

高鋁水泥耐久性研討

林維明

The Research on the Durability of High Alumina Cement

Wei-Ming Lin

摘要

高鋁水泥是一種快硬早強之水硬性膠凝材料，其主要礦物組成爲鋁酸一鈣和二鋁酸一鈣等鋁酸鹽是鋁酸鹽水泥系統中最重要的一種商品，適用於軍事工程、緊急搶修工程、冬季嚴寒施工及要求早強之特殊工程。同時其耐高溫、抗硫酸鹽及海水腐蝕性能好，水化時生成鋁膠使漿體結構緻密具有抗滲透性，而且對含碳酸以及含稀酸也有很好的穩定性，但對鹼性溶液之耐蝕性不佳，且由於晶型轉換而影響其長期強度，故不宜作永久性承載之結構工程。故本文將探討其一般性質及耐久性問題，以供工程界正確選用此類材料之參考。

關鍵詞：高鋁水泥，水化生成物，晶型轉化，耐久性

ABSTRACT

High alumina cement is a rapid hardening (high early strength) hydraulic cement. Its principal mineralogical phase is monocalcium aluminate (CA) and Calciam bialummate (CA₂) and secondary phases are C₁₂A₇, α A(alamina), C₂S, Ferrites, C₄AF, etc. It is used for refractory concrete and emergency repair, especially in cold weather. It does not release free lime on hydration with water, also show excellent resistance to chemical attack.

The Composition of hydration product shows a time temperature dependency the low temperatare hydration product hexagonal phase CAH₁₀and C₂AH₈ is thermodynamically unstable, and it tends to convert to a more stable compound cubic phase C₃AH₆. This Con version will cause an increase in porosity and loss in strength, thus the resistance to atmosphere carbonation and steel corrosion in concrete would be reduced. Therefore it is not recommended for structural use. In this paper the typical properties will be review and discussed. It is hoped these information is helpful for industry in utilizing of this material.

Keywords:High alumina cement, Hydration Product Phase ConVersion, Durability.

一、高鋁水泥之一般性質

(一)熟料組成

高鋁水泥中之氧化物成分如表 1 所示。

Al₂O₃含量小於40%者爲灰色至黑色，全世界產量中所佔比例最大，其來源爲紅矽土是氧化鋁最便宜的及最廣泛者。而第三類水泥來源之白矽土

表 1 高鋁水泥之礦物組成⁽¹⁾
Table. 1 The principal compounds of high-alumina cement.

單位 %

類別	顏色	產品	A	C	S	F	T	M	N	K	氧化鋁來源
1	灰至黑	Foudu水泥	39.0	38.5	4.5	16.5	2.5	0.6	0.1	0.15	紅矾土
2	淡灰	Secar52	50.4	36.6	6.7	3.2	2.1	0.1	0.1	0.03	紅矾土
3	灰白或 淡灰	Secar71	70.1	27.0	0.35	0.25	0.05	0.2	0.35	0.05	白矾土
4	白色	Secar80	80.5	18	0.2	0.15	0.03	0.1	0.25	0.03	氧化鋁

表 2 鋁酸鈣活性對比⁽¹⁾

Table. 2 The relative reaction activation of calcium aluminate.

相	C ₈ A	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂
C/A	3	1.7	1	0.5
活性	很快	很快	快	慢

較不易取得。本文所用水泥化學縮寫符號如下所示：

水泥化學縮寫符號

A : Al ₂ O ₃	T : TiO ₂
C : CaO	M : MgO
S : SiO ₂	N : Na ₂ O
F : Fe ₂ O ₃	K : K ₂ O

鋁酸鈣之活性隨CaO之含量增加而遞增可由表 2 定量說明。

表 1 中，第一類高鋁水泥之主礦物相為CA、次相為C₁₂A₇、C₂S、C₄AF及鐵酸鹽，而第四類之主礦物為CA及CA₂而次相為C₁₂A₇及αA，鋁酸一鈣(CA)為高鋁水泥的主要膠凝組成份。高鋁水泥熟料之玻璃相含量與冷卻條件有關，可能

在5~25%之間，CA約在900°C開始形成，C₁₂A₇在950-1000°C形成，而在1000 ° - 1100 ° 形成CA₂，可利用熔融法和燒結法生產得到。

(二)物理性質

物理性質如表 3 所示，高鋁水泥不需加入石膏作緩凝劑。粉磨至0.09mm方孔篩，所剩餘量不太於8%。

二、高鋁水泥之水化

(一)水化熱

高鋁水泥之主要礦物是鋁酸一鈣，由於晶體結構中之鈣鋁之配位極不規則，因此水化極快，水化產物與溫度關係極大。其水化熱與卜特蘭水泥相同為110cal/gm (460J/g)，然而在澆置後3-6小時迅速放出，因此可供寒冷環境下施工，水化熱比較如表 4 所示。

一般而言在常溫下，其熱量的70-90%在24小時內放出，然而卜特蘭水泥只放出25-50%，

表 3 高鋁水泥之物理性質⁽¹⁾
Table. 3 The physical properties of high-alumina cement.

