

铁相对水泥熟料形成与水化及抗侵蚀性能影响研究进展

卢晓磊^{1,2}, 邵玉林¹, 张 响¹, 程 新^{1,2}

(1. 济南大学 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022; 2. 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022)

摘 要: 铁相作为低碳高抗蚀水泥熟料的关键矿物, 对改善水泥生料易烧性、熟料的形成与水化及提升水泥抗离子侵蚀能力发挥重要作用。本文综述了铁相的物化特性并总结了其对硅酸盐水泥与硫铝酸盐水泥影响的最新研究进展, 重点就铁相对两种水泥熟料矿物形成、水化速率与产物、力学与抗离子侵蚀性能影响进行了分析与讨论, 并在最后提出了低碳高抗蚀水泥亟待解决的问题与应用前景。

关键词: 铁相; 水泥熟料; 矿物形成; 水化; 抗侵蚀性能

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1259-13

网络出版时间: 2023-03-30



Influence of Ferrite Phase on Mineral Formation, Hydration and Corrosion Resistance of Cement Clinker

LU Xiaolei^{1,2}, SHAO Yulin¹, ZHANG Xiang¹, CHENG Xin^{1,2}

(1. University of Jinan Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, Jinan 250022, China; 2. School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: As a key mineral of low carbon and high corrosion resistant cement clinker, ferrite phase plays an important role in improving the burnability of cement raw meal, the formation and hydration of clinker, and the ability of cement to corrosion resistance. This review represented recent work on the physicochemical properties of ferrite phase and the influence of ferrite phase on Portland cement and calcium sulphoaluminate cement. The effect of ferrite phase on the mineral formation, hydration rate and hydration product, mechanics and corrosion resistance of two cement clinker was emphatically discussed. In addition, some issues that need to be solved urgently and the application prospect of low-carbon high corrosion resistant cement were also represented.

Keywords: ferrite phase; cement clinker; mineral formation; hydration; corrosion resistance

水泥混凝土是用量最大的水硬性胶凝材料。随着国家“双碳”战略和建设海洋强国目标的提出, 使水泥工业在碳排放和严酷海洋工程中应用面临严峻挑战^[1]。水泥熟料化学组成中氧化钙质量分数为 45%~65%, 且煅烧温度高, 导致其生产过程存在石灰石消耗量大、CO₂ 排放和能耗高等问题^[2]; 海水离子(主要是 Cl⁻ 和 SO₄²⁻)侵蚀因极大威胁海工混凝土基础设施的结构安全而备受关注^[3-4]。

长期以来, 硅酸盐水泥被广泛应用于海工混凝土材料, 然而其熟料中含有大量的 C₃S (60%~70%, 质量分数)、C₂S、C₃A (6%~12%) 和少量 C₄AF, 在水化过程形成 C-S-H 凝胶、Ca(OH)₂、水化铝酸盐, 且水化产物存在热力学稳定性不良, 混凝土结构易受海水中离子侵蚀等耐久性问题。硫铝酸盐水泥具有快硬早强和防腐抗渗等优异性能, 是良好的海洋工程建设用建筑材料, 其生产过程中虽具有低碳、

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52102020, U22A20126); 山东省自然科学基金项目(ZR2020QE047); 山东省泰山学者攀登计划。

第一作者: 卢晓磊(1986—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 程 新(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-19. Revised date: 2022-08-05.

First author: LU Xiaolei (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: mse_luxl@ujn.edu.cn

Correspondent author: CHENG Xin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chengxin@ujn.edu.cn

低能耗和低 CO_2 排放等低环境负荷的优点, 但因生产过程中要消耗大量价格较高的铝矾土资源而限制了其大规模推广使用^[5-7]。

铁相($\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$, $0 \leq x < 1.4$)作为水泥熟料的熔剂性矿物, 对水泥生料易烧性和熟料矿物形成具有明显促进作用, 能显著降低水泥熟料的煅烧温度^[8-9]; 此外铁相也是高抗蚀水泥熟料的重要矿物, 因其水化活性、产物种类和形态与 C_3A 差异显著, 而呈现出优异的抗离子侵蚀性能^[10-11]; 同时铁相还具有早期强度高, 后期强度持续增长, 及突出抗海水腐蚀和冲刷磨损的能力。近些年引起了国内外众多学者的广泛关注。

为此, 基于铁相对水泥熟料形成与水化及抗侵蚀的突出作用, 分别就铁相对硅酸盐水泥熟料和硫酸盐水泥熟料矿物形成与水化性能进行介绍, 从铁相对水泥熟料矿物形成的促进机制、水化过程、抗离子侵蚀性能与机理等方面, 总结并讨论了当前国内外关于铁相对水泥熟料矿物形成与水化及抗侵蚀性能方面所取得的研究成果, 并对以后研究工作进行了展望。

1 铁相的基本特性

钙铁石型矿物是一大类多用途的结构和功能材料^[12-13], 且铁相是典型的钙铁石类矿物。 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_5$ 模型常被用来描述钙铁石结构, 其中 A 是碱土或稀土金属, B 和 B' 均为过渡金属。前期的研究多数认为 B 和 B' 元素分别完全占据八面体和四面体格位, 近期有学者指出 B 元素(Fe、Mn、Co 等)虽优先占据八面体格位, 但也可以部分占据四面体位置, B' 元素(Al、Ga、In 等)也是如此, B 和 B' 部分占据多

面体对矿物的性质有重要影响^[14-15]。

水泥熟料中的铁相是连续固溶体, 且铁相矿物中 Al 掺杂改变了晶体的几何结构。当 $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$ 中 x 值逐渐增加时, 铁相晶体结构的空群由 $Pnma$ 演变为 $I2bm$, 如图 1 所示, 当 x 在 $0 \sim 0.4$ 范围内矿物空群为 $Pnma$; 而 x 在 $0.6 \sim 1.4$ 时, 空群转变为 $I2bm$ 。随着 x 值增加, 由于 $[\text{FeO}_4]$ 和 $[\text{FeO}_6]$ 多面体中的 Fe^{3+} 逐渐被 Al^{3+} 取代, 铁相矿物的晶胞参数(a , b , c 和 V)及多面体键长($R_{\text{Fe-O}^{\text{Tet}}}$ 和 $R_{\text{Fe-O}^{\text{Oct}}}$)均减小^[16]。朱明等^[17-18]与郭勇等^[19-20]研究发现, 各铁相单矿的形成均为 Al^{3+} 不断向 C_2F 晶格扩散的结果, Al^{3+} 置换 Fe^{3+} 形成一系列 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ (n 为物质的量, Al/Fe 比)不同的铁相单矿, Al/Fe 比愈大合成铁相单矿愈困难。水泥熟料中常见的 4 种铁相为 C_2F 、 C_6AF_2 、 C_4AF 和 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, 代表性矿物为 C_4AF , 其对硅酸盐水泥熟料矿物的煅烧, 及主导矿物阿利特的形成影响较大。

C_2F 、 C_6AF_2 、 C_4AF 和 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ 的水化活性存在差异, 空群为 $Pnma$ 的 C_2F 水化速率最慢, 其它 3 种铁相虽空群相同, 但水化速率却有争议。樊粤明等^[21]认为铁相组成中 Al/Fe 比越高, 其水化速率越大, 从大到小依次为 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ 、 C_4AF 、 C_6AF_2 ; 然而郭勇等^[19-20]发现这 3 种铁相水化速率从大到小依次为 C_4AF 、 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ 、 C_6AF_2 。Krüger 等^[22]发现铁相固溶体中 Al^{3+} 进入 $[\text{FeO}_4]$ 四面体和 $[\text{FeO}_6]$ 八面体的占位率均增加, 如表 1 所示。同时随着 Al 掺量增加, Al^{3+} 占据 $[\text{AlO}_4]/[\text{FeO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_6]/[\text{FeO}_6]$ 多面体的摩尔比均增加, 但 Al^{3+} 在 $[\text{FeO}_4]$ 四面体的占位率较 $[\text{FeO}_6]$ 八面体增幅更快(见图 1), 这可能是其水化活性有所差异的原因。

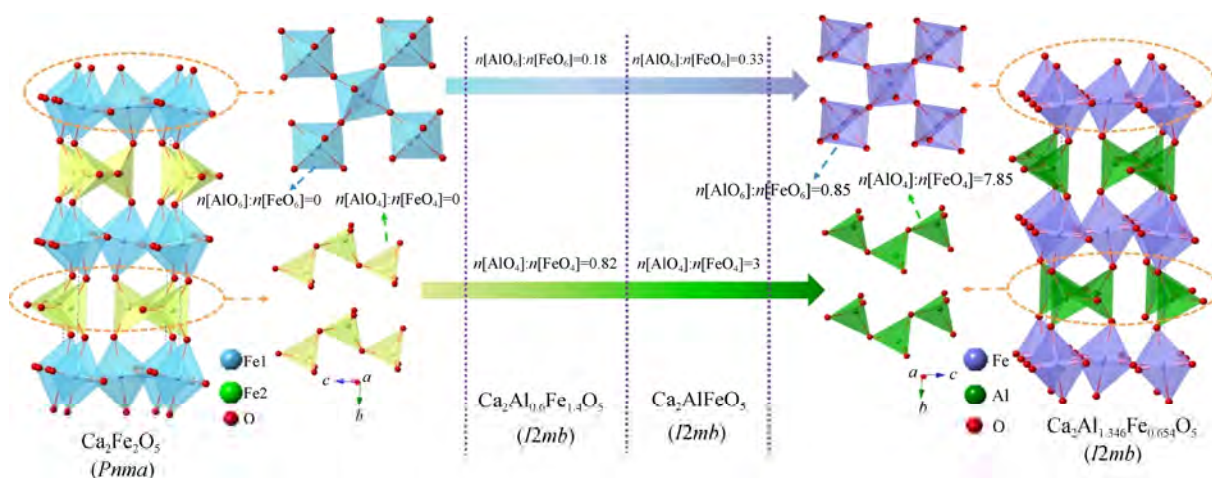


图 1 不同铁相晶型($Pnma$ 和 $I2bm$)及结构中 $[\text{AlO}_4]/[\text{FeO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_6]/[\text{FeO}_6]$ 摩尔比

