

碱金属掺杂对硫硅酸钙水化性能的影响机理

张文生¹, 刘 垒¹, 任雪红¹, 张洪滔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: 碱金属离子作为水泥原料中常见的杂质离子, 其存在会影响熟料矿物结构与性能。采用分析纯试剂合成碱金属掺杂的硫硅酸钙单矿物, 借助等温量热仪、综合热分析、扫描电镜和 ²⁹Si 核磁共振等手段, 研究了碱金属离子对硫硅酸钙水化活性及力学性能的影响。结果表明: 碱金属离子在硫硅酸钙晶体结构中的固溶, 能够降低晶体结晶度, 形成晶体缺陷, 有效提升硫硅酸钙早期水化活性, 促进其早期力学性能快速发展。同时, 碱金属的掺杂能够改变水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等产物的微观形貌及结构。其中, Li₂O 掺杂能够稳定絮状形态的 C-S-H 凝胶, 而 Na₂O 和 K₂O 掺杂能够诱导 C-S-H 凝胶纤维状生长。经碱金属掺杂影响, C-S-H 凝胶聚合度有所增加, 平均硅链长增长。

关键词: 硫硅酸钙; 碱金属; 水化活性; 力学性能; 水化硅酸钙凝胶; 微观形貌

中图分类号: TQ172.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)02-0290-13

网络出版时间: 2022-11-29



Alkali Metal Doping Influence on Hydration Properties of Ternesite

ZHANG Wensheng¹, LIU Lei¹, REN Xuehong¹, ZHANG Hongtao¹, 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: Alkali metal ions as some impurity ions in cement raw materials can affect the structure and properties of clinker minerals. The effect of alkali metal ions on the hydration activity and mechanical properties of ternesite was investigated with alkali-doped ternesite synthesized as analytical reagents by isothermal calorimetry, comprehensive thermal analysis, scanning electron microscopy and ²⁹Si solid state nuclear magnetic resonance. The results show that the solid solution of alkali metal ions in the crystal structure of ternesite reduces the crystallinity of formed crystals, forms the crystal defects, effectively improves the early hydration activity of ternesite, and promotes the rapid development of its early mechanical properties. Meanwhile, the addition of alkali metal can change the microstructure and structure of calcium silicate hydrates (C-S-H). Among them, Li₂O addition stabilizes the flocculent C-S-H, while Na₂O and K₂O addition can induce the fibrous growth of C-S-H. The degree of polymerization and mean silicon chain length of C-S-H increase due to the addition of alkali metal.

Keywords: ternesite; alkali metal; hydration activity; mechanical properties; calcium silicate hydrates; microstructure

硅酸二钙-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥(BYT)是基于高贝利特-硫铝酸盐水泥熟料基本矿物组成, 以硫硅酸钙(C₅S₂S)部分取代硅酸二钙(C₂S)所制得的新型低碳水泥^[1-3]。C₅S₂S起先被认为是不具备水化活性的惰性矿物, 通常被避免存在于硫铝酸盐水泥熟

料中^[4-6]。然而, 近年来有研究表明 C₅S₂S具备一定的后期水化潜能, 且在含铝的液相环境中具有介于硫铝酸钙(C₄A₃S)与 C₂S 之间的潜在活性^[7-9]。合理控制 BYT 水泥中 C₅S₂S的含量, 能够填补 C₄A₃S与 C₂S 水化活性之间的鸿沟, 发挥矿物间水化协同作

收稿日期: 2022-06-29。 修订日期: 2022-07-25。

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: 2022-06-29. Revised date: 2022-07-25.

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

E-mail: wensheng_zhang01@163.com

用,使得此系列水泥在力学性能发展方面展现出独特的优势,即早期性能发展迅速,中后期强度也能保持稳定增长^[1,3,10-11]。

由于 C_4A_3S 与 C_5S_2 高温稳定性的不匹配问题^[2,10,12-13],BYT 水泥熟料在制备过程中通常需要添加矿化剂或采用富含杂质离子的工业废弃物作为原材料^[2,11,14],而这些杂质离子的引入可以修饰熟料矿物结构,进而影响其水化活性及性能^[15-18]。已有文献多偏重于报道杂质离子对 C_4A_3S 和 C_2S 水化活性的影响,例如, Fe^{3+} 、 Na^+ 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 等离子掺杂可以改变 C_4A_3S 晶体结构,促使其从正交晶系向立方晶系发生转变,从而影响 C_4A_3S 水化动力学,提高其水化速率^[19-22]。杂质离子对 C_2S 水化活性的影响:一方面可通过稳定 β - C_2S 、 α - C_2S 和 α_L '- C_2S 等高温变体,提高其水化活性^[23-27];另一方面,在高温变体的基础上,通过杂质离子的进一步固溶,改变 C_2S 晶胞体积及 Ca—O 键长等结构参数,影响其水化动力学^[28-29]。然而,关于杂质离子对 C_5S_2 水化活性影响的研究较少。Skalamprinos 等^[10]发现 0.2%~1.0% (质量分数) P_2O_5 的固溶掺杂几乎不影响 C_5S_2 的早期水化活性,同时 0.2% K_2O 和 0.1%~0.2% Na_2O 的复合掺杂对 C_5S_2 的早期水化活性影响也甚微,而 MgO 的合并掺入能够明显提高 C_5S_2 的 3 d 和 7 d 龄期时水化程度, MnO_2 的合并掺杂也具有一定的促进水化效果。由此可见, C_5S_2 的水化活性可受杂质离子的影响。

值得提及的是,碱金属离子作为包含工业固废在内的水泥原料中最普遍存在的杂质离子^[30-33],其存在对熟料矿物结构及性能的影响是不可忽视的。而 C_5S_2 作为 BYT 水泥水化进程中起承前启后的重要矿物组成,其水化活性的发挥对水泥力学性能的发展至关重要。因此,开展碱金属离子对 C_5S_2 水化活性的影响研究是极具意义的。尽管之前 Skalamprinos 等报道了 Na_2O 和 K_2O 掺杂对 C_5S_2 水化活性的影响^[10],但此研究仅基于离子间的复合掺杂效应,且离子掺量单一,区间较窄,且尚未关注离子掺杂对 C_5S_2 水化产物微观形貌及结构的影响。

本工作采用分析纯化学试剂作为原材料,合成碱金属掺杂 C_5S_2 单矿物,系统研究碱金属离子单掺对 C_5S_2 水化活性的影响,并深入探讨碱金属离子种类及掺量影响 C_5S_2 力学性能发展的规律及机制。

1 实验

1.1 样品制备

根据 Pryce 等报道的典型 C_5S_2 化学组成中碱金属氧化物的固溶量,即 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 在 C_5S_2 中的含量分别为 0.06%、0.22% 和 0.22% (质量分数,下同)^[34]。同时,鉴于碱金属氧化物在煅烧过程中的易挥发性^[35-36],将 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的掺入量适当提高,分别统一为 0、0.1%、0.5% 和 1.0%,均为外掺,且均由相应的碳酸盐试剂(纯度均 $\geq 99.0\%$)引入。 C_5S_2 单矿物组成中 Ca、Si 和 S 等组分则依次以 $CaCO_3$ (纯度 $\geq 99.0\%$)、 SiO_2 (纯度 $\geq 97.0\%$) 和 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (纯度 $\geq 99.0\%$) 分析纯试剂按化学计量比引入。原料中 SiO_2 预先通过 900 °C 充分煅烧处理,去除其中的杂质,并置于球磨机中粉磨至颗粒粒径中 90% 小于 25 μm 。然后将上述各原料按照表 1 中给出的生料配比组成进行配料,并经翻转式混料机初步混匀后,再置于球磨机中充分粉磨,以提高生料混均度和细度。将制备的生料片置于 1 150 °C 高温电炉中经过反复煅烧处理以制得 C_5S_2 单矿物。为了避免碱金属在煅烧过程中的大量挥发,样品在煅烧过程中采用了特殊封闭装置,即采用尺寸接近于生料片的铂金坩埚倒扣于生料片之上,形成较为封闭的煅烧环境^[37]。

表 1 硫硅酸钙样品生料配比组成

Samples	$CaCO_3$	SiO_2	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3
T_control	83.34	25.00	35.83			
T01Li	83.34	25.00	35.83	0.25		
T05Li	83.34	25.00	35.83	1.25		
T10Li	83.34	25.00	35.83	2.50		
T01Na	83.34	25.00	35.83		0.17	
T05Na	83.34	25.00	35.83		0.85	
T10Na	83.34	25.00	35.83		1.70	
T01K	83.34	25.00	35.83			0.15
T05K	83.34	25.00	35.83			0.75
T10K	83.34	25.00	35.83			1.50

Note: Calculated by 100 g ternesite clinker. *m* is mass. Nomenclature given in the table: T10K represents the obtained ternesite clinker with 1.0% of K_2O .