產品	容積密度 (kgm ⁻³)	比重	細度 (cm ² g ⁻¹ Blaine數)	初凝20°C (小時)	終凝20°C (小時)	在0.09mm 篩孔殘留量
40% Al ₂ O ₃	1150	3.25	2850-3450	2.2~3.5	2.3~3.8	<8%
50% Al ₂ O ₃	980	3.20	4000	2.2~3.5	2.3~3.8	<8%
70% Al ₂ O ₃	900	3.0	3900-4500	2.5~3.5	2.8~4.0	<5%
80% Al ₂ O ₃	700	3.2	9000	2.5~3.5	2.8~4.0	<5%

表 4 各種水泥在不同材齡下之水化熱比較⁽²⁾
 Table. 4 The heat of hydration of Various type of cement under different ages. cal/gm

材齡	1 天	3 天	7 天	28 天	3 個月
Fondu 水泥	77-93	78-94	78-95	—	—
快硬卜特蘭水泥	35-71	45-89	51-91	70-100	—
一般卜蘭水泥	23-46	42-65	47-75	66-94	80-105

可見高鋁水泥具有快速硬化之性能，同時即使在 0°C 之情況亦具有凝固及早強之能力，尤其水泥含量高之混凝土必然可加速此種作用。水泥水化快速放熱引起溫度升高。由於混凝土之相對熱傳導低，故不論採用何種表面冷卻措施，因為熱量集中在混凝土中，防止混凝土表面脫水和粉化，必須採用濕氣養護。8~10 小時後，體內溫度可達 70-80°C。混凝土是處於轉變狀態中開始使用的。在轉變過程是指從低於 30°C 時所形之水化物轉變的高溫緻密穩定狀態之水化物之過程。在高鋁水泥混凝土水化中所得到之高溫，不但改變水化過程也加速水化速率，因此在一定的水灰比下與低溫水化相比較，高溫養護下，原來的內在強度較低。但由於提高水化程度，因而補償原來之低強度，因此建議高鋁水泥膠結料應採用高溫養護。

(二) 水化反應

水化反應與溫度有關概述如下：

(1) CA 之水化反應

- $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$ ($T < 15-20^\circ C$), T 為溫度
- $(2m+n)CA + (10n+11m)H \rightarrow mCAH_{10} + mC_2AH_8 + mAH_3$ ($20^\circ C < T < 30^\circ C$)
- $3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$ ($T > 30^\circ C$)

(2) CA_2 及 C_2A 之水化反應

- $3C_2A + 15H \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3$ ($T < 15 \sim 20^\circ C$)
- $2CA_2 + 17H \rightarrow C_2AH_8 + 3AH_3$ ($20^\circ C < T < 30^\circ C$)
- $3CA_2 + 21H \rightarrow C_3AH_6 + 5AH_3$ ($T > 30^\circ C$)

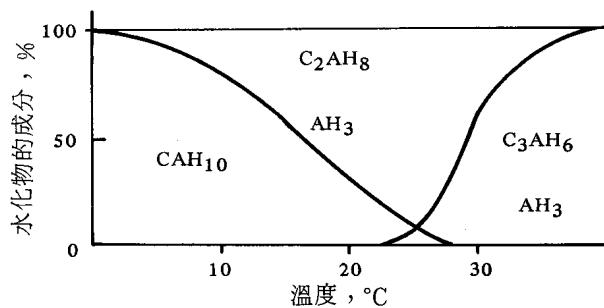


圖 1 水化生成物與養護溫度之關係⁽¹⁾。

Fig. 1 The relationship of bydration products with curing temperatare⁽¹⁾.

(3) $C_{12}A_7$ 之水化反應

- $C_{12}A_7 + \text{水} \rightarrow 4CAH_{10} + 3C_2AH_8 + 2CH$ ($T = 5^\circ C$)
- $C_{12}A_7 + \text{水} \rightarrow 6C_2AH_8 + AH_3$ ($T < 20^\circ C$)
- $C_{12}A_7 + \text{水} \rightarrow 4C_3AH_6 + 3AH_3$ ($T > 25^\circ C$)

水化生成物與溫度之關係如圖 1 所示。

(三) 水化生成物之特性

高鋁水泥之水化生成物 CAH_{10} 及 C_2AH_8 都是六方晶系，兩者都是介穩相在 $30^\circ C$ 以上，會逐步轉變為粒狀的 C_3AH_6 和 AH_3 之穩定相，在晶相轉換時，放出大量的游離水而增加孔隙率使強度降低，而 C_3AH_6 在 $20 \sim 225^\circ C$ 範圍下穩定，可由其他水化鋁酸鈣轉換生成；加熱至 $275^\circ C$ 時失去部分水而生成 $C_3AH_{1.5}$ ，繼續加熱出現游離之 CaO 和 $C_{12}A_7$ ；到 $1050^\circ C$ 又和石灰結合成為 C_3A ，所以 C_3AH_6 為高鋁水泥在高溫下之水化產物。一般卜特蘭水泥中，含 C_3A 量高者會與含水硫酸鹽類

反應形成膨脹性之鈣矾石而使混凝土破壞，雖然高鋁水泥的水化物 C_3AH_6 也會形成鈣矾石，但因無游離之CH存在，因而增加鈣矾石之溶解度。

三、高鋁水泥之孔隙率與強度之關係

如上述，鋁酸-鈣(CA)在高低溫下之水化生成物不同，而且在低溫下所產生之水化生成物經高溫養護或長期養護會發生晶相變換，而影響水泥石之孔隙率，致使其強度降低例如CA在10°C下之水化體積變化為：



