

硼/磷复合掺杂对高硫型贝利特硫铝酸盐熟料形成与性能的影响

张文生¹, 安楠¹, 张洪滔¹, 任雪红¹, 叶家元¹, 刘垒¹, 曹立学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: 高硫型贝利特硫铝酸盐水泥在海洋工程快速施工具有显著的优势, 但是该水泥熟料后期强度发展不足。采用硼/磷复合掺杂的方法开展了提高后期强度的研究, 并采用 X 射线衍射结合 Rietveld 全谱定量分析、扫描电镜、等温量热及热重分析等测试方法, 研究了硼/磷复合掺杂对高硫型贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物形成、微观结构及水化等的影响。研究表明: 硼、磷 2 种元素均能固溶到硅酸二钙的晶体结构中, 形成结构缺陷, 提高熟料中 α -C₂S 含量, 同时提高 c-C₄A₃\$ 的含量, 促进了熟料早期的水化和后期强度的发展。

关键词: 高硫型贝利特硫铝酸盐水泥熟料; 硼酸; 磷酸钙; 强度

中图分类号: TQ172.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2741-09

网络出版时间: 2023-08-15



Effect of Boron/Phosphorus Compound Doping on Formation and Properties of Sulfate-Rich Belite Sulfoaluminate Clinker

ZHANG Wensheng¹, AN Nan¹, ZHANG Hongtao¹, REN Xuehong¹, YE Jiayuan¹, LIU Lei¹, CAO Lixue¹, 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: Sulfate-rich belite sulfoaluminate cement is used in rapid construction of marine engineering, but the strength of the clinker developed is not enough in the later period. The improvement of the strength in the later stage was investigated via boron/phosphorus composite doping. The effect of boron/phosphorus composite doping on the mineral formation, microstructure, and hydration of high sulfur belite aluminate clinker was analyzed by X-ray diffraction combined with Rietveld full spectrum quantitative analysis, scanning electron microscopy, isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. The results show that boron and phosphorus both can exist in the crystal structure of dicalcium silicate, form the crystal defects, and increase the content of α -C₂S and c-C₄A₃\$, thus promoting the early hydration and later strength development of the clinker.

Keywords: sulfate-rich belite sulfoaluminate clinker; boric acid; calcium phosphate; strength

硫铝酸盐水泥具有凝结迅速、抗硫酸盐侵蚀性能优异、抗渗能力强等特点, 适用于海洋工程的快速施工。近年来为进一步提高这种水泥的小时强度和碱度, 高硫型贝利特硫铝酸盐水泥得到了研究。与高贝利特硫铝酸盐水泥熟料相比, 这种水泥熟料含有更多的游离石膏, 是一种兼具硫铝酸盐水泥的早期性能和高贝利特水泥的后期性

能优势的水泥^[1-2]。同时, 这种熟料在一定程度上降低了熟料中氧化铝的含量, 因此在原材料选用可以利用低品位铝矾土降低原料成本, 以促进其推广和应用^[3-7]。

然而, 高硫型贝利特硫铝酸盐水泥存在后期强度发展慢的问题。这是由于水泥熟料中 C₄A₃\$ 与 C₂S 水化活性不匹配造成的。这种水泥熟料中的 C₂S 通

收稿日期: 2023-05-06。 修订日期: 2023-06-02。

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)。

第一作者: 张文生(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-05-06. Revised date: 2023-06-02.

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

E-mail: wensheng_zhang01@163.com

常以 β 晶型存在, 此晶型 C_2S 水化活性相对较低, 28 d 水化程度仅在 20% 左右^[8], 而 C_4A_3S 强度发展较快, 3 d 前后水化程度达 90%~95%, 形成较高的早期性能^[9]。针对不同晶型硅酸二钙的研究表明, 高温晶型的 α - C_2S 和 α' - C_2S 具有更高水化活性, 优于 β - C_2S 。因此, 若能提高这种熟料中 α - C_2S 和 α' - C_2S 的含量, 则能一定程度上解决熟料后期强度增长缓慢的问题。