Fig. 1 Molar ratio of $[\text{AlO}_4]/[\text{FeO}_4]$ and $[\text{AlO}_6]/[\text{FeO}_6]$ in crystal ($Pnma$ and $I2bm$) and structure of ferrite phase

表 1 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 在铁相晶体结构多面体中的占位率^[22]
Table 1 Occupation of Al^{3+} and Fe^{3+} in polyhedron of ferrite phase crystal structure^[22]

Crystal	Space groups	Occupying ratio			
		[FeO ₄]	[AlO ₄]	[FeO ₆]	[AlO ₆]
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	<i>Pnma</i>	1.00		1.00	
$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_5$	<i>I2bm</i>	0.55	0.45	0.85	0.15
$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	<i>I2bm</i>	0.25	0.75	0.75	0.25
$\text{Ca}_2\text{Al}_{1.346}\text{Fe}_{0.654}\text{O}_5$	<i>I2bm</i>	0.113	0.887	0.541	0.459

2 铁相对硅酸盐水泥熟料形成与水化及抗侵蚀性能

2.1 铁相对硅酸盐水泥熟料形成影响

在硅酸盐水泥熟料的煅烧形成过程中, C_3A 与 C_4AF 矿物作为熟料的中间相发挥着至关重要的作用。研究表明, 各熟料矿相对水泥生料易烧性的贡献序从大到小依次为 C_4AF 、 C_3A 、 C_2S 、 C_3S ^[23], 这主要是因为 C_3A 与 C_4AF 在高温煅烧环境下会形成熔融液相, 促进了 CaO 与 C_2S 反应形成 C_3S 矿物; 相较于固固反应形成 C_3S , 固液反应的形成温度更低, 从而加速了水泥熟料阿利特矿物的形成^[24-27]。除此之外, 硅酸盐水泥熟料的形成受高温熔融液相性质(黏度、组成、含量和表面张力)影响较大。液相的黏度降低或其含量增加, 均能促进 CaO 在液相中溶解与传输, 从而降低 C_3S 的形成势垒, 有利于其形成^[2, 28]。

高温熔融液相主要由 CaO 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 所组成, CaO 总是离解为 Ca^{2+} , 而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 属两性氧化物, 可同时离解为 MeO_4^{5-} 和 Me^{3+} 。 MeO_4^{5-} 形成的 Me—O 价键较强, 在黏滞流动时, 不易断裂, 因而液相黏度较高; 而以 Me^{3+} 形成的 Me—O 价键具有 6 个 O^{2-} 配位, 构成松散的八面体, Me—O 价键较弱, 液相黏度较低^[29-30]。在水泥熟料的工业化生产过程中, 常用铝率值(熟料中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量的质量比, IM)控制熟料液相粘度, 硅酸盐水泥熟料的 IM 一般控制在 0.8~1.7 之间。IM 高低直接影响着熟料煅烧过程中熔融液相的粘度, IM 高则液相粘度大, 反之亦然。郭随华等^[31]研究了 IM 对熟料矿物形成影响, 结果表明当 $\text{IM} > 1.68$ 时, 熟料中会出现较多 C_3A 矿物, 而对于高硅率的熟料, $\text{IM} < 1.68$ 且煅烧温度高于 1 400 °C 时, C_3A 形成量才会增加; 对于阿利特矿物, 当 IM 在 1.0~1.9 之间时, 其尺寸随铝率增加而减小且颗粒内部包裹物显著增多。Wang 等^[2]利用热显微镜法研究了高温熔融状态下 C_3A 和 C_4AF 的粘度, 结果表明 C_4AF 的软化温度与

熔融温度皆低于 C_3A , 这表明高铁相硅酸盐水泥熟料的液相形成温度要低于普通硅酸盐水泥熟料, 且在熟料中设计高含量的 C_4AF 也可以有效降低液相粘度。Elanueswaran 等^[8]和 Filippo 等^[32]也发现, 含有铁相较多的水泥熟料可以降低煅烧温度, 减少熟料生产过程产生的 CO_2 排放和能源消耗问题。Shao 等^[33]通过调整铁相组成, 1 400 °C 煅烧制备了高铁铝比铁相(C_6AF_2)的低碳高抗蚀硅酸盐水泥熟料(HFAPC)。张忠飞^[34]在煅烧温度 1 345 °C 时制备出 C_4AF 质量分数在 15%~24% 的高铁相硅酸盐水泥熟料。以上研究表明通过调整铁相组成与含量, 能显著降低水泥熟料的煅烧温度, 促进硅酸盐水泥熟料主矿相阿利特的形成。

2.2 铁相对硅酸盐水泥水化与抗侵蚀性能影响

2.2.1 力学性能 铁相作为熟料中的 4 种主要矿物之一, 对硅酸盐水泥的强度发展具有重要影响。沈威等^[30]报道了硅酸盐水泥熟料中各单矿的抗压强度, 如表 2 所示, 可以看出 C_4AF 的强度与 C_3S 相似, 然而 Taylor^[35]的研究表明 C_4AF 对水泥强度的贡献较小, 这可能是因为硅酸盐水泥中 C_4AF 矿物受其他矿物的水化速率与水化产物等因素影响。

表 2 水泥熟料单矿的抗压强度^[30]

Table 2 Compressive strength of single mineral of cement clinker^[30]

Duration time	σ/MPa			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
7 d	31.6	2.35	11.6	29.4
28 d	45.7	4.12	12.2	37.7
180 d	50.2	18.9	0	48.4
365 d	57.3	31.9	0	58.3

σ is compressive strength.

研究者在铁相组成与含量对硬化水泥浆体力学性能的影响方面也进行了大量研究。高金瑞等^[36]研究了铁相组成分别为 C_4AF 和 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, 质量分数均为 20% 的高铁硅酸盐水泥熟料的抗压强度, 发现铁相组成为 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ 的水泥具有更好的 7 d 和 28 d 力学性能, 这表明铁相的 Al/Fe 比对抗压强度具有重要作用。Shao 等^[33]设计制备了铁相组成为 C_6AF_2 , 不同铁相含量的硅酸盐水泥熟料, 发现其 3 d 抗压强度均不如普硅熟料, 但 28 d 强度与普硅熟料相当。Elakneswaran 等^[8]研究了高 C_4AF 含量(17.2%, 质量分数)硅酸盐水泥(FC), 发现与普通硅酸盐水泥(C_4AF 含量为 9.3%)相比高 C_4AF 有利于早期强度的发展, 但 FC 水泥的 28 d 强度不如普硅水泥。然而, 张忠飞^[34]也比较了不同 C_4AF 含量对硅酸盐水泥强

度的影响,发现 C_4AF 含量的增加不利于抗压强度的发展,这是由于 C_4AF 设计含量增加,导致 C_3S 含量减少,最终使抗压强度下降。此外, Huang 等^[37]研究了在硅酸盐水泥中 C_4AF 水化,发现其水化形成的水石榴石被高硫型水化硫铝酸钙(Aft)包

裹,从而阻碍了 C_4AF 进一步的水化,如图 2 所示,这是导致其在硅酸盐水泥中对后期强度贡献较小的原因。以上研究表明,在硅酸盐水泥熟料中增加铁相含量有利于抗压强度的提升,但铁相矿物含量过大不利于强度的发展。

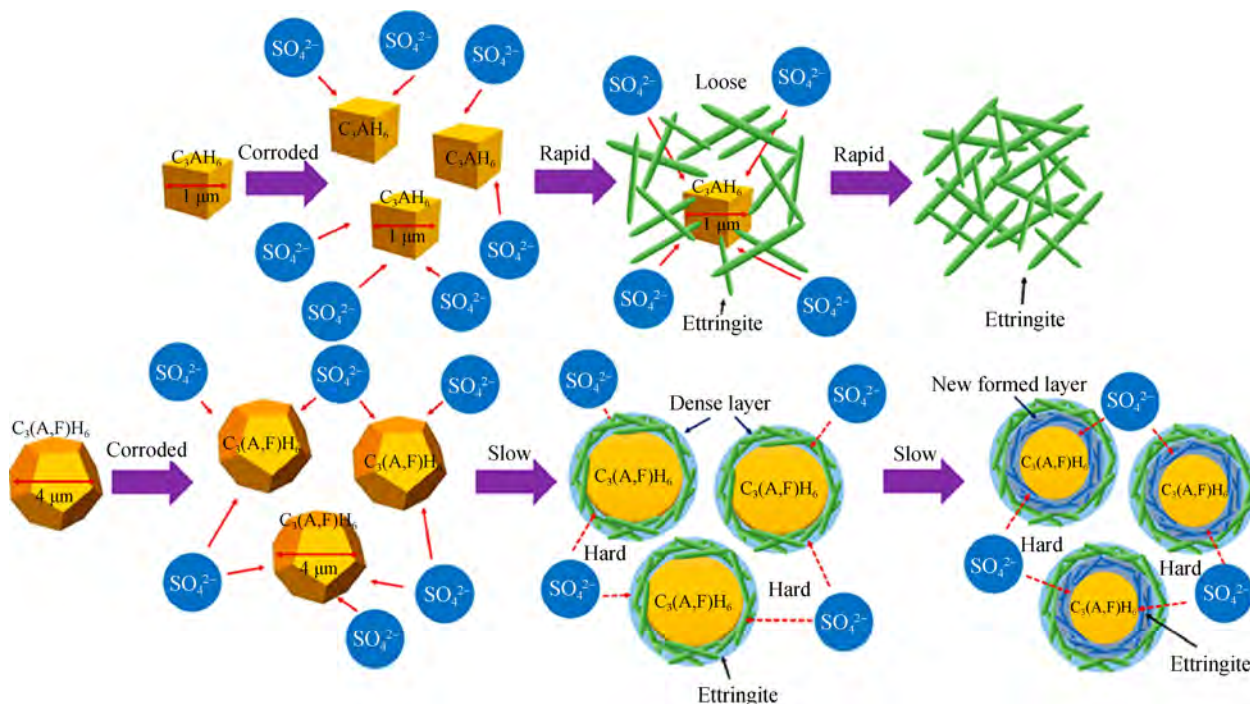


图 2 硫酸盐侵蚀 C_3AH_6 和 $C_3(A,F)H_6$ 示意图^[37]

