

冷却方式对不同铝率高镁熟料烧成与方镁石形成的影响

张文生, 栾政彬, 任雪红, 张洪滔, 叶家元, 安楠

(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)

摘 要: 采用化学试剂制备了 MgO 掺量为 6% 的高镁硅酸盐水泥熟料, 利用 X 射线衍射结合 Rietveld、岩相分析和扫描电镜等方法, 研究了随炉慢冷、风冷和液氮淬冷等 3 种冷却方式对铝率(IM)分别为 0.64、1.10 和 3.00 的 3 种高镁硅酸盐熟料的矿物组成、C₃S 晶型、MgO 固溶、方镁石形成及形貌等的影响。结果表明: 淬冷方式有助于稳定 M3 型 C₃S 的存在, 阻止 C₃S 向 T3 晶型转变, 并且这和 IM 变化没有明显联系。在低 IM 慢冷和高 IM 淬冷的熟料中, C₃S 含量均相对较高。冷却速率高可以抑制方镁石析晶。这种抑制效果在低 IM 熟料中显得更为明显。熟料淬冷能使 C₃S 晶体形貌保持完整, 同时方镁石晶体则呈现细小的圆粒状。

关键词: 冷却方式; 铝率; 高镁硅酸盐熟料; 烧成; 方镁石

中图分类号: TQ172.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2809-09

网络出版时间: 2022-09-30



Effect of Cooling Methods on Clinkering and Periclase Formation of High-Magnesium Portland Clinker with Different Alumina Modulus

ZHANG Wensheng, LUAN Zhengbin, REN Xuehong, ZHANG Hongtao, YE Jiayuan, AN Nan

(State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: High-magnesium Portland cement clinker with MgO content of 6% was synthesized with chemical reagent. The effect of cooling method (*i.e.*, furnace cooling, air cooling and liquid-nitrogen quenching) on the mineral composition, C₃S crystal type, solid solubility of MgO, and formation of periclase of high-magnesium Portland clinkers with different alumina modulus (IM) (*i.e.*, 0.64, 1.10 and 3.00) was investigated. The samples were characterized by X-ray powder diffraction with Rietveld method, petrographic method and scanning electron microscopy. The results show that a rapid cooling can stabilize C₃S crystal into M3 type, and prevent the transformation of C₃S crystal from M3 to T3 type. And this has a little effect on the change of IM. The content of C₃S is relatively high in the clinker with a low IM and by furnace cooling, and the clinker with a high IM and by liquid-nitrogen quenching. Rapid cooling rate inhibits the crystallization of periclase, and the inhibition effect is more dominant in a low IM clinker. Clinker quenching can keep the morphology of C₃S intact, and promote periclase to turn into a fine round granule.

Keywords: cooling methods; alumina modulus; high-magnesium Portland clinker; clinkering; periclase

随着水泥工业发展, 优质石灰石资源日益紧缺, 高镁石灰石越来越多的被用来生产水泥^[1]。研究表明, 适量 MgO 能降低液相形成温度、增加液相量、并略微降低液相黏度^[2-3], 从而促进熟料形成、提高熟料性能^[4-7]。而 MgO 含量过高时会结晶成为方镁石^[8]。方镁石水化生成 Mg(OH)₂ 后, 水泥固相体积

膨胀可达 118%^[9], 容易引发水泥开裂和安定性不良等问题。在熟料形成过程中, 有效控制熟料中 MgO 的存在形式和形态, 发挥 MgO 的有益作用, 减少其有害影响, 是利用高镁石灰石、解决优质石灰石资源短缺的重要途径。

高镁硅酸盐熟料煅烧过程中, 一部分 MgO 以固

收稿日期: 2022-06-29。 修订日期: 2022-07-07。

基金项目: 国家自然科学基金(51872272); 中国建材集团攻关专项(2021HX0304)资助项目。

第一作者: 张文生(1969—), 男, 博士, 教授。

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

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

E-mail: wensheng_zhang01@163.com

溶方式进入到熟料矿物, 其余则结晶成为方镁石^[10]。4 种熟料矿物中, C_4AF 对 MgO 的固溶度最高, 其次为 C_3S 和 C_3A , 最低的为 C_2S ^[11]。因此, 增加铁相含量可能会增加 MgO 的固溶量, 从而减少方镁石的含量。另一方面, 铁相含量也决定了熟料铝率 (IM) 大小, 因此也有研究 IM 与方镁石形成关系的报道^[12]。

熟料冷却过程中, 溶于高温液相的一部分 MgO 析出结晶, 再次形成方镁石, 没来得及析出的 MgO 则被固化在玻璃体中^[10, 13]。玻璃体的含量与冷却速率大小具有密切关系^[14]。通过加快冷却速率的方式提高玻璃体的含量, 会对 MgO 结晶析出起到一定抑制作用。熟料在水中冷却, 其方镁石含量较低, 晶粒尺寸也较小^[15]。采用液氮对熟料进行急冷后, 同样发现方镁石减少, 并且大尺寸方镁石所占比例下降^[16]。也就是说, IM 及冷却方式均是影响方镁石结晶的关键条件。

由此可见, IM、冷却方式等因素单独作用下与普通硅酸盐熟料中方镁石的形成及熟料性能的关系, 得到了研究。但是, 冷却方式和 IM 交互作用下, 高镁硅酸盐熟料的烧成及其中 MgO 形态演化, 并没有报道研究。为此, 对这 2 种因素与高镁含量的硅酸盐熟料烧成及方镁石形成的影响等开展了研究, 为高镁硅酸盐熟料的制备提供理论支撑。

按照 GB/T 21372—2008 规定的熟料中 MgO 含量不得超过 6% 的要求, 制备了 MgO 掺量为 6% 的硅酸盐熟料, 称之为高镁硅酸盐熟料。鉴于实际生产中 IM 一般控制在 0.8~1.7 的情况, 为了能更加清楚区分 IM 变化的影响, 将熟料 IM 分别设置为 0.64、1.10 和 3.00。冷却采用随炉慢冷、风冷和液氮淬冷等 3 种方式, 以获得不同的冷却速率。风冷指熟料在 1 450 °C 烧成后, 直接从高温炉中取出, 用风扇吹至室温。3 种冷却方式的冷却速率分别约为 0.79 °C/min、285.00 °C/min 和 2 138.00 °C/min。

