浓度氯化钡反应产物 XRD 谱
- Fig. 5 XRD patterns of thaumasite and ettringite reacted with barium chloride at different concentration

2.4 碳硫硅钙石和钙矾石的热稳定性

图 6 为碳硫硅钙石和钙矾石的 TG 和 DTA 曲线。 钙矾 石晶 体结构式为 Ca₆[A1(OH)₆·12H₂O]₂· (SO₄)₃·(H₂O)₂。Moore 等^[22]提出钙矾石晶体为六角 形棱柱体,由柱和平行于柱的 c 轴之间的沟槽组成。 柱的组成为[Ca₃Al(OH)₆·12H₂O]₂,6 个钙连接 24 个水 分子,其中 12 个水分子与 Ca 之间的键长为 0.236~0.255 nm,结合较牢固,称为主顶点水。另外 12 个水分子与 Ca 之间的键长为 0.260~0.275 nm, 键长很弱,称为副顶点水。沟槽由 3 个 SO₄^{2–}和 2 个 H₂O 组成,2 个 H₂O 与柱的结合力很弱,与 Ca 的距离为 0.566 和 0.747 nm。图 6b 显示,钙矾石加 热失水可分为 3 个阶段:第1阶段,所产生的质量 损失可能为沟槽中的两个水分子,在 40~68 ℃之间 即可失去;第2阶段,所产生的质量损失可能为副 顶点水,在68~133℃之间可失去;第3阶段,所产 生的质量损失可能为部分主顶点水,温度在 133~365℃。



(a) Thaumasite





碳硫硅钙石分子式为 Ca₆[Si(OH)₆·12H₂O]₂· (SO₄)₂·(CO₃)₂。碳硫硅钙石晶体结构与钙矾石相似, 可视为在钙矾石晶体结构上进行了如下改变: 柱的 组成由 Al(OH)₆替换为 Si(OH)₆,同时沟槽中的 3 个 SO₄²⁻和 2 个 H₂O 被取代为 2 个 SO₄²⁻和 2 个 CO₃^{2-[22]}。6 个钙连接 24 个水分子,也有主顶点水 和副顶点水之分。由图 6a 可以看出,碳硫硅钙石加 热失水过程可分为 2 个阶段:第1阶段,所产生的质 量损失可能为副顶点水,需要的温度为 100~169℃; 第 2 阶段,所产生的质量损失可能为部分主顶点水, 温度在 169~494℃。

图 7 为碳硫硅钙石和钙矾石在不同温度下加热 5h 后的 XRD 谱。由图 7 可以看出: 当温度为 90 ℃ 时,碳硫硅钙石完全分解,分解产物是碳酸钙和呈 馒头状的无定形物质;当温度达到 70 ℃时,钙矾石 衍射峰就已完全消失。







(b) Ettringite



图 8 为碳硫硅钙石和钙矾石在不同加热时间下的 XRD 谱。从图 8 可以看出,碳硫硅钙石在 90 ℃ 分解程度随时间延长而增加,在 10h 几乎完全分解, 而钙矾石在 70 ℃只需 2h 即可完全分解。

2.5 碳硫硅钙石和钙矾石的碳化稳定性

图 9、图 10 分别为碳硫硅钙石和钙矾石不同碳 化时间下的 XRD 谱。由图 9 可以看出,碳化时间 对碳硫硅钙石的衍射峰几乎没有影响。图 10 则显 示,钙矾石衍射峰强度随碳化时间增加而显著降低, 当碳化时间达到 3 h 时,钙矾石几乎完全消失,同 时出现了二水石膏的衍射峰。说明碳硫硅钙石的碳 化稳定性明显高于钙矾石。

从以上结果来看,碳硫硅钙石在碳酸钠或氯化 钡溶液中的稳定性、热稳定性以及碳化稳定性均明 显优于钙矾石,规律可能有一定普遍性。这与碳硫 硅钙石和钙矾石的结构差异有关。首先,碳硫硅钙石和钙矾石"沟槽"的组成不同,因此它们的"沟槽" 与"柱"间的结合方式亦不同。钙矾石结构中"沟槽" 由3个SO4²⁻和2个H₂O组成,2个H₂O与"柱"之 间形成氢键;而碳硫硅钙石的"沟槽"中由CO3²⁻取代 了2个H₂O分子,CO3²⁻与"柱"之间形成了离子键。 离子键的强度大于氢键,因此碳硫硅钙石的稳定性 要高于钙矾石。其次,碳硫硅钙石和钙矾石"柱"的 结构不同。碳硫硅钙石和钙矾石"柱"结构中都存在 OH⁻中的氧原子和与Ca连接的24个水分子间的氢 键,但后者OH⁻中的氧原子和水分子中的氧原子间 的平均距离大于前者,因此前者氢键强度更高,也 更稳定^[23]。