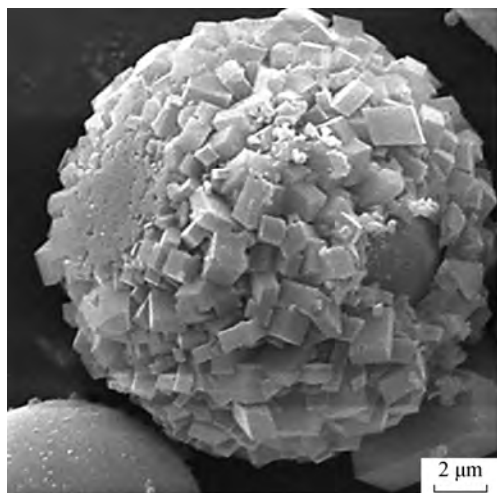
Fig. 2 Schematic graph of sulfate erosion to C_3AH_6 and $C_3(A,F)H_6$ ^[37]

为了改善高 C_4AF 含量硅酸盐水泥熟料的力学性能,研究人员开展了一系列的研究。Deng 等^[38]通过 CuO 掺杂高铁硅酸盐水泥熟料,改善其抗压强度,研究表明当 CuO 掺杂量为 0.2%(质量分数)时,水泥具有最优的力学性能。张忠飞^[34]分别研究了 BaO 与 ZnO 掺杂提升高铁硅酸盐水泥熟料抗压强度,发现当 BaO 掺量为 3%时,对高铁水泥各龄期强度均有显著增长,而不同掺量的 ZnO 仅对高铁水泥早期力学性能有些改善,对 28 d 强度均有不利影响。Hoshino 等^[39]研究了高炉矿渣(BFS)和石灰石粉对高铁水泥抗压强度的影响,发现 BFS 对抗压强度具有较好的改善作用。黄啸^[40]通过采用蒸养技术,对比了高铁硅酸盐水泥(HFC)与 P·I 硅酸盐水泥的力学性能,发现高温养护可以促进 HFC 水泥的水化,从而改善其各龄期强度。

2.2.2 水化过程 探明不同 Al/Fe 比铁相对硅酸盐水泥熟料水化影响规律,对认识和提升硅酸盐水泥的力学与抗侵蚀性能具有重要作用。近年来众多

研究人员就铁相和高铁水泥的水化产物与水化机理进行研究。Zhang 等^[41]通过喷雾造粒制备了球形 C_4AF 单矿(SF),发现在水化早期,水化产物单硫型水化硫铝酸钙(AFm)相的含量逐渐增加,并完全覆盖球形矿物颗粒表层,随后开始转化为立方形状的 $C_3(A, F)H_6$ 相,如图 3 所示。此外 Zhang 等还将球形 C_4AF 单矿引入到高铁水泥中,发现其对高铁水泥的水化过程影响不大。Huang 等^[42]研究了在不同石膏掺量下 C_4AF 和 C_6A_2F 2 种铁相单矿的水化过程,通过测试电导率发现 C_6A_2F 单矿与石膏摩尔比为 1 时,其水化可分为 5 个阶段,而 C_4AF 单矿在此摩尔比下其水化过程仅有 2 个阶段,当 C_4AF 与石膏摩尔比为 2.7 时,其水化动力学过程与 C_6A_2F 单矿相似呈现 5 个阶段,如图 4 所示,这主要是归因于铁相 Al/Fe 比的降低导致水化过程停滞,且溶液中 Al^{3+} 浓度是打破水化停滞的关键因素。

Li 等^[43]制备了 3 种铁相组成(C_2F 、 C_6AF_2 和 C_4AF)的硅酸盐水泥熟料,发现随着铁相 Al/Fe 比增

图 3 24 h 后球形 C_4AF 单矿水化产物的微观形态^[41]Fig. 3 Micromorphology of spherical C_4AF hydration products after hydration for 24 h^[41]

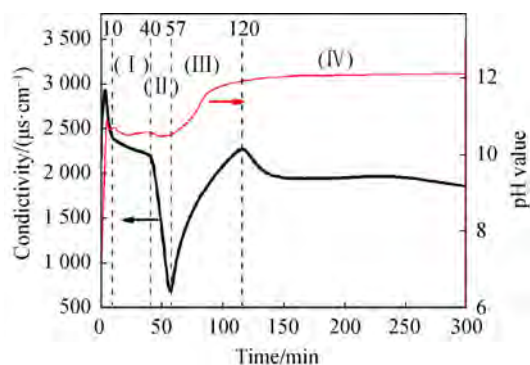
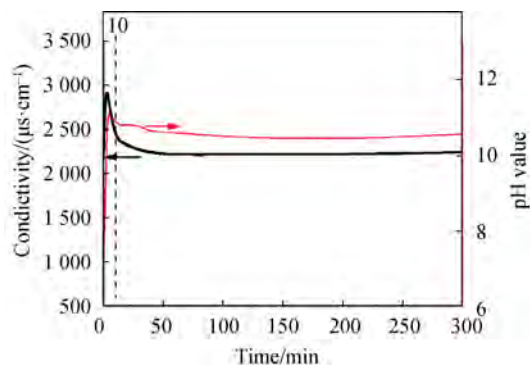
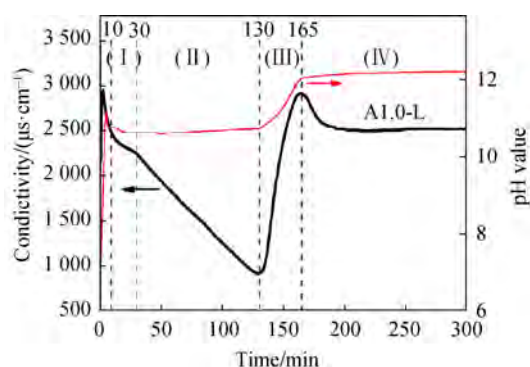
加, 其熟料水化速率加快, 且石膏对各铁相组成的熟料水化具有显著的促进作用。Zhang 等^[44]也发现石膏有利于高铁水泥的水化活性的增加。这是因为石膏一方面改变了液相环境, 有利于 C_4AF 的溶解-沉淀过程; 另一方面能减缓 C_4AF 中 Al^{3+} 对 C_3S 的吸附作用, 从而能加速 C_3S 的水化过程, 此外 Zhang 等把高铁水泥水化过程可分为 5 个阶段: 1) 初始水化期; 2) 诱导期; 3) 加速期; 4) 减速期; 5) 稳定期。Shao 等^[33]探究了 HFAPC 水泥的水化过程及产物, 发现其早期水化速率低于普硅水泥, 且其形成的尺寸细小的 AFt 稳定性更高。

2.2.3 抗侵蚀性能

1) 抗硫酸盐侵蚀性能

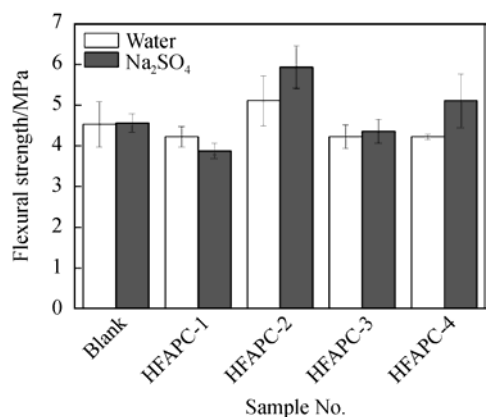
硅酸盐水泥混凝土在海水等硫酸盐环境下服役, 极易受到 SO_4^{2-} 的侵蚀^[45-50]。 SO_4^{2-} 侵蚀会导致硬化水泥浆体膨胀开裂、剥落、强度和弹性模量降低, 严重影响了混凝土结构的耐久性^[51]。硫酸盐侵蚀主要是环境中 SO_4^{2-} 与水化产物反应形成延迟或二次钙矾石, 从而导致硬化水泥浆体膨胀劣化失效破坏^[3, 52]。国内外学者很早就发现了铁相对抗 SO_4^{2-} 侵蚀具有突出贡献, 例如油井和抗硫酸盐硅酸盐水泥等^[20, 35, 53]。

近年来, 有越来越多的国内外学者就铁相具有良好抗硫酸盐侵蚀的机理产生浓厚兴趣。Zhang 等^[54]研究了常见 4 种铁相单矿的抗硫酸盐侵蚀性能, 发现不同铁相与硫酸盐水化反应生成的钙矾石形貌不同, 随着铁相 Al/Fe 比增加, 钙矾石由短棒状转变为长棒状, 并揭示了低 Al/Fe 比铁相单矿具有更好抗硫酸盐侵蚀的潜能。Black 等^[55]发现在有无石膏

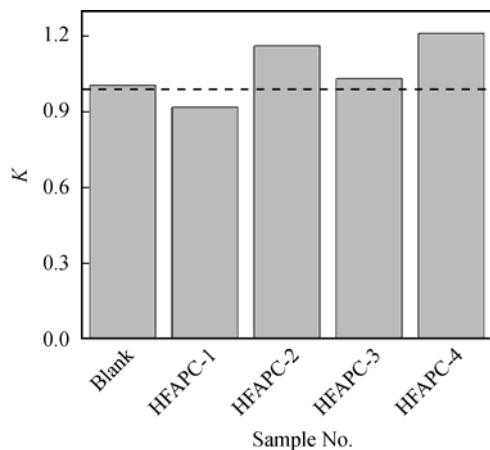
(a) $n[Ca_2(Al_{1.3}Fe_{0.7})O_5]:n(CaSO_4 \cdot 2H_2O)=1:1$ (b) $n[Ca_2(Al_{1.0}Fe_{1.0})O_5]:n(CaSO_4 \cdot 2H_2O)=1:1$ (c) $n[Ca_2(Al_{1.0}Fe_{1.0})O_5]:n(CaSO_4 \cdot 2H_2O)=2.7:1$ 图 4 混合物的电导率和 pH 值变化^[43]Fig. 4 Conductivity and pH value evolutions of mixtures^[43]