1 实验

1.1 原料及样品制备

熟料制备所用的 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 K_2CO_3 和 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 等原料均采用国药集团生产的分析纯试剂。其中 SiO_2 和 Al_2O_3 在 950 °C 电炉中煅烧提纯后使用。参考 GB 8076—2008 中基准水泥的化学组成, 在熟料中引入 SO_3 、 K_2O 和 Na_2O 等杂质组分且掺量不变。熟料的石灰饱和系数和硅率分别设为 0.898 和 2.55 保持恒定。表 1 为所制备高镁硅酸盐水泥熟料的化学组成、IM 及冷却方式。表中样品编码内的 S、F 和 Y 分别表示随炉慢冷、风冷和液氮淬冷, 0.64、1.10 和 3.00 分别表示 IM 值。

表 1 熟料的化学组成、铝率及冷却方式

Table 1 Chemical composition, alumina modulus and cooling methods of clinkers

Sample No.	Chemical composition w/%								IM	Cooling methods
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O		
S_0.64	62.63	21.91	3.35	5.25	6.00	0.28	0.29	0.30	0.64	Furnace cooling
S_1.10	63.11	21.55	4.43	4.04	6.00	0.28	0.29	0.30	1.10	Furnace cooling
S_3.00	63.88	21.00	6.18	2.06	6.00	0.28	0.29	0.30	3.00	Furnace cooling
F_0.64	62.63	21.91	3.35	5.25	6.00	0.28	0.29	0.30	0.64	Air cooling
F_1.10	63.11	21.55	4.43	4.04	6.00	0.28	0.29	0.30	1.10	Air cooling
F_3.00	63.88	21.00	6.18	2.06	6.00	0.28	0.29	0.30	3.00	Air cooling
Y_0.64	62.63	21.91	3.35	5.25	6.00	0.28	0.29	0.30	0.64	Liquid-nitrogen quenching
Y_1.10	63.11	21.55	4.43	4.04	6.00	0.28	0.29	0.30	1.10	Liquid-nitrogen quenching
Y_3.00	63.88	21.00	6.18	2.06	6.00	0.28	0.29	0.30	3.00	Liquid-nitrogen quenching

w—Mass fraction; IM—Rate of clinker aluminum.

按照表 1 成分准确称取所需试剂制成生料样品。样品在混料机中混合均匀, 然后在电动玛瑙研钵中研磨 5 min。样品与 7% (质量分数) 的去离子水混合, 在 20 MPa 压强下保持 45 s, 压制成 $\phi 33 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的圆饼状试样, 而后置于 105 °C 烘箱中烘干 12 h。熟料制备首先将生料样品在 900 °C 的马弗炉中煅烧 0.5 h, 然后迅速转移至 1 450 °C 的高温炉中煅烧保温 0.5 h。熟料样品分别按照设定冷却方式制

备。采用乙二醇-乙醇法测定样品中的 f-CaO 含量, 以确定熟料是否形成。

1.2 样品测试

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定样品的矿相组成, 一维阵列探测器 LynxEYE, $Cu K_{\alpha 1,2}$ 衍射。扫描 $2\theta=25^\circ \sim 45^\circ$ 以供矿相定性分析。在样品中掺加 50% Al_2O_3 标样 (4 N), 再次扫描 $2\theta=5^\circ \sim 80^\circ$ 以供矿相定量分析。采用 Rietveld 全谱

拟合方法测定样品中内标物、熟料相和方镁石的相对含量, 然后通过式(1)^[17]计算玻璃体含量, 从而获得熟料相及方镁石在样品中的实际含量。

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \times 100\% \times \left[1 - \frac{R}{R_R} \right] \quad (1)$$

式中: A 为玻璃体含量; R 为内标物的实际掺量; R_R 为 Rietveld 定量得到的内标物含量。

采用 Axio Scope A1 型光学显微镜观察熟料的岩相结构。样品观察前用高温熔融的硫磺浇注成型, 抛光制样。

采用 FEI Quanta 250 FEG 型场发射环境扫描电

子显微镜(SEM)中的背散射电子成像(BSE)观察晶体的形貌, 同时采用 Oxford INCA X-MAX50 型 X 射线能谱仪(EDS)对样品表面进行元素点扫描。样品观察前用环氧树脂浇注成型, 抛光制样, 并喷金以提高导电性。

2 结果与讨论

2.1 高镁熟料的矿物组成

各样品的 f-CaO 含量示于表 2。结果表明, 在设定试验条件下, 所有样品均已烧成。但也说明, IM 高的样品 f-CaO 含量偏高, 更难于烧成。

表 2 样品的游离氧化钙含量

Table 2 Free lime content in the samples

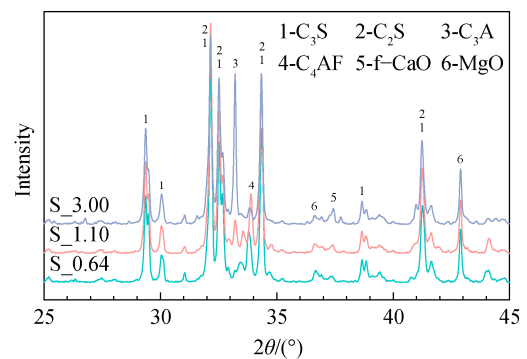
w/%

Sample No.	S_0.64	S_1.1	S_3.0	F_0.64	F_1.1	F_3.0	Y_0.64	Y_1.1	Y_3.0
f-CaO	0.24	0.35	0.43	0.28	0.42	0.96	0.31	0.49	1.02

