

# X衍射K值法定量相测定碳硫硅钙石含量的研究

韩国旗<sup>1,2</sup>, 温 勇<sup>1</sup>, 王 超<sup>1</sup>, 李宇航<sup>2</sup>

<sup>1</sup>新疆大学建筑工程学院, 新疆 乌鲁木齐

<sup>2</sup>喀什大学土木工程学院, 新疆 喀什

收稿日期: 2024年3月30日; 录用日期: 2024年5月12日; 发布日期: 2024年5月20日

## 摘 要

硫酸盐侵蚀混凝土所产生的碳硫硅钙石与水化产物钙矾石难以区分, 为解决因钙矾石影响而难以准确定量测定碳硫硅钙石这一问题, 本文首先利用X衍射和Raman光谱法定性确定了碳硫硅钙石的存在。然后基于碳硫硅钙石和钙矾石在氯化钡溶液中化学稳定性的差异, 通过化学反应去除了样品中的钙矾石, 再利用X衍射K值法定量相分析了样品中碳硫硅钙石含量。研究结果表明, 去除样品中的钙矾石后, 通过引入X衍射定量相K值法测定, 不同比例内标物的样品中碳硫硅钙石的含量一致。上述实验结果符合相同样品的物相比例不变的原则, 表明选择性去除钙矾石后再用X衍射K值法定量分析碳硫硅钙石含量的测试方法可行, 该方法可以为混凝土碳硫硅钙石破坏的定量分析提供依据。

## 关键词

碳硫硅钙石, 钙矾石, 物相定量分析, K值法

# A Study on Quantitative Phase Determination of Thaumassite Content by K-Value Method of X-Ray Diffraction

Guoqi Han<sup>1,2</sup>, Yong Wen<sup>1</sup>, Chao Wang<sup>1</sup>, Yuhang Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Civil Engineering and Architecture, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang

<sup>2</sup>College of Civil Engineering, Kashi University, Kashi Xinjiang

Received: Mar. 30<sup>th</sup>, 2024; accepted: May 12<sup>th</sup>, 2024; published: May 20<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

It is difficult to distinguish between the thaumasite produced by sulphate attack on concrete and the hydration product ettringite. In order to solve the problem of the difficulty of accurate quantitative determination of thaumasite due to the influence of ettringite, this paper firstly qualitatively determines the presence of thaumasite by the X-ray diffraction and Raman spectroscopy method. Then, based on the difference in chemical stability between thaumasite and ettringite in barium chloride solution, ettringite in the samples was removed by chemical reaction, after which the samples were analysed for the content of thaumasite by using the quantitative phase of K-value method of X-ray diffraction. The results of the study showed that after removing ettringite from the samples, the content of thaumasite in the samples with different ratios of internal standards was consistent, as determined by the introduction of the X-diffraction quantitative phase K-value method. The experimental results are in accordance with the principle of constant ratio of phases of the same sample. It is shown that the test method of removing ettringite and then quantifying the content of thaumasite by K-Value Method of X-ray Diffraction is feasible. This method can provide a basis for the quantitative analysis of thaumasite-type failure in concrete.

## Keywords

Thaumasite, Ettringite, Phase Quantitative Analysis, K-Value Method

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

常温下, 因硫酸盐侵蚀所生成的石膏、钙矾石等膨胀性产物是导致水泥基材料耐久性快速劣化最为重要的化学因素之一[1] [2] [3] [4] [5]。近年来, 国内外学者发现在低温下(日均温 10℃以下)硫酸盐侵蚀后会额外生成碳硫硅钙石[6] [7], 虽然碳硫硅钙石不会引起混凝土体积的变化, 但是会不断消耗水泥基材料中作为强度主要提供者的 C-S-H 凝胶, 由外及内地将其转变成一种灰白色的无强度的败絮状泥沙混合物, 最终导致水泥基材料失去强度, 发生解体式破坏[8] [9] [10]。这种渐进式破坏并不会出现宏观可测的膨胀或开裂, 在低温碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀(thaumasite sulfate attack, TSA)的前中期, 几乎无法观察到混凝土任何变化, 只有到侵蚀后期才会观察到较为明显的腐蚀产物[11] [12], 因此, TSA 具有很强的隐蔽性, 这对于基础设施的耐久性和安全运营产生了巨大的安全隐患。