存在下 C_4AF 早期水化时大部分铁形成了氢氧化物相。Meller 等^[6]和 Rose 等^[57]也发现 C_4AF 的水化产物含有大量富铁凝胶或氢氧化铁, 且晶体水化产物具有较高的 Al/Fe 比。黄啸等^[37, 40]依据 GB/T 749—2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》中的 K 法测试了 HFC [$w(C_4AF) \geq 18\%$] 抗硫酸盐侵蚀性能, 并揭示了其抗侵蚀机理, 发现 HFC 与 P·I 水泥相比具有优异的抗硫酸盐侵蚀性能, 认为 Fe^{3+} 固溶的作用使 C_4AF 的水化产物相较于 C_3A 的产物形貌发生较大变化, 且 C_4AF 水化还有部分铁凝胶体存在是其具有抗 SO_4^{2-} 侵蚀的主要原因。Emanuelson 等^[58]研究表明碱能延缓 C_4AF 水化产物 AFt 向 AFm 转化

速率。Ectors 等^[59]研究了在碱和低硫酸盐环境下 C_4AF 的水化, 发现在孔隙溶液中的硫酸盐耗尽后, AFt 开始转化为 AFm 相。此外, Dilnesa 等^[60]通过模拟与实验相结合, 发现 C_4AF 形成的水化产物具有更高的稳定性, 且含铁钙矾石在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 也可以稳定存在。Lothenbach 等^[61–62]也借助 GEMs 模拟软件对比 C_4AF 与 C_3A 水化产物的性质, 发现水化产物 C_3AH_6 比 $C_3(A,F)H_6$ 更易与硫酸盐发生反应形成钙矾石。Shao 等^[33]也依据标准 GB/T 749—2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》测试了 HFAPC 系列水泥的抗硫酸侵蚀性能, 结果表明 HFAPC 系列水泥相较于 P·I 水泥具有更突出的抗 SO_4^{2-} 侵蚀能力, 如图 5 所示, 并发现 Fe^{3+} 的固溶改善了 AFt 的稳定性。GB/T 749—2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》标准中相较于 K 法, P 法在表征水泥的抗硫酸盐侵蚀性能方面数据稳定性更好。



(a) Flexural strength

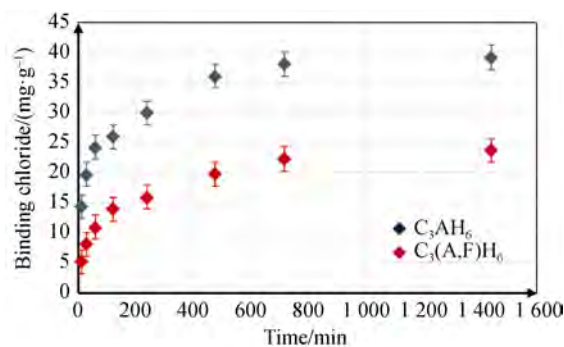
(b) Sulfate resistant coefficient K 图 5 水泥样品在 28d 的抗硫酸盐侵蚀结果^[33]Fig. 5 Sulfate resistance of cement samples at 28 d^[33]

2) 抗氯离子侵蚀性能

氯离子主要是通过对钢筋混凝土中的钢筋产

生腐蚀膨胀, 使其结构劣化直至失效。因此, 氯离子在水泥混凝土材料中的渗透迁移规律与机理也一直是国内外研究的热点。化学吸附是固化 Cl^- 离子的重要手段, C_3A 和铁相($C_2A_xF_{1-x}$, $0 \leq x < 0.67$)的水化产物与 Cl^- 离子发生化学反应形成 Friedel's 盐($C_4ACl_2H_{10}$)或类似产物, 直接固化氯离子^[63–65]。

Hassan 等^[66]研究了 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 水泥单矿的固氯能力, 结果表明熔剂性矿物 C_3A 和 C_4AF 对 Cl^- 的吸附量远高于硅酸盐矿物 C_3S 和 C_2S , 且 C_3A 化学吸附的固化氯离子量最高, 约是 C_4AF 单矿的 3 倍。Huang^[67]的研究也表明水化产物 C_3AH_6 相较于 $C_3(A,F)H_6$ 具有更高氯离子化学吸附能力, 如图 6 所示, 这可能与 Fe^{3+} 在 $C_3(A,F)H_6$ 中的固溶对其晶体结构和微观形貌的改变有关。虽然 C_3A 的水化产物与 Cl^- 反应形成的 Friedel's 盐可大量吸附 Cl^- , 但有学者指出其在结晶生长过程会伴随体积膨胀, 导致基体材料开裂。王绍东等^[68]认为采用高 C_3A 含量的水泥以降低混凝土钢筋锈蚀的风险是不合适的。

图 6 C_3AH_6 和 $C_3(A,F)H_6$ 对氯离子吸附量随时间的变化^[68]Fig. 6 Changes of chloride ions adsorbed by C_3AH_6 and $C_3(A,F)H_6$ ^[68]

Suryavanshi 等^[69]研究发现抗硫酸盐硅酸盐水泥的固氯能力主要是 C_4AF 的水化产物 $C_3(A,F)H_6$ 与 Cl^- 反应形成 Friedel's 盐。黄啸^[40]研究了 C_4AF 和 C_6A_2F 单矿水化产物的抗氯离子侵蚀能力, 结果表明随着铁相 Al/Fe 比增大, 其氯离子固化能力增加, 而抗 SO_4^{2-} 侵蚀性能下降, 以 C_4AF 或 C_6A_2F 为铁相组成的高铁水泥熟料(质量分数均为 20%)也表现出类似的规律。本课题组依据 JC/T 1086—2008《水泥氯离子扩散系数检验方法》标准测试了 HFAPC 系列水泥的抗 Cl^- 侵蚀性能, 结果表明铁相(组成为 C_6AF_2)含量越高的 HFAPC 系列水泥, 其 Cl^- 固化能力越弱, 当质量分数为 10.89% 时, 其抗 Cl^- 侵蚀性能与 P·I 水泥相当。黄啸等^[40]研究了室温和高温蒸

养条件下 HFC 水泥与普硅水泥的固氮能力,发现在室温时普硅水泥对 Cl^- 的吸附量高,但在高温条件下这一规律相反。

3 铁相对硫铝酸盐水泥熟料形成与水化及抗侵蚀性能

硫铝酸盐水泥是中国具有自主知识产权的新型水泥品种,因其具有低环境负荷(低碳、低能耗和低 CO_2 排放)等特点受到了广泛关注^[5-7]。该水泥熟料主要由无水硫铝酸钙($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)、硅酸二钙(C_2S)和铁相组成。铁相作为熟料重要的矿物,其组成和含量对铝质原料的品位、 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 的形成温度和晶体结构具有重要影响^[70-71];同时因硫铝酸盐水泥具有早强快硬、抗渗和耐侵蚀等一系列优异性能而被逐渐推广应用,是近年来国际上关注的重要低碳水泥品种。

在硫铝酸盐水泥中,熟料中含有大量的 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物,由于其煅烧温度低,导致 Al^{3+} 在铁相固溶体中的扩散速率降低,固溶量也因此减少。郭勇等^[20]与李秀英等^[72]通过选择萃取法,确定了铁铝酸盐水泥中铁相主要是以 C_6AF_2 的形式存在。万惠文等^[73]通过铁粉作为校正原料,对硫铝酸盐水泥熟料中的铁相比例进行调整,发现随着 Fe_2O_3 含量的增加,熟料矿物细小且结晶程度差,熟料的烧成温度下降,有利于熟料的烧结。

3.1 铁相对硫铝酸盐水泥熟料形成影响

3.1.1 Fe_2O_3 掺杂对 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 单矿形成的影响 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 是硫铝酸盐水泥熟料的主要矿相,对水泥力学与耐久性能发挥重要作用。 Fe^{3+} 与 Al^{3+} 半径相当,因此 Fe^{3+} 能够固溶到 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 中,形成硫铁铝酸钙系列矿物($\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\text{S}$)。

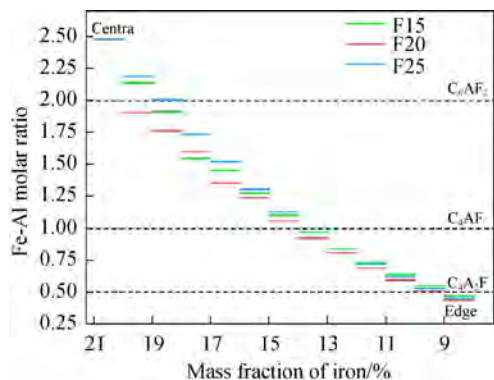
众多学者研究了 Fe^{3+} 掺杂对 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物形成与微结构的影响规律,但不同学者就 Fe^{3+} 在 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 晶体结构最大固溶量的共识差异较大^[71, 74-78]。Makhmudova 等^[79]认为在 $950\sim 1205\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内, Fe^{3+} 能完全取代 Al^{3+} 形成 $\text{C}_4\text{F}_3\text{S}$ ($\text{Ca}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$),但大多数学者的研究结果并没有发现 $\text{C}_4\text{F}_3\text{S}$ 相^[74, 77, 80-89]。Bullerjahn 等^[90]与 Andac 等^[91]研究发现 Fe^{3+} 可以稳定立方晶型 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ($\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$, 空间群为 $I43m$)。Abir 等^[92]研究结果也表明即使铁原子掺杂量很少也能促进含铁 $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物形成。Ndzila 等^[93]详细研究了 Fe^{3+} 掺杂对 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 晶体结构转变的影响,其制备的不含 Fe^{3+} 的 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 为正交晶型($\text{o-C}_4\text{A}_3\text{S}$, 空间群为 Pcc2),这与 Jansen 等的研究结果相类似^[91, 94-96];

随着掺杂 Fe^{3+} 取代量增加到 10% (摩尔分数), $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 转变为 $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$, 表明 Fe^{3+} 在室温下可以稳定立方相的 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物,这与 Bullerjahn 的研究结论相一致^[90],但 Bullerjahn 认为 Fe^{3+} 在取代量为 5% (摩尔分数)时即形成了 $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$ 。Idrissi^[74]和 Chen^[77]的研究表明 $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\text{S}$ 矿物中 Fe^{3+} 的最大固溶量 x 值分别为 1.2 和 1.5 ,而 Zupancic^[78]和 Jansen^[78, 94]的研究结果表明 Fe^{3+} 的最大固溶量 x 分别为 0.3 和 0.27 。Andac^[91]研究了 Fe^{3+} 与 Na^+ 双掺对 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 晶体结构影响,发现室温下对 $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$ 也具有稳定作用。Zheng 等^[84]探究了 Na^+ 掺杂 $\text{C}_4\text{A}_{2.8}\text{F}_{0.2}\text{S}$ 矿物的影响,发现随着 Na^+ 掺杂量的增加,样品中 $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$ 含量逐渐增多,这主要是由于 Na^+ 取代了 Ca^{2+} 格位从而稳定了 $\text{C}_4\text{A}_{2.8}\text{F}_{0.2}\text{S}$ 矿物。

