

贝利特-硫铝酸钙水泥制备及贝利特掺硼活化

吴梦雪, 姚 武, 李 晨, 凌 桥

(同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 采用粘土、铝矾土、碳酸钙为主要原料制备以贝利特(C_2S)、硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)和铁铝酸钙为主导矿物的水泥熟料(BCSAF), 分析熟料矿物组成对水泥净浆抗压强度发展的影响, 并通过硼(B)掺杂对贝利特矿物进行活化, 研究其对于熟料烧成工艺及水化性能的作用机理。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和差热-热重分析等测试方法表征熟料组成与结构。研究结果表明: $C_4A_3\bar{S}$ 有助于 BCSAF 水泥早期强度发展, 而 C_2S 主要影响 BCSAF 水泥的后期强度, 铁铝酸钙有助于熟料烧成中的传质过程, 但含量过高时, 不利于获得具有较高水化活性的 C_2S 。掺杂 B 可在常温下稳定 α' - C_2S , 活化贝利特矿物, 提高 BCSAF 水泥熟料早期水化活性, 同时降低烧成反应温度, 促进反应进行, 减少硅铝酸钙(C_2AS)过渡相的生成, 而显著提高水泥 3 d 抗压强度。

关键词: 贝利特; 硫铝酸钙; 矿物组成; 硼掺杂

中图分类号: TQ172

文献标志码: A

Preparation of Belite-Calcium Sulfoaluminate Cement Clinker and Activation of Belite by Boron Dopants

WU Mengxue, YAO Wu, LI Chen, LING Qiao

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Belite-calcium sulfoaluminate-ferrite (BCSAF) cement clinker was prepared from clay, bauxite and calcium carbonate. The influence that the mineral composition has on the compressive strength of cement paste was then analyzed. Boron was doped as a stabilizer, and the effects that Boron has on clinker calcination and hydration were investigated. The structure and composition of the BCSAF clinker was analyzed based on X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and thermal analysis. The results demonstrate that the early-age strength of the cement paste depends mostly on the hydration of calcium sulfoaluminate, and that belite hydration makes great contributions to the late-age

strength development. Ferrite is beneficial to the mass transfer during calcination. However, when the ferrite content is too high, the activity of belite tends to decrease. The doping of Boron, on one hand, helps to stabilize the belite at the α' polymorph, improving the hydration activity of BCSAF cement at early ages. On the other hand, it prompts the chemical reactions during the clinker calcination, and reduces the formation of the transient product, gehlenite. As a result, the compressive strength of the cement paste at 3 d age is improved due to the Boron doping.

Key words: Belite; calcium sulfoaluminate; mineral composition; boron dopants

2014 年世界水泥总产量达 41.8 亿 t^[1], 水泥生产过程中排放的 CO_2 占世界 CO_2 总排量的 6% 以上^[2]。面对日益严峻的能源和环境问题, 开发低能耗、低排放的新型绿色水泥成为许多研究者的共识^[3-6]。

贝利特-硫铝酸钙水泥 (Belite-calcium sulfoaluminate-ferrite cement, BCSAF) 作为一种新型低碳的胶凝材料, 其主要矿物组成为贝利特(C_2S)、硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)和铁铝酸钙。与普通硅酸盐水泥相比, 其矿物组成中不含阿利特(C_3S), 所以石灰饱和系数较低, 原料中需要的石灰石较少, 可减少石灰石分解而排放的 CO_2 。此外, BCSAF 水泥煅烧温度约 1300 °C, 较硅酸盐水泥低约 150 °C, 所需燃煤较少、能耗低、碳排放小。总之, BCSAF 水泥的能耗和 CO_2 排放都要低于硅酸盐水泥^[7-9]。

BCSAF 水泥水化进程中, 贝利特矿物在水化早期活性较低, 但后期可提供较高强度^[10]。硫铝酸钙矿物早期水化活性高, 强度发展快, 可在水化早期弥补贝利特强度发展缓慢的缺陷^[11-12]。同时, 体系中的铁铝酸钙可以作为水化中期强度补充相, 保证 BCSAF

收稿日期: 2016-05-17

基金项目: 上海市国际科技合作基金项目(12230708700)

第一作者: 吴梦雪(1990—), 女, 博士生, 主要研究方向为水泥基材料。E-mail: wmx_129@163.com

通信作者: 姚 武(1966—), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为混凝土材料。E-mail: yaowuk@tongji.edu.cn

水泥强度的持续发展. 与硅酸盐水泥相比,BCSAF 水泥的强度、凝结时间、需水量等性能仍有差距,目前仍无法在实际工程应用中广泛使用. 其中,以早期强度不足的问题尤为突出,因此合理优化 BCSAF 水泥的矿物组成,使之具有理想的强度发展,有重要的研究意义和应用价值.

本研究基于 C_2S 、 $C_4A_3\bar{S}$ 和铁铝酸钙的性能特点,建立以贝利特、硫铝酸钙和铁铝酸钙为主要矿物的新型水泥熟料矿物体系,制备具有不同矿物组成比例的 BCSAF 水泥熟料,研究矿物组成对熟料性能的影响规律. 同时,为提高贝利特矿物早期水化活性,采用 B 离子进行掺杂,稳定 C_2S 的 α' 型高温变体,提高 BCSAF 水泥早期水化活性,改善水泥净浆强度发展.

1 实验

1.1 原料

水泥熟料制备所用原料中,粘土和铝矾土为天然原料, $CaCO_3$ 、 Fe_2O_3 、 $CaSO_4$ 和 H_3BO_3 为分析纯

化学试剂,所有原料均磨细通过 $80\ \mu m$ 方孔筛. 采用 X 射线荧光光谱分析测试粘土和铝矾土的化学组成,测试结果见表 1.