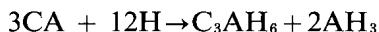
克分子量	158	180	338
密度	2.98	1	1.72
克分子體積	53.08	180	196.51

$$\text{體積縮減率} = \frac{(53.08 + 180) - 196.51}{53.08 + 180} = 15.7\%$$

完全水化，所需之水灰比稱為臨界水灰比，所以CA在10°C下水化之臨界水灰比為：

$$\text{臨界水灰比} = \frac{180}{158} = 1.14$$

而其在50°C水化時，所得之水化產物為 C_3AH_6 及 AH_3 ，計算如下



克分子量	474	216	378	312
密度	2.98	1	2.52	2.40
克分子體積	159.06	216	150	130

$$\text{體積縮減率} = \frac{159.06 + 216 - (150 + 130)}{159.06 + 216} = 25.3\%$$

$$\text{臨界水灰比} = \frac{216}{474} = 0.456$$

由以上計算得知CA在高溫下水化之體積縮減率較低溫情況為高，而臨界水灰比則較低，即

在相同之水灰比情況下，高溫下之水化生成物之孔隙率較之低溫下水化生成物之孔隙率大。

如上述水化物 CAH_{10} 為介穩相，在高溫下會轉化為 C_3AH_6 和 AH_3 ，則其體積變化如下：

克分子量	1014	378	312	324
密度	1.72	2.52	2.40	1.00
克分子體積	590	150	130	324
克分子體積比	1	0.254	0.220	0.549

由此可見1ml之 CAH_{10} 轉化後僅形成0.254ml之 C_3AH_6 和0.22ml之 AH_3 總固體相體積為0.474ml，而析出之水量達0.549ml，其孔隙率高達53.7%，同理 C_2AH_8 轉化為 C_3AH_6 亦發生類似之情形。

克分子量	1074	756	156	162
密度	1.95	2.52	2.40	1.00
克分子體積	551	300	65	162
克分子體積比	1	0.545	0.118	0.294

其孔隙率達30.7%，而 C_2A 在低溫下之水化體積變化及水灰比為：

克分子量	642	270	756	156
密度	3.97	1	2.52	2.4
克分子體積	161.71	270	300	65

$$\text{體積縮減率} = \frac{161.71 + 270 - (300 + 65)}{161.71 + 270} = 15.5\%$$

$$\text{臨界水灰比} = \frac{270}{642} = 0.421$$

凡是從事水泥研究者，從工程觀點均認為其抗壓強度為一重要力學性質，通常水泥與水反應所得之水化生成物之體積要比反應物體積小，在正常條件下，水化所形成之結果為一堅硬結構，故完全水化之水泥固相生成物必然是多孔性，若供給的水量超過水泥水化所需之量，則必增加非

固體之體積，故水灰比高則孔隙率亦隨之增大，因此水灰比與孔隙率相對關係是不連續的，圖2為Cottin之研究結果⁽³⁾，在高溫下實測與理論之孔隙率與水灰比之關係曲線（曲線C與E）很接近，而低溫下（曲線D與F）在水灰比大於0.3時

開始偏離，實際上在低溫下不能完全水化，同時曲線C還顯示在水灰比大於0.24至0.31間為不連續性。

抗壓強度與孔隙率之關係如下：

$$P = K_1 \exp(-K_2 \varepsilon)$$

式中P：抗壓強度

ε ：孔隙率

K_1, K_2 ：與在低溫或高溫下水化有關之係數

故水泥之抗壓強度之對數值與孔隙率成線性關係，其斜率為負值，表5列出高鋁水泥混凝土在不同溫度下養護時，抗壓強度與孔隙率之數據，由表中可見低溫下水灰比自1.0降至0.33其孔隙率也幾乎降低1倍，但其強度增加4倍，然而在高溫下，則雖然孔隙率亦幾乎降低1倍，但強度則增長達25倍，而為保持混凝土之工作性，則當水灰比從1.0降至0.33其水泥用量要增加兩倍，因為混凝土之孔隙率主要決定於水泥漿體之量，因此單位水泥用量是混凝土的孔隙率和強度重要影響參數。

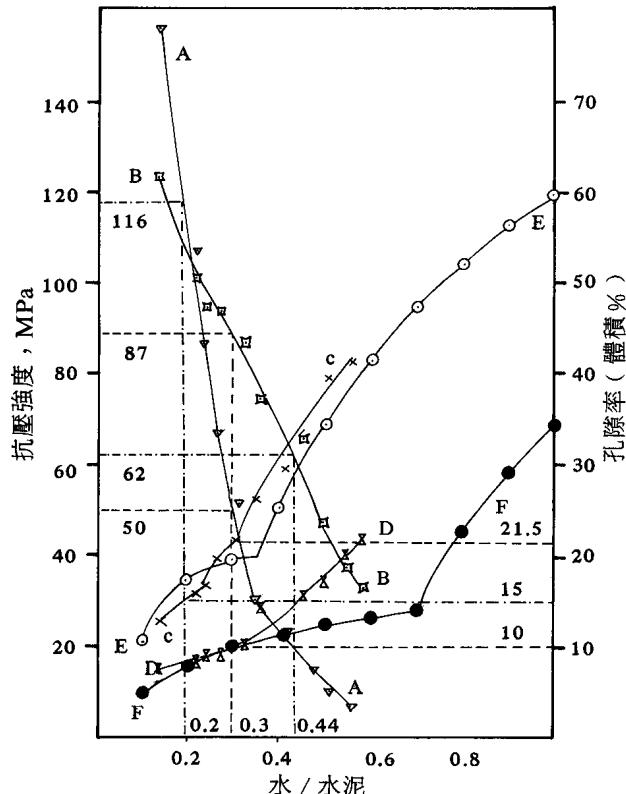


圖2 純Fondu水泥漿體的孔隙率和強度與水灰比的關係⁽¹⁾

Fig. 2 The relationship of porosity, strength and water cement ratio of pure Fondu cement paste⁽¹⁾.