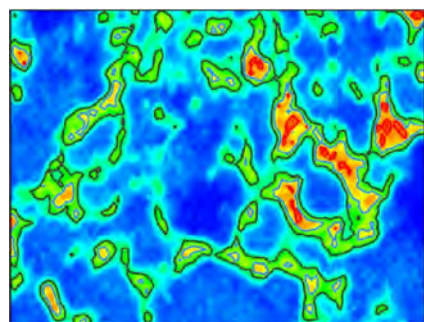
Fe^{3+} 掺杂对 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 固溶体矿物的显微形貌也有较大影响。Abir 等^[92]研究发现,在不含铁或含铁较少的样品中 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 呈现深灰色多孔晶体颗粒,且晶界十分明显。随着 Fe^{3+} 含量的增加,矿物颗粒长大并形成致密的团簇。对于较高 Fe^{3+} 掺杂(Fe_2O_3 含量为 2.5% , 质量分数),由于形成了铁相导致颗粒长大和致密化,这与 Idrissi 的研究结果相一致^[74]。Ndzila 等^[93]研究结果表明 Fe^{3+} 的固溶使 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物颗粒尺寸变大约 5 倍,且颗粒间界面清晰,这与 Bullerjahn 等^[75]和 Zupančič 等^[78]的观点一致。

3.1.2 铁相对硫铝酸盐水泥熟料形成的影响 硫铝酸盐系列水泥熟料的主矿相 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 一般是正交和立方 2 种晶型共存。Huang 等^[97]利用工业原料制备高铁硫铝酸盐水泥熟料时,发现 C_4AF 含量较少的熟料中 $\text{o-C}_4\text{A}_3\text{S}$ 含量高于 $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$,而随着 C_4AF 含量增加, $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$ 含量增加 $\text{o-C}_4\text{A}_3\text{S}$ 含量减少;当水泥熟料中 C_4AF 含量低或不存在时, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物颗粒尺寸在 $1\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 之间,随着 C_4AF 含量增加,其尺寸越来越小;当铁相含量为 14% (质量分数)时, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物晶体尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。王永吉^[98]研究 Fe_2O_3 含量对硫铝酸盐水泥熟料形成的影响时,也发现随着 Fe_2O_3 含量的增加, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物晶体尺寸变得细小且结晶程度较差。Huang^[99]对高铁相贝利特硫铝酸盐水泥熟料进行了研究,结果表明熟料体系中含铁相时 C_2S 与 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 结晶较好,且互相交织,颗粒尺寸在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$;铁相的引入降低了煅烧温度,且矿物颗粒尺寸变小。Wu 等^[100]研究了 Fe_2O_3 对富铁硫铝酸盐水泥熟料的影响,发现当 Fe_2O_3 含量较少时没有铁相形成,这是因为 Fe^{3+} 固溶到 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 与 C_2S 矿物中;当 Fe_2O_3 含量较多时,铁相的化学组成与

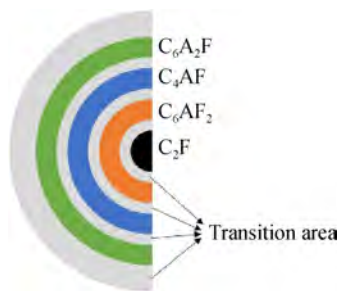
C_4AF 相似, 熟料颗粒从中心到边缘的铁相化学组成依次为 C_2F 、 C_6AF_2 、 C_4AF 和 C_6A_2F , 且每两相之间存在过渡区, 如图 7 所示, 同时 Fe^{3+} 促进了 C_4A_3S 的相转变和熟料矿物的晶粒生长。



(a) Evolution of the Fe-Al molar ratio in clinker F15–F25



(b) Visualization of magnified section in Fig. 8(a)



(c) Ideal scheme of ferrous phase distribution

图 7 铁相区域中矿物相分布^[100]

Fig. 7 Distribution of mineral phases in the ferrous phase area^[100]

郑国法^[101]以铁相组成为 C_2F , 赤泥为原料制备铁铝酸盐水泥熟料时, 发现该熟料的煅烧温度显著降低, 熟料的各矿物间的孔洞减少, 且也避免了急凝性矿物 $C_{12}A_7$ 的大量形成, 铁相 C_2F 有利于 C_3S 与 C_4A_3S 矿物的共存。在此基础上, Lu 等通过离子掺杂协同制备了 C_2S - C_4A_3S - C_3S - C_2F 的熟料体系^[102–103]。

3.2 铁相对硫铝酸盐水泥水化与抗侵蚀性能影响

3.2.1 力学性能 众多学者通过 Fe_2O_3 调控硫铝

酸盐水泥熟料中铁相组成与含量, 以期获得物理性能突出的改性硫铝酸盐水泥。Wu 等^[100]研究发现适量增加 Fe_2O_3 含量, 富铁硫铝酸盐水泥熟料样品具有更高的早期和后期强度。王永吉^[98]研究表明硫铝酸盐水泥熟料中 Fe_2O_3 含量为 8%(质量分数)时, 低温煅烧的水泥早期抗压强度低, 且后期强度不增长。Huang 等^[97]对不同铁相含量的硫铝酸盐水泥熟料的力学性能分析后也发现, 随着 Fe_2O_3 含量的增加, 28 d 内水泥的抗压强度逐渐降低, 而 28 d 后强度增加明显, 这可能与石膏影响不同晶型 C_4A_3S 矿物的水化活性有关。Chang 等^[104]研究了铁相对硫铝酸盐水泥性能的影响, 结果表明当铁相含量低于 1% 时, 水泥的抗压强度较高, 随着铁相含量的增加, 抗压强度呈下降趋势, 然而当铁相含量达到 15% 时, 水泥早期和后期强度都有所提高。郑国法^[101]对利用赤泥制备的铁铝酸盐水泥熟料力学性能进行了探究, 发现对于铁相组成为 C_2F 的水泥熟料, 过高的煅烧温度不利于强度的发展, 在煅烧温度为 1 175 °C 时抗压强度最高。Lu 等^[103]制备的 C_2S - C_4A_3S - C_3S - C_2F 水泥熟料, 显著改善了贝利特硫铝酸盐水泥的中后期强度。

3.2.2 水化过程 C_4A_3S 是硫铝酸盐系列水泥的重要矿物, 其晶型与含量对水泥水化与性能影响较大。 Fe^{3+} 能促使 o - C_4A_3S 转变为 c - C_4A_3S , 这必然会影响 C_4A_3S 矿物及水泥水化, 铁相的持续水化特点也会对主导矿物 C_4A_3S 的水化动力学产生显著变化^[71, 74, 105]。

Bullerjahn 等^[71]把 C_4A_3S 及 $C_4A_{3-x}F_x$ 水化分为了 5 个阶段: 1) 初始水化阶段, C_4A_3S 在几分钟内的快速溶解; 2) 诱导期, 矿物溶解缓慢; 3) 加速期, C_4A_3S 矿物的重新加速溶解, pH 值和铝离子浓度升高; 4) 稳定期, 水化程度在这一阶段结束时基本完成, pH 值在较高水平上保持相对稳定; 5) 衰减期, 铝离子浓度缓慢下降, 产物持续形成。另外, Bullerjahn 等^[70]在研究中也发现: $C_4A_{3-x}F_x$ 与 C_4A_3S 相比, x 值较小时其水化速率较慢, 如图 8 所示, 相反 x 值相对较大时, 其水化放热速率明显加快。Chen 等^[77]报道了 Fe^{3+} 固溶导致 C_4A_3S 矿物在水化过程中诱导期延长, 且总水化放热量减少。Idrissi 等^[89]的研究结果表明 Fe^{3+} 固溶也减慢了 $C_4A_{3-x}F_x$ 的初始溶解速率, 并且发现一种或多种早期水化产物的成核率降低, 但随着水化时间延长, $C_4A_{3-x}F_x$ 在 24 h 后的水化程度更高。然而, Ndzila

等^[93]比较了 $C_4A_3\$$ 和 $C_4A_{3-x}F_x\$$ 水化动力学, 结果发现 $C_4A_{3-x}F_x\$$ 水化加速期较 $C_4A_3\$$ 提前了约 6 h。Jansen^[94]和 Cuesta^[106]研究也表明 Fe^{3+} 明显提升了 $C_4A_{3-x}F_x\$$ 的水化活性。

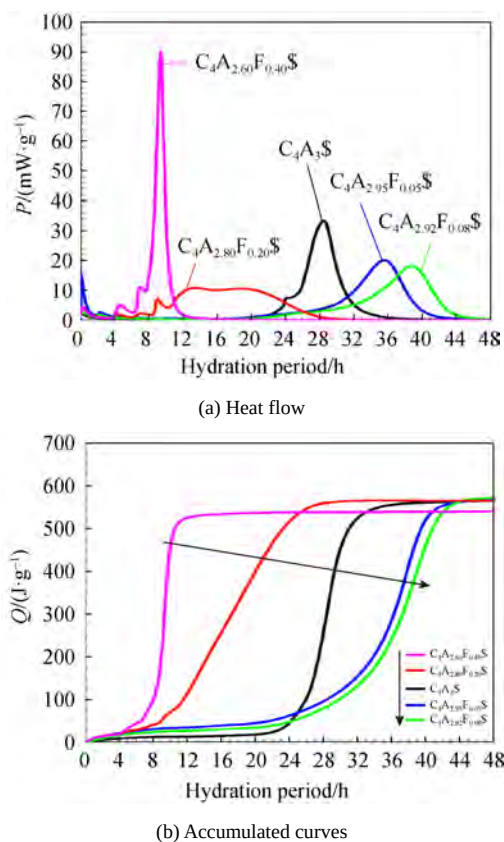


图 8 水灰比为 2 时熟料的水化性能^[70]