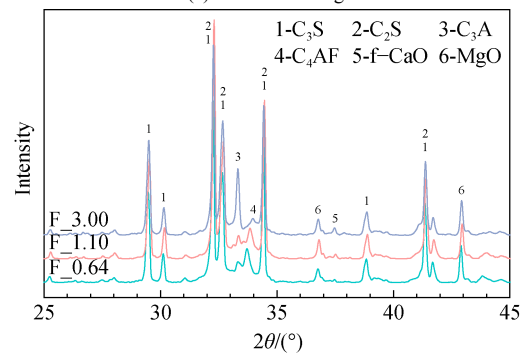
图 1 给出了样品在 $25^\circ \sim 45^\circ$ 范围的 XRD 衍射谱。由图 1 可见, 在 1450°C 煅烧后, 各样品主要矿物组成均为 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 和方镁石, 另外也有少量 f-CaO。IM 由 0.64 升至 3.00 时, 熟料中的 C_3A 含量随 IM 的增加而明显增加。但 IM 为 0.64 样品中, C_3A 的衍射峰十分微弱。这是因为在反应平衡状态条件下, IM 是 0.64 时 Al_2O_3 会全部参与形成 C_4AF , 导致熟料中不含 C_3A 或含量极低^[18]。

图 2 给出了熟料中 C_3S 特征指纹区 $31^\circ \sim 33^\circ$ 、 $51^\circ \sim 53^\circ$ 范围内的衍射峰。由图 2 可知, 在冷却方式相同时改变 IM, C_3S 的晶型没有发生改变。然而, 冷却方式显著改变了 C_3S 的衍射峰特征。随炉冷却时(图 2a), C_3S 晶型表现为 T3 和 M1 的混合晶型特征。风冷时(图 2b), C_3S 晶型表现为 M1 和 M3 的混合晶型特征。液氮淬冷时(图 2c), C_3S 基本全部为 M3 晶型。

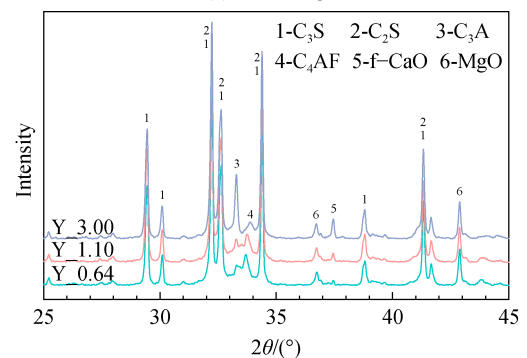
采用 Rietveld 全谱拟合方法对 C_3S 晶型的质量分数进行分析。 C_3S 的 M3 和 T3 晶型结构模型分别采用 NISHI 等^[19]提出的单斜晶系结构和 BELOV 等^[20]提出的三斜晶系结构为初始晶体结构模型。部分拟合曲线示于图 3, 拟合结果示于表 3。由表 3 可见, 在随炉慢冷的 S_0.64、S_1.10 和 S_3.00 3 组样品中, 三斜晶系(T 系)的 C_3S 均占总量的 80%以上。而在液氮淬冷的 Y_0.64、Y_1.10 和 Y_3.00 3 组样品中, 三斜晶系的 C_3S 几乎检测不到, 取而代之的是单斜晶系(M 系)的 C_3S 。由此可见, 高的冷却速率可以稳定 M3 型 C_3S , 阻止向 T3 型转变。



(a) Furnace cooling



(b) Air cooling



(c) Liquid-nitrogen quenching

图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of the samples

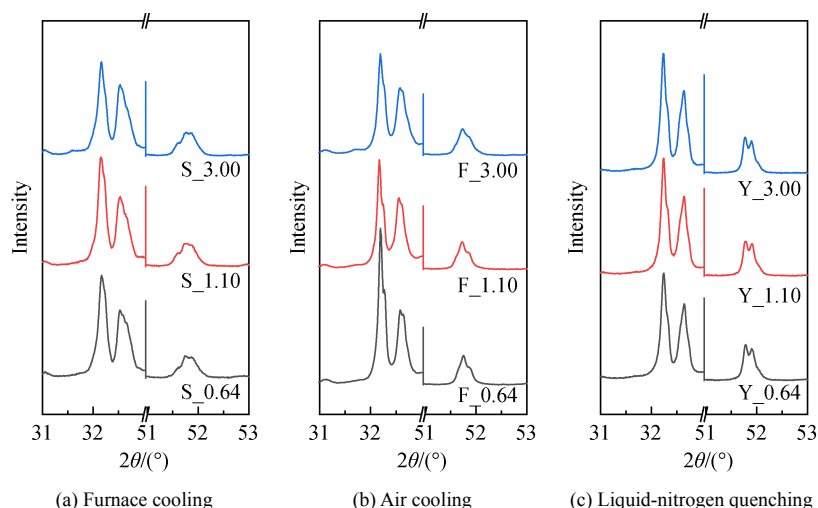
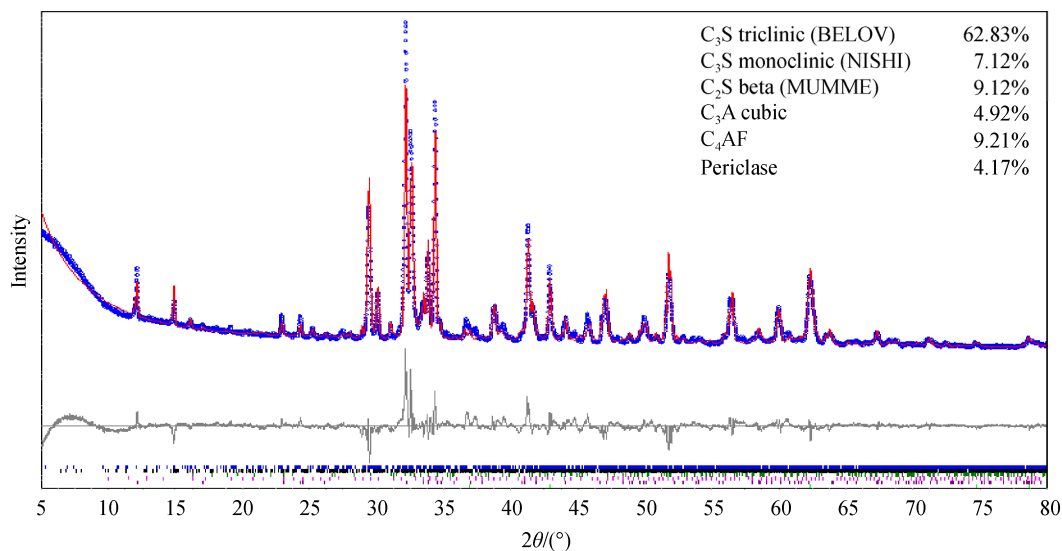