養護條件	水化物	來源	性質	曲線
70°C, 7天	$C_3AH_8 + AH_3$	文獻3	抗壓強度	A
		文獻3	孔隙率	C
10°C, 7天	CAH_{10}	計算的	孔隙率	E
		文獻3	抗壓強度	B
		文獻3	孔隙率	D
		計算的	孔隙率	F

表5 Fondu水泥混凝土的孔隙率 ε (%)和抗壓強度P(MPa)之關係⁽⁴⁾

Table. 5 The relationship of porosity with compressive strength of Fondu cement concrete.

總水 灰比	2天養生溫度(°C)											
	10		20		30		50		70		90	
	ε	P	ε	P	ε	P	ε	P	ε	P	ε	P
1.0	17.9	23.0	19.0	23	18.5	13.5	20.0	5.5	22.6	2.0	22.9	2.0
0.67	13.4	60.5	13.8	55	15.0	50.0	15.7	24.0	18.1	9.0	18.0	7.0
0.5	11.6	70.0	11.7	72	12.0	67.5	12.4	32.0	13.5	22.0	15.3	29.5
0.4	9.6	81.5	9.8	77	10.8	78.0	12.0	55.5	11.4	34.5	14.0	34.5
0.33	9.7	91.0	8.8	90	11.5	88.0	11.4	68.0	12.0	46.5	12.5	55.5

四、溫度變化對水化物之影響

高鋁水泥受熱作用，將自低溫時水化所產生之水化物轉變為相當於高溫情況下水化所形成之水化生成物。增加的溫度愈高則轉變過程將愈快，如圖 3 為 Fondu 水泥在 20°C、30°C 及 38°C 預養護後之示差熱分析資料，圖中可見其初始水化物及其分解溫度。

例如： $3\text{CHH}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6 + 2\text{AH}_3 + 18\text{H}$

轉化程度可以完全轉化之百分比如下式：

$$D_c = \frac{\text{C}_3\text{AH}_6 \text{的重量} \times 100\%}{\text{C}_3\text{AH}_6 \text{的重量} + \text{CAH}_{10} \text{的重量}}$$

此式適用於實驗室之試體，然而在工地則 C_3AH_6 可與 Cl_2 、 SO_3 及 CO_2 反應因此上式可能不適用，可以 AH_3 為基準定義轉化程度為：

$$D_c = \frac{\text{AH}_3 \text{的重量} \times 100\%}{\text{AH}_3 \text{的重量} + \text{CAH}_{10} \text{的重量}}$$

據稱量測之精確度可達 95%，圖 4 為不同轉化程度的兩個試體之熱示差分析，圖中可見轉化程度較高者其 CAH_{10} 之特徵峰較降低。

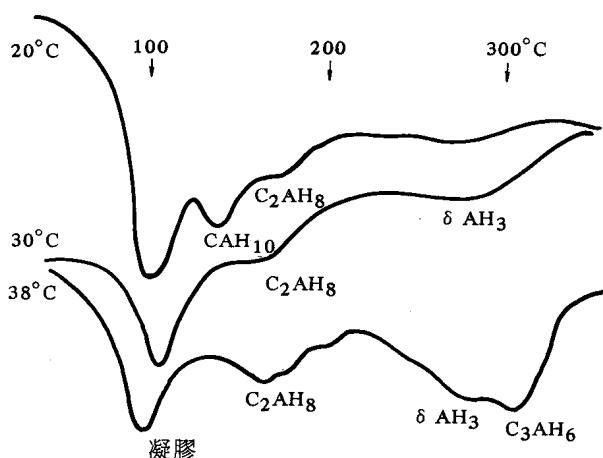


圖 3 Fondu 水泥在不同養護條件下之典型差熱分析曲線。⁽¹⁾

Fig. 3 The typical DTA analyzing curve of Fondu cements under different curing temperatures.

強度與轉化程度並無簡單之關係，但如圖 5 有一趨勢存在。在受熱作用下之轉化過程比重低

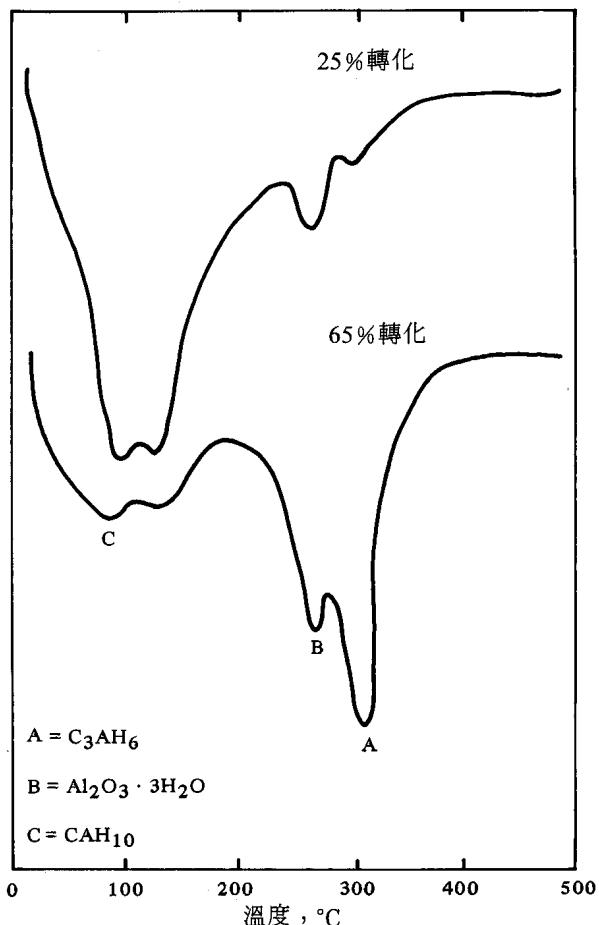


圖 4 不同轉化程度之高鋁水泥之差熱分析⁽⁵⁾。

Fig. 4 The DTA curve of high-alumina cement, effect of Conversion.

