

煅烧制度对硫硅酸钙结构及水化性能的影响

张文生¹, 刘 垒¹, 任雪红¹, 叶家元¹, 张江涛¹, 曹立学¹, 安 楠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 400045)

摘 要: 硫硅酸钙水化活性的发挥对新型贝利特-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥力学性能的发展至关重要, 为了探寻硫硅酸钙水化活性提升的适宜煅烧制度, 采用分析纯试剂于不同煅烧制度下合成硫硅酸钙单矿物。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射结合 Rietveld 精修、²⁹Si 固体核磁、综合热分析和等温量热仪等, 研究了煅烧制度对硫硅酸钙微观结构、晶体结构、水化活性及力学性能的影响。结果表明: 一次煅烧制得的硫硅酸钙晶粒形态不规则, 尺寸普遍较大(约 10 μm), 而二次煅烧可减小硫硅酸钙晶粒尺寸(约 5 μm), 其形态规则, 多数呈现为卵粒状。鼓风急冷可降低硫硅酸钙结晶度, 提高其早期水化活性, 促进其早期力学性能快速发展。一次煅烧、鼓风急冷制得的硫硅酸钙晶体结构发育程度最低, 早期水化活性和发展强度最高。随炉冷却制得的硫硅酸钙结晶度较高, 早期水化活性低, 但中后期力学性能可快速发展。

关键词: 硫硅酸钙; 煅烧制度; 水化活性; 力学性能

中图分类号: TQ172.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2712-10

网络出版时间: 2022-08-25



Influence of Sintering Procedure on Structure and Hydration Properties of Ternesite

ZHANG Wensheng¹, LIU Lei¹, REN Xuehong¹, YE Jiayuan¹, ZHANG Jiangtao¹, CAO Lixue¹, AN Nan¹, QIAN Jueshi²

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

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The hydration activity of ternesite is crucial for the development of the mechanical properties of the new Belite-ye'elimite-ternesite cement. To explore a suitable sintering procedure for improving the hydration activity of ternesite, ternesite was synthesized by different sintering procedures with analytical reagents. The effect of sintering procedure on the microstructure, crystal structure, hydration activity and mechanical properties of ternesite was investigated by scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction with Rietveld refinement, ²⁹Si solid-state nuclear magnetic resonance, comprehensive thermal analysis and isothermal calorimetry. The results show that ternesite grains obtained by a single-stage sintering process are irregular in shape and generally larger in size (~10 μm), while the shape of ternesite grains obtained by a two-stage sintering process are regular as granular, and the size of the grains decreases to approximately 5 μm. Air quenching can reduce the crystallinity of ternesite, thereby improving its early hydration activity and promoting the rapid development of its early mechanical properties. Among them, ternesite obtained by a single-stage sintering process and air quenching has the minimum degree of crystal structure development, but has the maximum early hydration activity and development strength. Ternesite obtained by cooling in a furnace has a higher crystallinity and a lower hydration activity in the early period, but its mechanical properties can develop rapidly in the middle and later periods.

Keywords: ternesite; sintering procedure; hydration activity; mechanical properties

硫硅酸钙(C₅S₂\$)作为硫铝酸盐系列水泥熟料煅烧过程中的一种过渡相^[1-5], 起先被视为惰性矿物而

避免其在熟料中存在^[2, 6-8]。近年来有研究发现硫硅酸钙在铝源环境中具有介于硫铝酸钙与硅酸二钙之

收稿日期: 2022-04-06。 修订日期: 2022-04-20。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51832006); 中国建材集团攻关专项资助项目(2021HX0304); 国家自然科学基金面上项目(51772281)。

第一作者: 张文生(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-06. Revised date: 2022-04-20.

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

E-mail: wensheng_zhang01@163.com

间的潜在水化活性^[9-13]。因此, 将硫硅酸钙引入贝利特-硫铝酸盐水泥熟料体系中, 可明显填补贝利特与硫铝酸钙水化活性之间的鸿沟, 发挥矿物间水化协同作用, 提升水泥力学性能^[13-18]。当前, 国内外学者对上述熟料中引入硫硅酸钙的方法做了诸多研究, 主要包括: 1) 熟料中掺入硫硅酸钙单矿物^[13, 16]; 2) 制备贝利特-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料^[13-19]。因熟料制备方法迥异, 相应水泥的力学性能发展也存在较大差异。

文献^[13]表明, 内掺 11% (质量分数) 硫硅酸钙单矿物于贝利特-硫铝酸盐水泥熟料中, 可明显提高水泥 7 d 以后的抗压强度。外掺 5% (质量分数) 硫硅酸钙单矿物于高硫型贝利特-硫铝酸盐水泥中, 虽降低了水泥早期抗压强度, 但可稳定水泥水化中后期钙矾石等产物的生成, 显著促进水泥 56 d 后力学性能的发展^[16]。由此可以得出, 贝利特-硫铝酸盐水泥中掺入一定量的硫硅酸钙有利于其中后期力学性能的发展。对于贝利特-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料的直接制备, Hancin 等^[19]通过控制煅烧氛围中 SO_2 和 O_2 分压, 于 1 260 °C 一次烧成贝利特-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料。Skalamprinos 等^[17]进一步研究了上述熟料的力学性能, 发现其水泥抗压强度发展趋势可与普通硅酸盐水泥 P·O 52.5 相媲美, 展现出较高的早期力学性能(1 d 抗压强度 > 25 MPa)。沈燕等^[15-16]采用二次煅烧的方式同样制备出贝利特-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料, 而此水泥的早期抗压强度较贝利特-硫铝酸盐水泥有所降低, 56 d 后有较快地增长。由此可见, 一次煅烧似乎更有利于贝利特-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥早期力学性能的快速发展, 这是否与硫硅酸钙水化活性提升有关? 由于受原材料种类、原料中杂质离子、熟料矿物组成及矿物间水化相互影响, 直接研究煅烧制度对熟料中硫硅酸钙水化活性的影响往往是困难的。

值得庆幸的是, 关于改进煅烧制度以期提高硫硅酸钙单矿物水化活性的研究, 目前国内外已有初步的尝试。Skalamprinos 等^[17]以贝利特和二水石膏为原材料合成了硫硅酸钙单矿物(纯度约 97%, 质量分数), 并研究了冷却制度对其水化活性的影响。发现冷却制度对硫硅酸钙 3 d 龄期前的水化活性影响不大, 但急冷可提高硫硅酸钙 7 d 龄期时的水化程度(急冷 28% vs. 随炉冷却 25%)。沈燕^[16]利用碳酸钙、硅灰和二水石膏为原材料, 经 1 200 °C 保温 8 h 一次烧成硫硅酸钙矿物(纯度 85%左右), 发现其 7 d 和 28 d 水化产物化学结合水含量分别约为 1.4%和

