

液相环境对硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物水化活性的影响

张文生¹, 许家昊¹, 刘 垒¹, 叶家元¹, 钱觉时²

(1. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024;

2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 研究了硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在去离子水、 NaAlO_2 、 Li_2CO_3 、 MgSO_4 4 种不同液相中的水化活性。结果表明: 在液相环境中 1 mol/L $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 能够显著提高硫硅酸钙的水化活性, 加速硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的水化, 并生成钙矾石, 同时提高了硬化浆体强度, 硬化浆体强度较去离子水中提升 44% 以上。0.1 mol/L Li_2CO_3 则会抑制其水化, 硬化浆体强度仅为去离子水中 26%。1 mol/L Mg^{2+} 在 28 d 至 56 d 能提高硫硅酸钙-硅酸二钙水化活性, 但会降低其 56 d 后水化活性。

关键词: 硫硅酸钙; 硅酸二钙; 液相; 水化; 液相环境

中图分类号: TU525 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2070-08

网络出版时间: 2022-07-04



Effect of Liquid Environment on Hydration Activity of Ternesite-Dicalcium Silicate Composite Minerals

ZHANG Wensheng¹, XU Jiahao¹, LIU Lei¹, YE Jiayuan¹, QIAN Jueshi²

(1. The State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China;

2. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The hydration activity of ternesite-dicalcium silicate composite minerals in deionized water, NaAlO_2 , Li_2CO_3 and MgSO_4 was investigated. The results show that the presence of 1 mol/L $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ions in liquid significantly improves the hydration activity and accelerates the hydration of ternesite-dicalcium silicate composite minerals due to the formation of ettringite, and enhances the strength of ternesite. The strength of hydration products is 44% higher than that in deionized water. However, the presence of 0.1 mol/L Li^+ ions in liquid inhibits the hydration, and the strength of hydration product is only 26% of that in deionized water. The presence of 1 mol/L Mg^{2+} ions in liquid improves the hydration activity of ternesite-dicalcium silicate composite minerals from 28 d to 56 d, but it inhibits the hydration activity after 56 d.

Keywords: ternesite; dicalcium silicate; liquid phase; hydration; liquid environment

硫硅酸钙作为硫铝酸盐水泥熟料煅烧与冷却中产生的一种过渡矿物, 最开始作为硫铝酸盐水泥的掺合料被使用^[1]。在硫铝酸盐水泥中额外掺入 5% 左右的硫硅酸钙可以减少硫铝酸盐水泥的凝结时间并促进其强度发展, 且体积稳定性无明显变化^[2]。经进一步研究发现, 在硫铝酸盐水泥体系中硫硅酸钙矿物水化所生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶可对硫硅酸钙的水化具有一定的促进作用^[3]。相关研究表明, 含铝矿物对硫硅酸钙的水化都有一定的激发作

用, 激发活性的强弱顺序为 C_{12}A_7 (与 CA 接近)、 C_3A 、 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}^{[4]}$ 。由此可见, 硫硅酸钙的水化活性可受水泥熟料体系中其他矿物的影响。

硅酸二钙-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料作为一种新型低碳熟料体系, 因其中硫硅酸钙矿物在硫铝酸钙协同水化作用下能够弥补硫铝酸盐水泥中后期强度增长乏力的不足^[5], 通过调整矿物组成比, 可有望制备出性能均衡发展的新一代水泥。

收稿日期: 2021-03-28。 修订日期: 2021-04-23。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51832006)。

第一作者: 张文生(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-03-28. Revised date: 2021-04-23.

First author: ZHANG Wensheng (1969—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: wensheng_zhang01@163.com

根据已有研究探明, 硫硅酸钙可与硫铝酸钙之间发生胶凝性能协同效应^[2], 但关于硫硅酸钙与硅酸二钙之间的水化协同效应尚未被研究, 且水泥水化的液相环境对矿物之间协同水化的影响尚未被系统探讨。碳酸锂可以促进硫铝酸盐水泥硬化并提高早期抗压强度^[6], 也能促进硅酸盐水泥水化形成致密的网状结构, 提高抗压强度^[7]。镁盐能够改善水泥生料的易烧性, 同时也能补偿水泥的收缩^[8]。因此, 研究硫硅酸钙与硅酸二钙复合矿物体系的水化性能及液相环境对其性能的影响, 对研究硅酸二钙-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥的水化历程具有重要意义。

本工作研究了硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物体系在去离子水、 NaAlO_2 、 Li_2CO_3 和 MgSO_4 4 种不同溶液中的水化性能发展。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和综合热分析 (DSC/TG) 等方法, 系统研究了离子种类与液相环境对硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物体系水化产物组成和微观结构的影响, 并探讨了不同液相环境对硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物体系水化活性影响的机理。

1 实验

1.1 原材料

所用化学试剂均为北京化学试剂公司所生产的分析纯化学试剂, 包括 CaCO_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 、 NaAlO_2 、 Li_2CO_3 和 MgSO_4 。所用水为去离子水。

1.2 复合矿物制备

将 CaCO_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 按照 4:1:2 摩尔比配料, 期望烧成硫硅酸钙与硅酸二钙的比例为

5:1 的复合矿物。将配好的混合料经翻转式混料机初步混合后, 再于试样粉碎机中二次混合并充分磨细。在混匀的生料中掺 10% 的去离子水, 于 25 MPa 的压力下制成 $\phi 160 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试饼并充分烘干待用。将烘干后的生料饼置于铂金片上, 放入高温电炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1200°C , 并保温 12 h。保温结束后迅速取出, 在空气中鼓风急冷并磨细, 控制其比表面积为 $604 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