定量分析水泥基材料混合物中的碳硫硅钙石是细化外界因素对 TSA 影响的前提, 由于碳硫硅钙石和钙矾石在结构和化学成分上具有相似的特征, 常规检测手段难以在混合物中对二者进行区分。两者的晶体结构同属六方柱状, 其形貌极为相似, 难以通过扫描电镜进行区分[9]。因二者的各晶面衍射角度几乎重叠[13] [14] (表 1), 采用 X 衍射分析方法来鉴别碳硫硅钙石和钙矾石也难以达成。在 Raman 光谱中, 碳硫硅钙石的特征峰有 658、990 和 1088  $\text{cm}^{-1}$ , 而钙矾石也同样含有 990 和 1088  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰[12]。此外, 虽然钙矾石和碳硫硅钙石的热稳定性具有差异, 钙矾石在 70℃时可快速分解, 而碳硫硅钙石的快速分解温度在 90℃以上, 但碳硫硅钙石在 70℃时也会产生一定程度的分解[15] [16], 因此也难以通过热稳定性的差异对二者进行精确定量。Skibsted 等[17]和使用  $^{29}\text{Si}$  交叉极化魔角旋转固体核磁共振方法对碳硫

硅钙石进行了定量分析, 但该方法需要昂贵的设备同时误差相对较大。Barnet 等[18]在 XRD 技术的基础上通过建立模型定量分析了混合物中的碳硫硅钙石的含量, 该方法需要复杂的数据拟合处理。宋远明等[19]通过化学方法定量分析了混合物中的碳硫硅钙石, 该方法需要根据含硫水化产物在不同溶液中的溶解特性、热稳定性等特点, 分别消除石膏、可溶性硫酸盐、硫化物、高硫型水化硫铝酸钙(钙矾石)、单硫型水化硫铝酸钙等含硫水化产物干扰, 再对含碳硫硅钙石溶液进行处理, 最后用滴定的方法对碳硫硅钙石进行定量。

为了消除钙矾石对碳硫硅钙石定量分析的干扰, 本文参照文献[19]采用氯化钡选择性去除钙矾石, 再利用 X 射线 K 值法定量相分析测定碳硫硅钙石, 以期建立较为可靠的混凝土中碳硫硅钙石的快速定量测定方法, 对确定外界因素对碳硫硅钙石的量化影响, 针对性防范 TSA 研究有重要意义。

**Table 1.** Diffraction parameters of thaumasite and ettringite

**表 1.** 碳硫硅钙石和钙矾石的衍射参数

物相		粉末衍射参数				
Thaumasite	2θ	9.2306	23.4568	16.0227	35.8236	32.8952
	Intensity	100	31	27	20	19
Ettringite	2θ	9.1369	15.8594	23.0306	35.1653	32.4172
	Intensity	100	42	30	26	22

## 2. 试验材料与方法

### 2.1. 试验材料

试验所用辅助分析材料及规格如表 2 所示, 基准水泥的化学组成和主要熟料矿物组成见表 3, 基准水泥的基本物理性能和力学性能见表 4。

**Table 2.** Materials and specifications

**表 2.** 材料及规格

名称	规格	生产厂家
基准水泥	P-I 42.5	山东鲁城水泥有限公司
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	光谱纯	天津市光复精细化工研究所
CaCO <sub>3</sub>	分析纯	广东省西陇科学股份有限公司
MgSO <sub>4</sub>	分析纯	广东省西陇科学股份有限公司
Ca(OH) <sub>2</sub>	分析纯	广东省西陇科学股份有限公司
二水合氯化钡	分析纯	天津市盛奥化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市大茂化学试剂厂

**Table 3.** Chemical composition of baseline cement (%)

**表 3.** 基准水泥的化学组成(%)

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> Oeq	f-CaO	CL <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
含量	21.88	4.42	3.18	62.2	2.38	2.53	0.53	0.87	0.01	56.23	22.08	6.4	10.28