2.2% (质量分数)。黄永波^[20]利用碳酸钙、二氧化硅和二水石膏为原材料, 经二次煅烧(先经 1 200 °C 保温 4 h, 再经 1 150 °C 保温 4 h)制得硫硅酸钙矿物(纯度 94%左右), 发现其 7 d 和 28 d 净浆抗压强度分别为 3 MPa 和 5 MPa 左右。沈燕^[16]和黄永波^[20]等虽采取了 2 种不同的煅烧方式制备出了硫硅酸钙单矿物, 但均发现其水化活性很低, 且二者制备所用的原材料、合成矿物的纯度以及性能表征手段均不相同, 因而制备的硫硅酸钙水化性能之间不能进行有效比较。因此, 关于煅烧制度对硫硅酸钙水化性能影响的研究, 至此尚未有系统的探讨。

本工作旨在采用分析纯化学试剂为原材料, 通过在不同煅烧制度下合成硫硅酸钙单矿物, 采取 X 射线衍射(XRD)结合 Rietveld 精修、²⁹Si 固体核磁(NMR)、综合热分析(TG/DTA)、扫描电子显微镜(SEM)以及等温量热仪等测试手段, 系统研究煅烧制度对硫硅酸钙结构及水化活性的影响, 探讨煅烧制度影响硫硅酸钙力学性能发展的规律及机制。

1 实验

1.1 样品制备

采用 CaCO_3 、 SiO_2 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分析纯化学试剂(国药集团化学试剂有限公司)为合成硫硅酸钙的原材料, 其中, SiO_2 预先经过 900 °C 煅烧 6 h, 充分处理掉其中的挥发组分, 并于试样粉碎机中粉磨至 $d_{90} < 25 \mu\text{m}$ (颗粒粒径中 90% 小于 25 μm), 以促进硫硅酸钙的烧成^[21]。然后将上述 3 种原料按照 4:2:1 摩尔比进行配料, 经翻转式混料机初步混匀后, 再置于试样粉碎机中充分粉磨 10 min, 以提高生料细度和混合均匀度。随后, 将混合均匀的生料加 8% (质量分数) 去离子水进行拌合处理, 于 15 MPa 压力下制成直径约为 35 mm 的生料片, 并置于 105 °C 干燥箱中待用。将干燥后的生料片置于铂金片上, 置于高温电炉中, 先经 5 °C/min 从室温升至 900 °C, 再经 10 °C/min 继续升至 1 200 °C, 随后具体的保温时间、煅烧次数和冷却制度见表 1。样品 T3 在经第 1 次煅烧之后, 充分磨细并用无水乙醇进行拌合, 经压片处理后充分烘干, 再次置于高温电炉中经 10 °C/min 从室温升至 1 200 °C 进行保温处理。最后, 将所有煅烧所得样品统一粉磨至比表面积为 550 m^2/kg 左右(勃氏比表面积)。

1.2 测试方法

利用德国 Bruker D8 Advance 转靶 X 射线衍射仪(XRD)收集烧成样品的衍射花样, 工作条件: Cu

$K_{a1,2}$ 衍射, 一维阵列探测器 LYNXEYE, 测试管电压和管电流分别为 40 kV、100 mA, 步进扫描, 步长 0.01° , 扫描速率 $4(^\circ)/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ(2\theta)$ 。使用德国 Bruker Topas 3 软件对 XRD 谱进行 Rietveld 精修以确定样品中各矿相含量及晶胞参数。Rietveld 精修参数主要包括: 背景系数、零点误差修正、 2θ 修正、峰强修正、晶胞参数和择优取向等。定量分析所用的晶体结构数据见表 2。

表 1 硫硅酸钙合成的煅烧制度

Table 1 Sintering procedure for the synthesis of ternesite

Sample	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Duration/h	Repetition	Cooling schedule
T1	1 200	12	1	Air quenching
T2	1 200	12	1	Furnace cooling
T3	1 200	6	2	Air quenching

表 2 Rietveld 定量分析所用的晶体学数据

Table 2 Relevant crystallographic files used in the Rietveld analysis quantification

Mineral name	Notation	ICSD code	Reference
Ternesite	$\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$	4332	[22]
Belite	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	81096	[23]

采用德国 Bruker Advance III HD 600 固体核磁共振仪(NMR)测定硫硅酸钙样品的 ^{29}Si NMR 谱图, 测试探头 CP/MAS, 共振频率 79.5 MHz。使用 PeakFit 软件对测得的 ^{29}Si NMR 谱图进行分峰拟合处理。采用德国 Netzsch STA 449F3 型差热分析仪(DTA)测定硫硅酸钙(粉末样)的热分解温度, 保护气和反应气分别为氮气和空气, 气流速率分别为 40 mL/min 和 20 mL/min, 测试温度范围 $30\sim 1\,400^\circ\text{C}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用美国 TAM-Airdevice 等温量热仪测量硫硅酸钙样品的水化放热速率, 水灰比 0.4, 测试时间 3 d, 测试温度 20°C 。

固定水灰比 0.4, 将硫硅酸钙样品与去离子水按照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行拌合处理, 制备成 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的净浆试块, 带模置于 $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $95\%\pm 1\%$ 湿度的标准恒温恒湿养护箱中进行养护, 至 3 d 硬化后脱模, 并置于去离子水中进行进一步浸养。至指定龄期, 取出试块并敲碎(控制尺寸为 5 mm 左右), 置于无水乙醇中终止水化以待用。

将终止水化的样品充分磨细($80\text{ }\mu\text{m}$ 方孔筛筛余不大于 10%), 并置于 40°C 真空条件下干燥至质量恒定, 以去除样品中的自由水。然后准确称取已处理的样品 3 份, 每份 1 g (精确至 0.000 1 g), 将其置

于马弗炉中, 升温至 950°C 进行充分煅烧处理, 最后将煅烧过后的样品置于干燥器中冷却至室温并称重。样品的化学结合水含量测定值取 3 份的平均值。由于本工作中所有未经水化的熟料样品均已经过 $1\,200^\circ\text{C}$ 煅烧处理, 其本身所含的烧失量在此可以忽略不计。因此, 对于水化样品, 其化学结合水含量(w)可按式(1)计算:

$$w = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_2} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为样品煅烧前与煅烧后的质量(g)。

采用德国 Netzsch STA 449C 型热重分析仪(TG)分析硫硅酸钙样品各龄期内水化产物的受热质量损失情况, 测试温度范围 $30\sim 1\,000^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用美国 FEI QUANTA 250G 型场发射环境扫描电子显微镜(SEM)观察硫硅酸钙水化产物的微观形貌, 真空高压模式, 加速电压 20 kV。

硫硅酸钙样品的力学性能测试按照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》。水灰比 0.4, 胶砂比 1:3, 将拌合均匀的浆体制成 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ 的砂浆试块, 养护制度同净浆。至指定龄期, 取出试块并测其抗压强度。