离子掺杂是活化 C_2S 矿物最为广泛的方法之一。研究表明, Na、K、B、P、S 等元素均可在常温下稳定 C_2S 单矿物高活性晶型, 促进高贝利特硫铝酸盐水泥水化活性的发挥^[10–12]。就硼和磷 2 种元素而言, 硼在 C_2S 中掺杂机理与铝掺杂类似, $[BO_4]^{5-}$ 固溶于 C_2S 中, 部分取代 C_2S 中的 $[SiO_4]^{5-}$, 促进 β - C_2S 转化为 α'_H - C_2S ^[13–14]; 而磷的作用主要表现为促进 α'_L - C_2S 和立方晶型 C_4A_3S (c - C_4A_3S) 的形成^[15–16]。硼砂活化高贝利特硫铝酸盐水泥熟料的研究表明, 贝利特 28 d 及 90 d 总反应程度分别提高了 120% 和 20%^[17–18]。在 1 270 °C 条件下使用硼砂活化高贝利特硫铝酸盐熟料, 明显提升了熟料中期水化反应活性^[19]。在 P_2O_5 掺杂条件下, 高贝利特硫铝酸盐水泥 3 d 抗压强度没有明显改变, 但 28 d 抗压强度相比于对照组更高^[11, 20]。磷元素掺杂的高贝利特硫铝酸盐水泥熟料的研究表明, 磷对 C_2S 矿物影响较小, 仅略微降低熟料晶体结构对称性^[21], 但随着磷含量的提升, c - C_4A_3S 含量明显增多^[20, 22]。

由此可知, 硼与磷均可降低熟料晶体结构对称性, 稳定 C_2S 更高活性的晶型。那么硼/磷复合掺杂

是否能够进一步降低 C_2S 晶体对称性和提高熟料性能呢? 为此, 本研究设计使用 H_3BO_3 作为硼源、 $Ca_3(PO_4)_2$ 作为磷源, 将二者掺入生料中, 研究了硼/磷离子复合掺杂对高硫型贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物形成及性能的影响, 同时采用 X 射线衍射谱 (XRD) 结合 Rietveld 全谱拟合定量分析、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、热重分析 (TG/DTG) 和等温量热等方法, 分析了熟料矿物固溶情况及水化机理等。

1 实验

1.1 原材料

石灰石、铝矾土、砂岩和硬石膏均为天然原材料, 原材料的化学组成如表 1 所示 (XRF 法)。 H_3BO_3 和 $Ca_3(PO_4)_2$ 为化学试剂 (分析纯)。

1.2 熟料样品制备

将表 1 中所有原材料及化学试剂 H_3BO_3 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 粉磨至 75 μm 方孔筛筛余低于 5%, 随后按照表 2 给出的矿物组成比例称取磨好的原材料, 置于混料机中充分混匀。在生料中加入 8% (质量分数) 的去离子水, 混合后置于压片机压制直径 (165 $\pm$ 1) mm 的圆形生料片, 置于 105 °C 环境下烘干 12 h; 随后, 将烘干的生料片置于预热好的 900 °C 马弗炉中保温 30 min, 使 $CaCO_3$ 充分分解, 取出后立即转入 1 290 °C 的高温电炉中保温 1 h。熟料样品采用鼓风急冷方式冷却, 粉磨至比表面积 (410 $\pm$ 10) cm^2/g 制得高硫型贝利特硫铝酸盐水泥熟料。

表 1 原材料的化学组成
Table 1 Chemical composition of raw materials

w/%

Raw material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Loss
Limestone	0.78	0.76	0.18	53.38	1.41		42.83
Bauxite	21.72	52.40	7.63				
Malmstone	92.05	2.23	0.69	0.18	0.38	0.00	0.55
Anhydrite	1.35	1.55	1.10	34.25	2.28	40.35	16.94

w is mass fraction.