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》,水灰比 0.4,将硫硅酸钙样品制备成 20 mm×20 mm×20 mm 的净浆试块,经标准恒温恒湿[(20±1) °C, (95±1)%]养护 3 d 后脱模,进一步置于去离子水中进行浸养。至指定龄期,取出试块并敲碎,采用无水乙醇终止水化以

待后续测试分析。

1.2 测试方法

1.2.1 化学组成与矿物组成测试 采用化学全分析法对煅烧制得的硫硅酸钙样品进行化学组成测定。采用德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试样品的矿物组成。工作条件：一维阵列探测器 LYNXEYE, Cu K $\alpha_{1,2}$ 衍射, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 100 mA, 扫描速率 4(°)/min, 扫描范围 5°~80° (2 θ), 步长 0.01°。利用 Topas 3 软件包对 XRD 数据进行 Rietveld 全谱拟合定量分析。Rietveld 精修参数主要包括：零点误差修正、背景系数、峰强修正、2 θ 修正、晶胞参数和择优取向等。精修所用的晶体学数据包括：C $_5$ S $_2$ S, ICSD 4332^[38]; β -C $_2$ S, ICSD 81096^[39]。控制全谱拟合误差因子 R_{wp} 低于 10%, 确保矿物组成定量分析结果的准确度。

1.2.2 水化放热测试 采用美国 TAM Air8 等温微量热仪测定硫硅酸钙样品水化过程中的放热速率及累积放热总量, 测试温度 20 °C, 水灰比 0.4。

1.2.3 热稳定测试 采用德国 NETZSCH STA 449C 型热重分析仪(TG)对硫硅酸钙水化样品的受热失重情况进行了分析, 并对 TG 数据进行一阶微分处理(DTG)。测试条件为：保护气为氮气, 气流速率为 40 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 升温范围 30~1 000 °C。

1.2.4 固体核磁分析(NMR) 采用德国布鲁克 Advance III HD 600 固体核磁分析仪测定所合成硫硅酸钙熟料样品及其水化样品的 ^{29}Si NMR 谱, 共振频率 79.5 MHz, 测试探头 CP/MAS。利用 MestReNova 分析软件对 ^{29}Si NMR 谱进行解卷积处理。

1.2.5 微观形貌观察 借助美国 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, 加速电压 20 kV。同时

采用电子显微镜配套的英国 INCA X-MAX50 型能谱仪(EDS)对样品进行微区成分分析, 能谱仪元素测试范围为 B5~U92。

1.2.6 化学结合水含量测试 充分磨细上述终止水化的样品至 80 μm 方孔筛筛余不大于 10%, 并经低温真空干燥至质量恒定。准确称取已处理的样品 3 份, 每份 1 g (精确至 0.1 mg), 置于 950 °C 马弗炉中进行充分煅烧处理, 取出冷却至室温并称重。以 3 份的平均值作为测试样品化学结合水含量的最终测定值。需要指出的是, 所测试熟料样品均已经过 1 150 °C 充分煅烧处理, 其本身所含有的烧失量可忽略不计。因此, 水化样品的化学结合水含量(w)可按式(1)计算:

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

其中: m_1 、 m_2 分别为样品煅烧前与煅烧后的质量(g)。

1.2.7 砂浆抗压强度测试 按照 GB/T 17671—1999 《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》对硫硅酸钙水化样品的力学性能进行测试。按照水灰比 0.4, 胶砂比 1:3, 将样品制备成 40 mm×40 mm×40 mm 的砂浆试块, 养护制度同上述净浆。采用 TYE-300D 型水泥胶砂抗折抗压试验机测定样品指定龄期的抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 硫硅酸钙样品的组成

表 2 为硫硅酸钙样品的矿物组成与化学组成。由矿物组成可以看出, 所有样品均由 C $_5$ S $_2$ S 和少量 β -C $_2$ S 组成, 其中 C $_5$ S $_2$ S 含量均高于 98%, 几乎接近于 C $_5$ S $_2$ S 单矿物。样品中少量 β -C $_2$ S 的存在主要归因于煅烧过程中部分硫酸钙挥发所致^[37]。虽然本

表 2 硫硅酸钙样品的矿物组成与化学组成

Table 2 Phase compositions and chemical compositions of ternesite samples

w/%

Samples No.	Phase composition		Chemical composition					
	C $_5$ S $_2$ S	β -C $_2$ S	CaO	SiO $_2$	SO $_3$	Li $_2$ O	Na $_2$ O	K $_2$ O
T_control	98.82	1.18	58.48	24.86	16.65			
T01Li	99.17	0.83	58.37	24.95	16.67			
T05Li	98.36	1.64	58.30	24.93	16.62	0.11		
T10Li	98.12	1.88	58.19	24.89	16.50	0.32		
T01Na	99.39	0.61	58.35	24.82	16.69			
T05Na	98.93	1.07	58.30	24.86	16.71		0.23	
T10Na	98.12	1.88	58.13	24.72	16.60		0.51	
T01K	99.63	0.37	58.42	24.81	16.69			
T05K	99.18	0.82	58.33	24.79	16.53			0.26
T10K	98.30	1.70	58.06	24.75	16.63			0.55

w—Mass fraction.

实验已采取封闭煅烧处理, 但化学组成分析结果显示, 掺杂样品中碱金属氧化物仍有不同程度的挥发与损失, 其中 T01Li、T01Na 和 T01K 样品中碱金属氧化物均已挥发殆尽。其他掺杂样品中残余的碱金属氧化物亦或以固溶的形式存在于 C_5S_2 晶体结构中。

图 1a~图 1d 给出了不掺杂和掺杂 1.0% 碱金属氧化物的硫硅酸钙样品 SEM 照片。由图 1 可以看出, 碱金属的掺入能够影响 C_5S_2 晶体形态。其中, Li_2O 掺杂形成的 C_5S_2 晶体形态主要呈现为卵粒状, 而 Na_2O 和 K_2O 掺杂的 C_5S_2 晶体稳定为长柱状。经区域 P_1 、 P_2 、 P_3 和 P_4 的 EDS 分析得出, 除 Li 元素受限

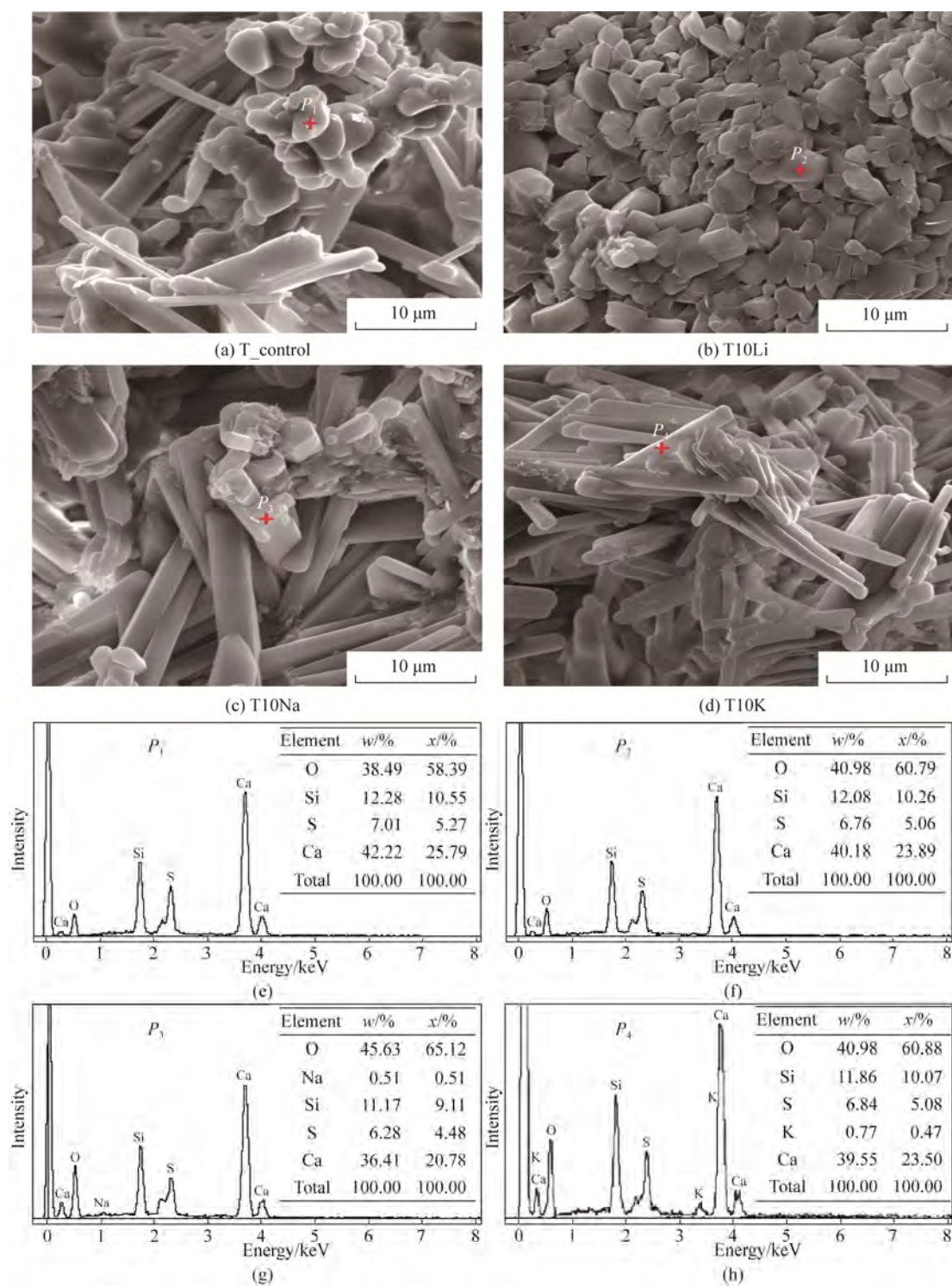


图 1 硫硅酸钙样品的 SEM 照片及 EDS 能谱分析

Fig. 1 SEM micrographs and EDS analyses of ternesite samples

于能谱仪分辨极限外(P_2), 碱金属掺杂形成的 C_5S_2 晶体中均能检测出碱金属元素的存在(P_3 和 P_4), 这初步证实了 C_5S_2 晶体结构中固溶了碱金属离子。