2 结果与讨论

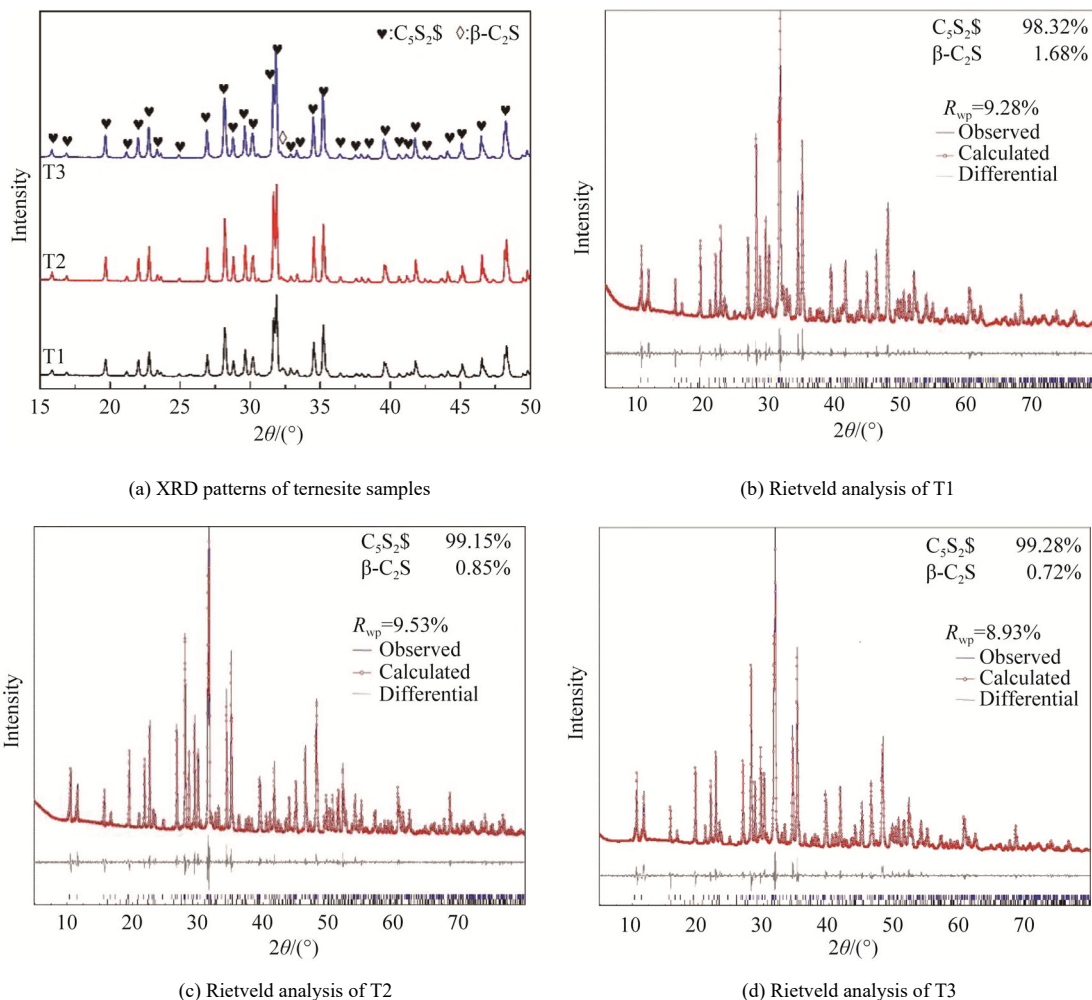
2.1 硫硅酸钙的合成

图 1 为不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙样品矿相组成分析。从图 1a 的 XRD 谱可见, 所有样品的矿相组成主要为 $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, 伴有微弱的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 衍射峰, 未检测到 CS 、 SiO_2 和 CaO 等其他次要矿相。对 XRD 谱进行进一步 Rietveld 全谱拟合分析, 得到如图 1b、图 1c 和图 1d 的定量分析结果。由图 1b~图 1d 可见, 所有样品的全谱拟合误差因子 R_{wp} 均低于 10%, 说明此定量结果具有很高的准确度。合成的样品 T1, 样品 T2 和样品 T3 中, $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ 的质量分数分别为 98.32%, 99.15% 和 99.28%, 几乎接近于硫硅酸钙单矿物。样品中残余的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 主要是由于煅烧过程中部分 CS 的挥发所致^[21]。

图 2 为不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙矿物微观形貌。由图 2 可见, 样品 T1 和样品 T2 中形成的硫硅酸钙晶体大小不均齐, 普遍较大, 部分晶粒尺寸可达 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 且形态不规则。而样品 T3 中, 硫硅酸钙晶体大小较均齐, 晶粒尺寸主要分布在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 且形态规整, 多数为卵粒状。根据固相烧结理论^[24], 烧结中后期, 形成的晶粒相互聚集, 彼此之间形成晶界。随着烧结过程的进行,

烧结系统的总表面自由能趋于降低, 驱使晶界发生移动, 晶粒开始长大, 并一直延续至烧结末期。晶粒持续长大的过程中, 易发生二次再结晶现象, 可造成异常大晶粒的产生。由此推断, 样品 T1 和样品 T2 因长时间保温处理(12 h), 样品中形成的晶粒

能够得到充足的生长, 容易发生二次再结晶现象, 由此造成图 2a 和图 2b 中尺寸 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上大晶粒的产生。相反, 样品 T3 因经历二次煅烧, 形成的晶粒预先通过中途研磨, 有效增加了晶界间的气孔, 阻碍了晶粒的异常长大。



R_{wp} is error in fitting X-ray full spectra.

图 1 硫硅酸钙样品的矿相组成
Fig. 1 Phase compositions of ternesite samples

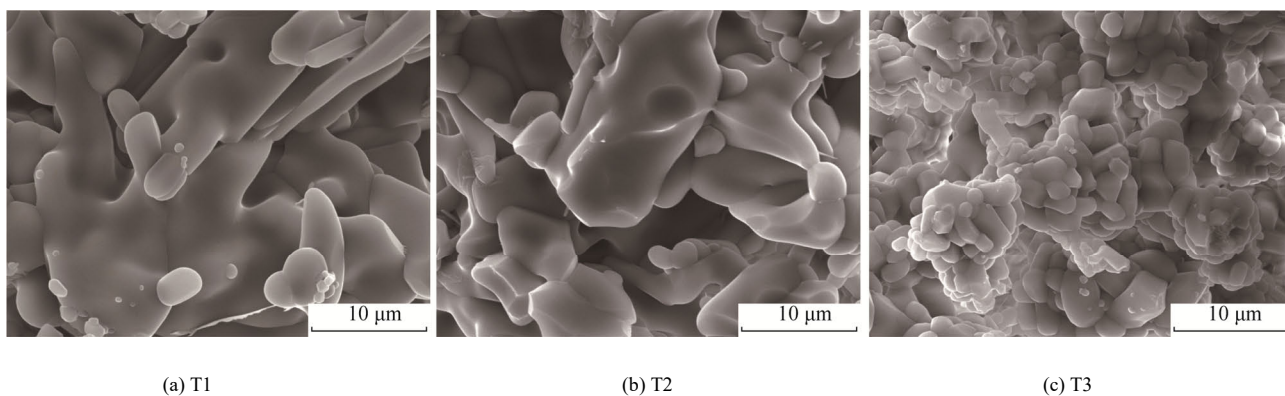


图 2 硫硅酸钙样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM micrographs of ternesite samples