表 1 粘土、铝矾土的化学组成

Tab.1 Chemical composition of clay and bauxite

| | % | | | | | | | | | |
|-----|-----------|---------|-----------|-------|--------|-------|---------|---------|----------|--|
| 原料 | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | MgO | K_2O | CaO | Na_2O | TiO_2 | P_2O_5 | |
| 粘土 | 16.4 | 65.1 | 6.09 | 2.03 | 2.91 | 1.29 | 1.01 | 0.99 | 0.22 | |
| 铝矾土 | 58.6 | 24.4 | 0.95 | 0.19 | 1.42 | 0.53 | 0 | 2.93 | 0.20 | |

1.2 样品制备

根据理论设计的熟料矿物组成,计算原料配比. 按比例称量原料,在行星式球磨机中均匀混合 2 h 制得水泥生料,并压制成 $\phi 30 \times 20\ mm$ 的试饼. 将生料试饼置于铂金坩埚中,放入高温炉,经 3.5 h 升温至 $1\ 300\ ^\circ C$,恒温 1 h 后立即取出,并在空气中采用风扇对流急冷至室温,即得到水泥熟料. 在熟料中按 95:5 质量比加入无水石膏,均匀混合、磨细、过筛 ($80\ \mu m$) 后制得 BCSAF 水泥. BCSAF 水泥熟料理论设计矿物组成及熟料样品的化学组成测试结果见表 2.

表 2 水泥熟料矿物组成设计及化学组成测试结果

Tab.2 Mineral composition design and chemical composition test results of cement clinkers

| 样品 编号 | 理论设计矿物组成 | | | 化学组成 | | | | | | | | | | % |
|----------|----------|-----------------|------|-----------|---------|-----------|-------|--------|-------|---------|---------|----------|--------|---|
| | C_2S | $C_4A_3\bar{S}$ | 铁铝酸钙 | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | MgO | K_2O | CaO | Na_2O | TiO_2 | P_2O_5 | SO_3 | |
| S1 | 45 | 45 | 10 | 27.5 | 14.4 | 3.26 | 0.21 | 0.56 | 46.3 | 0.16 | 1.08 | 0.08 | 3.70 | |
| S2 | 50 | 40 | 10 | 25.2 | 15.5 | 3.27 | 0.26 | 0.72 | 47.4 | 0.22 | 1.00 | 0.10 | 3.59 | |
| S3 | 55 | 35 | 10 | 23.1 | 17.9 | 3.28 | 0.28 | 0.68 | 48.9 | 0.24 | 0.74 | 0.08 | 3.19 | |
| S4 | 60 | 30 | 10 | 19.9 | 20.1 | 3.26 | 0.22 | 0.88 | 49.7 | 0.38 | 0.82 | 0.08 | 2.85 | |
| S5 | 45 | 40 | 15 | 26.0 | 13.9 | 5.03 | 0.21 | 0.68 | 46.4 | 0.17 | 1.04 | 0.09 | 3.45 | |
| S6 | 50 | 35 | 15 | 23.6 | 15.6 | 5.22 | 0.27 | 0.74 | 48.2 | 0.24 | 0.93 | 0.09 | 3.14 | |
| S7 | 45 | 35 | 20 | 24.9 | 14.1 | 6.78 | 0.22 | 0.68 | 47.4 | 0.20 | 0.95 | 0.07 | 3.18 | |
| S8 | 50 | 30 | 20 | 22.1 | 16.1 | 7.20 | 0.29 | 0.74 | 48.4 | 0.29 | 0.86 | 0.09 | 2.82 | |
| S9 | 55 | 25 | 20 | 18.6 | 18.6 | 7.39 | 0.38 | 0.84 | 49.7 | 0.37 | 0.75 | 0.08 | 2.4 | |
| S10 | 60 | 20 | 20 | 15.4 | 20.9 | 6.70 | 0.25 | 0.87 | 50.7 | 0.48 | 0.67 | 0.09 | 1.98 | |

将 BCSAF 水泥以 0.30 的水灰比加水拌合均匀,成型于 $20\ mm \times 20\ mm \times 20\ mm$ 的六联试模内,在 $20\ ^\circ C$ 、相对湿度 95% 的条件下养护 24 h 后脱模,随后继续养护至相应龄期.

1.3 测试方法

(1) 抗压强度: 采用水泥胶砂抗压强度试验机,分别测定 3 d、7 d、28 d 及 60 d 强度,加载速率 $2.4\ kN \cdot s^{-1}$, 每组样品取 6 个立方试样抗压强度平均值作为抗压强度值.

(2) 熟料矿物组成: 采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测定熟料矿物组成,测试仪器为 D/max2550VB/PC 型 X 射线粉末多晶衍射仪测定. 测试光源为 $Cu\ K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.154\ nm$), B-B 衍射几何,

工作电压 40 kV, 管电流 40 mA. 光阑系统设置为: 入射狭缝 1° , 防散射狭缝 1° , 接收狭缝 0.3 mm. 使用连续扫描方式, 扫描速度 $5^\circ \cdot min^{-1}$, 衍射角度范围 5° 到 75° .

由于在 XRD 测试时,熟料中 $C_4A_3\bar{S}$ 衍射峰很强,并与 C_2S 衍射峰相互重叠,不利于 C_2S 衍射峰的分析,因此试验中采用选择性溶解法除去熟料中含铝矿物相,以分离出较为明显的 C_2S 衍射峰. 选择性溶解操作方法为: 取 60 ml 去离子水于洁净烧杯,加入 8 g KOH 和 8 g 蔗糖,加热搅拌至 $95\ ^\circ C$. 约 30 min 后,待溶液转变为棕黄色,加入 4 g 水泥熟料粉末,继续在 $95\ ^\circ C$ 下恒温 20 min, 然后趁热过滤,以免蔗糖结晶. 过滤后用少量的去离子水淋洗残留物

以去除蔗糖,再用异丙醇淋洗两次以去除水分。经选择性溶解后的残余试样置于 50 °C 干燥箱内烘干至恒重。

(3) 熟料微观形貌分析:采用 Quanta 200 FEG 型场发射—环境扫描电子显微镜背散射电子像 (backscattered electron, BSE) 观察熟料矿物组成与形貌。

(4) 煅烧过程热分析:采用 NETZSCH STA 449 C 型同步热分析仪进行热重-差热综合热分析 (TG-DTA), 表征熟料煅烧过程中的理化变化, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 升温范围 20 °C 至 1 450 °C。