图 1 为合成的硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物经 Rietveld 全谱拟合分析后得出的成分比例, 基本达成了期望烧成的复合矿物, 仅含部分额外石膏。

1.3 净浆强度测试

将磨细的硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物分别置于去离子水、1 mol/L NaAlO_2 溶液、0.02 mol/L Li_2CO_3 溶液和 1 mol/L MgSO_4 溶液中进行水化实验, 按 0.4 水灰比加入相应的溶液并拌和, 其搅拌过程按照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T1346—2011) 进行。将拌和均匀的浆体倒入 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的模具中, 并带模置于 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、湿度为 $(95 \pm 1)\%$ 的标准恒温恒湿养护箱中养护, 至 7 d 硬化后脱模, 最后将硬化体置于相应的溶液中养护至指定龄期, 测其抗压强度。抗压强度测试后的碎块保留以待后续测试。

1.4 水化产物物相分析

将不同龄期采用无水乙醇终止水化的净浆碎块用玛瑙研钵研磨至无颗粒感, 并在 40°C 烘干。采用 Bruker AXS D8-Advance 型 X 射线衍射仪进行物相分析。铜靶, 石墨单色器, 管压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}(2\theta)$, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。

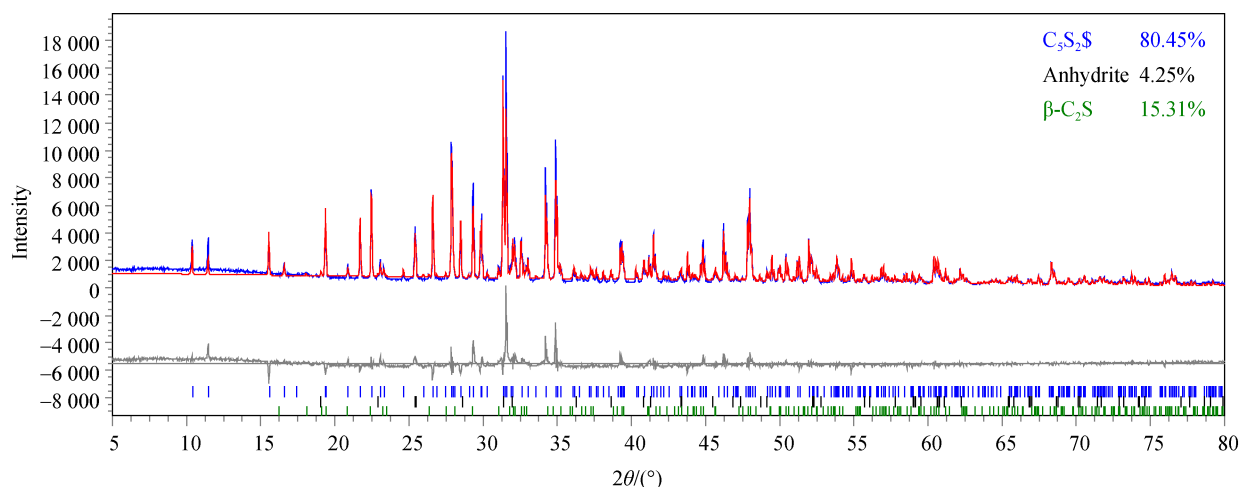


图 1 硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物组成
Fig. 1 Clinker composition of ternesite-dicalcium silicate

1.5 水化产物 SEM 分析

将各龄期水化样品经无水乙醇终止水化,置于 40 °C 真空干燥箱中烘干至恒重,取新鲜断面进行喷金处理。采用 FEI QUANTA 250G 型场发射环境扫描电镜进行形貌观察(高真空模式,加速电压 20 kV)。

1.6 水化产物 DSC/TG 分析

将不同龄期采用无水乙醇终止水化的净浆碎块用玛瑙研钵研磨至无颗粒感。采用 Netzsch STA449F3 型综合热分析仪测定水泥水化产物在加热过程中的物理化学变化,保护气和反应气分别为氮气和空气,气流速率分别为 20 mL/min 和 50 mL/min,升温速率为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 硬化浆体力学性能演变

图 2 为液相环境对硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物体系抗压强度的影响。由于试样在 7 d 龄期时尚未形成硬化体,因此抗压强度数据从 28 d 开始。

由图 2 可见,在 20 °C 下硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在去离子水中也能发生缓慢的水化,56 d 强度达到 12.6 MPa,90 d 强度达到 21.1 MPa。 NaAlO_2 溶液中的试样强度发展相对于去离子水中明显加快,56 d 强度达到 27.1 MPa,较去离子水中增长了 115%,但其 56 d 到 90 d 的强度发展减慢,在 90 d 龄期强度为 30.3 MPa,总体来看 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 显著促进了硫硅酸钙前中期水化。

在 Li_2CO_3 溶液中的试样强度发展更加缓慢,全龄期低于去离子水中,56 d 强度为 3.3 MPa,到

90 d 强度仅为 5.1 MPa。但是,本实验结果与 CO_3^{2-} 促进硫硅酸钙和硅酸二钙的水化作用^[9–10]并不一致。这有可能是因为高浓度的 Li_2CO_3 溶液能够抑制硫硅酸钙-硅酸二钙水化。