**Table 4.** Physical properties of reference cement**表 4.** 基准水泥的物理性能

细度 0.08/%	密度 g/cm <sup>3</sup>	比表面积 m <sup>2</sup> /kg	标准稠度 %	安定性雷氏法 /mm	凝结时间(min)		抗折强度(MPa)		抗压强度(MPa)	
					初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
1.1	3.16	342	26.4	0.1	157	227	5.7	8.1	27.2	49.6

## 2.2. 配合比及样品制备

### 2.2.1. 试验配合比

为使试验样品短期内快速生成碳硫硅钙石，试验中通过内掺 33.3wt% 的石灰石粉，为净浆试样提供参与 TSA 反应的足量碳酸根，试件的配合比见表 5。

**Table 5.** Cement slurry mix ratio**表 5.** 水泥净浆配合比

W/B	水(kg)	水泥(kg)	石灰石粉(kg)
0.4	289.3	542.4	180.8

### 2.2.2. 样品制备

碳硫硅钙石生成试验选用净浆试件，试件尺寸为 40 mm × 40 mm × 10 mm，每组 18 块。1 d 后拆模，将试件在 20 ± 1 °C 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液中养护 27 d，再将 18 块试件彼此间隔完全浸泡在质量浓度为 15% 的硫酸镁溶液中，浸泡箱中试件质量与溶液质量比为 1:5，将浸泡箱放置在温度为 5 ± 2 °C 恒温箱中，每月更换一次浸泡溶液。180 d 后，取出试件破碎。为终止水化，将破碎小块体放入无水乙醇溶液中浸泡 1 d，之后取适量样品在 50 °C 烘箱中烘干，再将烘干后的样品用玛瑙研钵研磨至通过 325 目筛子的粉体作为待测试样基体。

## 2.3. 测试方法

### 2.3.1. X 射线 K 值法定量相分析原理

X 射线衍射定量分析法[20] [21] [22]是一种常用的物相定量分析方法，所依据的原理是一定条件下，混合物中某物质所产生的衍射强度与其含量成正比。即满足式(1)：

$$I_i = C_i \frac{w_i / \rho_i}{\mu_m} \quad (1)$$

式中： $I_i$  为混合物中  $i$  相衍射线的强度； $C_i$  为与  $i$  相有关的常数； $W_i$  为混合物中  $i$  相的质量分数，%； $\rho_i$  为  $i$  相的密度； $\mu_m$  为混合物的质量吸收系数。

由于  $C_i$  和  $\mu_m$  在实际定量分析工作中难以计算，于是采用诸如内标法、外标法或 K 值法等实验处理方式避免繁杂的计算。K 值法因不受样品基体吸收效应的影响，分析精度较高，该方法在工业中应用较为广泛。K 值法对试样进行定量分析时，某物质的衍射线累积强度和试样中该相的含量满足公式如下：

$$\frac{I_b}{I_a} = \frac{K_b}{K_a} \times \frac{W_b}{W_a} \quad (2)$$

式中： $I_a$ 、 $I_b$  为待测样品加入参比物质后 a 相、b 相晶面的衍射线累积强度； $K_a$ 、 $K_b$  为比例数，对同一辐射，该常数与待测 a 相、b 相及参比物质有关； $W_a$ 、 $W_b$  为待测样品中 a 相、b 相的质量含量。

为减少受择优取向的干扰，试验中每个样品均重复制样 3 次进行测试，比较其衍射强度的绝对差值是否满足重复性。所选取的参比物质为光谱纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，该物质经过 X 射线衍射仪检测，并与 JCPDS 卡片进行对比，结果表明二者完全一致，且无其他化合物的衍射峰。

### 2.3.2. 测试分析

Raman 光谱法采用德国布鲁克有限公司生产的 SENTERRA 激光显微共聚焦拉曼光谱仪，532 nm 激光器，功率 25 mW，测试光谱范围为 1500~100  $\text{cm}^{-1}$ 。