为了深入探明碱金属离子在 C_5S_2 晶体结构中的固溶行为, 进一步借助 EDS 分析测定了样品中 C_5S_2 的 $n(Ca)/n(Si)$ 和 $n(Si)/n(S)$ 比值(摩尔比), 结果如表 3 所示。T10Li、T10Na 和 T10K 样品中 C_5S_2 的平均 $n(Ca)/n(Si)$ 比值均低于对照组, 而 $n(Si)/n(S)$ 比值保持不变, 说明 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 主要以取代 Ca^{2+} 的方式固溶于 C_5S_2 晶体结构中。这与文献[35, 40–41]报道的碱金属离子在贝利特和阿利特晶体结构中的固溶规律相吻合, 主要归因于主客离子间的结构差异因子^[42–43]。由于碱金属离子与被置换 Ca^{2+} 之间的电价差异, 碱金属离子的固溶势必会引起氧空穴的产生, 以平衡价态。同时, 由于 Li^+ (0.60 Å)、 Na^+ (0.95 Å)、 K^+ (1.33 Å) 与 Ca^{2+} (0.99 Å) 之间的离子半径差异, 碱金属离子在 C_5S_2 晶体结构中的固溶最终会导致晶体结构的变化与缺陷的产生。

表 3 硫硅酸钙的平均 $n(Ca)/n(Si)$ 和 $n(Si)/n(S)$ 值

Table 3 Mean values of $n(Ca)/n(Si)$ and $n(Si)/n(S)$ ratios for ternesite

Samples	N	Mole ratio of Ca/Si		Mole ratio of Si/S	
		Mean	S.D.	Mean	S.D.
T_control	42	2.48	0.05	2.02	0.04
T10Li	43	2.36	0.06	2.01	0.05
T10Na	43	2.30	0.03	2.00	0.03
T10K	40	2.33	0.03	2.01	0.05

N represents the number of independent measurement points; S.D. represents standard deviation and is derived from all independent measurements.

2.2 碱金属掺杂对硫硅酸钙结构的影响

图 2 给出了不掺和掺杂 1.0% 碱金属氧化物的硫

硅酸钙样品 XRD 谱。由特征指纹区 $31.2^\circ \sim 31.8^\circ$ (2θ) 范围内的 XRD 谱可以看出, 样品中 C_5S_2 的 (230) 和 (033) 晶面衍射峰峰位受不同种碱金属氧化物的掺杂而发生不同程度的偏移。其中, Li_2O 和 K_2O 的掺杂分别诱导 C_5S_2 晶面衍射峰向右和向左发生了偏移, 而 Na_2O 掺杂的样品, 其 C_5S_2 晶面衍射峰峰位几乎不发生改变。晶面衍射峰峰位的改变代表晶面间距(d 值)发生了变化: 向左偏移, d 值变大; 向右偏移, d 值变小^[13, 37]。为了进一步量化碱金属氧化物的掺杂对上述 C_5S_2 晶面间距的影响, 表 4 给出了 Rietveld 精修所得的相应晶面 d 值及晶胞体积。表中 d 值演变的结果验证了上述 C_5S_2 晶面衍射峰峰位的变化, 晶胞体积的演变结果则进一步佐证了上述 SEM-EDS 分析中碱金属离子在 C_5S_2 晶体结构中的固溶行为, 即 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 主要以取代 Ca^{2+} 的方式固溶于 C_5S_2 晶体结构中。由于 Li^+ 的离子半径小于 Ca^{2+} , 故 Li^+ 的置取代导致 C_5S_2 晶胞发生收缩, 晶胞体积减小; 而 Na^+ 的离子半径接近于 Ca^{2+} , 导致 C_5S_2 晶胞体积变化不大; K^+ 的离子半径大于 Ca^{2+} , 因而 K^+ 的置取代导致 C_5S_2 晶胞体积变大。

图 3 为不掺和掺杂 1.0% 碱金属氧化物的硫硅酸钙样品 ^{29}Si NMR 谱。由图 3 可以看出, 所有样品的 ^{29}Si 化学位移均对应于 C_5S_2 晶体结构中孤岛状的硅氧四面体(Q^0), 其特征峰分布在 $-72 \sim -73$ 之间^[44–45]。通过进一步解析 ^{29}Si NMR 谱, 得到如表 5 中分峰拟合的结果。由表 5 可以看出, 碱金属的掺入明显改变了 C_5S_2 ^{29}Si 特征峰的强度(I)、化学位移(δ)和宽度(FWHM)。其中 T10Li、T10Na 和 T10K 样品中所形成 C_5S_2 的 ^{29}Si 特征峰强度明显低于未掺杂样品,

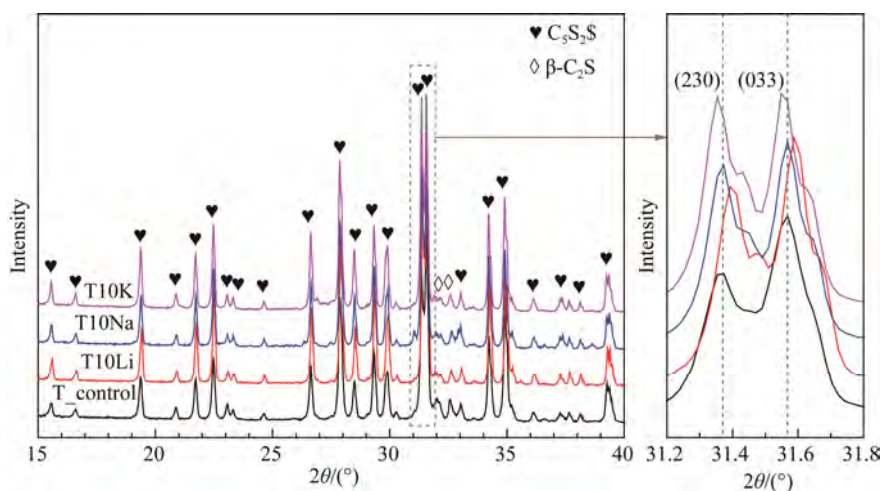
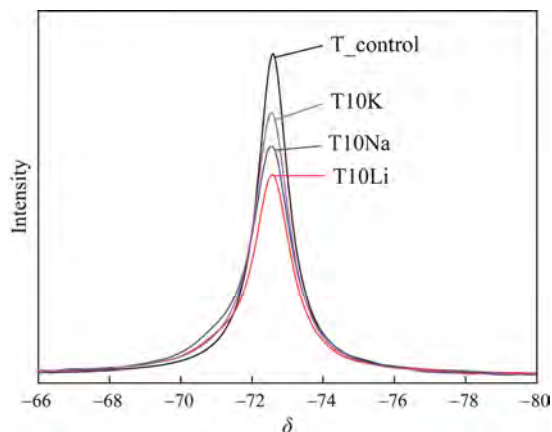


图 2 硫硅酸钙样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of ternesite samples

表 4 硫硅酸钙样品的 d 值及晶胞体积变化Table 4 Changes in d -spacing and cell volume of ternesite samples

Samples No.	$d(230)/\text{\AA}$	$d(033)/\text{\AA}$	Cell volume/ $\text{\AA}^3$
T_control	2.847 27	2.829 50	1 076.382 7
T10Li	2.847 18	2.829 38	1 076.377 8
T10Na	2.847 25	2.829 49	1 076.382 3
T10K	2.847 33	2.829 57	1 076.384 5

图 3 硫硅酸钙样品的 ^{29}Si NMR 谱Fig. 3 ^{29}Si NMR spectra of ternesite samples表 5 硫硅酸钙样品的 ^{29}Si NMR 分峰拟合结果Table 5 Deconvoluted results of ^{29}Si NMR spectra for ternesite samples

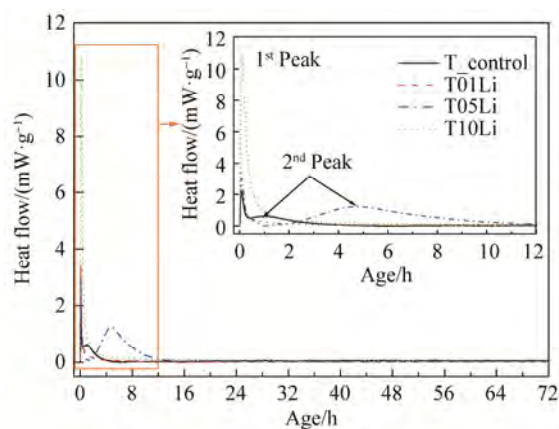
Samples No.	Relative intensity (I)	Chemical shift (δ)	Full width at half maximum (FWHM)
T_control	1.000	-72.56	0.791
T10Li	0.628	-72.53	0.998
T10Na	0.736	-72.50	1.056
T10K	0.825	-72.50	0.955

I , δ and FWHM were received from deconvolutions of the ^{29}Si MAS NMR spectra, as shown in Fig. 2. I represents the relative intensity with respect to the sample T_control.