图2 31°~33°和51°~53°范围内的衍射峰

Fig. 2 Diffraction peaks in the range of 31°–33° and 51°–53°

图3 S_{1.10} 样品在 5°~80° 的 Rietveld 拟合曲线Fig. 3 Rietveld fitting curve of S_{1.10} sample at 5°–80°表3 熟料中三斜晶系(T)C₃S 和单斜晶系(M)C₃S 含量Table 3 Triclinic (T)C₃S and monoclinic (M)C₃S content of clinkers

Sample No.	T-C ₃ S	M-C ₃ S
S_0.64	61.87	7.90
S_1.10	62.83	7.12
S_3.00	57.96	7.74
Y_0.64	1.34	64.32
Y_1.10	1.46	65.69
Y_3.00	1.52	67.01

图4给出了试验样品中C₃S、C₂S、C₃A和C₄AF的质量分数。进一步分析了IM和冷却方式对矿物含量的影响。由图4a和图4b所见,随着IM升高,C₃S含量先升高后降低。IM是1.10时C₃S含量最高。这是因为IM不仅能显著影响液相黏度,而且

也轻微影响液相量。随IM升高,液相黏度和液相量都将增大,前者对于C₃S的结晶起抑制作用,后者反之。C₃S含量的变化,是液相黏度和液相量共同作用的结果。

IM和冷却方式双重因素耦合作用下,C₃S的含量规律变化趋势分析表明,对于IM是0.64和1.10的熟料,淬冷所得的C₃S含量较慢冷的低,而对于IM是3.00的熟料,淬冷所得的C₃S含量反而较慢冷的高。这是由于IM小于1.38时,液相平衡冷却(慢冷)时发生回吸C₂S、析出C₃S的反应。冷却速率越慢,反应越接近平衡态,C₂S被回吸的越充分。而IM大于1.38时,液相在平衡冷却时发生C₃S分解转化形成C₂S的反应^[21–22]。因此,IM较高的熟料采用淬冷方式,能够保证较高的C₃S含量。

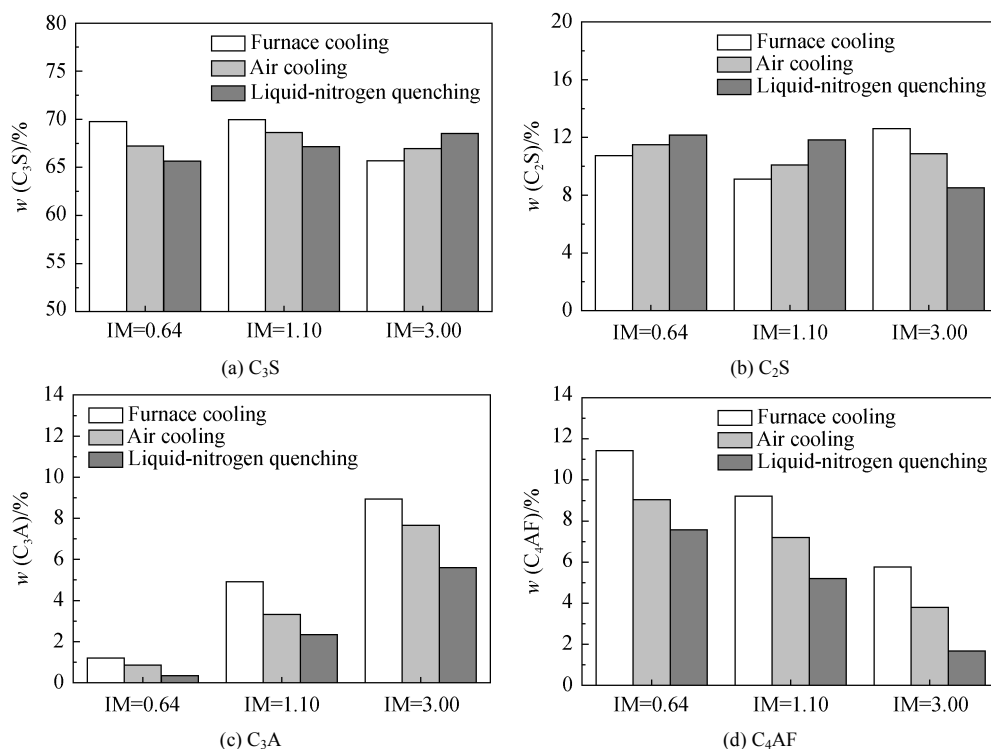


图 4 熟料中 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 的质量分数
Fig. 4 Mass fraction of C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF in clinkers

由图 4c 和图 4d 所示, C_3A 含量随 IM 的升高而升高, 同时 C_4AF 含量降低。 C_3A 和 C_4AF 含量在随炉慢冷熟料中较高, 在液氮淬冷熟料中含量较低。这是因为淬冷导致高温液相来不及结晶, 从而降低了 C_3A 和 C_4AF 晶体的含量。

2.2 熟料的岩相结构

图 5 为熟料放大 500 倍的岩相图片。各样品中均能观察到 C_3S 矿物(图中标注为 A)。在 IM 较低的熟料中, C_3S 以六角形和棱柱形为主, 且 C_3S 的尺寸较大, 多数在 20~50 μm , 最大的 C_3S 尺寸达 50 μm 以上(图 5a、图 5d、图 5g)。这是由于低 IM 熟料中的液相黏度较低, C_3S 能够很好地发育, 结晶良好。随着 IM 升高, 液相黏度增大, C_3S 结晶变得困难, 出现溶蚀现象。 C_3S 逐渐呈现为复杂的多边形和细长条状, 长度为 20 μm 左右(图 5c、图 5f、图 5i)。

不同冷却方式也对 C_3S 晶体形貌具有显著影响。随炉冷却条件下(图 5a~图 5c), C_3S 晶体的边界模糊, 很难看清棱角, 晶体间相互粘连, 且能够观察到大量阿利特包裹体的存在。这是由于冷却速率慢, C_3S 发生了严重的分解。此外, 视野内的空隙较多而且较大, 可见随炉冷却的熟料致密性较差。