X 射线衍射分析采用德国布鲁克有限公司所生产的 D8 AdvanceX 射线粉末衍射仪，Cu 靶，衍射角为  $5^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描速度为 0.02°/sec，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA。

测试分析过程为：首先采用 Raman 光谱法对基体试样中的碳硫硅钙石进行定性分析；然后在基体试样中分别以样品质量 10%、20% 和 30% 的比例加入内标物光谱纯氧化铝进行均匀混合制样，采用 X 射线 K 值法对未经过化学消除钙矾石的试样进行定量测定；最后通过选择性化学反应消除试样中的钙矾石，采用内标物光谱纯氧化铝以基体样品质量 10%、20% 和 30% 的比例加入样品进行均匀混合制样，再利用 X 射线 K 值法定量相分析，建立碳硫硅钙石的测定标准曲线后进行样品中碳硫硅钙石的快速定量测定。具体测试样品编号、组成、样品处理方法及分析测试内容见表 6。

Table 6. Test and analysis methods for samples

表 6. 样品的测试分析方法表

样品编号	样品组成	样品处理方法
S-1	1 g 试样基体	研磨
S-2	1 g 试样基体 + 0.1 g $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	均匀混合 + 研磨
S-3	1 g 试样基体 + 0.2 g $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	均匀混合 + 研磨
S-4	1 g 试样基体 + 0.3 g $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	均匀混合 + 研磨
S-5	1 g 试样基体 + 氯化钡溶液 + 0.1 g $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	烘干 + 均匀混合 + 研磨
S-6	1 g 试样基体 + 氯化钡溶液 + 0.2 g $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	烘干 + 均匀混合 + 研磨
S-7	1 g 试样基体 + 氯化钡溶液 + 0.3 g $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	烘干 + 均匀混合 + 研磨

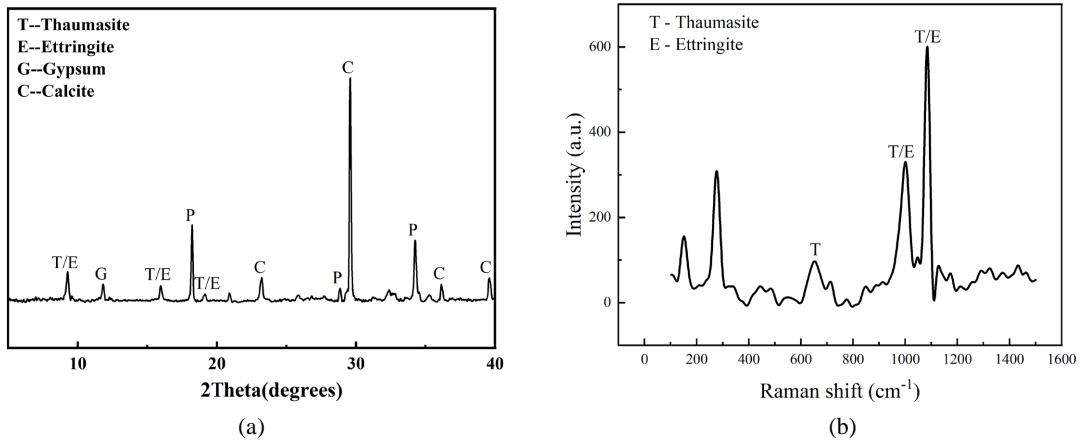
## 3. 结果分析与讨论

### 3.1. 试样中碳硫硅钙石的定性分析

图 1 为 S-1 号样品 XRD 谱图和 Raman 分析结果，由图 1(a)可以看出，S-1 号样品 XRD 物相检索的物质有方解石、氢氧化钙、石膏、和钙矾石，由于碳硫硅钙石和钙矾石具有极为接近的衍射峰，因此无法确定其中含有碳硫硅钙石。通过图 1(b)的 Raman 谱图可以看出该样品具有碳硫硅钙石和钙矾石的特征峰值。据此可定性判定 S-1 号样品中确实存在碳硫硅钙石。由于 S-1 号样品中除了上述检索出来的几种结晶物质外仍存在非晶相和未知相，因此运用 XRD 定量分析方法只能对样品中可检索出来的结晶相物质进行相对含量计算，计算获得的相对含量数据只可以进行单一样品结晶相物质的比例关系比较，而不能定量分析结晶相物质的实际含量及其变化量，计算结果见表 7。