2.2 煅烧制度对硫硅酸钙结构的影响

使用表 2 中原始结构文件对合成的硫硅酸钙进行了 Rietveld 精修, 分析了其晶胞参数变化, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 样品 T1 中硫硅酸钙晶体的晶胞参数(a 、 b 、 c 和晶胞体积)均低于样品 T2 和样品 T3。Liu 等^[21]报道硫硅酸钙的晶胞体积变化与其晶体结构发育程度呈线性关系。具体而言, 硫硅酸钙的晶体结构发育越完善, 其晶胞体积越大。由此推测, 一次煅烧、鼓风急冷制得的硫硅酸钙晶体可能含有较多的缺陷, 其晶体结构发育不完善。相较而言, 二次煅烧和随炉冷却似乎更有利于硫硅酸钙晶体结构的发育。然而, 此推测与图 2 相矛盾的是, 一般晶粒尺寸越大, 生长越好, 其结晶度也应越高。为了进一步证实不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙晶体结构发育, 有必要实施其他表征手段。

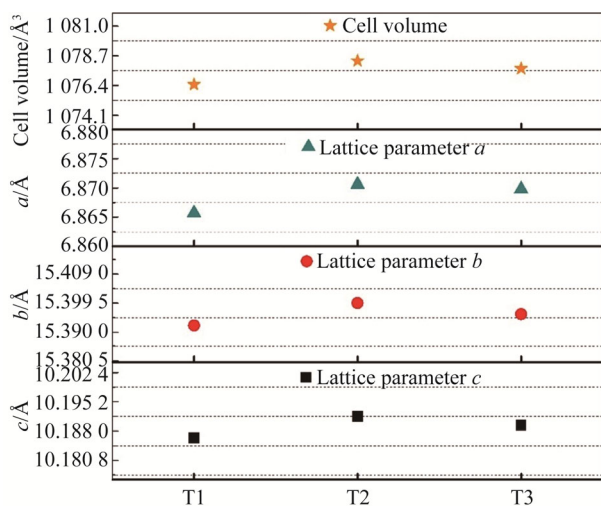


图 3 煅烧制度对硫硅酸钙晶胞参数的影响

Fig. 3 Effect of sintering procedure on the lattice parameters of ternesite

图 4 为不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙样品 ^{29}Si NMR 谱图。由图 4 可见, 所有样品的 ^{29}Si 化学位移均分布在 $-72 \sim -73$ 之间, 对应于硫硅酸钙晶体中孤岛状的硅氧四面体(Q^0)^[11, 25–26]。通过对 ^{29}Si NMR 谱进行进一步分峰拟合处理, 得到如表 3 中的结果。煅烧制度的改变使得硫硅酸钙样品的 ^{29}Si 特征峰强度和宽度发生了明显的变化。样品 T2 中 ^{29}Si 的特征峰强度明显高于样品 T1 和样品 T3, 且峰形较窄(半峰宽为 1.50), 表明样品 T2 中硫硅酸钙的结晶度较高^[27–28]。相反, 样品 T1 中硫硅酸钙的 ^{29}Si 特征峰强度最低, 且半峰宽值最大(2.12), 说明其结晶性较差, 结构有序度降低^[29]。此研究结果进一步验证了图 3 中的分析。

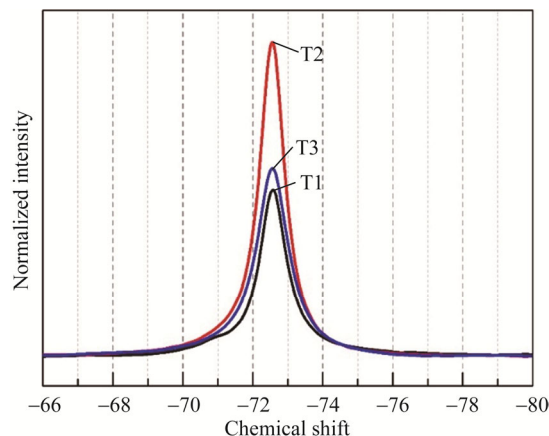


图 4 硫硅酸钙样品的 ^{29}Si NMR 谱

Fig. 4 ^{29}Si nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of ternesite samples

表 3 硫硅酸钙样品的 ^{29}Si NMR 分峰拟合结果

Table 3 Deconvoluted results of ^{29}Si NMR spectra for ternesite samples

Sample	Relative intensity (I)	Chemical shift (δ)	Full width at half maximum (FWHM)
T1	1.00	-72.57	2.12
T2	1.89	-72.55	1.50
T3	1.13	-72.56	1.89

I , δ and FWHM were received from deconvolutions of the ^{29}Si MAS NMR spectra, as shown in Fig. 3; I represents the relative intensity with respect to the sample T1.

采用差热分析(DTA)进一步研究了煅烧制度对硫硅酸钙结构热稳定性的影响。图 5 为样品 T1, 样品 T2 和样品 T3 的 DTA 对比曲线, 其中红色虚框强调的是样品受热过程中硫硅酸钙的热分解反应。由图 5 可见, 样品 T1, 样品 T2 和 T3 中硫硅酸钙的分解温度分别分布在 $1\,308$ 、 $1\,318$ $^{\circ}\text{C}$ 和 $1\,312$ $^{\circ}\text{C}$ 左右。文献^[21]表明, 硫硅酸钙的热稳定性与其晶体结构发育程度呈正相关, 晶体结构发育越完善, 其热稳定性越高。此结果进一步说明, 相对于一次煅烧和鼓风急冷, 二次煅烧和随炉冷却更有利于硫硅酸钙晶体结构发育完整。

2.3 煅烧制度对硫硅酸钙水化性能的影响

上节研究结果表明, 二次煅烧和随炉冷却能够提高硫硅酸钙晶体的结晶度, 促进其晶体结构发育完整。然而, 晶体的结晶度越高, 其水化活性一般越低。为了系统探讨煅烧制度对硫硅酸钙水化性能的影响, 本节内容重点研究了不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙样品的水化放热历程、水化产物组成、微观结构演变、水化程度和力学性能发展。