(b) Ettringite heated at 70 $\,^{\circ}\mathbb{C}$

图 8 碳硫硅钙石和钙矾石在不同加热时间下的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of thau masite and ettringite heated at 70 and 90 $\,\,^\circ\!\mathbb{C}\,$ for different time

此外,有研究^[24-27]认为碳硫硅钙石可由钙矾石 转化而来。化学反应式如下所示:

 $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O +$

 $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O(钙矾石) + 2CaCO_3 + 4H_2O$ = $6CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2CO_2 \cdot 2SO_3 \cdot 30H_2O(碳硫硅钙石) +$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O + Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 4Ca(OH)_2$ 这也从侧面证实碳硫硅钙石的稳定性高于钙矾石。



图 9 碳化时间对碳硫硅钙石稳定性影响

Fig. 9 Effect of carbonation time on stability of thaumasite



图 10 碳化时间对钙矾石稳定性影响 Fig. 10 Effect of carbonation time on the stability of ettringite

相比钙矾石而言,碳硫硅钙石是一种较稳定存 在的物质,因此在水泥混凝土中一旦生成了碳硫硅 钙石将很难将其去除。目前普遍认为碳硫硅钙石的 形成有以下必要条件^[28]:胶凝系统中有 C-S-H、 SO₄²⁻、CO₃²⁻及充足的水分,且温度低于 15 ℃。因 此,控制碳硫硅钙石生成的上述条件,可能是抑制 水泥混凝土碳硫硅钙石侵蚀的较为可行和有效的 措施。

3 结论

1) 碳硫硅钙石和钙矾石在碳酸钠溶液中均不 稳定,但前者稳定性相对较高。钙矾石与质量分数 为2.5%的NaCO₃溶液作用0.5h后即可被完全分解, 而碳硫硅钙石在质量分数为10%的NaCO₃溶液中浸 泡10h后才会被完全破坏。

2) 碳硫硅钙石在氯化钡溶液中的稳定性明显

高于钙矾石。碳硫硅钙石与质量分数为 20%氯化钡 溶液作用 1 周后仍没有明显破坏,而钙矾石与质量 分数为 0.5%的氯化钡溶液仅仅作用 0.5 h 后即可被 完全分解。

3) 碳硫硅钙石的热稳定性高于钙矾石。钙矾石 在 70℃作用 2h 即可被完全破坏,而碳硫硅钙石在 90℃作用 5h 后才可被完全分解。

4) 碳硫硅钙石的碳化稳定性明显高于钙矾石。 在温度 20℃,湿度 70%,CO₂浓度 20%的碳化条件 下,碳化时间为 10h 时碳硫硅钙石未发生显著变化; 钙矾石的碳化程度则随碳化时间的延长而增加,在 3h 后钙矾石几乎完全分解。

参考文献:

- NEVILLE A. The confused world of sulfate attack on concrete [J]. Cem Concr Res, 2004, 34(8): 1275–1296.
- [2] KÖHLER S, HEINZ D, URBONAS L. Effect of ettringite on thaumasite formation [J]. Cem Concr Res, 2006, 36(4): 697–706.
- [3] BASSUONI M T, NEHDI M L. Durability of self-consolidating concrete to sulfate attack under combined cyclic environments and flexural loading [J]. Cem Concr Res, 2009, 39(3): 206–226.
- [4] RAHMAN M M, BASSUONI M T. Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation [J]. Constr Build Mater, 2014, 73(12): 652–662.
- [5] MIRVALAD S, NOKKEN M. Minimum SCM requirements in mixtures containing limestone cement to control thaumasite sulfate attack [J]. Constr Build Mater, 2015, 84(6): 19–29.
- [6] 高礼雄, 杜雪刚, 孔丽娟. 碳硫硅钙石形成机制的定量分析[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(5): 711–714.
 GAO Lixiong, DU Xuegang, KONG Lijuan. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(5): 711–714.
 [7] 技长概 刘太玉 白胶結 第 球球法水泥工艺環境共振工制体策
- [7] 杨长辉,刘本万,向晓斌,等.碱矿渣水泥石抗碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀性能[J]. 建筑材料学报,2015,18(1):44-48.
 YANG Changhui, LIU Benwan, XIANG Xiaobin, et al. J Build Mater (in Chinese), 2015, 18(1):44-48.
- [8] TESCH V, MIDDENDORF B. Occurrence of thaumasite in gypsum lime mortars for restoration [J]. Cem Concr Res, 2006, 36(8): 1516–1522.
- [9] GAZE M E, CRAMMOND N J. The formation of thaumasite in a cement: lime: sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solutions [J]. Cem Concr Compos, 2000, 22(3): 209–222.
- [10] ZHOU Q, HILL J, BYARS E A, et al. The role of pH in thaumasite sulfate attack [J]. Cem Concr Res, 2006, 36(1): 160–170.
- [11] JUEL I, HERFORT D, GOLLOP R, et al. A thermodynamic model for predicting the stability of thaumasite [J]. Cem Concr Compos, 2003,