2 结果与分析

2.1 熟料矿物组成设计与净浆抗压强度

表 3 为各水泥净浆样品的 3 d、7 d、28 d 和 60 d

抗压强度, 样品编号 P. O 42.5 和 R. SAC 42.5 为市售普通硅酸盐水泥和快硬硫铝酸盐水泥样品, 作为强度参照组。由于试验中采用边长 20 mm 的小立方试块进行强度试验, 因此计算各组数据变异系数 (C_V) 以表征数据离散性。

由表 3 中各样品抗压强度变异系数可见, 在该测试条件下抗压强度数据离散性在误差允许范围内。由抗压强度试验结果可见, 实验室制备的 BCSAF 水泥净浆抗压强度较普通硅酸盐水泥低, 各龄期下抗压强度均低于 P. O 42.5 水泥样品, 其中以 3 d 抗压强度降低最为明显。R. SAC 42.5 水泥样品早期强度发展迅速, 但后期强度出现倒缩, 这是高含量的 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物 (含量高于 55%) 所表现出的水化特征^[13]。相比之下, 尽管 BCSAF 水泥早期强度发展缓慢, 但其强度随龄期能持续增长, 28 d 后可以达到甚至超过 SAC 42.5 水泥样品。

表 3 水泥净浆试样抗压强度

Tab.3 Compressive strength of cement paste samples

| 样品 编号 | 抗压强度/MPa | | | | | | | |
|-------------|----------|----------|-------|----------|--------|----------|--------|----------|
| | 3 d | | 7 d | | 28 d | | 60 d | |
| | 平均值 | $C_V/\%$ | 平均值 | $C_V/\%$ | 平均值 | $C_V/\%$ | 平均值 | $C_V/\%$ |
| S1 | 45.56 | 1.31 | 56.68 | 1.70 | 74.81 | 4.54 | 78.09 | 2.76 |
| S2 | 44.89 | 3.97 | 61.76 | 3.01 | 79.50 | 5.40 | 86.71 | 1.84 |
| S3 | 47.79 | 5.85 | 53.40 | 3.97 | 78.69 | 0.87 | 80.14 | 4.97 |
| S4 | 45.85 | 5.11 | 47.20 | 1.01 | 59.82 | 0.87 | 71.78 | 2.31 |
| S5 | 46.22 | 4.08 | 57.20 | 2.99 | 66.21 | 1.65 | 72.72 | 4.50 |
| S6 | 46.18 | 3.81 | 49.17 | 3.78 | 57.87 | 3.61 | 68.76 | 2.33 |
| S7 | 41.89 | 5.92 | 58.90 | 2.95 | 72.07 | 4.26 | 77.15 | 4.90 |
| S8 | 42.10 | 5.27 | 51.74 | 5.73 | 68.41 | 2.44 | 70.70 | 4.02 |
| S9 | 40.38 | 2.42 | 49.44 | 2.96 | 52.18 | 4.42 | 54.38 | 3.44 |
| S10 | 35.72 | 3.15 | 35.91 | 5.07 | 36.79 | 2.07 | 50.83 | 1.86 |
| P. O 42.5 | 68.99 | 6.71 | 81.71 | 4.01 | 107.84 | 3.07 | 112.10 | 3.91 |
| R. SAC 42.5 | 72.71 | 5.76 | 89.38 | 2.17 | 79.15 | 3.27 | 75.14 | 3.34 |

铁铝酸钙含量不同的试样抗压强度变化规律有所不同。当样品铁铝酸钙含量为 10% 时, 各样品的 3 d 强度差距不大, 但是 7 d 以后, S2 样品强度提高显著, 即 $C_4A_3\bar{S}$ 的最优含量约为 40%, 相应的 C_2S 含量为 50%。BCSAF 水泥水化过程中, $C_4A_3\bar{S}$ 水化较快, 使浆体在水化早期获得较高强度。 C_2S 水化缓慢, 在水化后期, 使浆体具有更致密的结构, 促进后期强度的进一步发展^[14]。因此, 当 $C_4A_3\bar{S}$ 含量较多时, 虽然样品早期强度较高, 但是过少的 C_2S 造成水泥后期强度增长缓慢, 影响其后期强度发展, 这一现象与文献^[15]相类似。而当 C_2S 含量较高时, 作为熟料强度主要来源的 $C_4A_3\bar{S}$ 含量较少, 样品强度不足。

当铁铝酸钙含量为 15% 时, S5 和 S6 的 3 d 强度差异不大, 但是水化后期 S5 的强度发展明显优于

S6。当铁铝酸钙含量提高到 20% 时, S7 样品的强度明显高于其他样品, 这一规律与铁铝酸钙含量 15% 时相类似。比较样品的矿物组成可知, 当 $C_4A_3\bar{S}$ 含量低于 40% 的区间内, 提高 $C_4A_3\bar{S}$ 含量可以使样品的强度提高。即说明 BCSAF 水泥强度主要取决于 $C_4A_3\bar{S}$ 含量, 当 $C_4A_3\bar{S}$ 含量达到或接近 40% 时, 抗压强度发展最佳。

对比表 3 中数据还可以发现, S7~S10 样品的早期强度值依次降低, 降低幅度较明显。而 S1~S6 样品的早期强度差异不大, 且整体高于 S7~S10 样品。这说明随着 $C_4A_3\bar{S}$ 掺量提高, 样品早期强度明显提高, 但当 $C_4A_3\bar{S}$ 含量高于 30% 时, 样品早期强度差异不明显。

2.2 熟料矿物组成分析

2.2.1 X 射线衍射

图 1 为样品 S1、S2、S5 和 S7 的 XRD 测试结果。由图可见,实验室制备 BCSAF 水泥熟料样品主要矿物组成为 $C_4A_3\bar{S}$ 、 β - C_2S 、 C_4AF ,其中熟料矿物中的铁

铝酸钙固溶相在 XRD 图谱中主要表现为 C_4AF 。各组衍射峰相对强度与理论设计矿物含量基本一致,且熟料中未出现 CaO 、 Al_2O_3 、 $CaSO_4$ 等原料矿物衍射峰,说明在该制备条件下,原料反应充分。