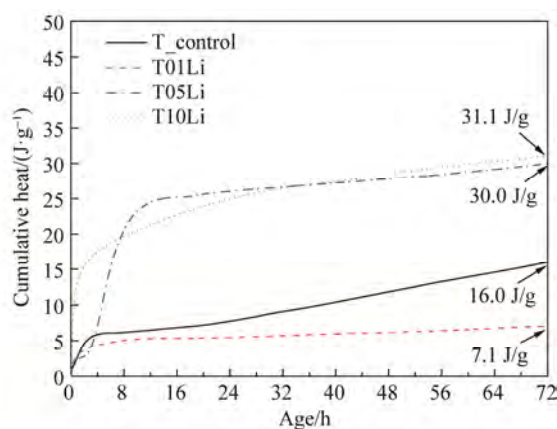
且半峰宽有所增加, 表明碱金属离子的固溶降低了 C_5S_2 晶体的结构有序度与结晶度^[46]。综合峰强和峰宽变化的结果, 可排序硫硅酸钙样品结晶度的高低依次为 T_control、T10K、T10Na、T10Li。与此同时, 化学位移的改变, 表明 C_5S_2 晶体结构中 Si 原子周围的局部环境及 S—O 键长发生了变化^[47-48]。此分析结果进一步验证了碱金属离子的掺杂固溶能够改变 C_5S_2 的晶体结构。

2.3 碱金属掺杂对硫硅酸钙水化活性的影响

图 4、图 5 和图 6 分别为 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 掺杂的硫硅酸钙样品水化放热速率及累积放热量曲线。首先, 在 0~1 h 内, 所有样品的水化放热速率曲线均可以观察到 1 个强烈的放热峰(1st Peak)。根据文献表明^[10], 此特征峰主要对应于 C_5S_2 等矿物颗粒的快速润湿和溶解, 峰强越高, 代表颗粒溶解速率越快。T10Li、T10Na 和 T10K 样品的此特征峰最为显著, 归因于晶体结构的改变和缺陷的产生。对于 C_5S_2 的主水化反应放热峰(2nd Peak), T01Li、T01Na 和 T01K 样品中均未观察到此特征峰的出现, 结合图 4b~图 4d 中的累积放热量曲线来看, 0.1% 碱金属氧化物的掺入似乎不利于 C_5S_2 早期水化活性的释放。反观 0.5% 和 1.0% 的掺量下, 其 3 d 累积放热总量均高于对照组, 且掺量越高, 累积放热量越高。但是需要注意的是, T05Li、T05Na 和 T05K 样品中 C_5S_2 的主水化反应放热峰相对于对照组有明显延后, 且 T10Li、T10Na 和 T10K 样品中 C_5S_2 的此特征峰消失, 此现象是因为 C_5S_2 的水化活性被抑制, 还是因为 C_5S_2 的早期水化反应被提前至第 1 放热峰中(1st Peak), 具体原因将进一步分析和探讨。



(a) Rate of heat evolution



(b) Cumulative heat

图 4 Li_2O 掺杂硫硅酸钙样品的水化放热曲线Fig. 4 Heat evolution curves of Li_2O doped ternesite samples

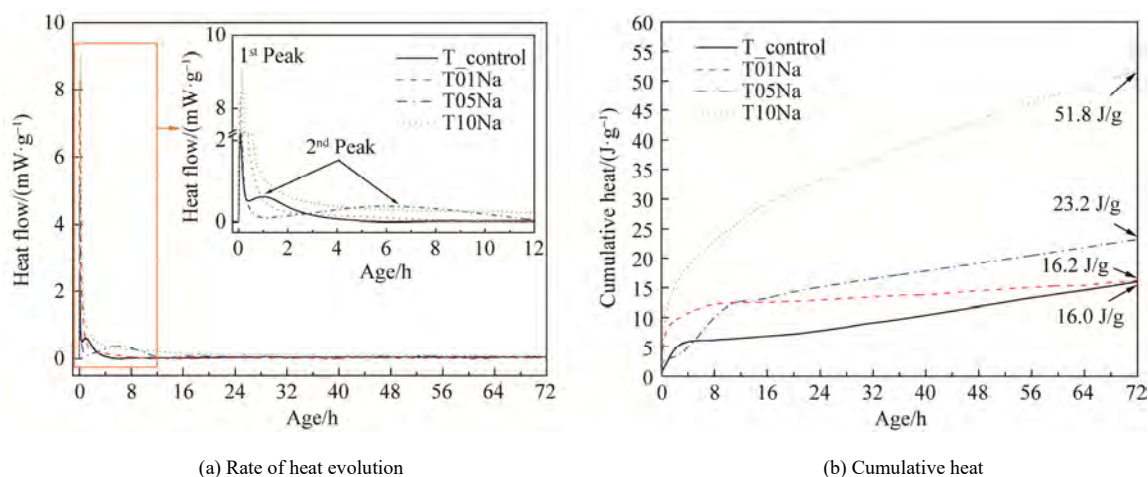


图5 Na_2O 掺杂硫硅酸钙样品的水化放热曲线
Fig. 5 Heat evolution curves of Na_2O doped ternesite samples

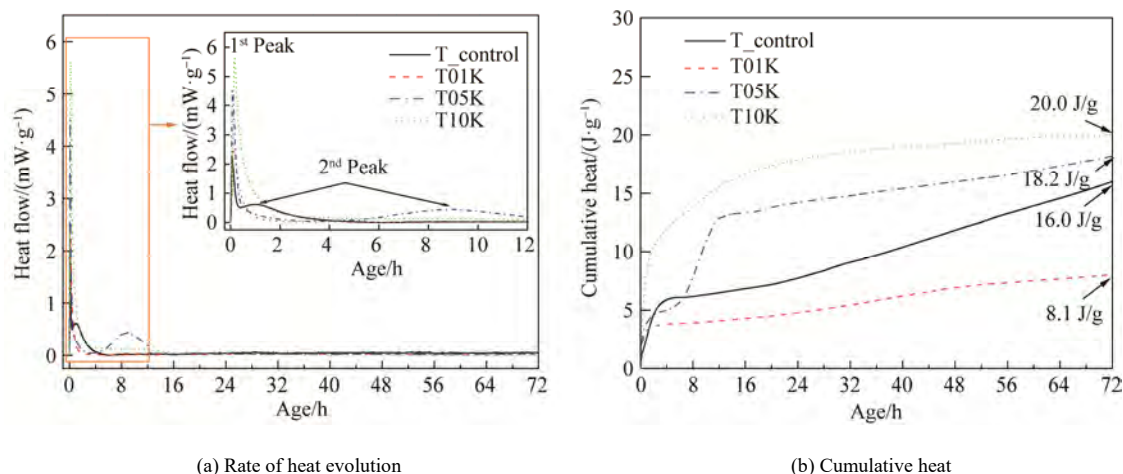


图6 K_2O 掺杂硫硅酸钙样品的水化放热曲线
Fig. 6 Heat evolution curves of K_2O doped ternesite samples

图7为碱金属掺杂样品水化3 d产物的TG-DTG曲线。首先,DTG曲线中80~100 °C、100~180 °C和400~480 °C区间内出现的吸热谷分别对应C-S-H凝胶、二水石膏(C_2SH_2)和氢氧化钙(CH)等 C_5S_2 水化产物的分解吸热反应^[10, 14]。结合TG和DTG分析结果可以看出,0.1%碱金属氧化物的掺入不利于 C_5S_2 水化产物生成量的增加,相反,0.5%和1.0%碱金属氧化物掺杂的样品,其水化产物生成量明显高于0.1%碱金属掺杂及对照组。分析原因,主要归结于碱金属掺杂对 C_5S_2 晶体结构的影响。反观上述表2中硫硅酸钙样品的化学组成,T01Li、T01Na和T01K样品中均无残余碱金属氧化物的存在,表明此掺量下的碱金属氧化物主要起到促进 C_5S_2 晶体形成与发育的作用,由于其完全挥发,未能固溶修饰 C_5S_2 的晶体结构。而碱金属氧化物掺量的增