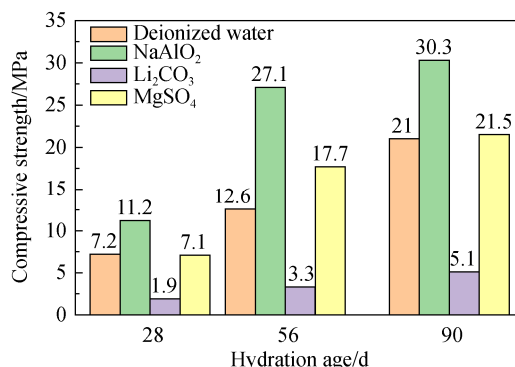


图 2 硫硅酸钙-硅酸二钙硬化浆体强度

Fig. 2 Compressive strength of ternesite-dicalcium silicate cement paste

MgSO_4 溶液中试样在 28 d 至 56 d 时强度发展加快,56 d 龄期强度达到 17.7 MPa,较去离子水中增长 40%,但 56 d 至 90 d 时强度发展减慢,90 d 强度与去离子水中水化试样接近。可见 Mg^{2+} 一定程度促进了硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的中期水化,但对其 56 d 后的强度发展不利。试样中 MgSO_4 与水化产物中氢氧化钙反应生成较多石膏,抑制硅酸二钙水化反应,使后期硬化浆体的强度增速降低。

2.2 水化产物微观形貌

图 3a~图 3h 为硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物分别在不同液相环境中水化后的微观形貌变化。

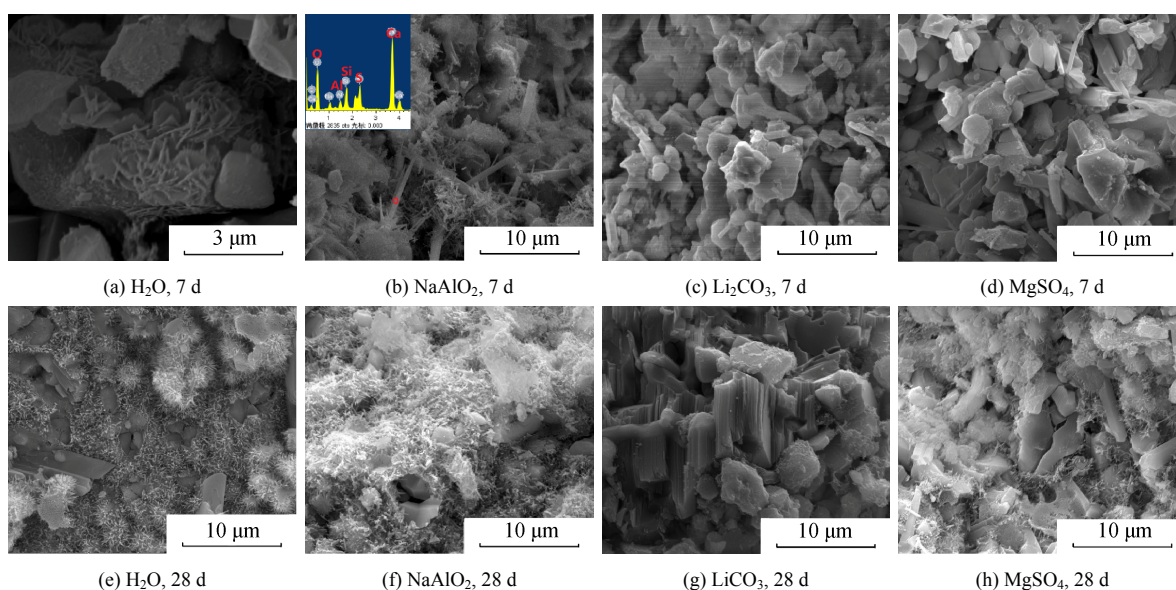


图 3 硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在不同液相中水化产物微观形貌

Fig. 3 Morphologies of ternesite-dicalcium silicate cement paste in different liquid phase

由图 3a 可见, 7 d 龄期在去离子水中养护的试块已有部分发生水化反应, 在未水化矿物颗粒表面能观察到少量絮状物质, 硅酸二钙水化形成。由图 3b 可以看出, NaAlO_2 溶液可加速复合矿物水化, 在矿物颗粒表面形成大量絮状产物, 同时有针状的钙矾石晶体出现。而在图 3c 的试块中, 所观察到的仍为颗粒状与块状的硫硅酸钙与硅酸二钙等矿物颗粒, 并未明显观察到水化产物的形成。在图 3d 中, 能观察到微量的絮状沉淀附着在部分矿物颗粒表面, 而大部分矿物颗粒仍未发生水化, 说明 Mg^{2+} 对硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的早期水化未产生明显作用。

在图 3e~图 3h 中, 可观察到密集的絮状水化产物, 说明硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在这几种溶液中水化程度较高。但在图 3g 中, 仅在部分矿物颗粒表面才能观察到少量絮状水化产物形成, 证明了 Li_2CO_3 溶液对硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的水化有抑制作用。

结合 SEM 照片可知, 1 mol/L NaAlO_2 溶液可

以在水化早期显著提升硫硅酸钙的水化活性, 饱和 Li_2CO_3 溶液则会抑制 28 d 以前硫硅酸钙-硅酸二钙的水化, 1 mol/L MgSO_4 溶液对硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物体系的早期水化无明显影响。

2.3 水化产物物相组成

图 4 为硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在去离子水、 NaAlO_2 、 Li_2CO_3 和 MgSO_4 溶液中 7 d 至 56 d 水化产物 XRD 谱。