风冷条件下(图 5d~图 5f), C_3S 分解现象相对慢冷时减轻, 晶体的边界不再模糊, 晶体粘连现象

减轻。阿利特包裹体相对减少。视野内的空隙减少, 熟料致密性变好。液氮淬冷条件下(图 5g~图 5i), C_3S 的边界清晰可见、棱角分明, 晶体粘连现象及阿利特包裹体都几乎消失。视野内空隙较少, 熟料的致密程度较高。

2.3 MgO 的固溶量

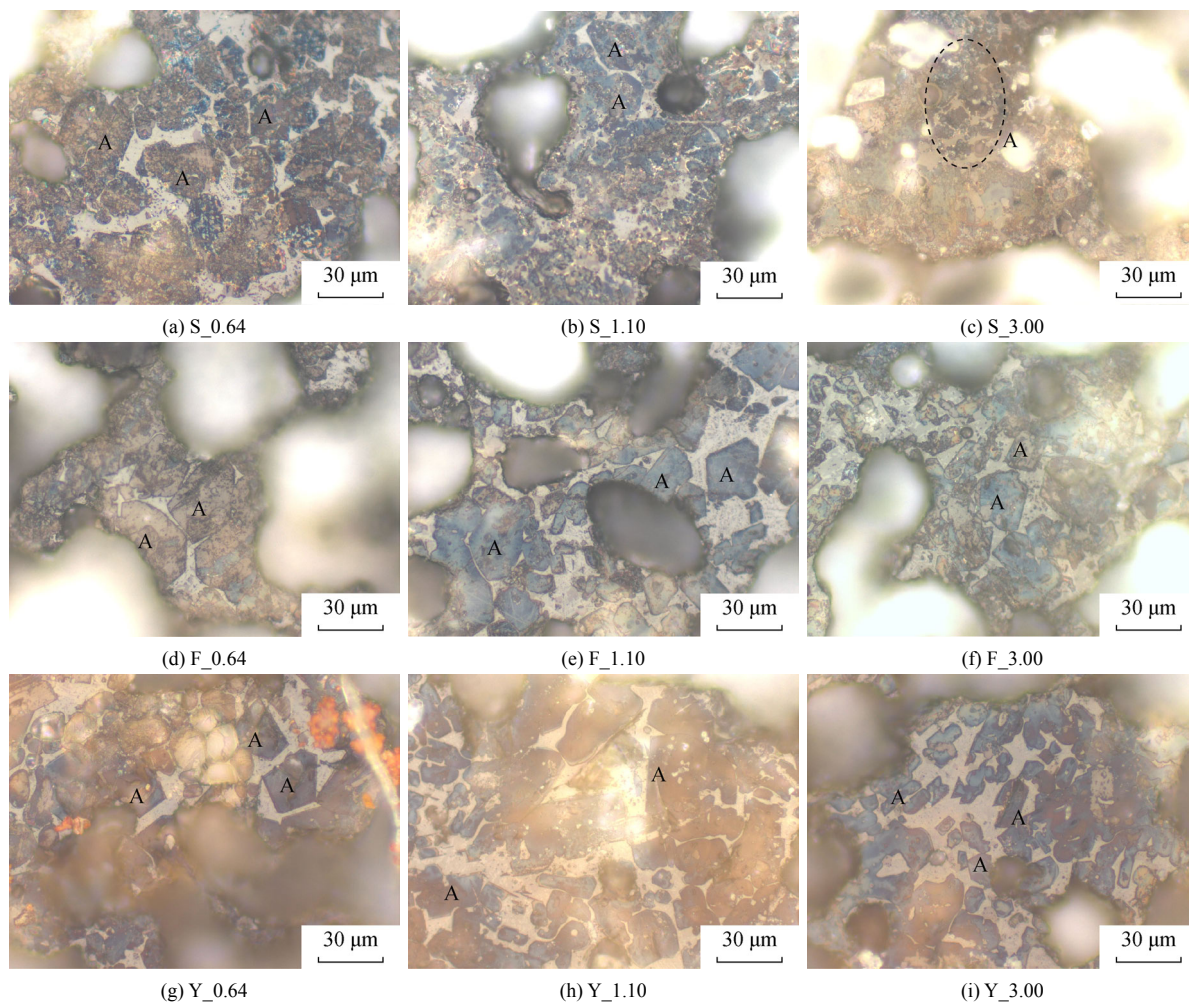
采用 EDS 点扫描的方法, 在样品的中间相随机均匀地选取 50 个点进行扫描, 测定中间相中 Mg 元素的质量分数, 结果如图 6 所示; Mg 元素的质量分数平均值计, 结果如图 7 所示。结果表明, IM 是 1.10 时, 中间相中的 MgO 含量最高。在相同 IM 下, 随炉慢冷时中间相中固溶的 MgO 最少。这是由冷却速率慢导致的过饱和固溶体中的 Mg 出现脱溶。风冷时, 冷却速率加快导致固溶的 MgO 增多, 液氮淬冷时进一步增多。由此可见, 冷却速率高有利于提高 MgO 的固溶量。

2.4 方镁石的含量及形态演化规律

采用 Rietveld 全谱拟合方法测试熟料中方镁石的含量, 结果示于图 8。由图 8 可知, 随着 IM 升高, 方镁石含量先降低后升高, 在 IM 是 1.10 时达到最低值。这与 2.3 节中的结论相吻合, 即 IM 是 1.10 时, 固溶在熟料矿物和固化在玻璃体中的 MgO 含量最高, 结晶状态的方镁石含量最低。因此将 IM 设为 1.10 可有效降低方镁石含量。在相同 IM 时,

随炉慢冷时样品中方镁石含量较高, 加快冷却速率后含量明显下降, 这同样与 2.3 节中的结论相吻合。对于 IM 是 1.10 的熟料, 液氮淬冷的方式进一步提高了中间相中 MgO 的含量, 减少方镁石的析晶。

而对于 IM 是 3.00 的熟料, 虽然急冷也会减少方镁石的形成, 但其作用效果与低 IM 的熟料相比时更小。值得提及的是, 风冷和液氮淬冷的熟料中方镁石含量相差不大。



Note: A is G₃S.