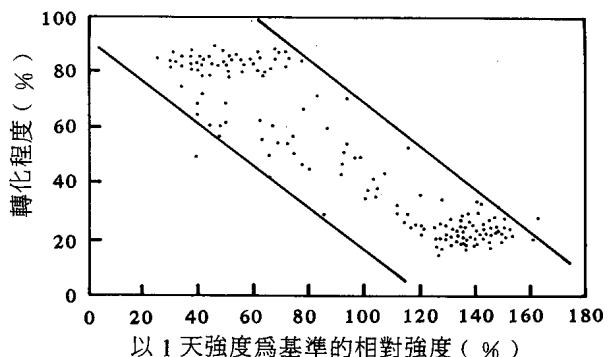


圖 5 轉化程度與相對強度之關係⁽⁵⁾。

Fig. 5 The effect of conversion with relative strength.

之水化物 CAH_{10} ($S = 1.78$)和 C_2AH_8 ($S = 1.95$)轉變為比重高之水化物 C_3AH_6 ($S = 2.53$)及 AH_3 ($S = 2.40$)，其體積縮小至原體積之50~65%。在高鋁水泥中，未轉變前之材料的比重可能為2.11而轉變後為2.64再加上釋出水，因此轉變後孔隙增大而降低強度這方面已有一些學者提出解釋^(6,7)。但Ueda⁽⁸⁾則認為孔隙率與強度並無直接關係，他認為強度損失係因轉化後結合水減少和釋出之水填充小孔隙之故。

CAH_{10} 為六角相，而 C_3AH_6 為立方相，前者之表面積較大(圖6)⁽⁹⁾，Mehta⁽¹⁰⁾已證實立方相之結合能力差和表面積小是強度降低主因，同時認為扁平板狀水化物能互相塔接，而當它轉變成24面體(Icositetrahedral)成立方形後，晶體間之鍵會產生位錯之故，然而Wells等⁽¹¹⁾則認為水化氧化鋁從微晶變為粗晶為強度下降之主因。然至今尚無法取得對高鋁水泥強度損失機理之一致性看法，然而目前可利用六角相轉變為立相解釋強度損失，溫度提高時強度損失是由於轉化速率之提高和轉化量之增加所致，而影響強度之另一因素是水灰比與貯存條件，圖7示不同之水灰比和室內或室外貯存下強度降低之比較⁽⁹⁾。而圖8示

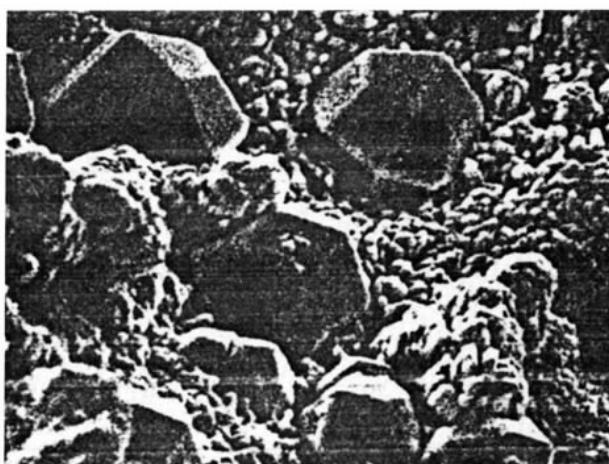


圖6 CAH_{10} 轉化為 C_3AH_6 之微觀照片⁽⁹⁾。

Fig. 6 The Scanning election micrograph of a partially converted calcium aluminate cement system.

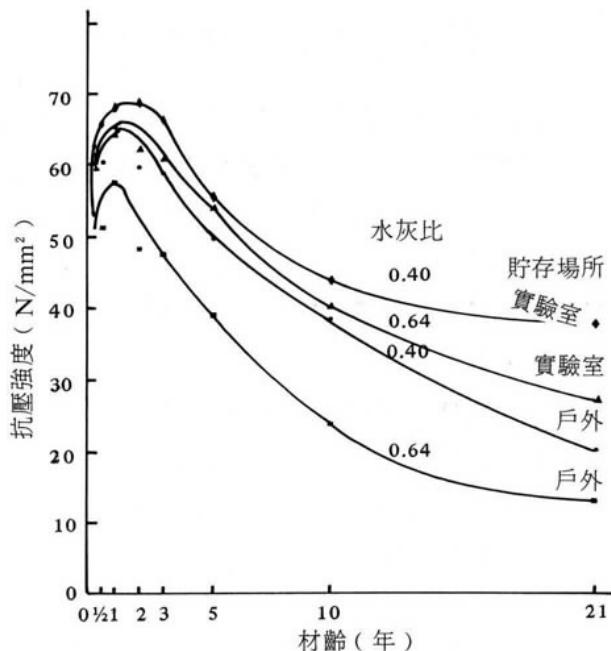


圖7 高鋁水泥混凝土之水灰比與長期強度之關係⁽⁹⁾。

Fig. 7 The influence fo water/cement ratio on the long-time strength of high-alumina cement concrete.