在图 4 中可观察到, 在 7 d 至 28 d 样品中有二水石膏与氢氧化钙, 但峰强没有明显变化, 说明在早期龄期硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物能够水化, 但水化速率较慢。在 56 d 龄期硫硅酸钙与硅酸二钙的衍射峰强度较 7 d 与 28 d 龄期明显降低, 说明硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在 28 d 至 56 d 水化程度增加。在 2θ 衍射角度为 $11.5^\circ \sim 11.7^\circ$ 的位置, 7 d 与 28 d 龄期时此处为硫硅酸钙的衍射峰, 而 56 d 龄期此处出现了一个硫硅酸钙与二水石膏共同形成的馒头峰, 说明硫硅酸钙已经被大量消耗。56 d 龄期时氢氧化钙与二水石膏的衍射峰强度降低,

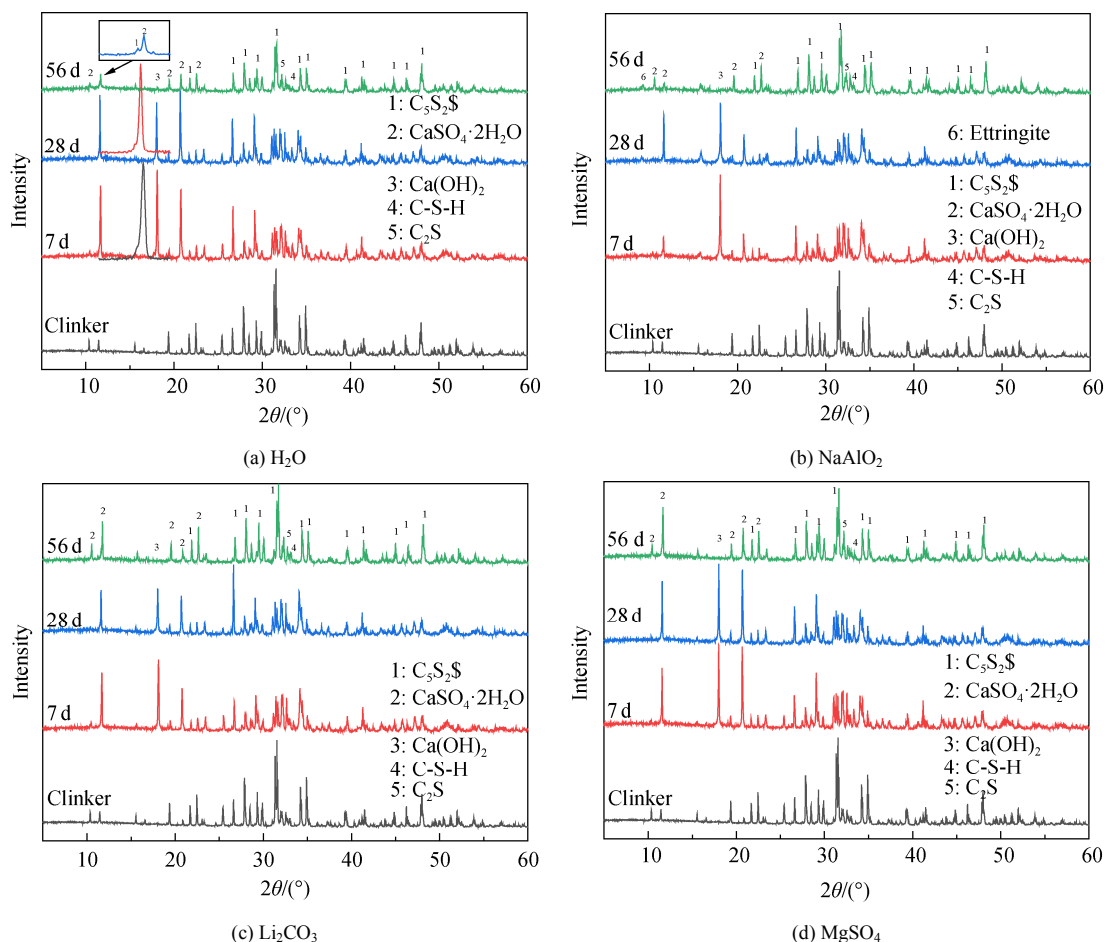


图 4 硫硅酸钙-硅酸二钙水化产物 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of ternesite-dicalcium silicate hydration products

这是因为水化中后期反应速度减慢, 二水石膏与氢氧化钙溶于养护水中。

在 NaAlO_2 溶液中, 可见硫硅酸钙的 7 d 衍射峰强度低于 28 d 且氢氧化钙的 7 d 衍射峰强于 28 d, 说明硫硅酸钙大量消耗且水化产物大量生成, 即 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 显著促进硫硅酸钙-硅酸二钙水化。在 XRD 谱中可以观察到有钙矾石的衍射峰出现, 且 7 d、28 d 和 56 d 龄期的二水石膏衍射峰比去离子水中水化产物低, 说明 NaAlO_2 溶液中硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物水化除形成 C-S-H 凝胶外, 矿物与溶液中铝盐与二水石膏还发生反应形成了钙矾石。

在 Li_2CO_3 溶液中, 硫硅酸钙的衍射峰强度随龄期增长变化不大, 7 d 与 28 d 龄期二水石膏与氢氧化钙的衍射峰强度也低于在水中和 NaAlO_2 溶液中, 说明在此溶液中矿物水化速率较慢。56 d 龄期试样的氢氧化钙与二水石膏的衍射峰强度