### 3.2. 试样中碳硫硅钙石的半定量分析

为了定量测定样品中结晶物相的实际含量，试验中采用 XRD 定量相 K 值法进行定量分析。测试结果如图 2 所示，S-2、S-3 和 S-4 三个样品依照表 6，每克样品分别加入 0.1 g、0.2 g 和 0.3 g 光谱纯氧化铝



**Figure 1.** XRD (a) and Raman spectrum (b) of S-1 (T, E, G, C and P stand for the speak of thaumasite, ettringite, gypsum, calcite and calcium hydroxide respectively)

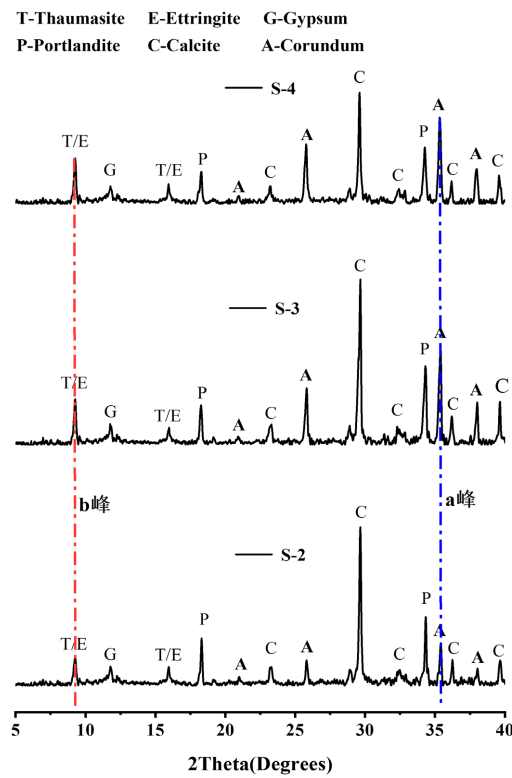
**图 1.** S-1 号样品 XRD (a)和 Raman (b)谱图(T 表示碳硫硅钙石、E 表示钙矾石、G 表示石膏、C 表示方解石、P 表示氢氧化钙)

**Table 7.** Relative contents of crystalline phases of sample S-1

**表 7.** S-1 号样品结晶物相的相对含量表

物相名称	C	P	G	T 或 E 或 T + E
相对含量(%)	59.70	20.00	6.40	13.90

备注：T + E 指碳硫硅钙石和钙矾石共聚物。



**Figure 2.** XRD spectrum of samples S-2, S-3, and S-4

**图 2.** S-2、S-3、S-4 号样品的 XRD 谱图



作为内标物,即每克样品中氧化铝的质量百分比  $w_a$  即为 9.1%、16.7%和 23.1%。通过查  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 PDF#50-1496、钙矾石的 PDF#41-1451 和碳硫硅钙石的 PDF#46-1360 可知,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 K 值为 0.99, 钙矾石的 K 值为 1.66, 碳硫硅钙石的 K 值为 1.91。由于 S-2、S-3 和 S-4 三个样品中钙矾石和碳硫硅钙石共存且难以区分,因此在使用式 2 进行定量计算时则存在 K 值难以确定的问题。表 8 中列出了分别采用钙矾石的 K 值和碳硫硅钙石的 K 值的计算结果。由表 8 结果可见,经过 XRD 定量相 K 值法测定后,样品中钙矾石和碳硫硅钙石的总量在样品中整体含量约为 1.95%~2.40%。并且由于无法确定 b 峰积分面积所对应的 K 值,以单一样品的 K 值计算所得结果偏差不得超过 5%。但以钙矾石和碳硫硅钙石的 K 值间数值偏差高达 20%,因此单一的 XRD 定量相 K 值法测定结果的准确性仍存疑。