加,可导致残余碱金属离子固溶进入 C_5S_2 晶体结构中,降低晶体结晶度,形成缺陷,从而促进了 C_5S_2 早期水化活性的释放。值得提及的是,相对于其他样品,T10Li、T10Na和T10K样品中 C_2SH_2 等水化产物的分解吸热温度明显向高温方向发生了偏移,充分表明此产物的结构发育更加完善。鉴于所有样品的水化龄期同为3 d,由此推出T10Li、T10Na和T10K样品中水化产物优先生成,此结果验证了上述水化热分析中1.0%碱金属氧化物的掺入能够促使 C_5S_2 早期水化反应提前至第一放热峰中(1st Peak)。

上述水化热和TG-DTG的分析结果表明,1.0%碱金属氧化物的掺入能够显著提高 C_5S_2 的早期水化活性,加速水化产物的生成。为了更好地对比分析碱金属种类对 C_5S_2 水化程度影响的差异,图8

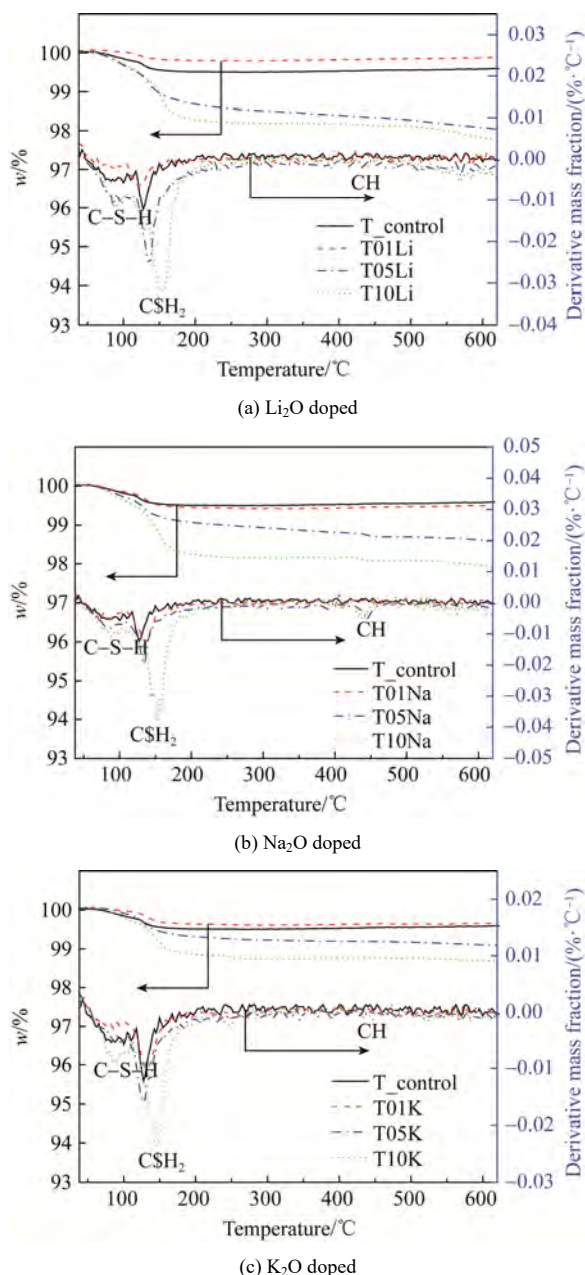


图 7 碱金属掺杂硫硅酸钙样品水化 3 d 产物的 TG-DTG 曲线
Fig. 7 TG-DTG curves of alkali doped ternesite pastes cured for 3 d

进一步给出了 1.0% 碱金属掺杂样品各龄期内水化产物的化学结合水含量。由图 8 可知, 7 d 龄期以前, 各样品水化产物化学结合水含量排序为 T10Li、T10Na、T10K、T_control, 此现象主要归因于 C_5S_2 晶体结晶度及结构的改变程度, 结晶度越低, 晶体缺陷越多, 其早期水化产物生成量越高。然而, 随养护龄期的进一步延长, 各掺杂样品的化学结合水含量趋于相同。至 60 d 龄期以后, 碱金属掺杂对 C_5S_2 水化程度的影响逐渐减弱, 未掺杂样品的化学结合水含量逐渐增长趋于掺杂样品。

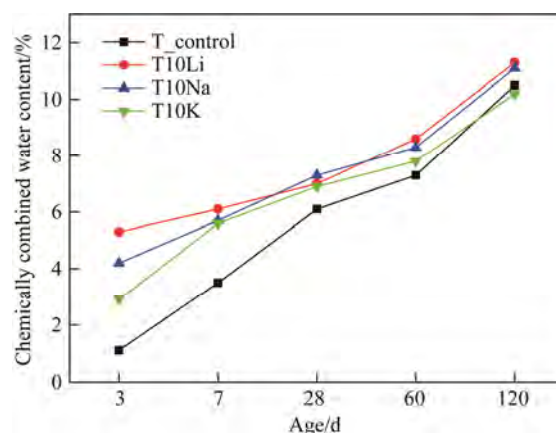


图 8 硫硅酸钙样品水化产物化学结合水含量
Fig. 8 Chemically combined water content of ternesite pastes

2.4 碱金属掺杂对硫硅酸钙水化产物微观形貌及结构的影响

图 9 和图 10 分别为碱金属掺杂硫硅酸钙样品水化 3 d 和 28 d 龄期时的 SEM 照片。从图 9 可以看出, 水化 3 d 时, 对照组样品中仍然存在大量未水化的 C_5S_2 矿物颗粒, 而 T10Li 样品中 C_5S_2 矿物颗粒表面已经被大量絮状 C-S-H 凝胶所覆盖, 经 EDS 能谱分析, 其 $n(CaO)/n(SiO_2)$ 比值为 1.67。T10Na 样品中可以观察到有大量长针状和纤维状的产物生成, EDS 能谱分析表明, 此产物为 C-S-H 凝胶, $n(CaO)/n(SiO_2)$ 比值为 1.72。T10K 样品中则出现了大量相互交织的纤维状 C-S-H 凝胶, $n(CaO)/n(SiO_2)$ 比值为 1.62, 已初步形成较为致密的硬化浆体。碱金属掺杂对水化产物 C-S-H 凝胶微观形貌的影响。一方面可归因于 C_5S_2 晶体形态的改变, 另一方面由于碱金属离子对 C_5S_2 晶体结构的固溶修饰。

图 10 中的 SEM 照片显示, 当水化龄期延长至 28 d 时, 对照组样品中虽也生成大量絮状和薄片状的 C-S-H 凝胶, 但矿物颗粒间仍存在较大的缝隙, 浆体结构整体较为疏松。相较而言, T10Li 样品中矿物颗粒间的缝隙已逐渐被絮状的 C-S-H 凝胶等产物所填充, T10Na 和 T10K 样品中也已布满纤维状的 C-S-H 凝胶, 其中以 T10K 样品的浆体结构最为致密。

为了分析碱金属掺杂对水化产物 C-S-H 凝胶结构的影响, 图 11 给出了硫硅酸钙样品水化 28 d 产物的 ^{29}Si NMR 谱, 表 6 为上述谱的分峰拟合结果。其中, Q^0 代表的是孤岛状的硅氧四面体, 特征峰分布在 -72~-73 之间; Q^1 表示 C-S-H 凝胶中只与 1 个硅氧四面体相连的硅氧四面体, 即二聚体, 特征峰分布在 -76~-82 之间; Q^2 表示的是 C-S-H 凝胶中与