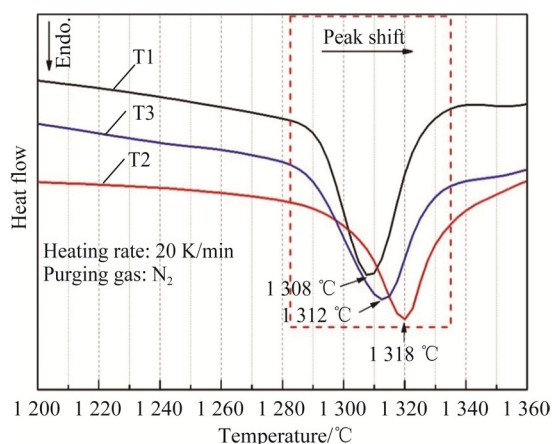
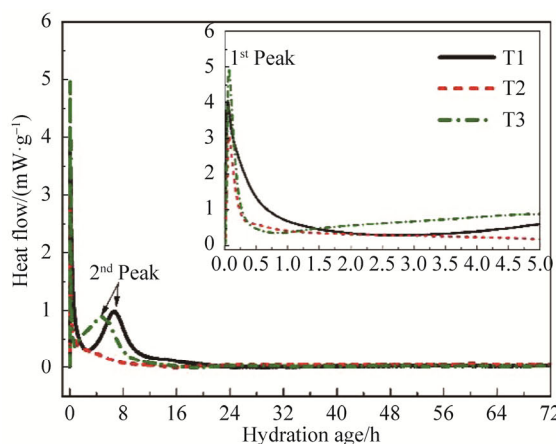
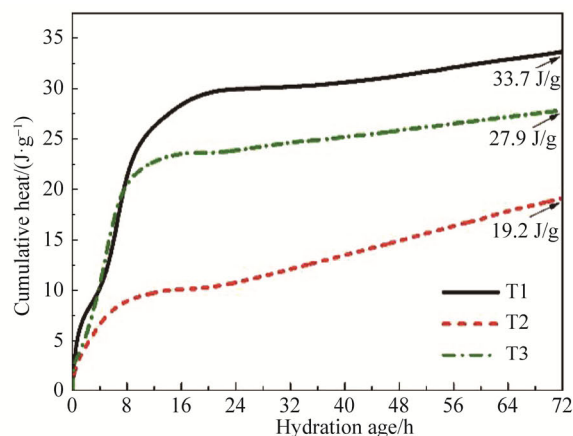


图 5 硫硅酸钙样品的 DTA 曲线
Fig. 5 DTA curves of ternesite samples

图 6 为硫硅酸钙样品的水化放热速率及累积水化放热量曲线。由图 6a 可见, 在 0~2 h 内, 首先出现 1 个短暂的放热过程, 对应硫硅酸钙等矿物颗粒的



(a) Rate of heat evolution



(b) Cumulative heat

图 6 硫硅酸钙样品的水化放热曲线
Fig. 6 Heat evolution curves of ternesite samples

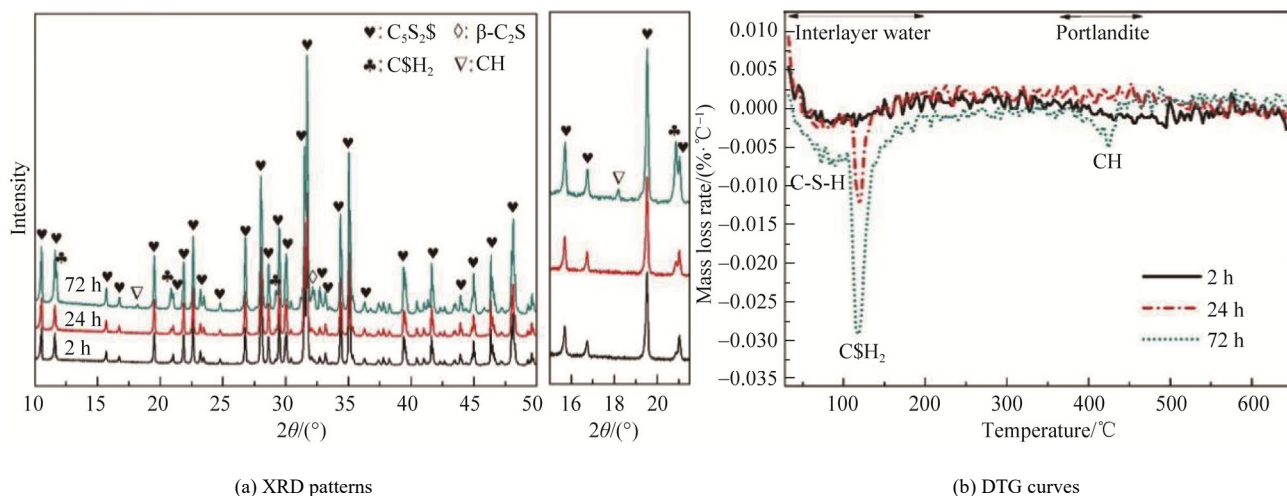


图 7 样品 T1 的水化产物演变
Fig. 7 Evolution of hydration products in T1 sample

快速润湿和溶解^[17], 其峰强排序为 $T3 > T1 > T2$ 。结合图 2 的分析结果, 样品间溶解反应程度的不同, 主要由不同的晶粒尺寸所造成。与样品 T2 相比, 样品 T1 和样品 T3 的水化放热曲线中均出现了明显的主水化反应放热峰, 说明鼓风急冷有助于硫硅酸钙早期水化活性的释放, 这主要与硫硅酸钙晶体中保留大量的晶格缺陷, 晶体结构发育不完整有关。结合图 6b 中的累积放热曲线来看, 样品 T1 的 3 d 累积放热总量高于样品 T2 和样品 T3, 由此说明一次煅烧、鼓风急冷能够显著提升硫硅酸钙的早期水化活性。

图 7 为样品 T1 经水化 2, 24 h 和 72 h 产物的 XRD 谱和 DTG(TG 一阶微分)曲线, 目的在于进一步分析硫硅酸钙的早期水化产物组成及其演变。由图 7a 可见, 经水化 2 h 时, 样品 T1 中未出现相关的水化产物衍射峰, 进一步证实了图 6a 中出现的第 1 放热峰主要是由硫硅酸钙等矿物颗粒的溶解所

致。经水化 24 h 后,二水石膏衍射峰优先出现,对应于图 6a 中的主水化反应放热峰。随水化龄期继续推移至 72 h 时,氢氧化钙的衍射峰开始出现。结合图 7b 中的 DTG 曲线,水化 24 h 时,80~100 °C、100~150 °C 和 400~450 °C 之间分别出现了明显的 C-S-H 凝胶、二水石膏和氢氧化钙分解特征峰^[17,20]。此分析结果表明硫硅酸钙的早期水化产物主要为二水石膏、氢氧化钙和 C-S-H 凝胶,其中二水石膏的优先产生是硫硅酸钙早期水化活性释放的关键。

图 8 为不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙样品水化 7 d 和 60 d 产物的 TG/DTG 曲线。首先,从图 8a 和图 8b 中 C-S-H 凝胶、二水石膏和氢氧化钙分解特征峰峰位的变化可以看出,随着养护龄期的增长,

这些水化产物的分解吸热温度逐渐向高温方向偏移,表明产物的数量增多及其结构随时间推移发育愈加完善,分解所需的活化能有所提高^[30]。450 °C 左右对应的氢氧化钙分解特征峰强度较低,主要是由于水化样品处理过程中的碳化反应所致。从水化产物质量损失和分解特征峰强度来看,水化 7 d 和 60 d 时,样品 T1 的水化产物生成量均明显高于样品 T2 和样品 T3。样品 T3 水化 7 d 时的产物生成量虽高于样品 T2,但随水化龄期的增长,60 d 时,样品 T2 和样品 T3 的水化产物生成量又趋于相同,说明鼓风急冷是提高硫硅酸钙早期水化活性的关键,而随炉冷却制得的硫硅酸钙中后期水化活性也能得到充分的发挥。