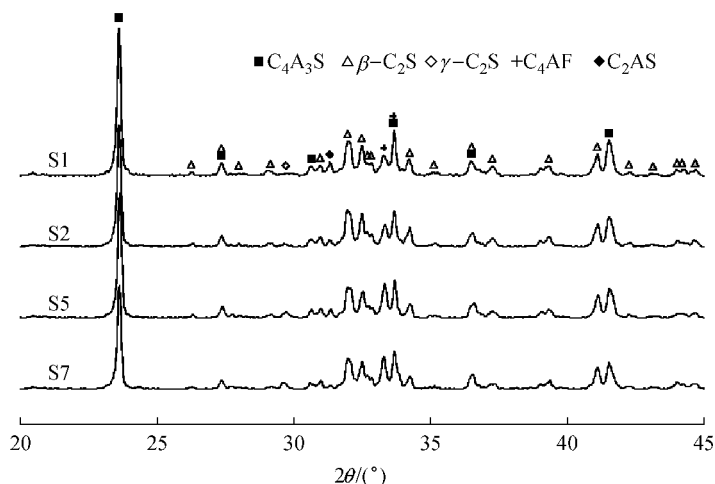


图 1 熟料样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of cement clinkers

比较 S2、S5、S7 样品可知,提高 C_4AF 含量,熟料中会出现无水化活性的 γ - C_2S 矿物(特征衍射峰约 29.5°),并且其衍射峰强度随 C_4AF 含量的增加而增强。而对比 S1 和 S2 样品可见,当 C_4AF 含量一定时,调整熟料中 $C_4A_3\bar{S}$ 与 β - C_2S 的相对含量,并不会对熟料烧结过程造成太大影响,熟料中均未出现 γ - C_2S 矿物。在硫铝酸盐水泥烧制过程中, $1200^\circ C$ 附近的煅烧反应会产生硅铝酸钙(C_2AS 、钙铝黄长石)过渡相,并在 $1300^\circ C$ 时与石膏反应,生成产物为 C_2S 和 $C_4A_3\bar{S}$ ^[13]。当石膏含量不足或反应不充分时,过渡相 C_2AS 将存在于最终的熟料矿物中(衍射峰约 31.2°)。由图 1 可见,熟料中 C_2AS 含量随 C_4AF 含量增加而降低,这一规律与 γ - C_2S 含量规律相反。

研究表明^[16], C_4AF 在熟料烧成过程中以液相存在,随着液相含量增多,煅烧过程中物料间传质速率增大,有利于化学反应的进行。随着 C_4AF 含量的增加,过渡相 C_2AS 可更充分反应,因此在 C_4AF 含量较高的 S7 样品中 C_2AS 含量较少。然而,试验中也发现,液相含量增加会导致煅烧后的熟料更为致密、孔隙率减小,降低冷却过程样品孔隙中的空气对流传热效率,大大减慢了熟料样品冷却速率,不利于稳定具有水化活性的 β - C_2S 晶型,使其易转变为无水化活性的 γ - C_2S ^[17-18]。此外,液相含量增加还会导致煅烧过程中 C_2S 晶粒尺寸增大、结晶度提高,这一

问题将在 2.2.2 中进行讨论。

综上所述,铁铝酸钙含量过少和过多都不利于形成水化活性较高的熟料:适量 C_4AF 可以在煅烧过程中产生适量的液相,促进烧结过程中的各类反应,同时不会导致 β - C_2S 结晶粗大或因冷却速率降低而向 γ - C_2S 转变。

2.2.2 扫描电子显微镜背散射电子像

图 2 是样品 S1 和 S7 的熟料 BSE 图像,根据原子序数衬度,图中颜色由深到浅依次为孔隙、 $C_4A_3\bar{S}$ 、 C_2S ,和铁铝酸钙。铁铝酸钙填充于 C_2S 和 $C_4A_3\bar{S}$ 晶粒间隙,证明熟料样品烧成过程中铁铝酸钙以液相状态出现。

对比图 2a 和图 2b 可发现,图 2a 中铁铝酸钙含量较少,即反应中液相含量较少,物料经液相而进行的传质作用较局限^[16],因此生成的 C_2S 与 $C_4A_3\bar{S}$ 晶粒交错分布, C_2S 晶粒细小,边缘粗糙,结晶程度低。而图 2b 中 C_2S 和 $C_4A_3\bar{S}$ 出现聚集分布, C_2S 晶粒较为粗大。这说明铁铝酸钙含量较高时,烧成反应过程中出现大量液相,物料传质过程较快,使 C_2S 晶体迅速生长,形成边缘整齐、结晶度高的晶粒。但 C_2S 晶粒的粗化将导致在水化过程中晶体与水接触的有效面积减少,反应活性降低。