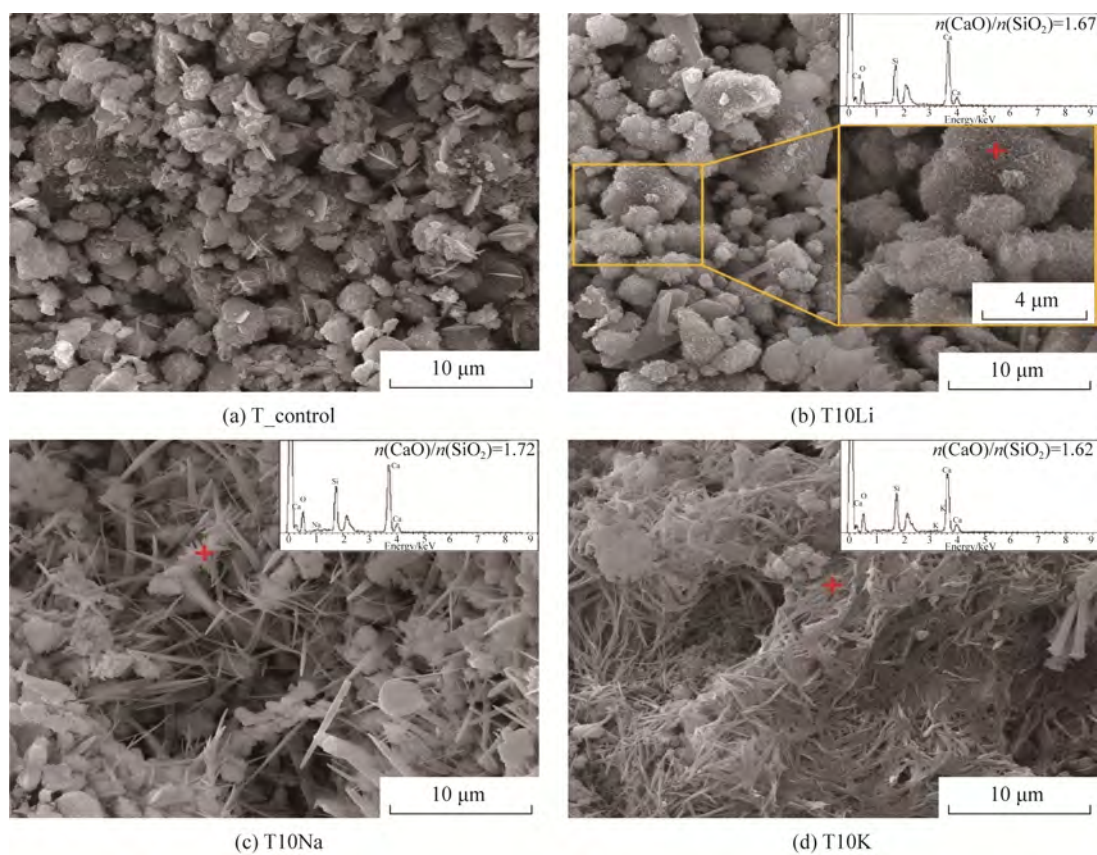


图 9 硫硅酸钙样品水化 3 d 时的 SEM 照片
Fig. 9 SEM micrographs of ternesite pastes cured for 3 d

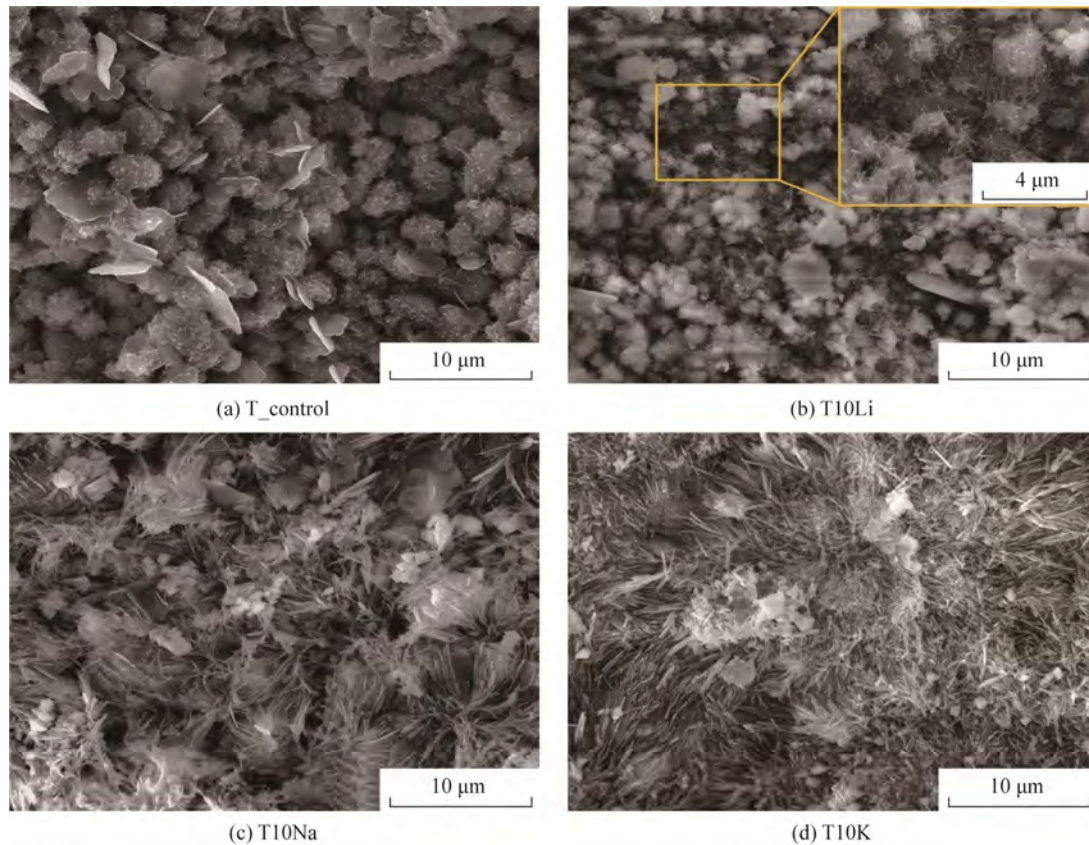


图 10 硫硅酸钙样品水化 28 d 时的 SEM 照片
Fig. 10 SEM micrographs of ternesite pastes cured for 28 d

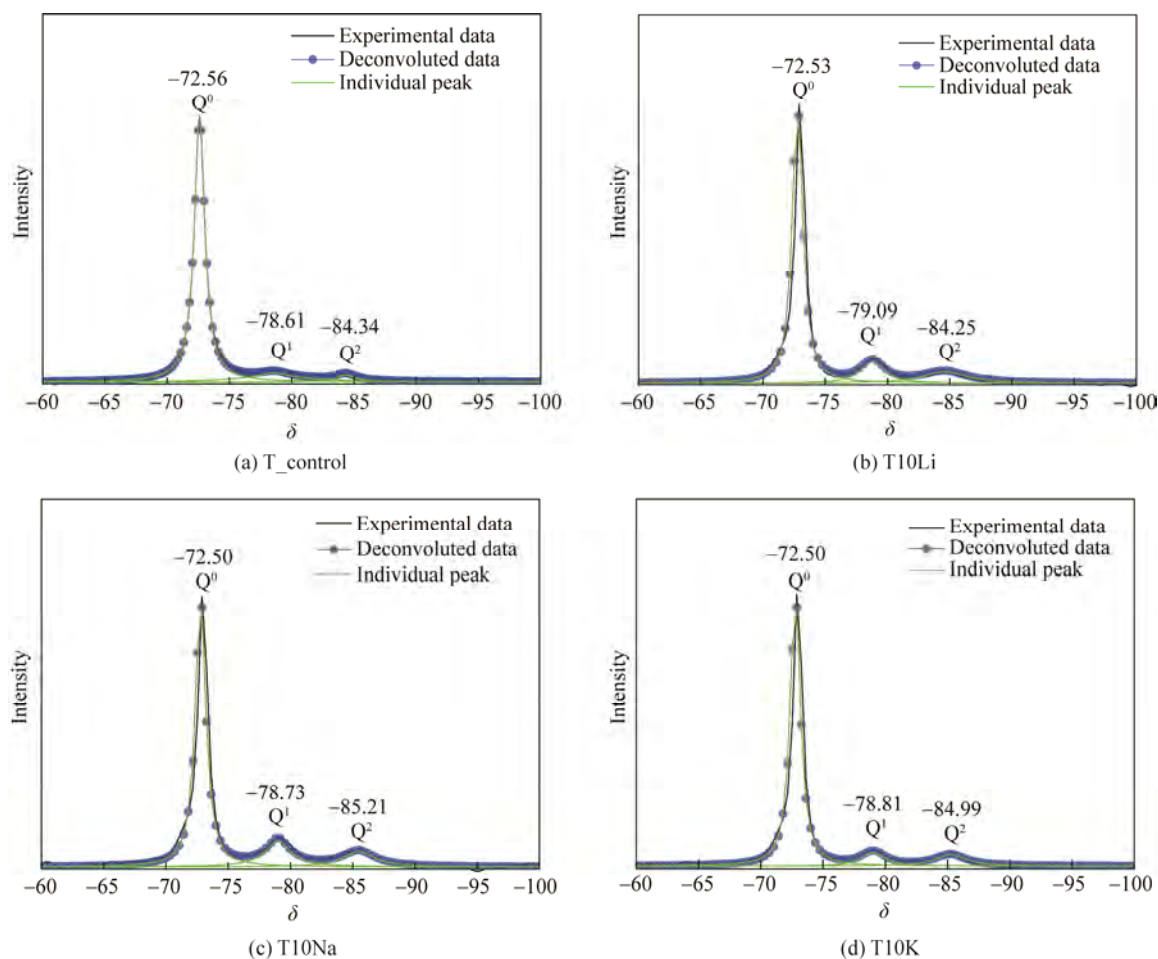


图 11 硫硅酸钙样品水化 28 d 产物的 ^{29}Si NMR 谱
Fig. 11 ^{29}Si NMR spectra of ternesite pastes cured for 28 d