根据以往研究结果, C_2S 单矿物中 B_2O_3 和 P_2O_5 的最大固溶量分别为 4.1% (质量分数, 下同)^[14] 和 8.45%^[13]。熟料矿物组成设计、掺杂离子质量分数占比及化学组成如表 2 所示。

1.3 测试方法

1.3.1 矿物组成 XRD 测试

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, 其工作条件包括一维阵列探测器 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°~65° (2 θ), 步长 0.01°。利用 Topas 3 软件对 XRD 数据进行 Rietveld 全谱拟合定量分析。

表 2 熟料矿物组成设计、离子掺量及化学组成
Table 2 Design mineral phases, proportion of dopants, and chemical composition

w/%

Clinker samples	Design mineral phases				Proportion of dopants		Chemical composition						
	C ₄ A ₃ \$	C ₂ S	C ₄ AF	C\$	H ₃ BO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Control	30	50	5	15	0	0	52.05	17.50	16.05	1.65	12.75	0	0
B ₀ P _{0.4}	30	50	5	15	0	1	52.03	17.33	15.89	1.63	12.62	0	0.40
B _{0.15} P _{0.4}	30	50	5	15	0.27	1	51.88	17.28	15.84	1.63	12.59	0.15	0.40
B _{0.3} P _{0.4}	30	50	5	15	0.55	1	51.72	17.22	15.80	1.62	12.55	0.30	0.40
B ₀ P _{0.8}	30	50	5	15	0	2	52.01	17.16	15.74	1.62	12.50	0	0.80
B _{0.15} P _{0.8}	30	50	5	15	0.27	2	51.86	17.11	15.69	1.61	12.46	0.15	0.80
B _{0.3} P _{0.8}	30	50	5	15	0.55	2	51.71	17.06	15.64	1.61	12.43	0.30	0.80

1.3.2 热重分析 采用德国 NETZSCH STA 449C 型热重分析仪(TG)对熟料水化样品受热质量损失情况进行测定,并对 TG 数据进行了一阶微分处理(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。

1.3.3 扫描电子显微镜及能谱分析 采用美国 FEI QUANTA 250G 型场发射环境扫描电子显微镜(SEM)观察熟料的微观形貌,加速电压 20 kV。同时采用电镜配套的英国 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。

1.3.4 等温量热测试 采用美国 TAM Air8 等微量热仪测定熟料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,水灰比为 0.4。

1.3.5 砂浆强度测试 水泥(95%熟料+5%硬石膏)强度按照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》标准进行测试。胶砂样品水灰比 0.5,胶砂比 1:3,制备成 40 mm×40 mm×40 mm 的砂浆试块,并置于标准恒温[温度(20±1) °C,湿度(95±1)%]条件下养护 24 h 后脱模,随后放入去离子水中养护至规定龄期取出。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 复合掺杂对熟料组成和结构的影响

图 1 为各组熟料样品的 XRD 谱 15°~45°区间及部分区域局部放大图。所有 XRD 谱均按照 CaSO₄ 峰位进行偏移校正。由图 1a 可知,熟料矿物组成包括 C₄A₃\$、C₂S、f-CaSO₄、铁相。铁相主要以 C₂F 形式存在,同时还包括少量 C₄AF,这是因为部分铝并未进入铁相中形成 C₄AF,而是与 CaO、CaSO₄ 结合形成 C₄A₃\$^[20,23]。在离子掺杂条件下 C₄A₃\$与 C₂S 晶体结构发生了一定的改变,熟