由此可见,当铁铝酸钙含量过高时,除了不利于 β - C_2S 晶型稳定,还会导致 C_2S 晶粒粗化,阻碍 C_2S

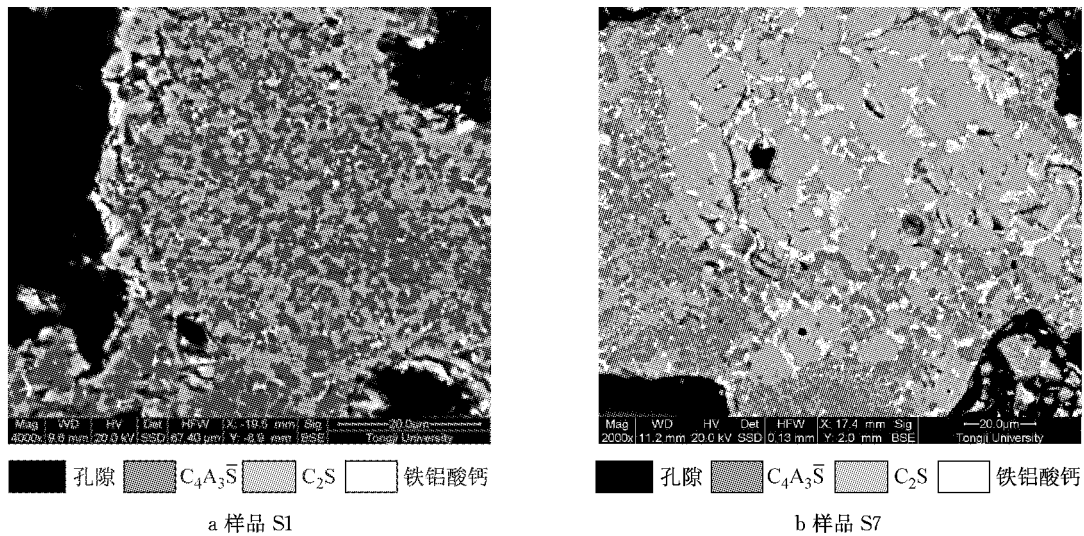


图2 熟料样品的BSE图像

Fig.2 BSE images of cement clinkers

的早期水化反应,不利于BCSAF水泥获得较高的早期强度。

2.3 贝利特矿物的B掺杂活化

为进一步提高BCSAF水泥熟料的水化活性,采用硼(B)元素掺杂,使贝利特矿物稳定为具有更高水化活性的 α' 型高温变体^[19-20],并研究不同矿物组成下B对水泥强度发展规律的影响。试验选取上述强度发展较好的S1、S2、S5和S7样品,掺入质量分数2.40%的 H_3BO_3 以引入B,样品编号分别以S1-B、S2-B、S5-B和S7-B表示。

2.3.1 净浆抗压强度

图3为掺B前后各组样品的强度。由图可见,掺

入B以后,所有样品的3d强度都有明显提高,验证了B对熟料矿物起到活化作用,促进BCSAF水泥熟料早期强度发展。但B对于样品中后期强度的影响则不尽相同:S1-B、S2-B和S7-B样品的中后期强度均出现下降,低于不掺B样品;S5-B样品的中后期强度未出现明显下降,各龄期下强度均高于S5。一方面,B对贝利特矿物起到活化作用(见2.3.3),使贝利特在水化早期反应进程加快,早期强度得以提高。另一方面,在贝利特矿物水化反应早期主要生成强度较低的低密度水化硅酸钙(C-S-H)凝胶,而强度较高的高密度C-S-H凝胶主要在水化反应后期生成,两种C-S-H凝胶不易相互转化^[21-22]。在B促进

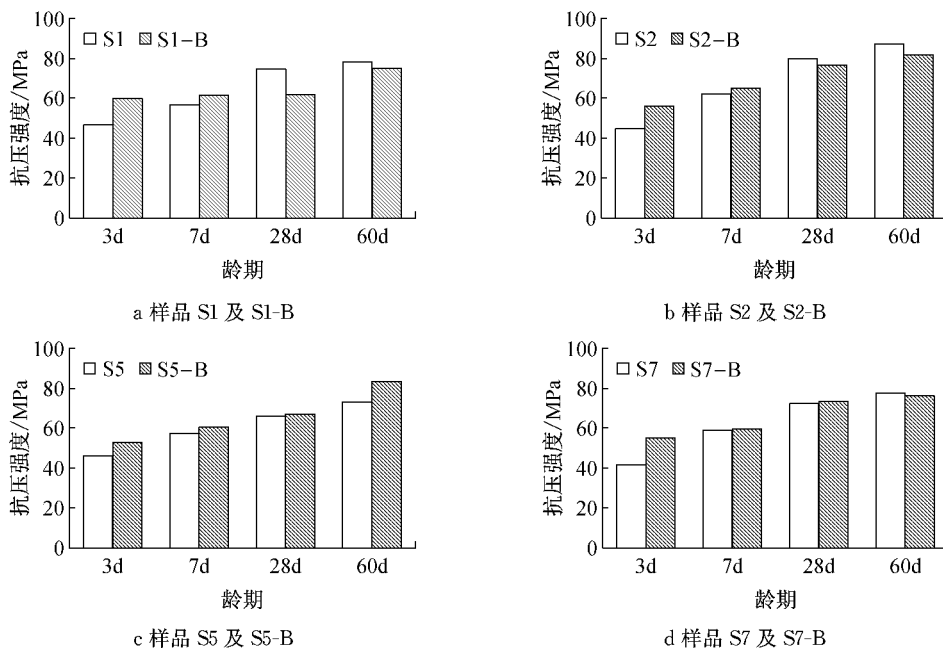


图3 掺B前后试样抗压强度

Fig.3 Compressive strengths of samples doped with and without B

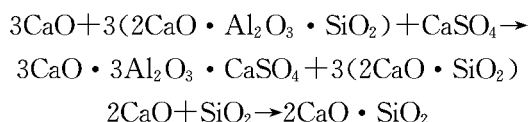
贝利特矿物早期水化的同时,低密度 C-S-H 凝胶所占比例增大,导致后期强度降低。

各组样品中,S5-B 的强度随水化龄期的发展趋势最佳,说明铁铝酸钙含量过高或过低均会对强度产生不利影响。一方面,在水化中后期,铁铝酸钙的水化反应可促进强度增长;另一方面,铁铝酸钙过多对烧成不利,影响熟料矿物的水化活性(见 2.2.1 与 2.2.2)

2.3.2 B 对熟料烧结过程的影响

图 4 为 S5 和 S5-B 样品的 TG-DTA 曲线。图中 T_1 温度处的吸热峰主要由 CaCO_3 分解形成^[18],由 TG 曲线可见,S5-B 的 CaCO_3 分解反应温度较 S5 低,说明 B 掺入可促进 CaCO_3 分解,有利于熟料煅烧反应的进行。

样品在 T_2 温度下可观察到固相反应放热峰,该温度下反应产物主要为 C_2S 和 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$,反应式如下^[13]:



而由 DTA 曲线可见,S5-B 试样在此处放热峰变尖锐,起始温度降低,说明 B 的掺入可以降低 C_2S 和 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 形成温度,并加快上述反应的进行,减少 C_2AS 过渡相的生成。

在 T_3 温度下,S5-B 样品有一个尖锐的吸热峰,该处对应的化学反应为^[13]:

$4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \rightarrow 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaSO}_4$
S5 样品在此处的吸热峰并不明显,说明 B 促进了 $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4$ 的分解反应。总之,由熟料烧成 TG-DTA 试验结果可见,B 掺杂可降低熟料烧成过程中各化学反应的起始温度,促进反应的进行。