2 个硅氧四面体相连的硅氧四面体, 即多聚体, 特征峰分布在 $-82\sim-88$ 之间^[44-45, 49-50]。 $I(Q^0)$ 、 $I(Q^1)$ 和 $I(Q^2)$ 分别表示 ^{29}Si NMR 分峰拟合谱中 Q^0 、 Q^1 和 Q^2 特征峰的相对累积强度。 $I(\text{C-S-H})$ 表示 C-S-H 凝胶的相对含量, 按式(2)计算。 L 表示 C-S-H 凝胶的平均硅链长度, 按式(3)计算。 另外, C_5S_2 的水化程度 $\alpha(\%)$ 按式(4)计算^[49, 51-52]。

$$I(\text{C-S-H}) = I(Q^1) + I(Q^2) \quad (2)$$

$$L = 2[I(Q^1) + I(Q^2)] / I(Q^1) \quad (3)$$

$$\alpha = 100 - [I(Q^0) / I_0(Q^0)] \times 100 \quad (4)$$

式(4)中, $I_0(Q^0)$ 表示未水化样品的 ^{29}Si NMR 谱中 Q^0 特征峰的累积强度。

从表 6 中的分析结果可以得出, 相对于对照组, T10Li、T10Na 和 T10K 样品中的 $I(Q^2)$ 和 L 数值均大幅度增加, 表明碱金属掺杂可促使水化产物 C-S-H 凝胶聚合度增加, 平均硅链长增长。 水化程度结果表明, 碱金属的掺杂均可提高 C_5S_2 水化 28 d 时的水化程度, 其中以 Na_2O 掺杂的提高效果最为明显, 符合图 7 中化学结合水含量的分析结果。 此现象主要与 C_5S_2 晶体结晶度及形态有关, Na_2O 掺杂

表 6 ^{29}Si NMR 分峰拟合结果
Table 6 Deconvoluted results of ^{29}Si NMR spectra

Samples No.	Chemical shift, δ			Intensity, $I(Q^n)/\%$			$I(\text{C-S-H})$	Chain length of Si-Si, L	Hydration degree, $\alpha/\%$
	Q^0	Q^1	Q^2	Q^0	Q^1	Q^2			
T_control	-72.56	-78.61	-84.34	82.03	13.77	4.20	17.97	2.61	19
T10Li	-72.53	-79.09	-84.25	73.90	12.93	13.17	26.10	4.03	35
T10Na	-72.50	-78.73	-85.21	70.12	17.25	12.63	29.88	3.46	37
T10K	-72.50	-78.81	-84.99	80.60	9.01	10.39	19.40	4.31	30

形成的硫硅酸钙样品结晶度较低, 且晶体形态呈现为长柱状, 导致了 Na_2O 掺杂显著提升 C_5S_2 28 d 龄期时的水化程度。

2.5 碱金属掺杂对硫硅酸钙力学性能的影响

图 12 为硫硅酸钙样品各龄期的砂浆抗压强度。综合而言, 碱金属掺杂对 C_5S_2 力学性能的提升主要体现在 60 d 龄期以前, 随养护龄期的进一步延长, 碱金属对 C_5S_2 力学性能的影响逐渐减弱, 甚至产生不利的影响。例如, 120 d 龄期时, T01K 和 T10K 样品的砂浆抗压强度明显低于对照组。细谈碱金属掺量的影响, 从图 12a、图 12b 和图 12c 均可以看出, 低掺量(0.1%)的碱金属氧化物对

C_5S_2 早期力学性能影响不大, 而高掺量(1.0%)碱金属氧化物的掺杂能够明显促进 C_5S_2 早期强度的发展。例如, 掺杂 1.0%的 Li_2O 能够分别提升 C_5S_2 3 d 和 7 d 砂浆抗压强度从无至 2.3 MPa 和 5.2 MPa。结合上述晶体结构、水化热、TG-DTG 和化学结合水含量等分析结果, 碱金属离子主要通过置换固溶的方式进入并改变 C_5S_2 的晶体结构, 降低其结晶度, 形成缺陷, 从而提升 C_5S_2 的早期水化活性及水化程度, 提高早期力学性能。然而, 当碱金属掺量较低时, 由于其完全挥发, 基本不影响 C_5S_2 晶体结构, 因此对 C_5S_2 力学性能的影响较小。

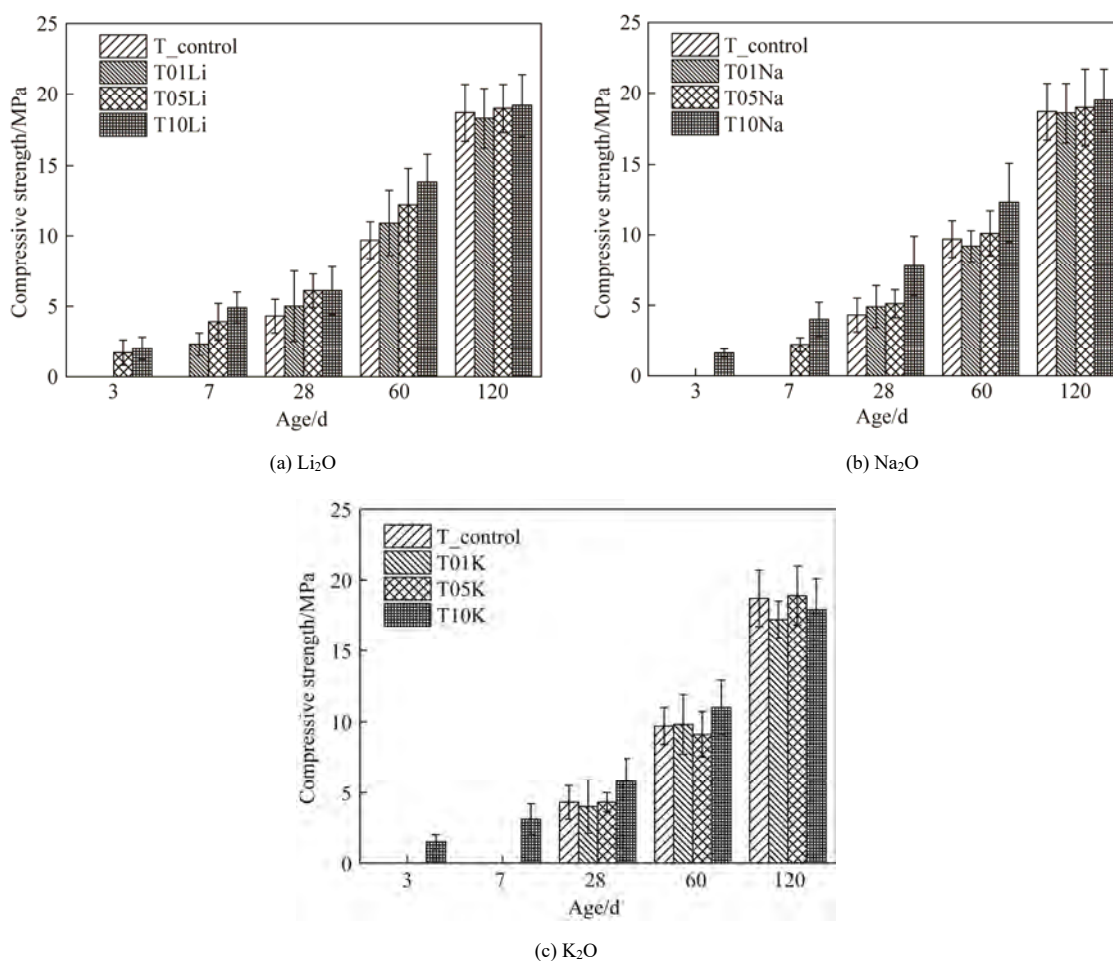


图 12 硫硅酸钙样品的砂浆抗压强度

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

3 结论

1) 碱金属离子主要以取代钙离子的方式固溶于硫硅酸钙晶体结构中, 并能稳定不同形态的硫硅酸钙颗粒形貌。其中, Li^+ 能够稳定卵粒状的硫硅酸钙矿物形态, Na^+ 和 K^+ 稳定长柱状的矿物形态。

2) 碱金属掺杂能够影响硫硅酸钙水化产物 C-S-H 凝胶的微观形貌, Li_2O 掺杂促使 C-S-H 凝胶呈现为絮状, Na_2O 和 K_2O 掺杂诱导 C-S-H 凝胶生长为纤维状。碱金属的掺杂能够促使 C-S-H 凝胶聚合度增加, 平均硅链长延长。