图 5 熟料的岩相照片

Fig. 5 Petrographic images of clinkers

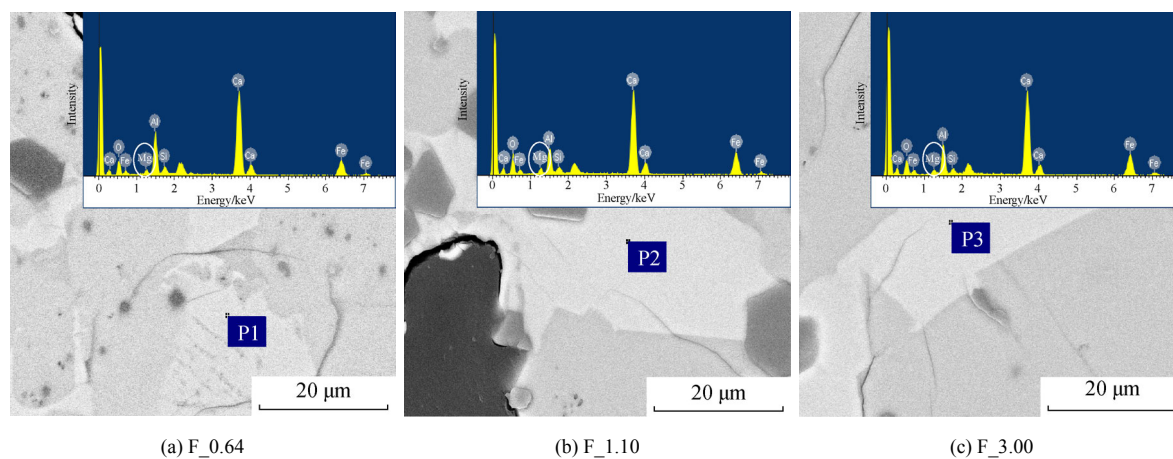


图 6 点扫描示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of point scan

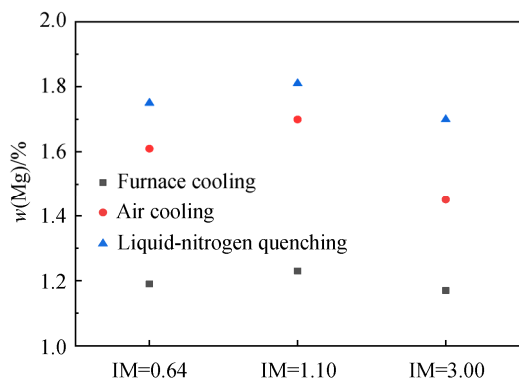


图 7 中间相 50 个随机点的平均 Mg 元素含量

Fig. 7 Average Mg content of 50 random points of mesophases

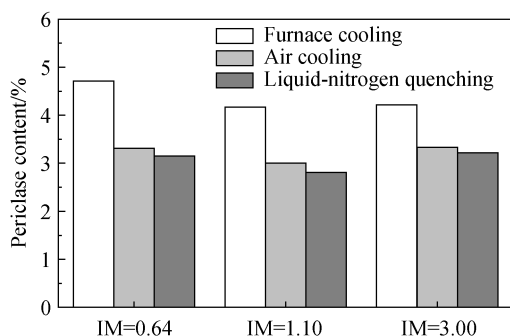


图 8 熟料中方镁石的质量分数

Fig. 8 Mass fraction of periclase in clinkers

图 9 列出了 S_{1.10} 样品的 BSE 图片(图 9a)及该区域的 Mg 元素分布(图 9b), Mg 元素在 BSE 图片中颜色较深区域聚集。在图 9a 中 P 点进行 EDS 分析, 如图 9c 所示, 测得 P 点原子组成为 51.78%Mg 和 48.22%O, 二者原子比接近 1:1。据此判断 BSE 图中颜色较深的区域为方镁石。这为鉴别熟料中方镁石(图 10)奠定了依据。图 9b 中方镁石周边有 Mg 元素的扩散。这是因为方镁石周边液相中固溶的

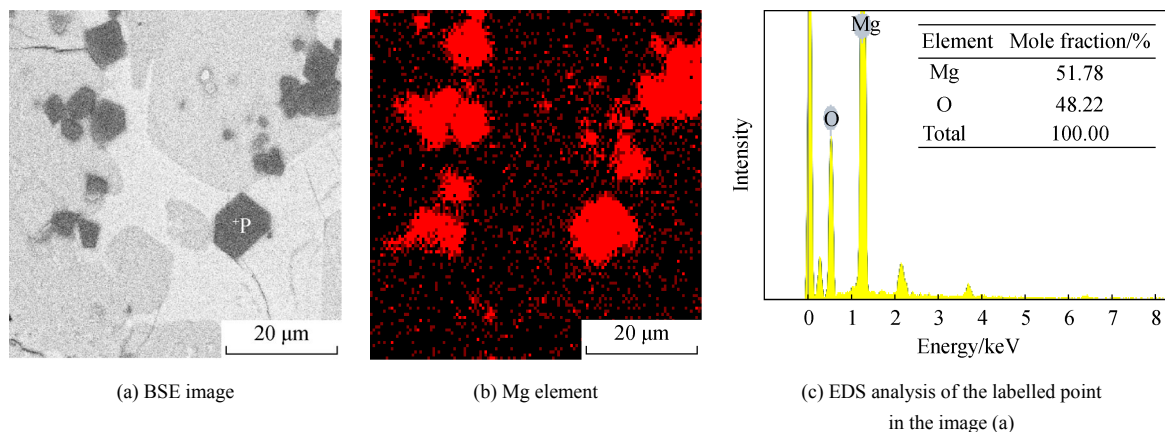
MgO 较多, Mg 元素含量高导致。

图 10 为熟料样品放大 8 000 倍的 BSE 图片。各样品中均能清晰观察到方镁石。由图 10 结合文献^[23]分析可知, 高镁熟料中方镁石的形状为四边形、六边形、圆形和不规则形状等, 其尺寸随 IM 的改变而发生变化。IM 较低时, 方镁石大小多在 4~12 μm 之间, 且方镁石的形貌较为规则, 以四边形和六边形为主(图 10a、图 10d、图 10g)。IM 是 3.00 时, 由于样品液相黏度增大, 方镁石晶体难以生长, 尺寸多为 2~6 μm, 部分方镁石由于发育不良, 呈现为复杂的多边形或表面接近光滑的圆粒状(图 10c、图 10f、图 10i)。