较去离子水中与 NaAlO_2 溶液中养护的试样高, 这说明试样的水化程度低, Li^+ 抑制了硫硅酸钙的水化。

MgSO_4 溶液中 7 d 与 28 d 龄期氢氧化钙衍射峰强度高, 说明 Mg^{2+} 在前期促进了硫硅酸钙-硅酸二钙的水化。在 56 d 龄期石膏与硫硅酸钙的衍射峰强于其他液相环境中试块, 是由于试块中 MgSO_4 与水化产物氢氧化钙反应生成石膏与氢氧化镁, 产生过多石膏从而抑制水化的进行。

硫硅酸钙-硅酸二钙在不同液相环境中的水化速率均较慢, 即使在试样强度最高的 NaAlO_2 溶液中 56 d 龄期时矿物也未完全水化。

2.4 水化产物热分析曲线

图 5~图 7 分别为硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在去离子水、 NaAlO_2 溶液和 MgSO_4 溶液中的 DSC-TG 曲线。图 8 为硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在不同液相中 90 d 龄期的 DSC-TG 曲线。

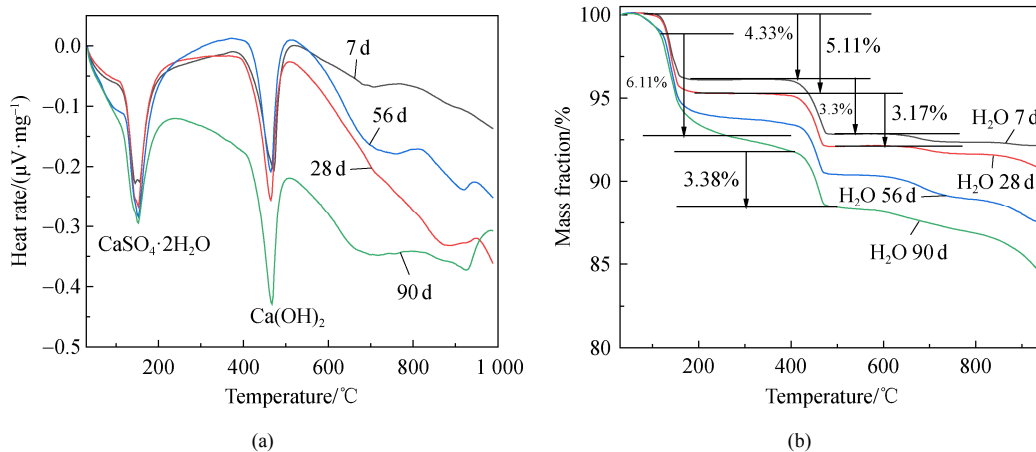


图 5 硫硅酸钙-硅酸二钙在去离子水中水化产物 DSC-TG 曲线
Fig. 5 DSC-TG curves of ternesite-dicalcium silicate hydration products in deionized water

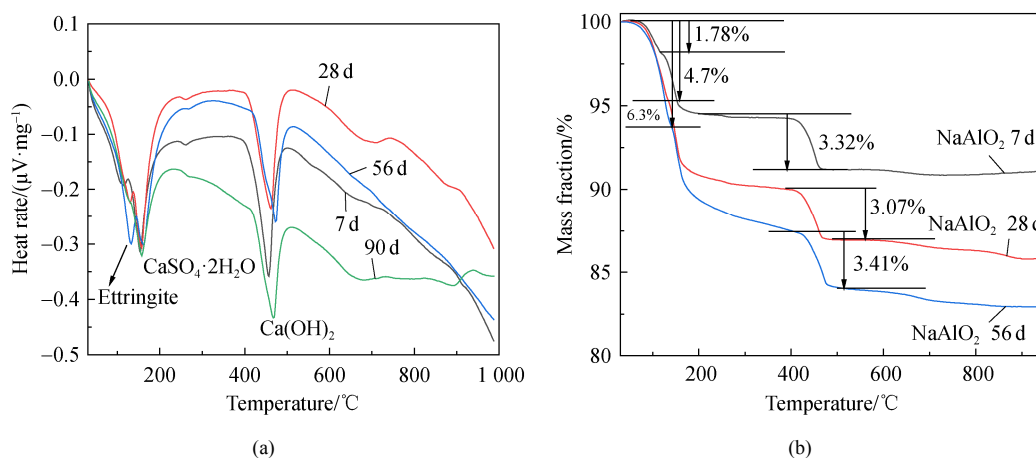


图 6 硫硅酸钙-硅酸二钙在 NaAlO_2 溶液中水化产物 DSC-TG 曲线
Fig. 6 DSC-TG curves of ternesite-dicalcium silicate hydration products in NaAlO_2 solution