**Table 8.** Measurement results of semi-quantitative analyses

**表 8.** 样品半定量分析的测定结果

样品编号	a-峰面积	b-峰面积	$K_a$	$w_a$	$K_b$ (T)	$w_b$ (T)	$w_{b0}$ (T)	$K_b$ (E)	$w_b$ (E)	$w_{b0}$ (E)
S-2	662	253	0.99	9.10%	1.91	1.80%	1.98%	1.66	2.10%	2.31%
S-3	1923	381	0.99	16.70%	1.91	1.70%	2.04%	1.66	2.00%	2.40%
S-4	1770	221	0.99	23.10%	1.91	1.50%	1.95%	1.66	1.80%	2.34%

注:  $w_b$  指掺氧化铝后样品中碳硫硅钙石或钙矾石含量,  $w_{b0}$  指扣除样品中氧化铝后的碳硫硅钙石或钙矾石含量。

### 3.3. 试样中碳硫硅钙石的定量分析

由 2.2 中碳硫硅钙石的半定量分析可知, XRD 定量相 K 值法对于能确定衍射谱图中积分面积所对应的物相的 K 值,是可以通过计算获得可靠的分析结果。但对于低温环境中受硫酸盐侵蚀后水泥基材料中硫酸盐侵蚀产物的定量分析,困难以区分出碳硫硅钙石和钙矾石而备受困扰。

文献[19]研究表明碳硫硅钙石和钙矾石在特定的溶液中具有不同的溶解特性。因此,本研究参照该文献选择性溶解钙矾石的化学方法,去除样品中的钙矾石后,再进行碳硫硅钙石的 XRD 定量相 K 值法测定。

对去除钙矾石前后样品进行 XRD 测试,从图 3 中对比 S-1 和 S-5 可以看出, S-1 号样品中原有的石膏峰、以及无法明确判定的钙矾石和碳硫硅钙石峰消失了。而去除了钙矾石的 S-5 号样品中则出现了硫酸钡和内标物氧化铝的相关衍射峰,据此推断 S-5 号样品中钙矾石和石膏与氯化钡反应生成了硫酸钡。

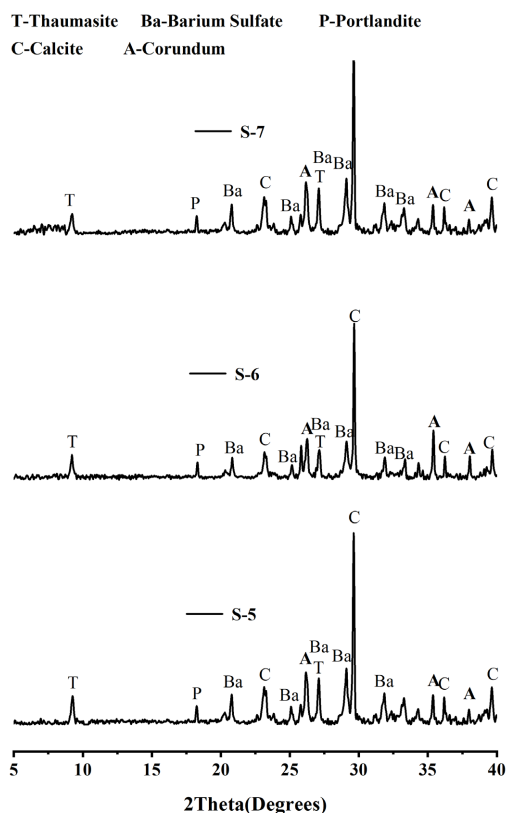
图 4 是 S-5、S-6 和 S-7 号三个去除钙矾石后,按比例加入内标物光谱纯氧化铝样品的 XRD 谱图,通过对谱图进行解析,获得表 9 所示的 XRD 定量相 K 值法相关参数,将相关参数代入式 2 可得出加入不同比例内标物的样品中碳硫硅钙石含量几乎相同,约为 0.80%。因为本文所测样品为同一样品,仅仅是按比例加入内标物,因此这一计算结果符合同一样品的物相比例不变的原则。