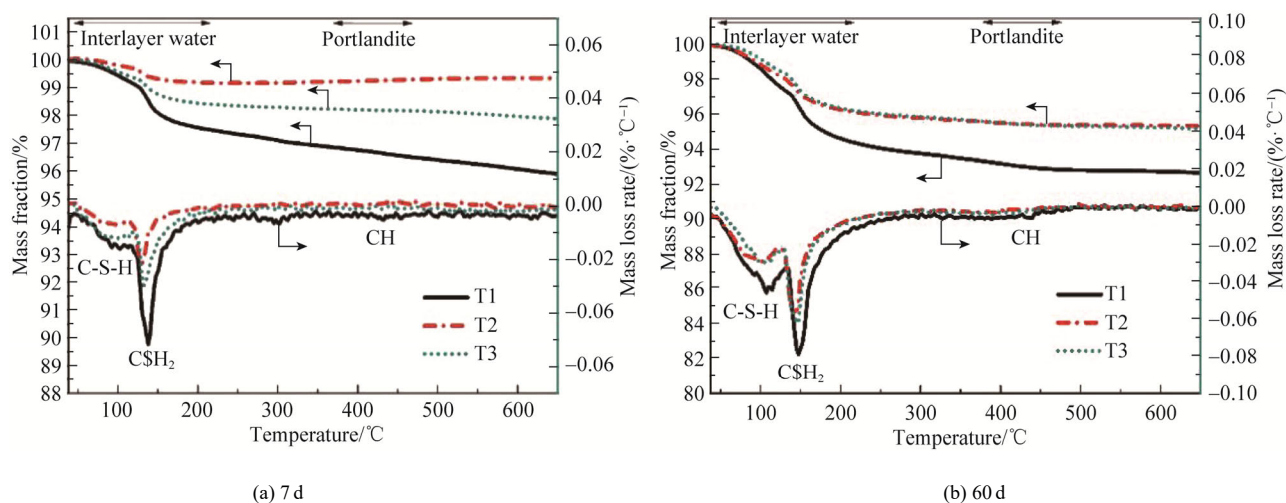


图 8 硫硅酸钙样品水化 7 d 和 60 d 产物的 TG/DTG 曲线
Fig. 8 TG/DTG curves of ternesite pastes cured for 7 d and 60 d

图 9 和图 10 分别为不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙样品水化 3 d 和 28 d 时的 SEM 照片。从图 9 可见,水化 3 d 时,样品 T1 中矿物颗粒表面已经被大量絮状 C-S-H 凝胶所覆盖,且伴有棱柱状二水石膏和板状氢氧化钙的生成,进一步证实了图 7 中的分析结果。图 9b 中出现的 C-S-H 凝胶经能谱分析表明,其 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)=1.7:1.0$ (图 9b)。样品 T3 中也可明显观察到有絮状 C-S-H 凝胶和棱柱状二水石膏产物的生成(图 9d)。比较而言,样品 T2 中(图 9c)上述产物的生成量明显低于样品 T1 和样品 T3。此现象进一步说明,鼓风急冷能够激发硫硅酸钙的早期水化活性,促进其水化反应的快速进行。

从图 10 可见,当水化龄期延长至 28 d 时,样品 T1 中矿物颗粒间的缝隙已经逐渐被絮状的 C-S-H 凝胶等产物所填充,逐渐形成较为致密的硬化浆体。样

品 T2 中矿物颗粒表面虽也被大量的絮状 C-S-H 凝胶所覆盖,但矿物颗粒间仍存在较大的缝隙,浆体结构较疏松。样品 T3 中出现了大量的薄片状 C-S-H 凝胶, $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)=1.6:1.0$,与絮状的 C-S-H 凝胶相互交联,共同形成较为致密的浆体结构。

上述水化热、XRD、TG 和 SEM 等分析结果表明,不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙样品均展现出一定的水化活性,但高低程度不一。为了更好地衡量不同样品间水化程度的差异,图 11 进一步给出了各样品不同龄期内水化产物的化学结合水含量(质量分数)。由图 11 可见,各龄期内,不同样品水化产物化学结合水含量由高到低排序为 T1、T3、T2,这与上述的分析结果相保持一致。28 d 龄期前,样品 T1 水化产物化学结合水含量明显高于样品 T2 和样品 T3,展现出较高的早期水化程度,这与较高的 C-S-H 凝胶、二水石膏和氢

氧化钙等水化产物生成量有关。28 d 龄期后, 随养护龄期的增长, 样品 T2 和样品 T3 的水化产物化学结合水含量增长率高于样品 T1(28~120 d: T1 3.9% vs T2 6.2% vs T3 5.6%), 展现出较高的后期水化程度增进率, 说明二次煅烧和随炉冷却制度

下制备的硫硅酸钙具备较高的潜在水化活性。虽然, 本工作中所制备的硫硅酸钙样品水化程度远低于 C_4A_3S 、 C_3S 和 $\alpha-C_2S$ 等矿物^[31-33], 但其表现出的水化程度持续增长现象, 说明该矿物还是具备较好的潜在水化能力, 有待进一步挖掘。