随炉冷却条件下的方镁石尺寸较大。这是由于缓慢降温给方镁石的析晶长大提供了充足的时间。方镁石形状以棱角分明的四边形和六边形为主(图 10a~图 10c)。随着冷却速率加快, 方镁石尺寸减小。尤其是液氮淬冷条件下, 方镁石多以细小的、表面光滑的圆粒状呈现(图 10g~图 10i)。这是 MgO 来不及脱溶、方镁石析晶减少且生长发育受限所致。由此可见, 加快冷却速率有利于形成细小的圆粒状方镁石。综合方镁石形貌的变化规律可知, IM 和冷却方式都显著影响方镁石的形貌, 但冷却方式的影响更为显著。

2.5 方镁石形成的机理分析

就中间相 C₃A 和 C₄AF 对方镁石形成的影响而言, C₄AF 对 MgO 的固溶能力更强。因此, 低 IM 熟料的中间相可溶解更多的 MgO。但由于低 IM 熟料的液相量偏低, 这反而不利于 MgO 固溶。实验表明, IM 是 1.10 时方镁石含量最低。这是因为该 IM 下液相量适中, 总体提高了 MgO 在中间相中的固溶量。

图 9 S_{1.10} 样品的 BSE 照片、Mg 元素分布及 P 点的 EDS 分析Fig. 9 BSE image and Mg element distribution of S_{1.10} sample, and EDS analysis of the labelled point

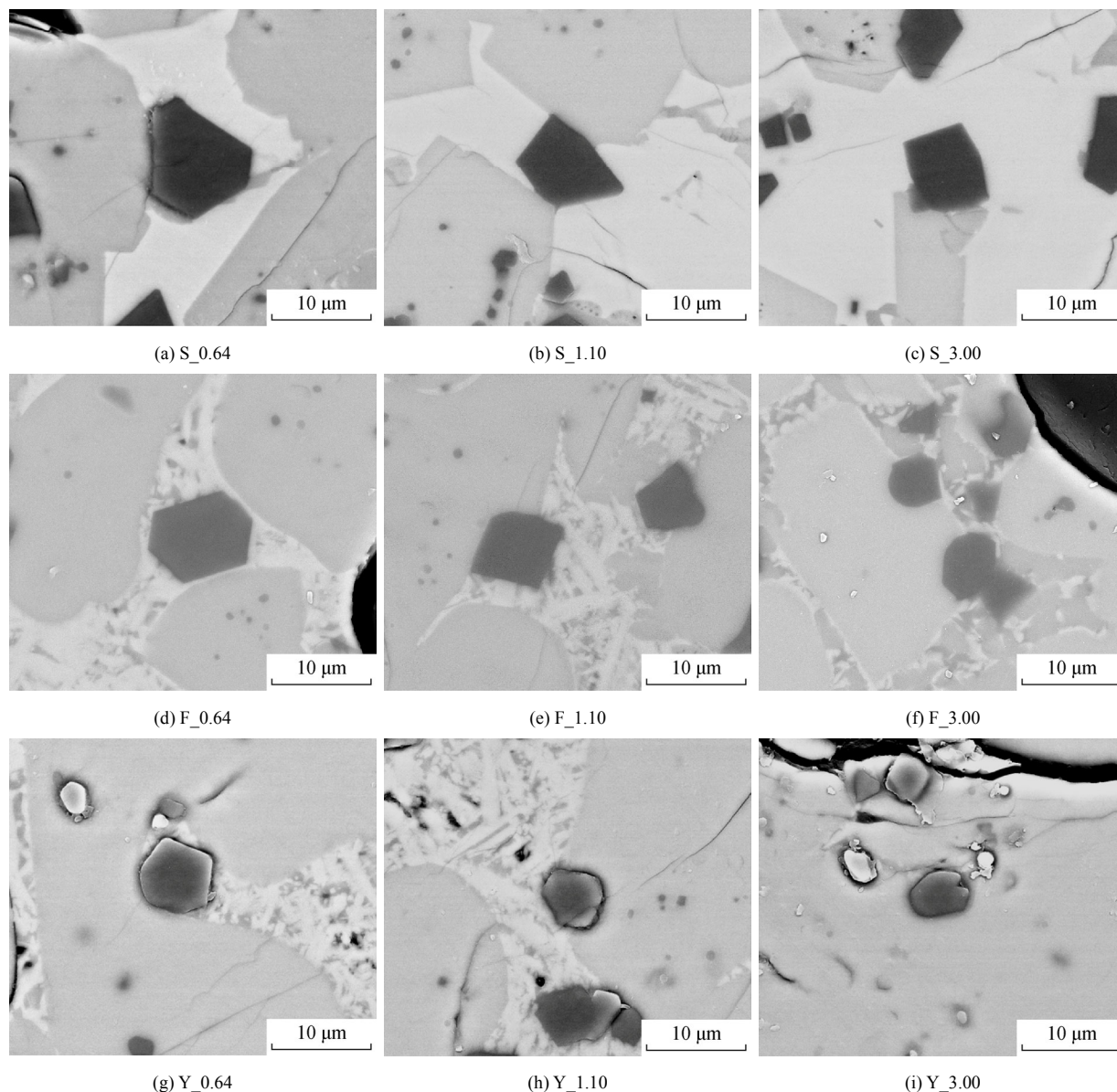


图 10 熟料的 BSE 照片

Fig. 10 BSE images of clinkers

熟料冷却过程中, 高温液相将结晶成为 C_3A 和 C_4AF 晶体。若冷却速率高, 部分液相来不及结晶而凝结成玻璃体。同时, 固溶于液相的 MgO 来不及析晶, 继续以固溶形式存在于玻璃体中。因此, 淬冷方式能够有效增加 MgO 固溶量, 降低方镁石含量。值得注意的是, 冷却方式对方镁石形成的控制作用在低 IM 熟料中较为明显。这是由于高 IM 熟料液相黏度大, 晶核产生和晶体生长阻力均很大, 即使慢冷也存在一定量的玻璃体^[22]。因此, 高 IM 熟料提高冷却速率后, 玻璃体的增长率较低, 导致方镁石含量的下降率也较低。冷却阶段的 MgO 过饱和和析出过程, 也是方镁石晶体的二次生长过程。慢冷方式为方镁石生长提供了充足的时间, 导致晶体