结果表明,通过用氯化钡溶液对样品中钙矾石进行选择性去除后,再利用 XRD 定量相 K 值法进行定量测定碳硫硅钙石含量时,可以更准确地确定出碳硫硅钙石衍射峰的峰面积,并且能够准确获取相应 K 值,因此可获得较为可靠的碳硫硅钙石的定量测定结果。

**Table 9.** Parameters related to the K-value method after removal of caliche

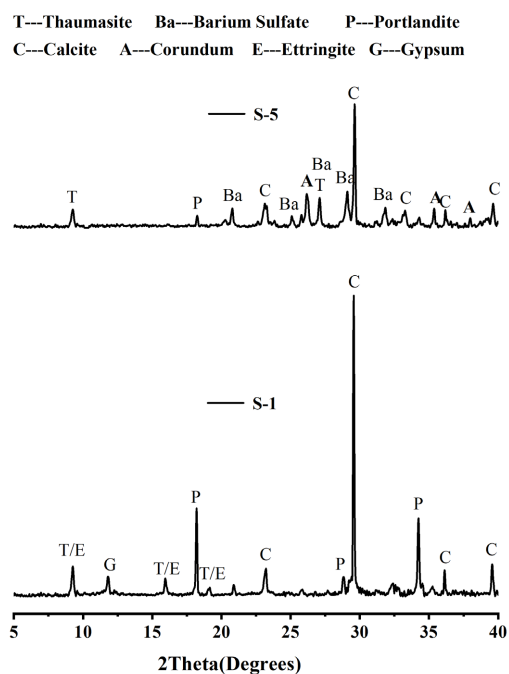
**表 9.** 去除钙矾石后 K 值法相关参数

样品	a-峰面积	b-峰面积	$K_a$	$K_b$	$w_a$	$w_b$	$w_{b0}$
S-5	442	70	0.99	1.91	9.10%	0.73%	0.80%
S-6	687	50	0.99	1.91	16.70%	0.67%	0.80%
S-7	856	46	0.99	1.91	23.10%	0.62%	0.81%



**Figure 3.** XRD spectrum of samples before and after removal of calomelite

**图 3.** 去除钙矾石前后样品的 XRD 谱图



**Figure 4.** XRD spectrum of samples S-5, S-6 and S-7

**图 4.** S-5、S-6、S-7 号样品的 XRD 谱图



## 4. 结论

本文通过 Raman 光谱法定性分析了 $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下, 在 15% 硫酸镁溶液中浸泡 3 个月的水泥基净浆试件中存在一定量的碳硫硅钙石, 利用氯化钡与碳硫硅钙石和钙矾石反应生成硫酸钡的反应速率差异, 提出先选择性地去除钙矾石, 再利用 XRD 定量相 K 值法进行碳硫硅钙石含量的定量测定方法。具体结论如下:

1) 去除钙矾石前, 由于不能明确 XRD 衍射峰所对应的物相和其 K 值, 使得碳硫硅钙石定量测定结果存在较大的不确定性, 其偏差可达到 20%;

2) 依据化学稳定性差异, 采用氯化钡溶液能够有效去除混合物中的钙矾石; 去除钙矾石后, 通过 XRD 定量相 K 值法测定加入不同比例内标物后的样品, 得出相同样品碳硫硅钙石的含量一致, 符合同样品的物相比例不变的原则, 表明该方法可以对混凝土中的碳硫硅钙石快速定量分析。