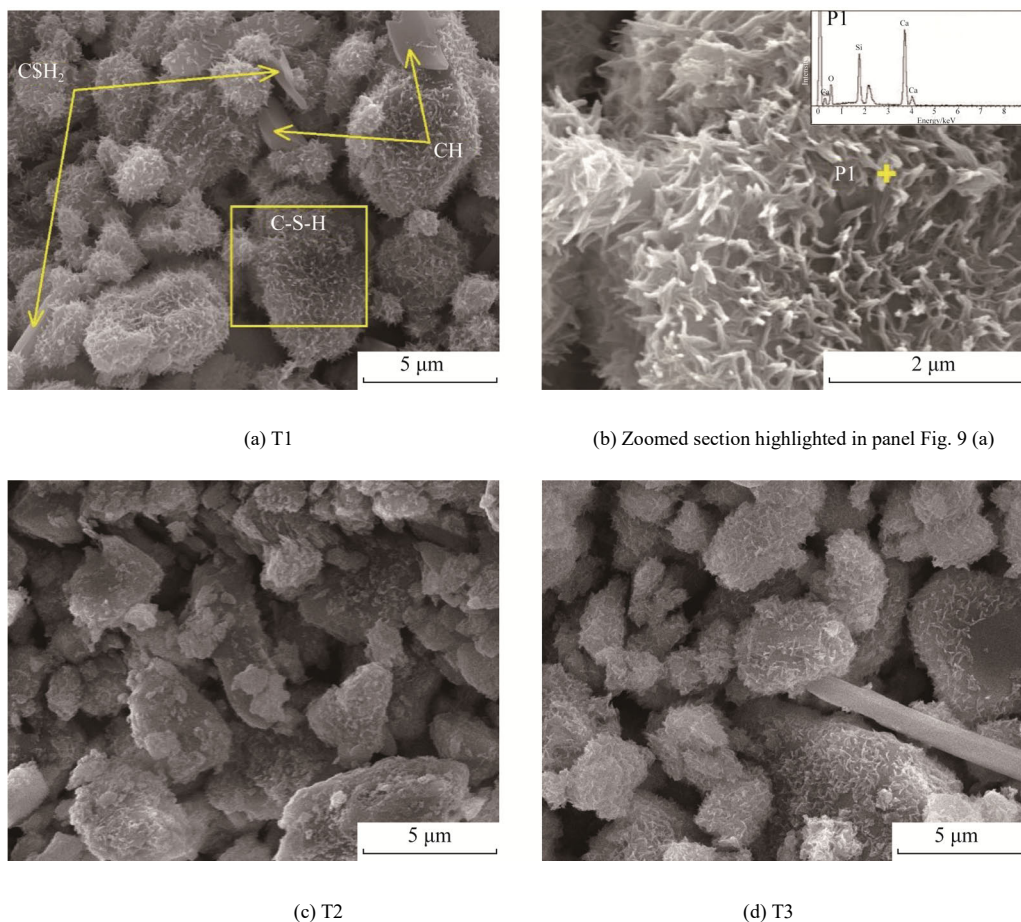


图 9 硫硅酸钙样品水化 3 d 时的 SEM 照片
Fig. 9 SEM micrographs of ternesite pastes cured for 3 d

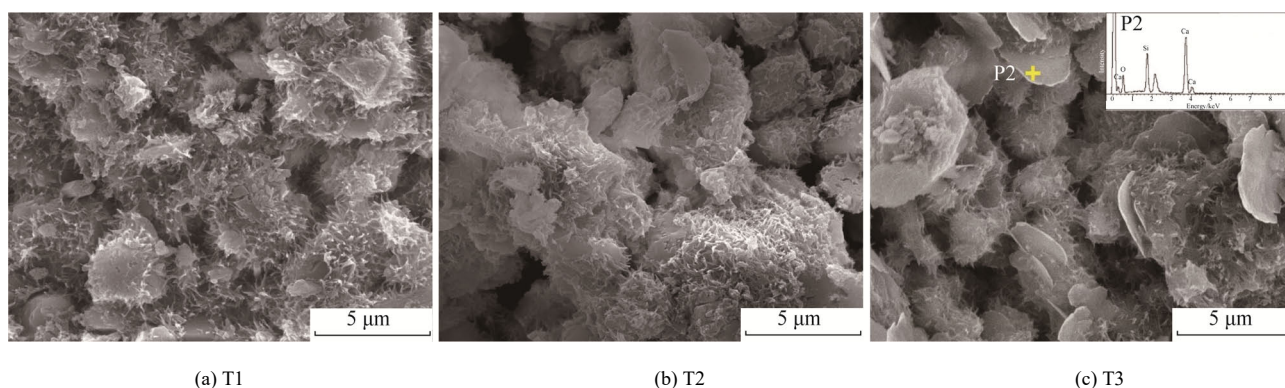


图 10 硫硅酸钙样品水化 28 d 产物的 SEM 照片
Fig. 10 SEM micrographs of ternesite pastes cured for 28 d

图 12 为硫硅酸钙样品各龄期的砂浆抗压强度。由图 12 可见, 同龄期时, 不同煅烧制度下合成的硫硅酸钙样品强度大小排序为 T1、T3、T2。3 d 龄期

时, 仅有样品 T1 可测得抗压强度值; 7 d 龄期时, 样品 T3 的力学性能开始体现。随着养护龄期的进一步延长, 所有样品的强度均逐渐增长, 但增长率

有所不同。28 d 龄期以后, 样品 T2 的强度增长率最大, 样品 T3 次之, 样品 T1 最低。尤其当水化龄期达到 120 d 时, 样品 T2 的强度增长率明显高于样品 T1 和样品 T3。此结果表明, 一次煅烧、鼓风急冷制度下制备的硫硅酸钙早期力学性能能够得到快速发展, 而二次煅烧和随炉冷却下制备的硫硅酸钙早期力学性能发展缓慢, 这与上述分析中硫硅酸钙的早期水化程度高低有关。值得注意的是, 一次煅烧、随炉冷却制备的硫硅酸钙 28~120 d 龄期内力学性能能够得到较快发展, 结合图 11 中化学结合水含量的分析结果, 此现象进一步说明该制度下制备的硫硅酸钙具备较高的中后期水化活性。

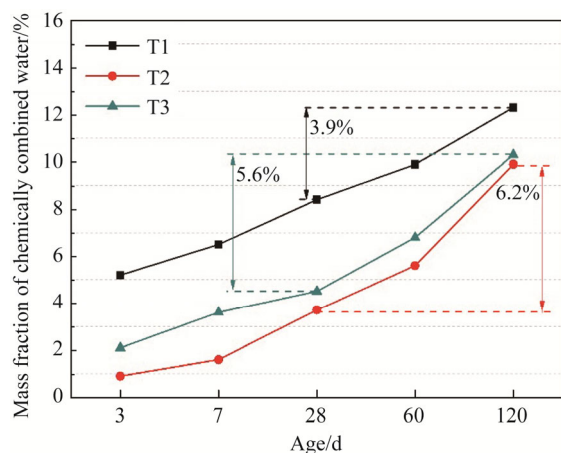


图 11 硫硅酸钙样品水化产物化学结合水含量

Fig. 11 Chemically combined water content of ternesite pastes

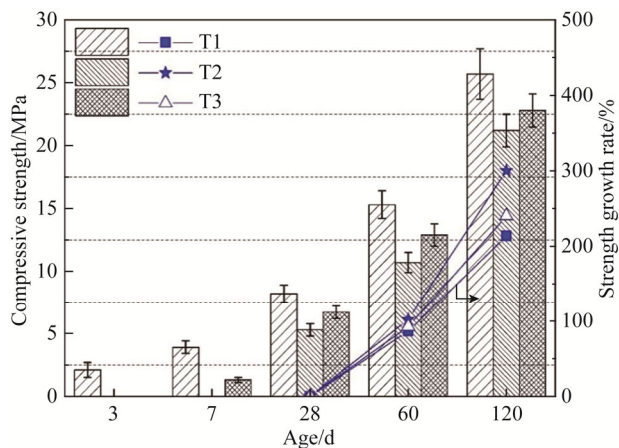


图 12 硫硅酸钙样品的砂浆抗压强度

Fig. 12 Compressive strength of ternesite pastes cured for different ages

3 结论

1) 3 种煅烧制度下制备的硫硅酸钙均接近于单矿, 纯度分别为: 98.32% (一次煅烧、鼓风急冷)、99.15% (一次煅烧、随炉冷却) 和 99.28% (二次煅烧、

鼓风急冷)。一次煅烧制备的硫硅酸钙晶粒尺寸普遍较大(约 10 μm), 形态不规则, 而二次煅烧制备的硫硅酸钙晶粒尺寸较小(约 5 μm), 多数呈现为卵粒状。

2) 根据晶胞参数、²⁹Si NMR 和 DTA 分析可知, 3 种煅烧制度下制备的硫硅酸钙晶体结构发育程度为: 一次煅烧、随炉冷却 > 二次煅烧、鼓风急冷 > 一次煅烧、鼓风急冷。鼓风急冷是降低硫硅酸钙结晶度的关键手段。