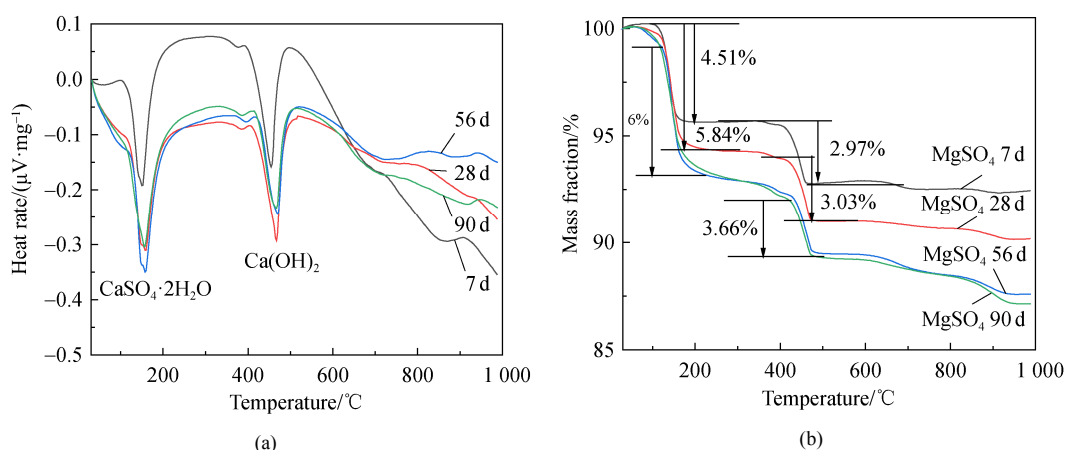


图 7 硫硅酸钙-硅酸二钙在 MgSO_4 溶液中水化产物 DSC-TG 曲线
Fig. 7 DSC-TG curves of ternesite-dicalcium silicate hydration products in MgSO_4 solution

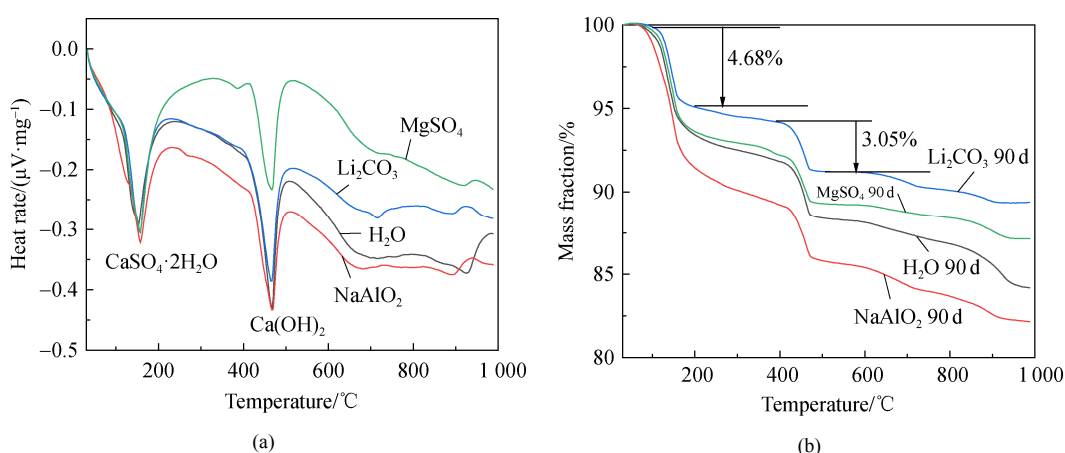


图 8 硫硅酸钙-硅酸二钙在不同液相中 90 d 水化产物 DSC-TG 曲线
Fig. 8 DSC-TG curves of ternesite-dicalcium silicate hydration products in different solution at 90 d

由图 5~图 7 的 DSC 曲线与 TG 曲线可观察到, 120 °C 左右吸热谷伴随着 3% 到 5% 的质量损失对应于二水石膏的脱水反应^[11]; 450 °C 附近为氢氧化钙高温分解吸热谷^[12]与质量损失; 在 920 °C 附近可观察到 C-S-H 转化为 β -硅灰石的吸热谷^[13]。因 C-S-H 凝胶呈无定型态, 其失去结合水的过程在 TG 曲线上表现为 200 °C 后的缓慢质量损失。

硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在水中的水化产物为 C-S-H 凝胶、氢氧化钙与二水石膏。但在 NaAlO_2 溶液中, 硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物水化产物的 DSC 曲线在 130 °C 附近出现了钙矾石的放热峰, 说明在 NaAlO_2 溶液中硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的水化产物还有钙矾石。

观察图 5~图 7 的 TG 曲线可知, 不同液相环境中硫硅酸钙-硅酸二钙的质量损失有显著差异, 90 d 前质量损失大小顺序为 NaAlO_2 , MgSO_4 , 去离子水, Li_2CO_3 , 90 d 后 MgSO_4 中质量损失小于

去离子水, 但仍大于 Li_2CO_3 。在水化产物加热到 200 °C 以后, 随着水化龄期的延长, 水化产物的质量损失缓慢增加。该段质量损失主要为 C-S-H 凝胶逐渐失去结合水, 说明随着龄期延长, 硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的水化程度增加。去离子水中水化产物二水石膏在 130 °C 左右的质量损失随龄期增加而增加。在 460 °C 左右的质量损失是由于氢氧化钙分解导致, 但是其质量损失随龄期增加并没有发生明显变化。

NaAlO_2 溶液中水化产物的 TG 曲线在 130 °C 左右出现了钙矾石失水的质量损失, 7 d 损失 1.78%, 28 d 达到 4.7%, 56 d 达到 6.3%, 可见随着水化龄期的增加, 钙矾石生成量增加。水化龄期 28 d 后钙矾石生成减缓, 可能因为试块中铝盐浓度不足。与去离子水中水化产物对比, NaAlO_2 溶液中水化产物的二水石膏质量损失小于去离子水中的。这也说明由于钙矾石的形成消耗了二水石膏。