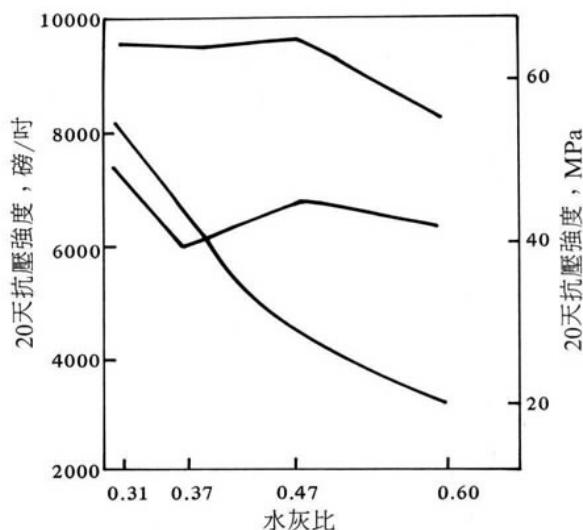


圖8 水灰比和溫度對高鋁水泥混凝土抗壓強度的影響⁽¹⁾。

Fig. 8 The influence of water/cement ratio and temperature on the compressive strength of high-alumina cement concret.

不同曝露溫度及水灰比之影響性，可見在室外及高溫下，水灰比高，則強度下降，此現象可用其轉化速率提高加以詮釋。

高鋁水泥混凝土之凝結時間與卜特蘭水泥混凝土差不多，但凝結後強度增長速率快，24小時後可達最終強度之90%，圖9為範例⁽¹²⁾，由圖中可見不僅早期強度高，而且強度亦較一般水泥為高。

轉化速率隨溫度升高而加大，其影響性主要與水化物形態有關， AH_3 開始在低溫時是以凝膠出現其結晶（緻密化）會降低其填充孔隙之能力和作為粘結劑之作用，隨著溫度之升高， C_3AH_6 晶粒增大亦會產生類似之結果，同時Midgley認為溫度大於45°C會形成水化鈣黃長石(C_2ASH_8)，增強其力學性能⁽¹³⁾。

引起轉變之程度是受所含水化物之原有性質所限，而一旦已完成轉化，剩餘之無水水泥與水

進一步發生反應只能使孔隙率降低和強度提高，此可用圖10解釋，圖中強度漸升曲線表示低溫時先形成 CAH_{10} ，接著由於轉化而造成強度之損失，但從水化程度提高而言，對強度引起一綜合發展之作用。一般混凝土結構體經常受溫度之變化性並不嚴重，因此使用上發生之轉變很慢（如

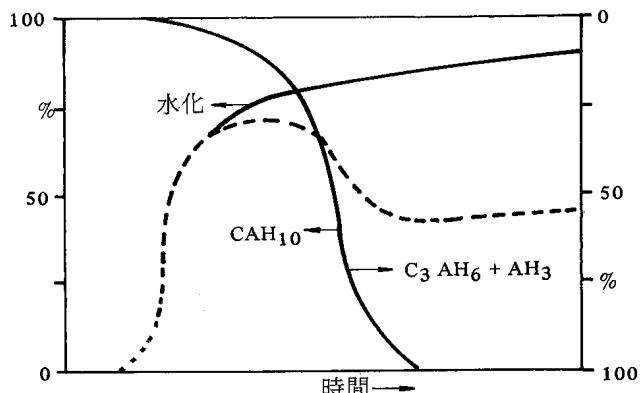


圖10 高鋁水泥的正弦強度發展曲線的示意說明⁽¹⁾。

Fig. 10 The sketch of sine strength development of high-alumina cement.

說明：強度a%水化 $[k_1CAH_{10}\% - k_2(C_3AH_6 + AH_3)\%]$

$$CAH_{10}\% + (C_3AH_6 + AH_3)\% = 100$$

例如取 $k_1 = k_2$ ：

$$\text{強度(任意單位)} = \% \text{水化} (100 - \frac{(C_3AH_6 + AH_3)\%}{2})$$

圖中虛線表示用上面的公式計算得到的強度發展，假想的曲線表示水化百分率和水化物的百分率，箭頭所指為相應的尺度。

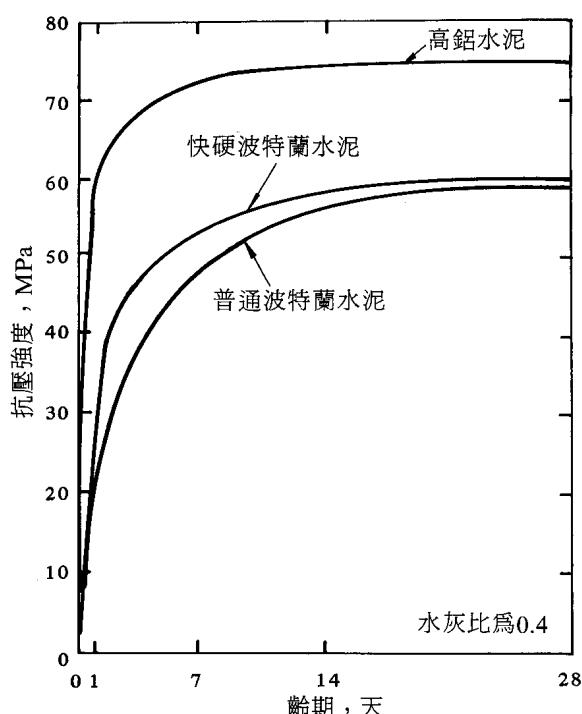


圖9 混凝土的典型強度發展⁽¹²⁾。

Fig. 9 The sketch of sine strength development of high-alumina cement.