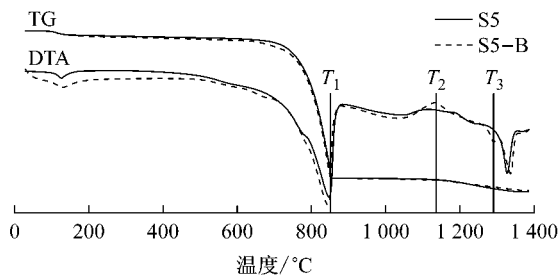


图 4 熟料烧成反应的 TG-DTA 分析

Fig.4 TG-DTA analysis of clinker sintering reaction

2.3.3 掺杂 B 熟料的 XRD 分析

水泥熟料中常见的 C_2S 晶型有 α' 、 β 及 γ 型,其

中 α' - C_2S 水化活性最高, β - C_2S 次之,而 γ - C_2S 几乎不具有水化活性^[17-18]。通常 C_2S 的 α' 晶型只存在于高温环境下($>1\ 160\ ^\circ\text{C}$),在温度下降时难以稳定存在,易转变为低水化活性晶型。研究表明,外来离子固溶进入硅酸二钙晶体可以阻止在温度下降过程中 α' - C_2S 向 β - C_2S ,以及 β - C_2S 向 γ - C_2S 的转变,起到稳定高温晶型的作用^[23]。

β - C_2S 晶型在常温下较易稳定,可通过水泥生料(如黏土)中的异离子(Na 、 K 、 Ba 、 Mn 、 Cr 等)或提高冷却速率实现,因此硅酸盐水泥熟料 C_2S 中多以 β 型存在^[24],结合 2.1.1 可见,未采用 B 离子掺杂的 BCSAF 水泥熟料,大多数样品中的 C_2S 均可稳定为 β 型。然而 α' - C_2S 晶型在常温下较难稳定,须通过额外引入异离子的方法进行稳定。 α' - C_2S 及 β - C_2S 的分子结构见图 5。研究表明^[25],当采用 B 掺杂活化 C_2S 时, BO_4^{5-} 四面体替代 SiO_4^{4-} 四面体,同时 B^{3+} 作为电荷补偿替代邻近的 Ca^{2+} ,形成 $\text{Ca}_{(2-x)}\text{B}_x(\text{SiO}_4)_{(1-x)}(\text{BO}_4)_x$ 形式的固溶体,从而在降温过程中稳定 C_2S 的 α' 晶型。此外,B 对 C_2S 的杂化过程也将导致晶格畸变的发生,增加晶格缺陷,而这些缺陷的存在也将提高 α' - C_2S 的水化活性^[26]。

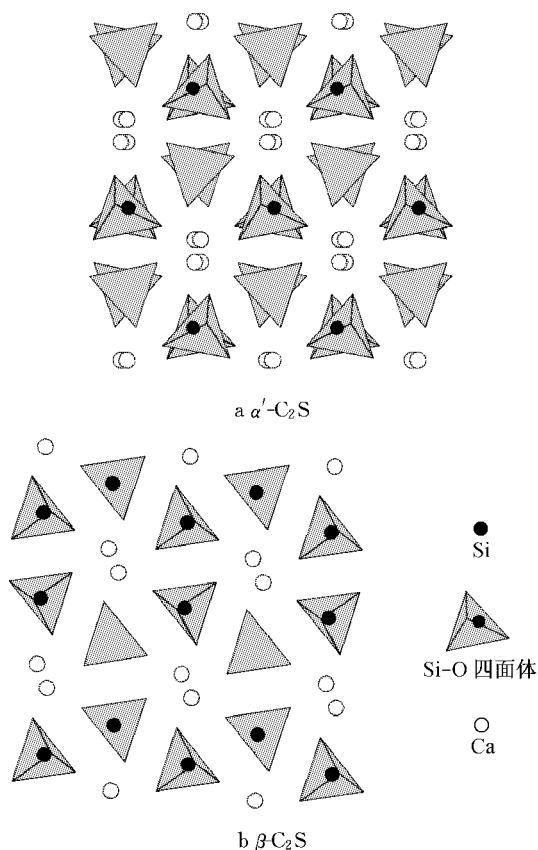


图 5 α' - C_2S 及 β - C_2S 晶型结构

Fig.5 Crystal structures of α' - C_2S and β - C_2S

在进行 XRD 测试时,熟料中 $C_4A_3\bar{S}$ 晶体衍射峰信号量过高,对 C_2S 衍射峰有所干扰. 为减小 $C_4A_3\bar{S}$ 对 XRD 测试结果的干扰,采用选择性溶解法除去样品中的 $C_4A_3\bar{S}$ 及其他含铝矿物相.

图 6 为 S5 及 S5-B 样品选择性溶解处理后(编号为 S5' 和 S5-B')的 XRD 谱图. 对比 S5 及 S5' 可以看出,经选择性溶解后, $C_4A_3\bar{S}$ 、 C_4AF 衍射峰强度明显减弱,但仍有少量未溶解, C_2S 衍射峰明显变强.

对比 S5' 和 S5-B' 的 XRD 测试结果可见,掺杂 B 后, S5 样品中的 β - C_2S 基本转变为 α' - C_2S . 说明 B 在煅烧过程中对贝利特进行了杂化,使 α' - C_2S 在常温下可以稳定下来^[19,27]. 这一现象同样证实 B 可提高熟料的水化活性,与 2.3.1 中样品早期强度提高的结果相符. 比较 S5' 和 S5-B' 的测试结果还可看到, S5-B' 中 C_2AS 的峰强度明显降低,由此可见 B 掺杂对于熟料烧成反应的促进作用,与 2.3.2 中的结果一致.