MgSO₄ 溶液中的水化产物 28 d 前质量损失高于去离子水中, 但在 28 d 后质量损失低于去离子水中, 说明在 MgSO₄ 溶液中矿物水化速率在 28 d 前高于去离子水中, 而在 28 d 后水化速率降低。在 MgSO₄ 溶液中水化产物 56 d 和 90 d 的质量损失接近, 曲线几乎重合, 说明 56 d 至 90 d 矿物水化速率非常低。Mg²⁺ 在 28 d 至 56 d 对矿物的水化有一定促进作用, 但在 56 d 至 90 d 有抑制作用。

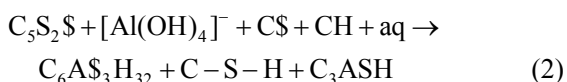
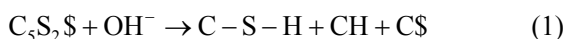
由 90 d 龄期的 TG 曲线可知, 在 90 d 时 NaAlO₂ 溶液中水化产物质量损失最大, 在 Li₂CO₃ 溶液中水化产物质量损失最小, 仅有 NaAlO₂ 溶液中的一半, 说明 [Al(OH)₄]⁻ 能显著促进硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物水化, Li⁺ 则抑制了硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的水化。在 MgSO₄ 溶液中水化产物的 90 d 质量损失不如去离子水中, 说明 Mg²⁺ 在 56 d 至 90 d 抑制了硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的水化。

2.5 液相环境中不同离子影响水化机理

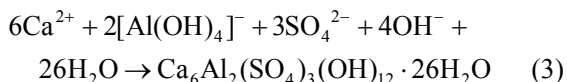
2.5.1 Al³⁺ 加速水化机理

硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物在含偏铝酸钠溶液的液相中强度比在去离子水中大大提升, 其机理为硫硅酸钙与硅酸二钙复合矿物在含有 [Al(OH)₄]⁻ 的溶液中均可与其反应, 生成钙矾石, 提高了浆体强度。

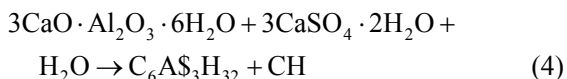
硫硅酸钙矿物在去离子水中发生水化反应生成 C-S-H 凝胶、氢氧化钙与石膏, 而在含有 [Al(OH)₄]⁻ 液相中发生反应则生成钙矾石与水化石榴石^[14], 促进了硫硅酸钙的水化。其有关反应方程式如下:



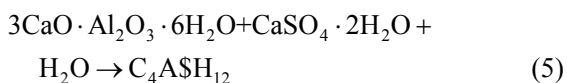
生成钙矾石的离子反应方程式如下:



这一反应同时消耗石膏与氢氧化钙, 对硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物本身的水化同样有促进作用。水化石榴石为连续的固溶体, 其中包含 C₃AH₆^[15], 在石膏充足时, C₃AH₆ 会生成 AFt:

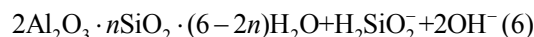
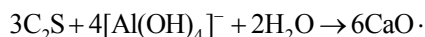


石膏不足时, C₃AH₆ 会生成 AFm:



硅酸二钙在偏铝酸钠溶液中同样会发生反应生成水化石榴石与水化硫铝酸钙^[16], 在没有石膏存在时, 硅酸二钙会与 [Al(OH)₄]⁻ 反应生成水化石

榴石:



即硅酸二钙-硫硅酸钙复合矿物在水中与 [Al(OH)₄]⁻ 反应生成水化硫铝酸钙与水化石榴石, 在石膏充足时, 将生成更多钙矾石。

硫硅酸钙水化产生的石膏、氢氧化钙能与液相中的铝盐反应, 生成钙矾石, 增加硬化浆体强度, 同时也能消耗 SO₄²⁻ 与 OH⁻, 即消耗石膏与氢氧化钙, 加速硫硅酸钙与 C₂S 的水化, 因此 1 mol/L NaAlO₂ 溶液能够显著促进硫硅酸钙-硅酸二钙的水化。

2.5.2 Li⁺ 抑制水化机理

锂盐在硅酸盐水泥中能够加快水化保护膜破裂并缩短水化诱导期, 使水化反应提前进入加速期阶段, 从而提高 C₃S、C₂S 的水化能力, 但掺量过高时反而会使水泥的强度降低^[17]。这是因为 Li⁺ 半径较小, 在掺量较低时能够加速矿物颗粒周围水化保护膜的破裂, 促进水泥的水化。但锂盐掺量超过 1% 时, Li⁺ 对水泥熟料颗粒的水化促进作用过强, 会在熟料颗粒周围形成致密的 C-S-H 凝胶结构, 阻碍熟料的进一步水化^[17]。类似地, 本试验中 0.1 mol/L 碳酸锂溶液中 Li⁺ 质量浓度约为 1.4%, 因浓度较高而显著抑制硫硅酸钙-硅酸二钙矿物的水化, 导致了本试验中 Li₂CO₃ 溶液中的硬化浆体强度明显低于去离子水中硬化浆体的。

2.5.3 Mg²⁺ 影响水化机理

镁盐对硅酸二钙-硫硅酸钙复合矿物的作用在于 Mg²⁺ 与水化产生的 OH⁻ 反应生成 Mg(OH)₂ 沉淀, 在水化初期, 硬化浆体中氢氧化钙含量充足, 这一反应消耗水化产物氢氧化钙, 对于早期强度较低的硫硅酸钙水化有一定促进作用。但在水化中后期, Mg²⁺ 消耗氢氧化钙会导致液相中氢氧化钙浓度不足, 使 C-S-H 凝胶解体^[18]。从图 8 的 TG 曲线可见, MgSO₄ 溶液中 56 d 至 90 d 水化产物的质量损失几乎一致, 说明 1 mol/L Mg²⁺ 在 56 d 后使硅酸二钙-硫硅酸钙的水化反应接近停止。