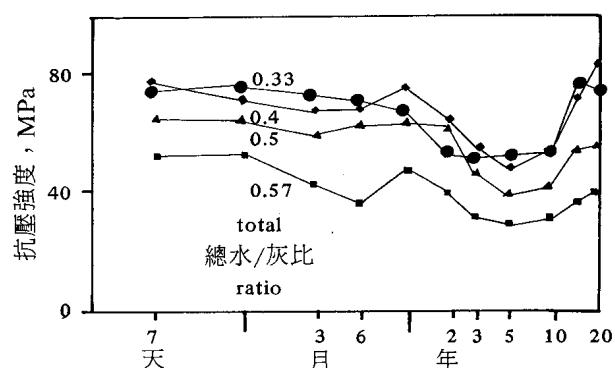


圖11 Fondu水泥混凝土的長期強度與水灰比之關係⁽¹⁷⁾。

Fig. 11 The long time strength development of Fondu cement concrete.

圖11)。

綜合上述可見轉化對高鋁水泥粘結料之性能影響決定於水泥之使用方法，水灰比養護和貯存條件，同時混凝土中之水泥含量亦為一重要之影響因素為維持良好之工作性，降低水灰比時水泥含量必須增大，新拌混凝土之標準是水灰比 <0.4 時，水泥含量為 $>400\text{kg/m}^3$ 。

圖 12 為高鋁水泥混凝土之抗壓強度與齡期及溫度之關係，此圖可供預計轉化之影響性。

五、水灰比與強度之關係

如前述水灰比愈高，則高鋁水泥之轉化反應較快，而根據Robson之觀點^(15,16)在水灰比低情況，轉化期間所釋出水與尚未水化之水泥熟料起反應並填充孔隙可免強度損失，而按stiglitz之解釋⁽¹⁷⁾強度損失係因轉化期間水之蒸發而使孔隙率增加之故。而水灰比小時，由於微晶體之堆積降低孔隙率，而水灰比大時則晶體較大因而增加孔隙率。水化鋁酸鹽之強度順序是 $\text{CAH}_1 > \text{C}_3\text{AH}_6$ 。

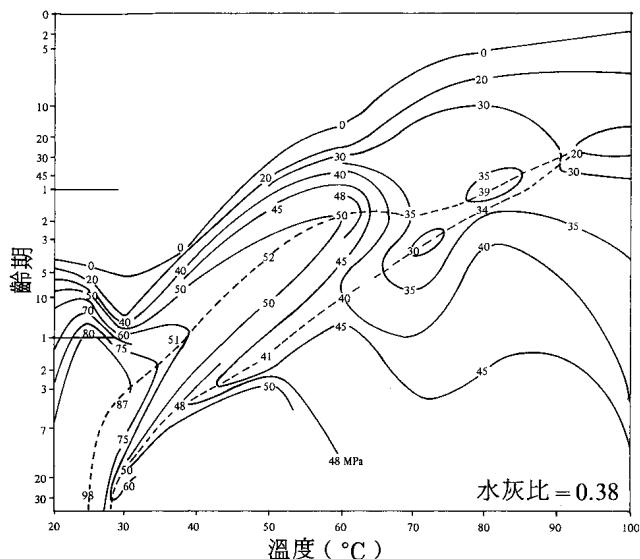


圖 12 高鋁水泥混凝土抗壓強度與齡期及溫度之關係⁽¹⁾。

Fig. 12 The influence of age and temperature on the compressive strength of high-alumina cement concrete.

>C₃AH₆暗示立方體水化生成物沒有膠結能力⁽¹⁸⁾。

CA利用高度密實方法轉變為 C_3AH_6 實際上會提高強度，在80°C下之反應迅速，由於CA顆粒被壓實因此增加形成 C_3AH_6 間直接鍵之機會然而在20°C則因最初形成之六角相 CAH_{10} 在孔隙中沉澱和重新結晶出 C_3AH_6 和 AH_3 故不利於 C_3AH_6 間之直接鍵的形成⁽¹⁹⁾。

高鋁水泥可能含有相當數量之鐵鋁酸鹽(C_4AF)若水灰比小則這種化合物之作用很重
要，試驗結果顯示在 C_4AF 原來位置上直接生成
立方相而形成緊密搭接之高強度連續網架而提高
強度⁽²⁰⁾。

六、高鋁水泥之耐硫酸鹽性能

一般卜特蘭水泥水化後生成氫氧化鈣，因此pH值介於12至13之間而高鋁水泥之pH值約為11~12之間，由於鋁酸鈣水化物 C_3AH_6 具有熱力穩定性需要大量的硫酸才能分解，因此當受到硫酸鹽侵蝕時不會像使用一般水泥形成膨脹性之硫鋁酸鈣水化物(C_3ACSH_{12})或鈣矾石(C_3A 、 $3CS$ 、 H_{32})，因此應用於許多工業設施如煙道、鋼爐、煙囪、污水下水道和廢水處理系統、自來水管、海洋工程，、鑄鍾管內襯、預禱水泥管等。

高鋁水泥不耐鹼，反應式如下：

- $K_2CO_3 + CAH_{10} \rightarrow CaCO_3 + K_2O \cdot Al_2O_3 + 10H_2O$
 - $2K_2CO_3 + C_2AH_8 \rightarrow 2CaCO_3 + K_2O \cdot Al_2O_3 + 2KOH + 7H_2O$
 - $K_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2$ (大氣中) $\rightarrow K_2CO_3 + Al_2O_3$

K_2CO_3 又與水化鋁酸鈣作用，如此循環進行因此不斷地侵蝕。

七、高鋁水泥之耐熱性

高鋁水泥隨著溫度之升高產生固相反應，以

表 6 高鋁水泥混凝土在不同溫度煅燒後的抗彎和抗壓強度⁽⁴⁾

Table. 6 The flexural and compressive strength of high-alumina cement concrete under different temperatures of calcination.