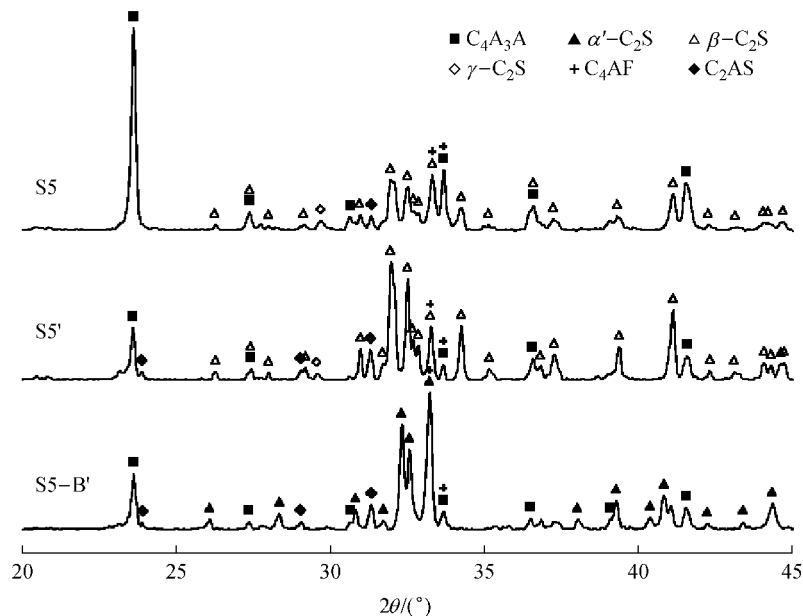


图 6 S5 样品 B 掺杂前后 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of Sample S5 doped with and without B

2.3.4 水化样品 BSE 分析

图 7 所示为 S5 样品及 S5-B 样品水化 3 d 及 60 d 背散射电子图像. 由图 7b、7e 可见,在 3 d 水化龄期下,BCSAF 熟料颗粒之间空隙较多,堆积疏松,熟料中 $C_4A_3\bar{S}$ 大量反应,生成针片状钙矾石(Aft)晶体相互搭接,填充于熟料颗粒间的空隙中. 由于熟料颗粒中 $C_4A_3\bar{S}$ 水化较快,而 C_2S 反应缓慢,因此未水化的 C_2S 镶嵌于 $C_4A_3\bar{S}$ 的水化产物中. 随着水化反应进行,在 60 d 水化龄期下(图 7c、7f),浆体逐渐趋于致密,颗粒间被水化产物紧密填充,此时 $C_4A_3\bar{S}$ 几乎反应完全,但仍有相当部分 C_2S 矿物未发生水化反应. 水化产物中凝胶状氢氧化铝(AH)大量生成,同时针片状 Aft 晶体向单硫型水化硫铝酸钙(Afm)转变.

对比图 7a 和图 7d 可见,在 3 d 水化龄期下, S5-B 样品中未反应的熟料颗粒少于 S5 样品,即熟料水化反应程度较高,这一现象于小尺寸熟料颗粒更加

明显. 对于尺寸较大的熟料颗粒,几种矿物相互包裹,颗粒内部的 C_2S 和 $C_4A_3\bar{S}$ 在水化初期难以与浆体中的水接触而发生水化反应,因此即使 C_2S 水化活性的提高,对大颗粒熟料的早期水化的促进作用仍不明显. 对于尺寸较小的熟料颗粒, C_2S 与水接触面积大,其水化活性的提高使熟料颗粒尺寸明显减小,甚至完全水化. 由此可见,经 B 活化后,熟料水化加快,密实了浆体结构,从而提高了抗压强度.

3 结论

(1)BCSAF 水泥熟料的最佳矿物组成为 45%~50% C_2S , 35%~40% $C_4A_3\bar{S}$ 和 10%~15% 铁铝酸钙.

(2)提高 $C_4A_3\bar{S}$ 含量有助于提高 BCSAF 水泥的强度,尤其对早期强度影响明显. 当 $C_4A_3\bar{S}$ 含量超过 30% 时,其含量的提高对强度的促进作用减小,甚至