Fig. 8 Hydration performance of clinkers at water cement ratio of 2.0^[70]

Bullerjahn 等^[71]对硫铝酸盐水泥熟料水化早期的溶液成分进行了分析, 发现 $C_4A_{3-x}F_x\$$ 溶液的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 浓度增加, 这导致其水化后的钙矾石初始过饱和度较高, 表明其水化速率较快。Hertel 等^[107]认为硫铝酸盐水泥熟料中 $C_4A_3\$$ 溶解速率减慢时铁相开始水化, 这表明铁相的溶解可能是由 $C_4A_3\$$ 控制的。Wu 等^[100]对富铁硫铝酸盐水泥熟料的水化动力学进行了研究, 发现随着 Fe^{3+} 含量的增加, 放热峰值逐渐减少且明显延迟, 表明 $C_4A_{3-x}F_x\$$ 的水化速率低于 $C_4A_3\$$, 然而当 Fe^{3+} 含量继续增加, 水泥熟料的放热峰时间缩短。兰明章等^[108]研究了铁相对高硫硫铝酸盐水泥熟料水化的影响, 发现当铁相含量低于 10%(质量分数)时熟料的早期水化速率较慢, 随着铁相含量的升高, 各样品的放热量基本持平, 表明适当提高铁相含量有助于促进该熟料的早期水化。

3.2.3 抗侵蚀性能

1) 抗硫酸盐侵蚀性能

硫铝酸盐水泥具有优异的抗硫酸盐侵蚀性能。长期暴露在硫酸盐环境中后, 硫铝酸盐水泥的强度持续增加。Basheer 等^[109]研究结果表明硫铝酸盐水泥砂浆在质量分数为 10% 的 Na_2SO_4 溶液中浸泡 120 d 后仍具有优异的抗硫酸盐侵蚀性能。铁铝酸盐水泥(高铁硫铝酸盐水泥)相较于硫铝酸盐水泥具有突出的抗硫酸盐侵蚀性能, 这一结论也得到了实验的验证^[110-112], 其主要原因是铁相和 $C_4A_{3-x}F_x\$$ 矿物可以赋予水泥基材料优异的耐腐蚀性, 二者水化形成了 AFt 和铁胶体, 且铁铝酸盐水泥的硬化水泥浆体结构较硫铝酸盐水泥更致密, 这是其具有优异的抗离子侵蚀能力原因。

2) 抗氯离子侵蚀性能

铁铝酸盐水泥同样具有优异的抗 Cl^- 侵蚀性能。Cheng 等^[113]测试了不同水灰比下铁铝酸盐水泥砂浆的气体渗透率和氯离子扩散系数, 发现砂浆样品的气体渗透率和 Cl^- 扩散系数仅为普通硅酸盐水泥砂浆样品的 33.3%, 这是因为铁铝酸盐水泥水化形成了大量交错棒状 AFt 构成硬化浆体的骨架, 同时其形成的铁胶可以进一步填充孔隙, 细化孔结构, 从而形成了致密的硬化水泥浆体, 提高其抗气体和抗 Cl^- 渗透性能。姚永刚等^[110]也研究了高铁硫铝酸盐水泥的抗 Cl^- 和 SO_4^{2-} 侵蚀能力, 发现砂浆样品经不同浓度的 $MgCl_2$ 和 Na_2SO_4 溶液浸泡 120 d 后水泥的抗蚀系数仍大于 1, 并认为水泥水化形成的大量钙矾石、铝胶和铁胶提高了硬化水泥浆体的致密度, 从而有效地阻止海水中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等传输迁移到浆体内部。徐亚萍等^[112]发现高铁硫铝酸盐水泥砂浆样品在饱和 $MgCl_2$ 溶液中浸泡 1 a 内的抗蚀系数均大于 1。谈慧等^[111]研究也表明铁铝酸盐水泥抗复盐侵蚀能力较单盐侵蚀能力强。Du 等^[114]制备的 $C_2S-C_4A_3\$-C_3S-C_2F$ 水泥, 其抗海水离子(Cl^- 和 SO_4^{2-})侵蚀性能较普通硫铝酸盐水泥性能更突出。因此, 铁铝酸盐水泥海洋工程建设中具有广阔的应用前景。

4 结论与展望

铁相作为水泥熟料中的关键熔剂矿物, 对降低水泥熟料的煅烧温度并促进其矿物形成发挥至关重要的作用; 同时铁相的水化速率和产物种类与形貌也对提升水泥的抗离子侵蚀能力效果显著, 但关于铁相单矿水化特性及水泥熟料中铁相对 Cl^- 和 SO_4^{2-}

侵蚀的影响规律与作用机理还不明确；低碳高抗蚀水泥在海洋工程实践应用还非常有限，且仍有以下具体问题亟待解决：

1) 铁相水化特性虽与铝酸盐 C_3A 相似，但高铁相硅酸盐水泥熟料的早期力学性能较普通硅酸盐水泥低，因此，探索不同铝铁比铁相的水化特性，及水泥熟料体系中其他矿物对铁相水化的影响规律，这对于解决高铁相水泥早期力学性能低的难题是迫切且必要的。

2) 铁相作为高铁硫铝酸盐水泥熟料的重要矿物，其水化反应速率介于 C_4A_3S 和 C_2S 矿物之间，因此，倘若能调控熟料中铁相的水化反应活性，利用铁相与其他熟料矿物的梯度水化特性，实现各矿物的协同水化，这对于提升水泥水化硬化性能意义重大。

3) 铁相水化产物除了晶相，还有凝胶相产物，且晶相产物的形貌也与 C_3A 的水化产物有较大区别。因此，探明铁相的水化特性，这对阐明高铁相水泥具有突出抗离子侵蚀机理是非常必要的，尤其是离子侵蚀环境下铁相水化产物晶相和凝胶相组成与形貌的演变规律，及其水化产物晶相与凝胶相之比对抗离子侵蚀的作用机理需要深入研究。

4) 高铁相硅酸盐水泥的抗 Cl^- 侵蚀能力不如普通水泥，然而这一结果在高温养护条件下却呈现出相反的规律。因此，需要对不同养护条件高铁相硅酸盐水泥的抗氯离子侵蚀性能，以及用该水泥配制的混凝土长期力学与耐久性能需进一步细致研究与评价。

总体来说，随着国家不断推进建设海洋强国，海洋开发、军民港口建设、沿海核电、石油钻井和化工、海底隧道、沿海风力发电以及跨海大桥等大型海洋工程的建设，为低碳高铁高抗蚀水泥的发展提供了前所未有的机遇。因此，研发新型低碳高铁高抗蚀水泥混凝土材料，这对于实现水泥工业的低碳可持续发展和解决海洋环境下混凝土结构耐久性问题的重大需求具有确切的现实意义。

参考文献：

- [1] 姚燕, 王发洲, 余其俊, 等. 海洋工程高抗蚀水泥基材料研究进展[J]. 中国基础科学, 2019, 21(3): 1–10, 16.
YAO Yan, WANG Fazhou, YU Qijun, et al. Chin Basic Sci (in Chinese), 2019, 21(3): 1–10, 16.
- [2] ZHANG K C, YANG L, WANG F Z, et al. Development of high-ferrite cement: Toward green cement production[J]. J Clean Prod, 2021, 327: 129487.
- [3] 刘赞群, 裴敏, 张丰燕, 等. 半浸泡在 Na_2SO_4 溶液中水泥净浆不同部位化学侵蚀产物对比[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3): 485–492.
LIU Zhanqun, PEI Min, ZHANG Fengyan, et al. J Build Mater (in Chinese), 2020, 23(3): 485–492.
- [4] YANG Y G, ZHANG Y S, SHE W, et al. *In situ* observing the erosion process of cement pastes exposed to different sulfate solutions with X-ray computed tomography[J]. Constr Build Mater, 2018, 176: 556–565.
- [5] 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: 1–69.
- [6] MILLER S A, JOHN V M, PACCA S A, et al. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050[J]. Cem Concr Res, 2018, 114: 115–124.
- [7] MOHSEN B H, FRANK W, ALEXANDER P. Advances in understanding ye'elimite-rich cements[J]. Cem Concr Res, 2019, 123: 105778.
- [8] ELAKNESWARAN Y, NOGUCHI N, MATUMOTO K, et al. Characteristics of ferrite-rich Portland cement: comparison with ordinary Portland cement[J]. Front Mater, 2019, 6: 97.
- [9] LUO L, ZHANG Y M, BAO S X, et al. Utilization of iron ore tailings as raw material for Portland cement clinker production[J]. Adv Mater Sci Eng, 2016, 2016: 1596047.
- [10] ZHANG K C, WANG F Z, RAO M J, et al. Influence of ZnO-doping on the properties of high-ferrite cement clinker[J]. Constr Build Mater, 2019, 224: 551–559.
- [11] HE Z, LI Y, SHAO Y X. Low-temperature synthesis of C_4AF by self-propagating combustion reaction[J]. Adv Cem Res, 2017, 29(1): 33–43.
- [12] HERTEL T, NEUBAUER J, GOETZ-NEUNHOEFFER F. Study of hydration potential and kinetics of the ferrite phase in iron-rich CAC[J]. Cem Concr Res, 2016, 83: 79–85.
- [13] LU N P, ZHANG P F, ZHANG Q H, et al. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch[J]. Nature, 2017, 546: 124–128.
- [14] TAO Y, ZHANG W Q, LI N, et al. Atomic occupancy mechanism in brownmillerite Ca_2FeAlO_5 from a thermodynamic perspective[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 103(1): 635–644.
- [15] TSUJI E, MOTOHASHI T, NODA H, et al. Brownmillerite-type Ca_2FeCoO_5 as a practicable oxygen evolution reaction catalyst[J]. Chemsuschem, 2017, 10(14): 2861–2868.
- [16] PHAN T L, TRAN N, KIM D H, et al. Electronic structure and magnetic properties of Al-doped $Ca_2Fe_2O_5$ brownmillerite compounds[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(5): 2181–2189.
- [17] 朱明, 郝景歆. 铁相形成与水化的实验研究(一)[J]. 水泥工程, 1996, 5: 9–12, 3.
ZHU Ming, HAO Jingxin. Cem Eng (in Chinese), 1996, 5: 9–12, 3.
- [18] 朱明, 郝景歆. 铁相形成与水化的实验研究(二)[J]. 水泥工程, 1996, 6: 14–15.
ZHU Ming, HAO Jingxin. Cem Eng (in Chinese), 1996, 6: 14–15.
- [19] 郭勇, 邓君安, 苏慕珍, 等. 铁铝酸盐水泥中铁相形成机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 1988, 6: 481–488.
GUO Yong, DENG Junan, SU Muzhen, et al. J Chin Ceram Soc, 1988, 6: 481–488.
- [20] 郭勇, 苏慕珍, 邓君安, 等. 铁铝酸盐水泥中铁相水化特征的研究[J]. 硅酸盐学报, 1989, 4: 296–301.
GUO Yong, SU Muzhen, DENG Junan, et al. J Chin Ceram Soc, 1989, 4: 296–301.