項目	20°C 養護 7 天	在下列溫度 (°C) 下保持 6 小時												
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
抗壓強度 (MPa)	93	75	73	44	52	56	58	53	53	47	28	24	25	34
抗彎強度 (MPa)	9.7	9.2	7	3.5	4.2	5.1	4.5	4.2	4.4	4	3.2	3	4	9

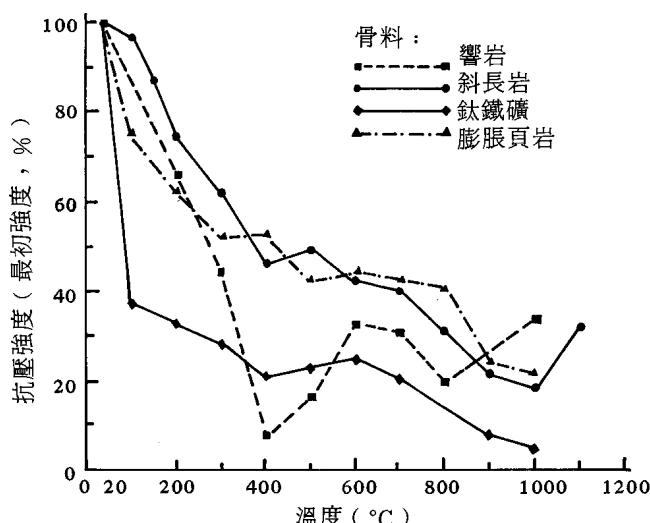
圖13 高鋁水泥混凝土在高溫下之強度變化^(9,21)。

Fig. 13 The strength development under high temperature of high-alumina cement concrete.

燒結結合替化水化結合而形成穩定之燒結物料恢復其強度（圖13）^(9,21)在高溫下仍能保持較高之強度如表 6 為水泥用量 560 kg/m³ 含氧化鋁 42-44% 水灰比 0.42 之高鋁水泥混凝土，在 900°C 溫度時還保有原強度之一半。

高鋁水泥加熱到 100°C 失去游離水和六角相之水化鋁酸鹽(CAH₁₀)之部分結合水；而在 700°C 失去大部分之結合水，在 900°C ~ 1100°C 強度最低，大約在 900°C 以上脫水之產物和集料之間形成新的陶瓷鍵而提高強度，在 600 ~ 1000°C，CAH₁₀ 脫水為 CA 而其他六角相轉變為 CaO 和

C₁₁A₇，反應生成物之性質決定於集料之類型質量與溫度等因素而定，高鋁水泥耐火混凝土之優點是整體性佳，混凝土膨脹由漿體之收縮補償，故淨收縮或膨脹量非常的小，耐火混凝土常用於磚窯、隧道窯回轉窯和煙函內襯、爐門及煉焦爐和化鐵爐之基礎工程上。

八、結語

高鋁水泥由於其強度發展快、抗化學腐蝕性能好和具耐火性是被使用之主因。在某種溫度與條件下初期所形成的六角相水化物經轉化為穩定性之 C₃AH₆，雖轉化過程會增力孔隙率，而由於大都是受產生第二次水化物之較大熱力穩定性補償，因此對腐蝕之影響性甚微，另外高鋁水泥並具有極快速硬化，耐磨及耐滲透性，因此只要正確使用設計上必須提高其強度，以保持適當的後期強度，尤其是重要結構更應慎重，則可得到優越之耐久性能。

參考文獻

1. Barnes, p. "Structure and Performance of cements" 1983, Applied Science Pub. Ltd.
2. LFI Proprietary Information "Calcium Aluminates" (1994) p.89.
3. Cottin, B. and Reif, P. Rev. Mat. Constr., 661, 293 (1970).
4. 沈威文，黃文熙，閔盤榮編“水泥工藝學”中國建築工業出版社，1986。
5. Ramachandran, V.S. et al "Concrete Science"

- Heyden & Son Ltd. 1981.
6. B. Cottin and P. Reif, Mater. Constr 661, 293 (1971).
 7. P.K. Mehta, Miner. Process. 2, 16 (1964).
 8. S. Ueda, Mater. Constr. (Paris)654, 55(1970).
 9. P.K. Mehta "Concrete" Prentice-Hall Inc., (1986)
 10. P.K. Mehta and G. Lesnik off, *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 210 (1971).
 11. L.S. Wells and E.T. Carson, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 57, 335 (1956).
 12. A.M. Neville and P.J. Wainwright, High Alumina Cement Concrete, The Construction Press, Hornby, UK (1975).
 13. H.G. Midgley, The relationship between hydrate mineral content and compressive strength of set high alumina cement, *Int. Seminar on Calcium Aluminates*, Turin, September (1982).
 14. H.F.W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London (1990).
 15. T.D. Robson, *High Alumina Cements and Concretes*, Wiley, New York (1962).
 16. P.J. French, R.G.J. Montgomery and T.D. Robson, *Concrete* 5, 3 (1971).
 17. P. Stiglitz, *Epitoanyag* 24, 45 (1972).
 18. K. Mishima, 'Relation Between the Hydration of Alumina Cement Mortars and their Strength in the Early Ages', Proceedings of the Vth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Part III, pp. 167-174 (1969).
 19. V.S. Ramachandran and R.F. Feldman, *Cem. Concr. Res.* 3, 72 (1973).
 20. V.S. Ramachandran and J.J. Beaudoin, *J. Mater. Sci.* 11, 1893 (1976).
 21. 袁潤章 " 膠凝材料學 " 武漢工業大學出版社 (1989)。