料样品中 C₄A₃\$和 C₂S 主峰所在范围的局部 XRD 谱如图 1b、图 1c 所示。离子掺杂产生的衍射峰峰位变化代表晶面间距(*d* 值)发生了变化。根据以往对 C₄A₃\$晶体结构的研究,2 种不同晶型的 C₄A₃\$矿物在 XRD 谱中的主峰峰位有所区别,正交晶型(O 晶型)主峰峰位偏左,立方晶型(c 晶型)主峰峰位偏右,2 种晶型主峰位标注如图 1 中的局部谱所示。熟料 XRD 谱在衍射角 23.5°~23.8°范围的结果表明,P₂O₅对 C₄A₃\$矿物晶型改变起主要作用。0.4%P₂O₅条件下熟料样品中的 C₄A₃\$主峰向左偏移,晶面间距增大,而 0.8%P₂O₅掺杂对于 C₄A₃\$的影响相对较小。结合表 3 中的熟料 XRD 定量分析结果,相比于对照组,所有掺杂熟料样品中 c-C₄A₃\$含量均有增加。图 1c 为熟料 XRD 谱在衍射角 31.0°~33.5°的范围,B₀P_{0.4}熟料样品中观察到 β-C₂S 衍射峰左移,*d* 值变大。这说明[PO₄]³⁻固溶于 C₂S 晶体结构中。结合 Lai 等的研究成果^[24], [PO₄]³⁻取代了 C₂S 中的 [SiO₄]⁴⁻,并形成固溶体,降低了 C₂S 晶体对称性,使 C₂S 高温变体得以保存。随着磷掺杂量的增加,熟料中 β-C₂S 衍射峰减弱,高温晶型硅酸二钙衍射峰增强,XRD 谱中开始出现 α-C₂S 的衍射峰。B₀P_{0.8}熟料样品中出现了明显的 α'-C₂S 衍射峰,但随着硼的引入, B_{0.15}P_{0.8}和 B_{0.3}P_{0.8}熟料中开始出现 α-C₂S,同时伴随着 α'-C₂S 峰强降低以及 β-C₂S 峰强提高。上述结果表明,硼/磷复合掺杂能够稳定熟料中高温晶型的 C₂S,并且随着磷掺量提高,α-C₂S 能够在常温下稳定存在。

对熟料 XRD 数据进行 Rietveld 定量分析,其结果列于表 3。由表 3 可知,C₄A₃\$占比约 30%,略高于设计值;α-C₂S 最高组离子掺量为 B₂O₃ 0.15%、P₂O₅ 0.8%。熟料中的石膏相对于设计值低约 3%~8% (质量分数)。这是因为 1 290 °C 条件下硬石膏分解导致部分硫以 SO₃ 气体形式逸出,同时是由于部

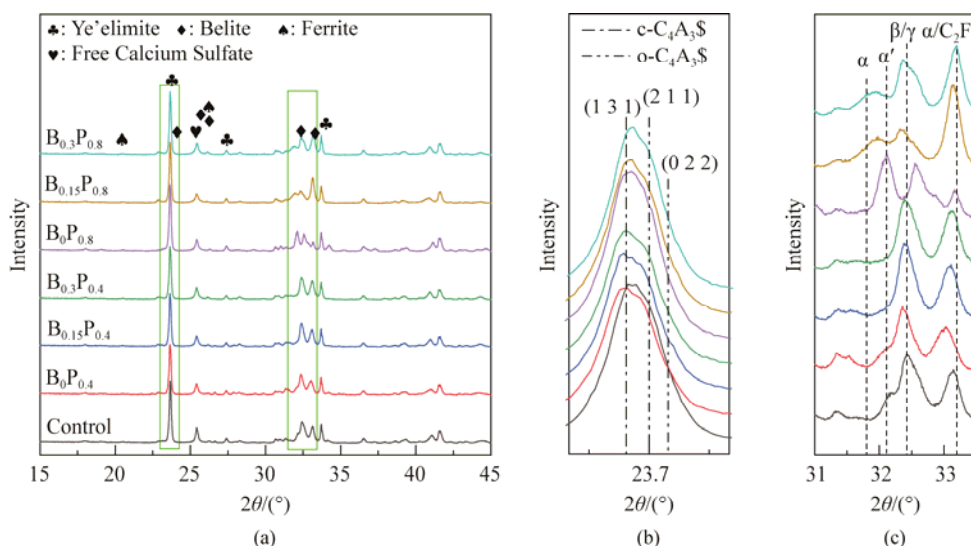


图1 熟料样品矿物组成
Fig. 1 Mineral composition of clinker samples

表3 熟料矿物 XRD Rietveld 定量分析
Table 3 Rietveld quantitative analysis of clinker minerals