粗大。而淬冷能及时阻止方镁石生长, 使晶体细小且圆润。

3 结论

1) 高镁硅酸盐熟料中的 C_3S 以单斜 M3 晶型为主, 但冷却方式显著影响 C_3S 晶型: 缓慢冷却促使 C_3S 晶型由单斜 M3 向三斜 T3 转变; 淬冷可保持 C_3S 为 M3 晶型, 抑制 M3 晶型向 T3 晶型转变。

2) IM 是 0.64 和 1.10 时, 慢冷可增加 C_3S 含量; 而 IM 是 3.00 时, 淬冷可增加 C_3S 含量。高 IM 的熟料, 快速冷却有利于提高 C_3S 的含量。在低 IM 慢冷和高 IM 淬冷的熟料中, C_3S 含量均相对较高。冷却速率高的样品中 C_3S 结晶形貌完整, 晶体的边

界和棱角清晰分明。

3) 熟料淬冷抑制了 MgO 脱溶析晶, MgO 固溶于中间相, 降低了方镁石含量。这种抑制效果在低 IM 熟料中更为明显。IM 为 1.10 且淬冷制备的熟料中方镁石含量最低。

4) 冷却方式和 IM 均影响方镁石的含量和形态, 但冷却方式的影响更为显著。缓慢冷却为 MgO 析晶长大提供了充足的时间, 所形成方镁石的形貌规整, 尺寸大; 而淬冷样品中的方镁石晶体则呈现细小的圆粒状。

参考文献:

- [1] SONG Q, SU J H, NIE J, et al. The occurrence of MgO and its influence on properties of clinker and cement: A review[J]. Constr Build Mater, 2021, 293(26): 123494.
- [2] LI X R, HUANG H, XU J, et al. Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO₃ and MgO[J]. Constr Build Mater, 2012, 37: 548–555.
- [3] LI X R, XU W L, WANG S P, et al. Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism[J]. Constr Build Mater, 2014, 58(15): 182–192.
- [4] 王春芳, 周宗辉, 刘彩霞, 等. 含MgO的硅酸盐水泥熟料的形成动力学[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 714–717.
WANG C F, ZHOU Z H, LIU C X, et al. Formation kinetics of portland cement clinker containing with magnesium oxide[J]. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(4): 714–717.
- [5] LUDWIG H M, ZHANG W S. Research review of cement clinker chemistry[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 24–37.
- [6] 任雪红, 姚燕, 张文生, 等. MgO对熟料烧成及性能的影响机理[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1137–1142.
REN Xuehong, YAO Yan, ZHANG Wensheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1137–1142.
- [7] LIU X C, LI Y J, ZHANG N. Influence of MgO on the formation of Ca₃SiO₅ and 3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄ minerals in alite-sulphoaluminate cement[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(7): 1125–1129.
- [8] HEWLETT P C. Lea's chemistry of cement and concrete, Fourth Edition[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004: 58–70.
- [9] MO L W, DENG M, TANG M S, et al. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future[J]. Cem Concr Res, 2014, 57: 1–12.
- [10] 钱觉时, 别安涛, 李昕成. 水泥混凝土中MgO来源与作用的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(11): 128–131.
QIAN Jueshi, BIE Antao, LI Xincheng. Mater Rep(in Chinese), 2010, 24(11): 128–131.
- [11] ZHAO R Q, ZHANG L, FAN G X, 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.
- [12] 郭燕蓉, 吴战峰, 龙世宗. MgO在含氟硫高铁熟料中的分布及对水泥压蒸膨胀的影响[J]. 水泥, 1991(12): 15–18+14.
WU Yanrong, WU Zhanfeng, LONG Shizong. Cement(in Chinese), 1991(12): 15–18+14.
- [13] 曹泽生, 徐锦华. 氧化镁混凝土筑坝技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2003: 57.
- [14] 虞冕, 陈胡星, 傅肯旋, 等. 熟料氧化镁含量与冷却条件对氧化镁形态的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2013(3): 399–403.
YU Mian, CHEN Huxing, FU Kenxuan, et al. J Mater Sci Eng(in Chinese), 2013(3): 399–403.
- [15] 王晨, 严嫚, 邓敏. 冷却条件对低热水泥熟料中方镁石晶体的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2019, 41(4): 440–444.
WANG Chen, YAN Man, DENG Min. J Nanjing Tech Univ (Nat Sci Ed, in Chinese), 2019, 41(4): 440–444.
- [16] 魏丽颖, 赵松海, 刘松辉, 等. 制备条件对熟料中MgO形态分布的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(10): 27–32.
WEI Liying, ZHAO Songhai, LIU Songhui, et al. J Wuhan Univ Technol(in Chinese), 2013, 35(10): 27–32.
- [17] WESTPHAL T, FUELLMANN T, POELLMANN H J P D. Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard—Mathematical consequences of the experimental approach[J]. Powder Diffraction, 2012, 24(3): 239–243.
- [18] 沈威. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1991: 24–28.
- [19] NISHI F, TAKE UCHI Y, MAKI I. Tricalcium Silicate Ca₃O[SiO₄]: The Monoclinic Superstructure[M]. Zeitschrift für Kristallographie, 1985: 297.
- [20] GOLOVASTIKOV N I, MATVEEVA R G, BELOV N V. Crystal structure of the tricalcium silicate 3CaO·SiO₂=C₃S[J]. Kristallografiya, 1975, 20(4): 721–729.
- [21] TAYLOR H F W. Cement Chemistry[M]. 2nd Ed. London: Thomas Telford, 1997: 77–84.
- [22] 张联盟, 黄学辉, 宋晓岚. 材料科学基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 169–180, 361–366.
- [23] 宋强, 邓洋, 胡亚茹. 熟料和水泥水化产物中Mg²⁺赋存状态显微分析[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 1016–1029.
SONG Qiang, DENG Yang, HU Yaru. J Build Mater(in Chinese), 2020, 23(5): 1016–1029.