3) 硫硅酸钙的主要水化产物为 C-S-H 凝胶、二水石膏和氢氧化钙, 其中二水石膏优先生成。鼓风急冷制度下制得的硫硅酸钙具备较高的早期水化活性, 主水化放热峰显著出现, 早期水化程度、水化产物生成量及力学性能明显高于随炉冷却。一次煅烧、鼓风急冷制得的硫硅酸钙具有最高的早期水化活性, 各龄期内水化程度和抗压强度均明显高于其他两种制度。因此, 可采取一次煅烧、快速冷却的方式制备贝利特-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料, 通过提高熟料中硫硅酸钙的早期水化活性, 提早发挥其与硫铝酸钙等矿物间的水化协同作用, 促进水泥早期力学性能的发展。

参考文献:

- [1] BERETKA L J, VITO B D, SANTORO L, et al. Utilisation of industrial wastes and by-products for the synthesis of special cements[J]. Resour Conserv Recycl, 1993, 9(3): 179–190.
- [2] BERETKA L J, VITO B D, SANTORO L, et al. Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes[J]. Cem Concr Res, 1993, 23(5): 1205–1214.
- [3] BULLERJAHN F, ZAJAC M, BEN H M. CSA raw mix design: Effect on clinker formation and reactivity[J]. Mater Struct, 2015, 48: 3895–3911.
- [4] ALHARR Y, ELHOWERIS A, ELSARRAG E. The development of a novel process for the production of calcium sulfoaluminate[J]. Int J Sust Built Env, 2017, 6: 734–741.
- [5] ADOLFSSON D, MENAD N, VIGGH E, et al. Steelmaking slags as raw material for sulfoaluminate belite cement[J]. Adv Cem Res, 2007, 19(4): 147–156.
- [6] SUDOH G, OHTA T, HARADA H. High strength cement in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–SO₃ system and its application[C] //Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 1980.
- [7] NAKAMURA T, SUDOH T, AKAIWA S. Mineralogical composition of expansive cements rich in SiO₂ and its expansibility [C] //Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, 1968.
- [8] PLIEGO-CUERO Y B, GLASSER F P. Role of sulphates in cement clinkering: subsolidus phase relations in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–SO₃[J]. Cem Concr Res, 1979, 9: 51–56.
- [9] SHEN Y, WANG P, CHEN X, ZHANG W, et al. Synthesis, characterisation and hydration of ternesite[J]. Constr Build Mater,

- 2021, 270: 121392.
- [10] MONTES M, PATO E, CARMONA-QUIROGA P M, et al. Can calcium aluminates activate ternesite hydration?[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 103: 204–215.
- [11] CARMONA-QUIROGA P M, MONTES M, PATO E, et al. Study on the activation of ternesite in $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ blends with gypsum for the development of low- CO_2 binders[J]. *J Clean Prod*, 2021, 291: 125726.
- [12] HAHN M B, BULLERJAHN F, ZAJAC M. On the reactivity of ternesite[C] //Proceedings of the 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, China, 2015.
- [13] DIENEMANN W, BULLERJAHN F, HAHN M B. Belite–calciumsulfoaluminate–ternesite (BTC)—A new low carbon clinker technology[J]. *Cem Int*, 2013, 11: 100–109.
- [14] BULLERJAHN F, SCHMITT D, HAHN M B. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulfoaluminate ferrite clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 59(5): 87–95.
- [15] SHEN Y, QIAN J, HAUNG Y, et al. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 63: 67–75.
- [16] 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 (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [17] SKALAMPINOS S, JEN G, GALAN I, et al. The synthesis and hydration of ternesite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$ [J]. *Cem Concr Res*, 2018, 113: 27–40.
- [18] SHEN Y, CHEN X, ZHANG W, et al. Influence of ternesite on the properties of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 193: 221–229.
- [19] HANEIN T, GALAN I, GLASSER F P, et al. Stability of ternesite and the production at scale of ternesite-based clinkers[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 98: 91–100.
- [20] 黄永波. 磷石膏制备硫硅酸钙-硫铝酸盐水泥[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- HUANG Yongbo. Utilization of phosphogypsum for the preparation of ternesite-calcium sulfoaluminate cement (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2018
- [21] LIU L, ZHANG W, REN X, et al. Formation, structure, and thermal stability evolution of ternesite based on a single-stage sintering process[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 147: 106519.
- [22] IRRAN E, TILLMANN E, HENTSCHEL G, et al. Ternesite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, a new mineral from the Ettringer Bellerberg/Eifel, Germany[J]. *Mineral Petrol*, 1997, 60: 121–132.
- [23] MUMME W, HILL R, BUSHNELL-WYE G, et al. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases[J]. *Neues JB Miner ABH*, 1995, 169: 35–68.
- [24] 贺可音. 硅酸盐物理化学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1997: 347–350.
- [25] COSTA E B, RODRIGUEZ E D, BERNA S A, et al. Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 122: 373–383.
- [26] BONAFOS L, BESSADA C, MASSIOT D, et al. ^{29}Si MAS NMR study of dicalcium silicate: The structural influence of sulfate and alumina stabilizers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(10): 2603–2608.
- [27] 何永佳, 胡曙光. ^{29}Si 固体核磁共振技术在水泥化学研究中的应用[J]. *材料科学与工程学报*, 2007, 25(1): 147–153.
- HE Yongjia, HU Shuguang. *J Mater Sci Eng (in Chinese)*, 2007, 25(1): 147–153.
- [28] 冯春花, 王希建, 李东旭. ^{29}Si 、 ^{27}Al 固体核磁共振在水泥基材料中的应用进展[J]. *核技术*, 2014, 37(1): 010502.
- FENG Chunhua, WANG Xijian, LI Dongxu. *Nuclear Tech (in Chinese)*, 2014, 37(1): 010502.
- [29] 聂轶苗, 夏茂辉, 白丽梅, 等. 硅(铝)酸盐类矿物晶体的 ^{27}Al 、 ^{29}Si 固体高分辨率核磁共振图谱解析方法[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(5): 1200–1203.
- NIE Yimiao, XIA Maohui, BAI Limei, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2012, 31(5): 1200–1203.
- [30] 史迪. 严酷环境下硅钙渣基碱激发胶凝材料性能演变及机理[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2021.
- SHI Di. Performances evolution and mechanisms of calcium silicate slag-based alkali-activated materials in severe environments (in Chinese, dissertation). Beijing: China Building Materials Academy, 2021.
- [31] CUESTA A, ÁLVAREZ-PINAZO G, SANFELIX S G, et al. Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 63: 127–136.
- [32] 任雪红. 离子固溶对阿利特稳结构及性能的影响[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2012.
- REN Xuehong. Effect of ion substitution on the metastable structure and property alite (in Chinese, dissertation). Beijing: China Building Materials Academy, 2012.
- [33] 张文生, 张江涛, 叶家元, 等. 硅酸二钙的结构与活性[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1663–1669.
- ZHANG Wensheng, ZHANG Jiangtao, YE Jiayuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1663–1669.