25(8): 867-872.

University, 2003.

- [12] JALLAD K N, SANTHANAM M, COHEN M D. Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels [J]. Cem Concr Res, 2003, 33(3): 433–437.
- [13] AGUILERA J, BLANCO VARELA M T, VÁZQUEZ T. Procedure of synthesis of thaumasite [J]. Cem Concr Res, 2001, 31(8): 1163–1168.
- [14] MATSCHEI T. Thermodynamics of cement hydration [D]. Aberdeen: University of Aberdeen, 2007.
- [15] CILIBERTO E, IOPPOLO S, MANUELLA F. Ettringite and thaumasite: A chemical route for their removal from cementious artefacts [J]. J Cult Herit, 2008, 9(1): 30–37.
- [16] MARTINEZ-RAMIREZ S, BLANCO VARELA M T, RAPAZOTE J. Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration [J]. Constr Build Mater, 2011, 25(1): 21–29.
- [17] 陈红霞.水泥熟料矿物的溶胶-凝胶法制备及其水化研究[D].上海: 同济大学, 2003.
 CHEN Hongxia. Research on preparation of cement clinker minerals by sol-gel method (in Chinese, dissertation). Shanghai: Tongji
- [18] ODLER I, COLÁN-SUBAUSTE J. Investigations on cement expansion associated with ettringite formation [J]. Cem Concr Res, 1999, 29(5): 731–735.
- [19] AARDT JHPV, VISSER S. Thaumasite formation: A cause of deterioration of portland cement and related substances in the presence of sulphates [J]. Cem Concr Res, 1975, 5(3): 225–232.
- [20] COLLEPARDI M. Thaumasite formation and deterioration in historic buildings [J]. Cem Concr Compos, 1999, 21(2): 147–154.
- [21] 邓德华,肖佳,元强,等. 水泥基材料中的碳硫硅钙石[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(4): 400–409.
 DENG Dehua, XIAO Jia, YUAN Qiang, et al. J Build Mater (in Chinese), 2005, 8(4): 400–409.
- [22] MOORE A E, TAYLOR H F W. Crystal structure of ettringite [J]. Acta Crystallogr B, 1970, 26(4): 386–393.
- [23] BARNETT S J, ADAM C D, JACKSON A R W. Solid solutions between ettringite, Ca₆Al₂(SO4)₃(OH)₁₂·26H₂O, and thaumasite, Ca₃SiSO₄CO₃(OH)₆·12H₂O [J]. J Mater Sci, 2000, 35(16): 4109–4114.
- [24] BENSTED J. Thaumasite-direct, woodfordite and other possible formation routes [J]. Cem Concr Compos, 2003, 25(8): 873–877.
- [25] PURNELL P, FRANCIS O J, PAGE C L. Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries [J]. Cem Concr Compos, 2003, 25(8): 857–860.
- [26] BASSUONI M T, NEHDI M L. Durability of self-consolidating concrete to sulfate attack under combined cyclic environments and flexural loading [J]. Cem Concr Res, 2009, 39(3): 206–226.
- [27] RAHMAN M M, BASSUONI M T. Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation [J]. Constr Build Mater, 2014, 73(12): 652–662.
- [28] CRAMMOND N J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK [J]. Cem Concr Compos, 2003, 25(7): 809–818.