- [21] 樊粤明, 钟景裕, 吕辉, 等. 铁铝酸钙的早期水化[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(6): 481–487.
FAN Yueming, ZHONG Jingyu, LV Hui, et al. J Chin Ceram Soc, 1990, 18(6): 481–487.
- [22] KRÜGER H, KAHLBERG V, PETŘÍČEK V, et al. High-temperature structural phase transition in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ studied by *in-situ* X-ray diffraction and transmission electron microscopy[J]. J Solid State Chem, 2009, 182: 1515–1523.
- [23] 王复生. 现代水泥生产基础知识[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2014.
- [24] CHARLTON S R, PARKHURST D L. Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages[J]. Comput Geosci-Uk, 2011, 10: 1653–1663.
- [25] CHABAYASHI T, SHINMI T, NAGATA H, et al. Burning test result of the low burning temperature type clinker by actual kiln and properties of the cement[J]. Cem Sci Concr Technol, 2015, 69: 124–130.
- [26] 兰明章, 张巧伟, 聂松, 等. Fe_2O_3 含量对高硫型硫铝酸盐水泥熟料烧成的影响[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(6): 28–32, 44.
LAN Mingzhang, ZHANG Qiaowei, NIE Song, et al. New Build Mater(in Chinese), 2019, 46(6): 28–32, 44.
- [27] 卢晓磊, 叶正茂, 李传海, 等. 铁相对无水硫铝酸钙与阿利特共存影响研究[C]//中国硅酸盐学会水泥分会第七届学术年会, 哈尔滨, 2018.
LU Xiaolei, YE Zhengmao, LI Chuanhai, et al. Study on the influence of ferrite phase on the coexistence of anhydrous calcium sulphoaluminate and Alite[C]//The 7th Annual Academic Meeting of Cement Branch of China Portland Society, Harbin, 2018.
- [28] 朱明, 曾浪, 饶美娟. 高铁低钙硅酸盐水泥体系的抗氯离子侵蚀性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(10): 3136–3140.
ZHU Ming, ZENG Lang, RAO Meijuan. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(10): 3136–3140.
- [29] HEWLETT P. Lea's Chemistry of cement and concrete[M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science and Technology Books, 2004.
- [30] 沈威. 水泥工艺学 重排本[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2011: 16–204
- [31] 郭随华, 陈益民, 管宗甫, 等. 铝率及液相性质对高硅酸三钙含量硅酸盐水泥熟料烧成过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 340–345.
GUO Suihua, CHEN Yimin, GUAN Zongfu, et al. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(3): 340–345.
- [32] FILIPPO J D, KARPMAN J, DESHAZO J R. The impacts of policies to reduce CO_2 emissions within the concrete supply chain[J]. Cem Concr Comp, 2019, 101: 67–82.
- [33] SHAO Y L, LU X L, CHENG X, et al. Study on the preparation and sulfate resistance of Portland cement clinker with the high Fe/Al ratio of ferrite phase[J]. Cem Concr Comp, 2022, 134: 104699.
- [34] 张忠飞. 高铁低钙硅酸盐水泥的制备及抗蚀性研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.
ZHANG Zhongfei, Preparation and corrosion resistance of high-iron low-calcium silicate marine cement (in Chinese, Dissertation). Guilin: Guilin university of technology, 2021.
- [35] TAYLOR H F W, Cement chemistry. 2nd ed.[M]. London: Thomas Tel-ford, 1997: 157–186
- [36] 高金瑞, 饶美娟, 张克昌, 等. 铁相组分对铁相和高铁低钙水泥熟料水化性能 及抗侵蚀性能影响[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(4): 1097–1115.
GAO Jinrui, RAO Meijuan, ZHANG Kechang, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2021, 40(4): 1097–1115.
- [37] HUANG X, HU S G, WANG F Z, et al. Enhanced sulfate resistance: The importance of iron in aluminate hydrates[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7: 6792–6801.
- [38] DENG Q S, ZHAO M C, RAO M J, et al. Effect of CuO-doping on the hydration mechanism and the chloride-binding capacity of C_4AF and high ferrite Portland clinker[J]. Constr Build Mater, 2020, 252: 119119.
- [39] HOSHINO S, YAMADA K, HIRO H. XRD/Rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement[J]. J Adv Concr Technol, 2006, 4: 357–367.
- [40] 黄啸. 高铁低钙硅酸盐海工水泥及其混凝土制品性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
HUANG Xiao. The performance high ferrite low alite Portland marine cement and its concrete products (in Chinese, Dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [41] ZHANG G Y, CHENG X W, MEI K Y, et al. Elucidating the mechanical property-enhancement mechanism of ferrite in oil-well cement using spherical ferrite[J]. Cem Concr Res, 2022, 161: 106950.
- [42] HUANG X, WANG F Z, HU C L, et al. Brownmillerite hydration in the presence of gypsum: The effect of Al/Fe ratio and sulfate ions[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102: 5545–5554.
- [43] LI C H, LU X L, YE Z M, et al. The effect of gypsum on the hydration of alite-belite-ferrite phase system[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 136: 717–724.
- [44] ZHANG K C, YANG L, WANG F Z, et al. Improvement of the hydration kinetics of high ferrite cement: Synergic effect of gypsum and C_3S – C_4AF systems[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9: 15127–15137.
- [45] SAHU S, THAULOW N. Delayed ettringite formation in Swedish concrete railroad ties[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1675–1681.
- [46] THOMAS M, FOLLIARD K, DRIMALAS T, et al. Diagnosing delayed ettringite formation in concrete structures[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(6): 841–847.
- [47] HU M Y, LONG F M, TANG M S. The thaumasite form of sulfate attack in concrete of Yongan Dam[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(10): 2006–2008.
- [48] MA B G, GAO X J, BYARS E A, et al. Thaumasite formation in a tunnel of Bapanxia Dam in Western China[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(4): 716–722.
- [49] RAHMAN M M, BASSUONI M T, Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation[J]. Constr Build Mater, 2014, 73: 652–662.
- [50] LEE H, CODY R D, CODY A M, et al. The formation and role of ettringite in Iowa highway concrete deterioration[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(2): 332–343.
- [51] MONTEIRO P J M, KURTIS K E. Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(7): 987–993.
- [52] 钱觉时, 余金城, 孙化强, 等. 钙矾石的形成与作用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1569–1581.
QIAN Jueshi, YU Jincheng, SUN Huaqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1569–1581.
- [53] CUESTA A, SANTACRUZ I, SANFÉLIX S G, et al. Hydration of C_4AF in the presence of other phases: A synchrotron X-ray powder