3 结论

1) 含 1 mol/L [Al(OH)₄]⁻ 液相明显促进了 56 d 前硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的水化, 其 56 d 浆体强度达到 27.1 MPa, 较去离子水中增长 115%; 虽然在 56 d 至 90 d 水化速率下降, 但 90 d 强度仍较去离子水中增长 44%。

2) 含 0.1 mol/L Li_2CO_3 的液相中, 硫硅酸钙-硅酸二钙复合矿物的水化反应明显受到抑制, 56 d 龄期强度为 3.3 MPa, 仅为去离子水中强度的 26%。

3) 含 1 mol/L Mg^{2+} 的液相中, 在 28 d 至 56 d 龄期内硫硅酸钙-硅酸二钙的水化反应得到了一定的促进。其浆体的 56 d 强度为 17.1 MPa, 较去离子水中提升 40%; 但在 56 d 后表现出硅酸钙-硅酸二钙的水化反应受到了阻碍, 造成了浆体 56 d 至 90 d 强度发展缓慢, 其 90 d 强度与去离子水中接近。

4) 铝盐能够与硫硅酸钙自身水化形成的石膏与氢氧化钙发生反应, 促进了硫硅酸钙水化反应的进一步发生, 同时形成了钙矾石, 提高了硫硅酸钙的早期强度。

参考文献:

- [1] LUDWIG H M, ZHANG Wensheng. Research review of cement clinker chemistry[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 24–37.
- [2] SHEN Y, CHEN X, ZHANG W, et al. Effect of ternesite on the hydration and properties of calcium sulfoaluminate cement[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2019, 136(2): 687–695.
- [3] SKALAMPRINOS S, GALAN I, HANEIN T, et al. Enthalpy of formation of ye'elimite and ternesite[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 131(8): 2345–2359.
- [4] HAHN M B, BULLERJAHN F, ZAJAC M. On the reactivity of ternesite: 14th International Congress on the Chemistry of Cement[C]. 2015.
- [5] SHEN Y, QIAN J, HUANG Y, et al. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 63: 67–75.
- [6] 王文斌. 低温环境下碳酸锂对硫铝酸盐水泥水化和性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(5): 54–57.
WANG Wenbin. New Build Mater(in Chinese), 2019, 46(5): 54–57.
- [7] WANG C, CHEN X, WANG R. Study on the performance and mechanism of accelerators LSA-1 and LSA-2 for deepwater well cementing at low temperatures[J]. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 32: 150–157.
- [8] MEHTA P K, PIRTZ D, KOMANDANT G J. Magnesium oxide additive. for producing selfstress in mass concrete[C]//Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 1980.
- [9] FRIDRICHOVA M, GAZDIC D, DVORAK K, et al. Study of hydration process of ternesite clinker[J]. *Iop Conference*, 2018, 385: 12014.
- [10] BOHÁ M, STANĚK T, RYBOVÁ A, et al. Early hydration of C_2S doped with combination of S and Li[J]. *SN Appl Sci*, 2020, 2(3): 429.
- [11] 何小芳. 水泥浆体水化产物的非等温热分解反应动力学及理论研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
HE Xiaofang. Non-isothermal decomposition kinetics and theoretical study of cement hydration products (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2016.
- [12] 方永浩. 固体高分辨核磁共振在水泥化学研究中的应用[J]. *建筑材料学报*, 2003(1): 54–60.
FANG Yonghao. *J Build Mater(in Chinese)*, 2003(1): 54–60.
- [13] 彭小芹, 杨巧, 黄滔, 等. 水化硅酸钙超细粉体微观结构分析[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2008, 24(5): 823–827.
PENG Xiaoqin, YANG Qiao, HUANG Tao, et al. *J Shenyang Jianzhu Univ (Nat Sci) (in Chinese)*, 2008, 24(5): 823–827.
- [14] 王泉, 郭伟, 胡月阳, 等. 硫硅酸钙的合成及其水化性能的研究[J]. *材料导报*, 2020, 34(Z1): 169–172.
WANG Xiao, GUO Wei, HU Yueyang, et al. *Mater Report(in Chinese)*, 2020, 34(Z1): 169–172.
- [15] Beprep A C, 罗玉长. 论β硅酸二钙与铝酸钠溶液相互作用时水化石榴石的生成[J]. *轻金属*, 1966(7): 19–23.
Beprep A C, LUO Yuchang. *Light Metal(in Chinese)*, 1966(7): 19–23.
- [16] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [17] 贺帅, 张长清, 刘宗祺, 等. 水泥复合早强剂及硝酸锂早强效果的研究[J]. *商品混凝土*, 2013(10): 28–30.
HE Shuai, ZHANG Changqing, LIU Zhongqi, et al. *Eady-Mixed Concr(in Chinese)*, 2013(10): 28–30.
- [18] 洪灿然, 张璐明. 硫酸盐和镁盐对水泥腐蚀的研究[J]. *混凝土与水泥制品*, 1984(3): 3–9.
HONG Canran, ZHANG Luming. *China Concr Cem Prod(in Chinese)*, 1984(3): 3–9.