## 基金项目

新疆维吾尔自治区自然科学基金青年项目(2021D01B04); 国家自然科学基金资助项目(52168036)。

## 参考文献

- [1] 张超, 温勇, 李宇航, 等. 内掺白云石水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(7): 2317-2325.
- [2] 吴萌, 张云升, 刘志勇, 等. 水泥基材料碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2270-2283.
- [3] Kobayashi, M., Takahashi, K. and Kawabata, Y. (2023) Deterioration of Cement-Based Materials in Low-Temperature Seawater. *Materials*, **16**, Article No. 5278. <https://doi.org/10.3390/ma16155278>
- [4] 谢超, 王起才, 于本田, 等. 不同侵蚀温度下水泥基复合胶凝材料抗硫酸盐腐蚀性分析[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(4): 571-578+584.
- [5] Rabahi-Touloum, N. and Brara, A. (2021) The Occurrence of Thaumasite in Newly Built Concrete Constructions under the Semi-Arid Climate of Northeastern Algeria. *Materials and Structures*, **54**, Article No. 69. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01674-1>
- [6] Rahman, M.M. and Bassuoni, M.T. (2014) Thaumasite Sulfate Attack on Concrete: Mechanisms, Influential Factors and Mitigation. *Construction and Building Materials*, **73**, 652-662. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.034>
- [7] Yang, Z., Zhang, W., Zhu, H., et al. (2023) Thaumasite Form of Sulfate Attack in Ettringite Rich-Ternary Systems: Effects of Limestone Filler, Etching Solutions and Exposure Temperature. *Developments in the Built Environment*, **15**, Article ID: 100208. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100208>
- [8] Jiang, D.B., Li, X.G., Jiang, W.G., et al. (2020) Effect of Tricalcium Aluminate and Sodium Aluminate on Thaumasite Formation in Cement Paste. *Construction and Building Materials*, **259**, Article ID: 119842. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119842>
- [9] Freyburg, E. and Berninger, A.M. (2003) Field Experiences in Concrete Deterioration by Thaumasite Formation: Possibilities and Problems in Thaumasite Analysis. *Cement and Concrete Composites*, **25**, 1105-1110. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00135-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00135-5)
- [10] 刘娟红, 邹敏, 李康, 等. 碳酸盐环境下水泥基材料性能劣化与腐蚀破坏的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(19): 92-100.
- [11] Sahu, S., Exline, D.L. and Nelson, M.P. (2002) Identification of Thaumasite in Concrete by Raman Chemical Imaging. *Cement and Concrete Composites*, **24**, 347-350. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00086-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00086-5)
- [12] Uchikawa, H. and Uchida, S. (1974) The Analysis of Ettringite in Hardened Cement Paste. *Cement and Concrete Research*, **4**, 821-834. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(74\)90053-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(74)90053-2)
- [13] Jacobsen, S.D., Smyth, J.R. and Swope, R.J. (2003) Thermal Expansion of Hydrated Six-Coordinate Silicon in Thaumasite,  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, **30**, 321-329. <https://doi.org/10.1007/s00269-003-0328-0>
- [14] Goetz-Neunhoeffer, F. and Neubauer, J. (2006) Refined Ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) Structure for Quantitative X-Ray Diffraction Analysis. *Powder Diffraction*, **21**, 4-11. <https://doi.org/10.1154/1.2146207>
- [15] 王志娟, 郭川川, 宋远明, 等. 碳硫硅钙石和钙矾石的稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 292-298.

- 
- [16] 丁天. 碳硫硅钙石结构鉴定及特性研究[D]: [硕士学位论文]. 烟台: 烟台大学, 2015.
- [17] Saibsted, J., Rasmussen, S., Herfort, D., *et al.* (2003)  $^{29}\text{Si}$  Cross-Polarization Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy—An Efficient Tool for Quantification of Thaumasite in Cement-Based Materials. *Cement and Concrete Composites*, **25**, 823-829. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00108-2)
- [18] Barnett, S.J., Adam, C.D., Jackson, A.R.W., *et al.* (1999) Identification and Characterisation of Thaumasite by XRPD Techniques. *Cement and Concrete Composites*, **21**, 123-128. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00019-5)
- [19] 宋远明, 赵宇, 王志娟. 碳硫硅钙石的化学定量分析[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6): 1518-1523.
- [20] 单小兵, 张其土, 李玉华. X射线K值法在水泥物相中的应用[J]. 理化检验-物理分册, 2002, 38(8): 342-345.
- [21] 李玉华, 徐风广, 王娟, 等. 水泥水化物中钙矾石的X射线定量分析[J]. 光谱实验室, 2003, 20(3): 334-337.
- [22] 黄继武. 多晶材料X射线衍射: 实验原理, 方法与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.