- diffraction study[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 101: 818–827.
- [54] ZHANG K C, LU Y, RAO M J, et al. Understanding the role of brownmillerite on corrosion resistance[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 254: 119262.
- [55] BLACK L, BREEN C, YARWOOD J, et al. In situ Raman analysis of hydrating C_3A and C_4AF pastes in presence and absence of sulphate[J]. *Adv Appl Ceram*, 2006, 105(4): 209–216.
- [56] MELLER N, HALL C, CRAWSHAW J. ESEM evidence for throughsolution transport during brownmillerite hydration[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(21): 6611–6614.
- [57] ROSE J, BENARD A, MASION A, et al. Evolution of iron speciation during hydration of C_4AF [J]. *Waste Manage*, 2006, 26(7): 720–724.
- [58] EMANUELSON A, HENDERSON E, HANSEN S. Hydration of ferrite Ca_2AlFeO_5 in the presence of sulphates and bases[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(11): 1689–1694.
- [59] ECTORS D, NEUBAUER J, GOETZ-NEUNHOEFFER F. The hydration of synthetic brownmillerite in presence of low ca-sulfate content and calcite monitored by quantitative in-situ-XRD and heat flow calorimetry[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 54: 61–68.
- [60] DILNESA B Z, LOTHENBACH B, RENAUDIN G, et al. Synthesis and characterization of hydrogarnet $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$ [J]. *Cem Concr Res*, 2014, 59: 96–111.
- [61] LOTHENBACH B, PELLETIER-CHAIGNAT L, WINNEFELD F. Stability in the system $CaO-Al_2O_3-H_2O$ [J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42: 1621–1634.
- [62] LOTHENBACH B, DMITRII A, KULIKB T M, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 472–506.
- [63] LUPING T, NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23: 247–253.
- [64] TRITTHART J. Chloride binding in cement II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding[J]. *Cem Concr Res*, 1989, 19(5): 683–691.
- [65] MARTÔÂN-PEÂREZ B, ZIBARA H, HOOTON R D, et al. A study of the effect of chloride binding on service life predictions[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(8): 1215–1223.
- [66] HASSAN Z. Binding of external chloride by cement pastes[D]. Canada: Department of Bulding Materials, University of Toronto, 2001.
- [67] HUANG X, TAO Y, YANG L, et al. Chloride adsorption capacity of monocarbonate: The importance of iron doping[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 5621–5632.
- [68] 王绍东, 黄煜镜, 王智. 水泥组分对混凝土固化氯离子能力的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(6): 570–574.
- WANG Shaodong, HUANG Yubin, WANG Zhi. *J Chin Ceram Soc*, 2000, 28(6): 570–574.
- [69] SURYAVANSHI A K, SCANTLEBURY J D, LYON S B. The binding of chloride ions by sulphate resistant portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(3): 581–592.
- [70] BULLERJAHN F, HAHM M B, SCRIVENER K L. Iron solid solutions of ye'elimite-Effect on reactivity[C]//Proceedings of the 19th IBAUSIL, Weimar, Germany, 2015: 955–962.
- [71] BULLERJAHN F, ZAJAC M, HAHM M B, et al. Factors influencing the hydration kinetics of ye'elimite; effect of mayenite[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 113–119.
- [72] 李秀英. 用选择萃取研究几种水泥熟料铁相的组成[C]//中国硅酸盐学会第二届水泥学术年会, 北京, 1984.
- LI Xiuying. Study on iron phase composition of several cement clinker by selective extraction[C]//The Second Annual Cement Academic Conference of China Portland Society. Beijing, 1984.
- [73] 万惠文, 王永吉, 段亚军, 等. Fe_2O_3 含量对硫铝酸盐水泥熟料烧成性能的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2015, 37(1): 6–9.
- WAN Huiwen, WANG Yongji, DUAN Yajun, et al. *J Wuhan Univ Technol (in Chinese)*, 2015, 37(1): 6–9.
- [74] IDRISSE M, DIOURI A, DAMIDOT D, et al. Characterisation of iron inclusion during the formation of calcium sulfoaluminate phase[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(8): 1314–1319.
- [75] BULLERJAHN F, SCHOLTEN T, SCRIVENER K L, et al. Wolter, Formation, composition and stability of ye'elimite and iron-bearing solid solutions[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 131: 106009.
- [76] TOUZO B, SCRIVENER K L, GLASSER F P. Phase compositions and equilibria in the $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ system, for assemblages containing ye'elimite and ferrite $Ca_2(Al,Fe)O_5$ [J]. *Cem Concr Res*, 2013, 54: 77–86.
- [77] CHEN D, FENG X J, LONG S Z. The influence of ferric oxide on the properties of $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ [J]. *Thermochimi Acta*, 1993 215: 157–169.
- [78] ZUPANCIC N, KOLAR D, SUSNIK D, et al. Role of Fe_2O_3 on formation kinetics and microstructure of calcium sulphoaluminoferrite $C_4(A,F)_3S$ [J]. *Br Ceram Trans*, 1994, 93: 219–223.
- [79] MAKHMUDOVA V, ISKANDAROVA M, IVANOVA Y, et al. Synthesis and properties of sulphoferrite calcium clinkers and low temperature cements on their basis, *J. Univ*[J]. *Chem. Technol. Metall*, 2011, 46(2): 151–154.
- [80] STRIGÁČ J, PALOU M T, KRIŠTIN J, et al. Morphology and chemical composition of minerals inside the phase assemblage $C-C_2S-C_4A_3S-C_4AF-CS$ relevant to sulphoaluminate belite cements[J]. *Ceramics-Silikáty*, 2000, 44: 26–34.
- [81] YANMOU W, JUN'AN D, MUZEN S. An investigation into cement $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ system[C]//The 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Brazil, 1986: 300–305.
- [82] BOIKOVA A I, FOMICHEVA O I, GRISCHENKO L V. Effect of SO_3 and MgO on phase relations and crystal chemical state of phases in belite-aluminoferrite clinkers[C]//The 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Dehli, 1992: 413–419.
- [83] ŠIPUŠIĆ J, UKRAINCZYK N, DOPAR M. Iron-aluminium solid solution in Klein's compound[C]//Proceeding of SEM2011, Zagreb, 2011: 334–339.
- [84] ZHENG G F, LU X L, LI Q, et al. Effect of Na^+ ion on the formation and hydration of ye'elimite containing Fe [J]. *Chem Pap*, 2022, 76: 4531–4539.
- [85] ÁLVAREZ P G, CUESTA A, GARCIA M M, et al. Rietveld quantitative phase analysis of ye'elimite-containing cements[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 42(7): 960–971.
- [86] DE LA TORRE A G, CUBEROS A J M, ÁLVAREZ P G, et al. In situ powder diffraction study of belite sulfoaluminate clinkering[J]. *J Synchrotron Radiat* 2011, 18: 506–514.
- [87] DEPMEIER W. Aluminate sodalite $Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$ at room temperature[J]. *Acta Crystallogr C*, 1984, 40: 226–231.
- [88] MUZHEN S, KURDOWSKI W, SORRENTINO F. Development in non-Portland cements[C]//The 9th International Congress on the

- Chemistry of Cement, New Dehli, 1992: 317–354.
- [89] IDRISSI M, DIOURI A, ALAMI TALBI M, et al. Hydration behaviour of iron doped calcium sulfoaluminate phase at room temperature[C]/IInd International Seminar INVACO – Innovation & Valorization in Civil Engineering & Construction Materials, Rabat, 2012: 01005.
- [90] BULLERJAHN F, SCHMITT D, HAHM 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: 87–95.
- [91] ANDAC O, GLASSER F. Polymorphism of calcium sulfoaluminate ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\cdot\text{SO}_3$) and its solid solutions[J]. *Adv Cem Res*, 1994, 6(22): 57–60.
- [92] ABIR F Z, MESNAOUI M, ABOULIATIM Y, et al. Effect of the addition of iron oxide on the microstructure of ye'elimite[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 151: 106625.
- [93] NDZILA J S, LIU S X, JING G J, et al. The effect of Fe^{3+} ion substitution on the crystal structure of ye'elimite[J]. *Ceramics-Silikáty*, 2020, 64: 18–28.
- [94] JANSEN D, SPIES A, NEUBAUER J, et al. Studies on the early hydration of two modifications of ye'elimite with gypsum[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 91: 106–116.
- [95] CUESTA A, DE LA TORRE A G, LOSILLA E R, et al. Pseudocubic crystal structure and phase transition in doped ye'elimite[J]. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 5158–5163.
- [96] CUESTA A, DE LA TORRE A G, LOSILLA E R. Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric yeelimite[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(9): 1680–1687.
- [97] HUANG Y B, PEI Y, QIAN J S, et al. Bauxite free iron rich calcium sulfoaluminate cement: Preparation, hydration and properties[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 249: 118774.
- [98] 王永吉. Fe_2O_3 对硫铝酸盐水泥熟料矿物形成及性能的影响[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- WANG Yongji. The Influence of Fe_2O_3 on the formation of clinker mineral and performance of sulfoaluminate cement (in Chinese, Dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [99] HUANG Y, QIAN J, LIANG J, et al. Characterization and calorimetric study of early-age hydration behaviors of synthetic ye'elimite doped with the impurities in phosphogypsum[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 123(2): 1545–1553.
- [100] WU S, YAO X L, REN C Z, et al. Effect of iron on the preparation of iron-rich calcium sulfoaluminate cement using gypsum as the sole calcium oxide source and its incorporation into mineral phases[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 290: 123214.
- [101] 郑国法. 赤泥中的碱对铁铝酸盐水泥熟料矿相形成与水化的影响研究[D]. 济南: 济南大学, 2022.
- ZHENG Guofa. Study on the influence of alkali in red mud on mineral phase formation and hydration of calcium ferritealuminate cement clinker (in Chinese, Dissertation). Jinan: University of Jinan, 2022.
- [102] LU X L, YE Z M, CHENG X, et al. Effect of ferrite phase on the formation and coexistence of $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ and $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ minerals[J]. *Ceram-Silik*, 2018, 62(1): 67–73.
- [103] LU X L, YE Z M, CHENG X, et al. Study on the preparation and properties of belite-ye'elimite-alite cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 182: 399–405.
- [104] CHANG J, ZHANG J X, YUAN Y C, et al. Effect of iron phase on calcination and properties of barium calcium sulfoaluminate cement[J]. *Materials*, 2021, 14(19): 5813.
- [105] ZAJAC M, SKOCEK J, STABLER C, et al. Hydration and performance evolution of BYF cement[J]. *Adv Cem Res*, 2018, 31(3): 124–137.
- [106] CUESTA A, G. ÁLVAREZ P G, SANFÉLIX S G, et al. Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 63: 127–136.
- [107] HERTEL T, BULCK A V D, ONISEI S, et al. Boosting the use of bauxite residue (red mud) in cement – Production of an Fe-rich calciumsulfoaluminate-ferrite clinker and characterisation of the hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 145: 106463.
- [108] 兰明章, 张巧伟, 聂松, 等. Fe_2O_3 含量对高硫型硫铝酸盐水泥熟料烧成的影响[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(6): 28–32, 44.
- LAN Mingzhang, ZHANG Qiaowei, Nie Song, et al. New Build Mater (in Chinese), 2019, 46(6): 28–32, 44.
- [109] BASHEER P A M, ANDREWS R J, ROBINSON D J. Permit ion migration test for measuring the chloride transport of concrete on site[J]. *NDT & E Int*, 2005, 3: 219–229.
- [110] 姚永刚. 固废基高铁硫铝系海洋工程胶凝材料的制备及抗侵蚀特性试验研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- YAO Yonggang. Preparation of solid-waste-based ferric-rich sulfoaluminate marine engineering cementitious material and research on its anti-corrosion property (in Chinese, Dissertation). Jinan: Shandong University, 2020.
- [111] 谈慧, 王长生. 铁铝酸盐水泥抗蚀性能的研究[J]. *四川水泥*, 1999, 2: 6–27.
- TAN Hui, WANG Changsheng. *Sichuan Cem* (in Chinese). 1999, 2: 6–27.
- [112] 徐亚萍, 陈鹤云. 新型耐腐蚀的铁铝酸盐水泥[J]. *建筑材料科学研究院院刊*, 1986, 4: 20–28, 46.
- XU Yaping, CHEN Heyun. *Chin Build Mater Sci Technol* (in Chinese), 1986, 4: 20–228, 46.
- [113] CHENG Z R, ZHAO J H, CUI L Y. Exploration of hydration and durability properties of ferroaluminate cement with compare to Portland cement[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 319: 126138.
- [114] DU P, LI X M, ZHOU Z H, et al. Preparation and properties of alite modified calcium sulfoaluminate cement[J]. *Adv Cem Res*, 2021, 33: 135–143.