3) 由于挥发性问题, 低掺量(0.1%)的碱金属氧

化物基本不影响硫硅酸钙力学性能的发展,反而有抑制硫硅酸钙早期水化的作用。随碱金属掺量的增加,未挥发的碱金属离子能够固溶于硫硅酸钙晶体结构中,降低其结构有序度和结晶度,形成晶体缺陷,有效提升硫硅酸钙的早期水化活性,促进其早期力学性能快速发展。然而,随养护龄期延长,碱金属对硫硅酸钙力学性能的影响逐步减弱。

参考文献:

- [1] DIENEMANN W, BULLERJAHN F, HAHN M B. Belite-calciumsulfoaluminate-ternesite (BTC)—A new low carbon clinker technology[J]. *Cem Int*, 2013, 11(4): 100–109.
- [2] 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 sulphoaluminate ferrite clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 59(5): 87–95.
- [3] SHEN Y, QIAN J, HAUNG Y, et al. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 63: 67–75.
- [4] 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.
- [5] SUDOH G, OHTA T, HARADA H. High strength cement in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$ system and its application[C]//Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 1980.
- [6] PLIEGO-CUERVO Y B, GLASSER F P. Role of sulphates in cement clinkering: Subsolidus phase relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$ [J]. *Cem Concr Res*, 1979, 9(1): 51–56.
- [7] CARMONA-QUIROGA P M, MONTES M, PATO E, et al. Study on the activation of ternesite in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ and $12\text{CaO-7Al}_2\text{O}_3$ blends with gypsum for the development of low- CO_2 binders[J]. *J Clean Prod*, 2021, 291(1): 125726.
- [8] 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.
- [9] SHEN Y, WANG P, CHEN X, et al. Synthesis, characterisation and hydration of ternesite[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 270(8): 121392.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] KHESSAIMI Y E, HAFIANE Y E, SMITH A, et al. Solid-state synthesis of pure ye'elimite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(9): 3401–3411.
- [13] BULLERJAHN F, SCHOLTEN T, SCRIVENER K L, et al. Formation, composition and stability of ye'elimite and iron-bearing solid solutions[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 131: 106009.
- [14] 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.
- [15] BOHÁČ M, KUBÁTOVÁ D, KOTLÁNOVÁ M K, et al. The role of Li_2O , MgO and CuO on SO_3 activated clinkers[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106672.
- [16] MOIR G K, GLASSER F P. Mineralisers, modifiers and activators in the clinkering process[C]//Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, vol. 1. Delhi, India: 1992: 125–152.
- [17] MSEGATA M, MARINONI N, GALIMBERTI M, et al. The effects of MgO , Na_2O and SO_3 on industrial clinkering process: Phase composition, polymorphism, microstructure and hydration, using a multidisciplinary approach[J]. *Mater Charact*, 2019, 155: 109809.
- [18] ODLER I, WÖNNEMANN R. Effect of alkalis on portland cement hydration: Alkali oxides incorporated into the crystalline lattice of clinker minerals[J]. *Cem Concr Res*, 1983, 13(4): 477–482.
- [19] GUESTA A, TORRE A G D L, LOSILLA E R, et al. Cheminform abstract: structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric ye'elimite[J]. *Cheminform*, 2013, 44(30): 1680–1687.
- [20] GUESTA A, TORRE A G D L, LOSILLA E R, et al. Pseudocubic crystal structure and phase transition in doped ye'elimite[J]. *Cryst Growth Des*, 2014, 14(10): 5158–5163.
- [21] YAN P. Hydration of Sr- and Ba-bearing sulfoaluminates in the presence of sulphates[J]. *Cryst Growth Des*, 1993, 5(18): 65–69.
- [22] FENG X, CHENG X. The structure and quantum chemistry studies of $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SrSO}_4$ [J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(6): 955–962.
- [23] MORSLI K, TORREÁ G, ZAHIR M, et al. Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(5): 639–646.
- [24] 冯修吉, 龙世宗. 微量离子对 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 稳定性的影响及其机理研究[J]. *硅酸盐学报*, 1985(4): 424–432.
FENG Xiují, LONG Shizong. J Chin Ceram Soc, 1985(4): 424–432.
- [25] BENARCHIDA M Y, DIOURIA A, BOUKHARIA, et al. Elaboration and thermal study of iron-phosphorus-substituted dicalcium silicate phase[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(10): 1873–1879.
- [26] FENG X, LONG S. Investigation of the effect of minor ions on the stability of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ and the mechanism of stabilization[J]. *Cem Concr Res*, 1986, 16(4): 587–601.
- [27] PRITTS I M, DAUGHERTY K E. The effect of stabilizing agents on the hydration rate of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [J]. *Cem Concr Res*, 1976, 6(6): 783–795.
- [28] MATHRR P C. Reactive belite as route to greener and more durable cement—a review[J]. *Cem Int*, 2014(12): 60–69.
- [29] 冯修吉, 闵新民. 应用量子化学算法研究硅酸二钙的结构与性能[J]. *武汉理工大学学报*, 1994(2): 1–6.
FENG Xiují, MIN Xinmin. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 1994(2): 1–6.
- [30] LI J, LIAN P, HUANG S, et al. Recycling of lithium slag extracted from lithium mica by preparing white portland cement[J]. *J Environ Manag*, 2020, 265: 110551.
- [31] HE Z H, DU S G, CHEN D. Microstructure of ultra high performance concrete containing lithium slag[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 353: 35–43.
- [32] HERTEL T, BULCK A V, ONISEI S, et al. Boosting the use of bauxite residue (red mud) in cement - Production of an Fe-rich calcium sulfoaluminate-ferrite clinker and characterisation of the hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 145: 106463.
- [33] ISTERI V, OHENOJIA K, HANEIN T, et al. Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 712: 136208.

- [34] PRYCE M. Calcium sulposilicate in lime-kiln wall coating[J]. *Min Mag*, 1972, 38(300): 968–971.
- [35] REN X, ZHANG W, YE J, et al. Influence of alkalis doping on the hydration reactivities of tricalcium silicate[J]. *J Wuhan Univ Technol, Mater Sci Ed*, 2019, 34(1): 107–113.
- [36] WOERMANN E, HAHN T, EYSEL W. The Substitution of alkalis in tricalcium silicate[J]. *Cem Concr Res*, 1979, 9(6): 701–711.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] SEGÁTÁ M, MARINONI N, GALIMBERTI M, et al. The effects of MgO , Na_2O and SO_3 on industrial clinkering process: Phase composition, polymorphism, microstructure and hydration, using a multidisciplinary approach[J]. *Mater Charact*, 2019, 155: 109809.
- [41] STANĚK T, RYBOVÁ A, ZEZULOVÁ A, et al. Formation of clinker containing lithium[J]. *Mater Sci Forum*, 2019, 955: 50–55.
- [42] ZHANG W, REN X, OUYANG S, et al. Development on ion substitution effect on the crystal structure and properties of tricalcium silicate[J]. *J Chin Soc*, 2011, 39: 1666–1672.
- [43] ZHAO R, ZHANG L, FAN G, et al. Probing the exact form and doping preference of magnesium in ordinary Portland cement clinker phases: A study from experiments and DFT simulations[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 144: 106420.
- [44] 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.
- [45] BONAFOUS 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.
- [46] 聂铁苗, 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.
- [47] SKIBSTED J, HJORTH J, JAKOBSEN H J. Correlation between ^{29}Si NMR chemical shifts and mean Si—O bond lengths for calcium silicates[J]. *Chem Phys Lett*, 1990, 172(3/4): 279–283.
- [48] MAIA A Á B, ANGÉLICA R S, NEVES R F, et al. Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 87: 189–196.
- [49] 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.
- [50] PERZ G, GUERRERO A, GAITERO J J, et al. Structural characterization of C–S–H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra[J]. *J Mater Sci*, 2014, 49: 142–152.
- [51] ZHANG J, ZHANG W, YE J, et al. Influence of alkaline carbonates on the hydration characteristics of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [J]. *Constr Build Mater*, 2021, 296: 123661.
- [52] WANG D, FANG Y, ZHANG Y, et al. Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [J]. *J CO₂ Util*, 2019, 34: 149–162.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



张文生, 中国建筑材料科学研究总院学委会副主任委员。主要从事水泥熟料和水化化学、废弃物资源化利用及低碳排放胶凝材料应用基础研究及技术开发工作。负责(含在研)20余项国家级科研项目, 包括国家自然科学基金项目(含重点项目、国际合作项目以及面上项目等)、国家重点研发计划课题、国家“973”计划课题等。享受国务院政府特殊津贴, 国家“十四五”重点研发计划项目负责人, 瑞士洛桑联邦理工学院高级访问学者。荣获第八届中国硅酸盐学会青年科技奖、全国建材行业优秀科技工作者等荣誉或称号。著作《阿利特的结构与性能研究》获得国家科学技术学术著作出版基金资助出版。公开发表学术论文100余篇(其中SCI、EI收录30余篇), 申请国家发明专利近50件(其中授权28件)。兼任中国硅酸盐学会理事及水泥分会副理事长兼秘书长、《硅酸盐学报》编委等。