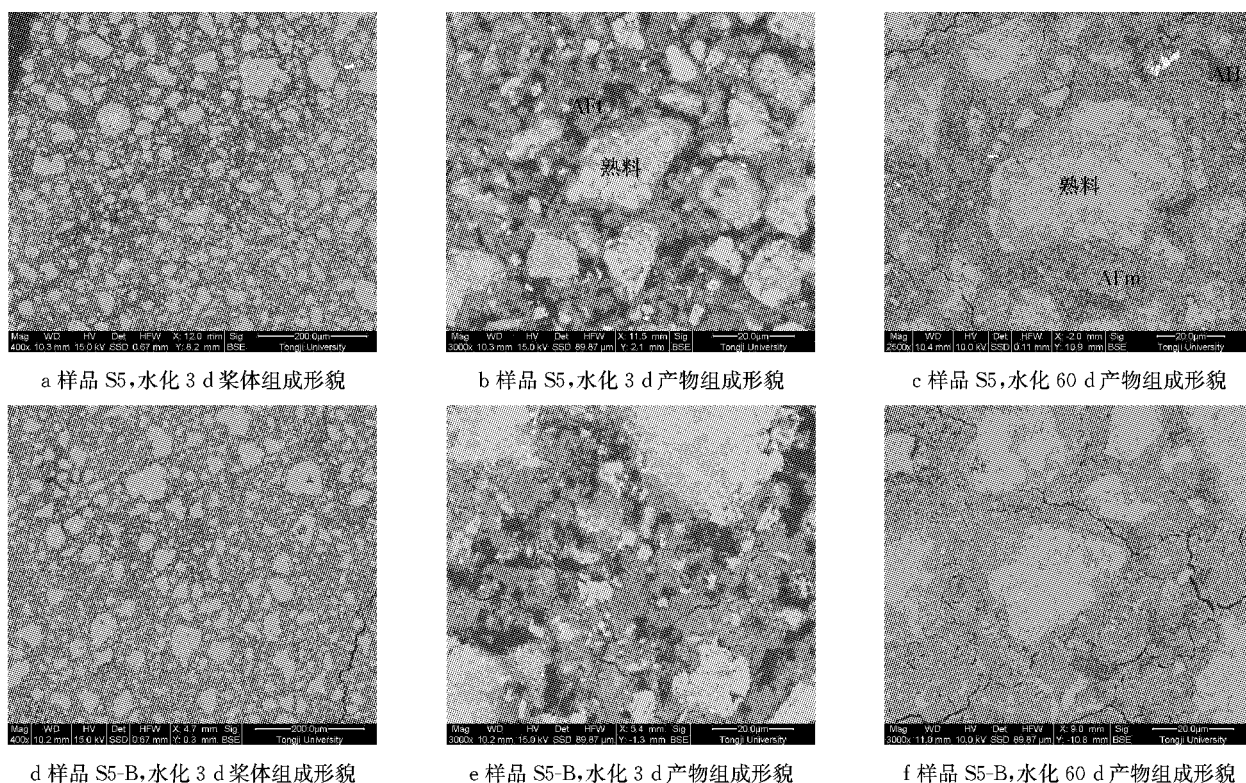


图 7 BCSAF 水化样品 BSE 图像

Fig. 7 BSE images of BCSAF cements after hydration

抑制强度发展。 C_2S 主要影响 BCSAF 水泥的后期强度。铁铝酸钙有助于熟料烧成中的传质过程,但当其含量过高时,不利于获得具有较高水化活性的 C_2S 。

(3) 掺杂 B 有助于使 C_2S 在常温下稳定为水化活性更高的 α' - C_2S , 对 BCSAF 水泥熟料起到活化作用。同时降低烧成反应温度, 促进反应进行, 减少 C_2AS 过渡相的生成。掺杂 B 的 BCSAF 水泥在 3 d 水化龄期下 C_2S 水化活性提高, 浆体抗压强度有明显改善。

参考文献:

- [1] Jewell S, Kimball M S. Mineral commodity summaries 2015 [R]. Washington D C; U. S. Geological Survey and U. S. Department of Interior, 2015.
- [2] Gartner E. Industrially interesting approaches to "low- CO_2 " cements[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(9): 1489.
- [3] Sharp J H, Lawrence C D, Yang R. Calcium sulfoaluminate cements-low-energy cements, special cements or what? [J]. Advances in Cement Research, 1999, 11(1): 3.
- [4] Ishak S A, Hashim H. Low carbon measures for cement plant a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 103: 260.
- [5] Xu D, Cui Y, Li H, *et al.* On the future of Chinese cement industry[J]. Cement and Concrete Research, Part A, 2015, 78: 2.
- [6] Imbabi M S, Carrigan C, McKenna S. Trends and developments in green cement and concrete technology [J]. International Journal of Sustainable Built Environment, 2012, 1(2): 194.
- [7] 李娟. 高贝利特硫铝酸盐水泥的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
- LI Juan. Study on high belite-sulphoaluminate cement [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [8] 芦令超, 张卫伟, 轩红钟, 等. 贝利特-硫铝酸钡钙水泥的煅烧及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 34(S1): 165.
- LU Lingchao, ZHANG Weiwei, XUAN Hongzhong, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 34(S1): 165.
- [9] Quillin K. Performance of belite-sulfoaluminate cements[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(9): 1341.
- [10] 常钧, 芦令超, 刘福田, 等. 含钡硫铝酸钙水泥矿物的研究[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(6): 644.
- CHANG Jun, LU Lingchao, LIU Futian, *et al.* Study on Ba-bearing calcium sulfoaluminate cement mineral[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1999, 27(6): 644.
- [11] 李发堂, 罗青枝, 王德松, 等. 贝利特水泥的优势及研究现状[J]. 河北工业科技, 2003, 20(4): 57.
- LI Fatang, LUO Qingzhi, WANG Desong, *et al.* Advantages and present research of belite cement [J]. Hebei Journal of Industrial Science & Technology, 2003, 20(4): 57.
- [12] 隋同波, 刘克忠, 王晶, 等. 高贝利特水泥的性能研究[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 488.
- SUI Tongbo, LIU Kezhong, WANG Jing, *et al.* A study on properties of high belite cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1999, 27(4): 488.
- [13] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999.
- WANG Yanmou, SU Muzhen, ZHANG Liang. Sulphoaluminate

- cement[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1999.
- [14] 沈燕. 利用磷石膏制备高硫型贝利特硫铝酸盐水泥的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
SHEN Yan. Synthesis of sulfate-rich belite sulfoaluminate cement with phosphogypsum [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [15] Martin-Sedeno M C, Cuberos A J M, De la Torre A G, *et al.* Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: clinking and early age hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(3): 359.
- [16] 李保亮. 矿物组成对阿利特-硫铝酸盐水泥熟料煅烧及性能影响的研究[D]. 济南: 济南大学, 2011.
LI Baoliang. Study on the influence of mineral composition on the burning and properties of alite-sulphoaluminate cement clinker[D]. Jinan: Jinan University, 2011.
- [17] De la Torre A G, Aranda M A G, De Aza A H, *et al.* Belite Portland clinkers. Synthesis and mineralogical analysis[J]. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2005, 44(3): 185.
- [18] 朱晓燕. 煅烧条件对高胶凝性水泥熟料的烧成和阿利特晶体结构的影响[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2007.
ZHU Xiaoyan. Effect of sintering condition on high cementing property cement clinker and alite crystal structure[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2007.
- [19] Cuesta A, Losilla E R, Aranda M A G, *et al.* Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(4): 598.
- [20] Jelenic I, Bezjak A, Bujan M. Hydration of B_2O_3 -stabilized α' - and β -modifications of dicalcium silicate[J]. Cement and Concrete Research, 1978, 8(2): 173.
- [21] Constantinides G, Ulm F. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(1): 67.
- [22] 姚武, 何莉, 梁慷. 应用纳米压痕技术表征水化硅酸钙凝胶[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(3): 277.
YAO Wu, HE Li, LIANG Kang. Characterization of calcium silicate hydrate gel using nanoindentation technique[J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(3): 277.
- [23] Chatterjee A K. High belite cements—present status and future technological options: part I [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(8): 1213.
- [24] Taylor H F. Cement chemistry[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [25] Wang J. Hydration mechanism of cements based on low- CO_2 clinkers containing belite, ye'elimite and calcium aluminoferrite[D]. Lille: Université des Sciences et Technologie de Lille, 2010.
- [26] Fukuda K, Ito S. Improvement in reactivity and grindability of Belite-Rich cement by remelting reaction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004.
- [27] Alvarez-Pinazo G, Cuesta A, Garcia-Mate M, *et al.* Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(7): 960.