Minerals	o-C ₄ A ₃ S	c-C ₄ A ₃ S	ΣC ₄ A ₃ S	α-C ₂ S	α' _L -C ₂ S	β-C ₂ S	ΣC ₂ S	f-CaSO ₄	C ₄ AF	C ₂ F	R _{wp}
Control	21.12	8.76	29.88	4.80	5.58	40.54	50.92	8.22	2.03	9.44	10.66
B ₀ P _{0.4}	20.84	9.49	30.33	0.96	5.39	38.40	44.75	7.50	4.30	10.10	10.04
B _{0.15} P _{0.4}	18.19	12.23	30.42	7.47	10.11	39.14	56.72	8.95	1.52	6.61	12.48
B _{0.3} P _{0.4}	18.40	13.28	31.68	9.03	3.50	34.32	46.85	10.20	1.29	10.69	13.20
B ₀ P _{0.8}	19.95	10.80	30.75	8.31	20.92	15.24	44.47	12.31	1.51	11.26	13.06
B _{0.15} P _{0.8}	14.63	19.27	33.90	20.30	7.13	21.88	49.31	6.60	1.00	8.93	9.28
B _{0.3} P _{0.8}	15.69	14.51	30.20	12.59	1.12	36.76	50.47	7.45	2.13	10.38	12.84

分 CaSO₄ 与 CA 矿物反应形成了比设计值更高的 C₄A₃S^[23]。

结合图1中的XRD谱及表3的XRD定量分析结果可知,硼/磷复合掺杂有利于增加 c-C₄A₃S 含量,同时有利于 C₂S 以高温晶型存在。在总矿物组成基本不变的前提下,复合掺杂提高了 c-C₄A₃S 含量并降低了 o-C₄A₃S 含量。横向对比硼、磷离子掺杂效果可得,硼、磷掺杂均促进 c-C₄A₃S 的形成,但当离子掺量较高时,硼离子掺量提高对 c-C₄A₃S 形成的促进作用减弱。例如,比较 B_{0.15}P_{0.8} 和 B_{0.3}P_{0.8} 两组熟料,尽管前者硼离子掺量更低,但 c-C₄A₃S 含量仍然高约 5%。与此同时,在表3可以看到,硼/磷复合掺杂能够降低熟料中 β-C₂S 含量,稳定熟料中的高温晶型 C₂S,且这种作用在磷掺量较高时表现更为明显。例如,相比于对照组熟料, B₀P_{0.8} 熟料中 α'_L-C₂S 含量高约 15%, B_{0.15}P_{0.8} 熟料中 α-C₂S 含量高约 15%。横向对比结果表明,磷离子有助于熟料中高温晶型 C₂S 的稳定,且随着掺量提升这一效果更加明显。硼掺杂对 C₂S 的作用主要体现在其对

β-C₂S 的稳定上,这一性质在高磷含量熟料中表现得尤为明显: B₀P_{0.8} 熟料中 β-C₂S 仅在约 15%,随着硼掺量的增加,β-C₂S 含量明显上升,在 B_{0.3}P_{0.8} 熟料中 β-C₂S 达到约 36%,其含量增加量近 21%。由此可知,使用过量硼离子进行复合掺杂将减弱掺杂活化的效果。在所有掺杂熟料中, B_{0.3}P_{0.8} 组熟料形成最多的 α-C₂S,含量达到 20.3%。

图2、图3分别是离子复合掺杂条件下熟料样品扫描电镜照片及 EDS 能谱分析图。结合图3a~图3c 的能谱和原子比例可见, C₂S 以卵粒状存在, C₄A₃S 以六方块状存在。图2d 中的熟料扫描电镜照片显示, B₀P_{0.8} 熟料形貌发生了显著改变,究其原因可能是离子掺杂使熟料发生了溶蚀现象。对图3c、图3d 中熟料形貌的能谱分析表明,磷可以固溶于 C₂S 矿物中。由图2e、图2f 照片可见,随着硼的引入, B₀P_{0.8} 熟料产生的微观形貌变化情况明显减轻, C₂S 矿物形貌基本恢复到卵粒状。这说明硼/磷复合掺杂能够减轻磷单独掺杂情况下的溶蚀现象。

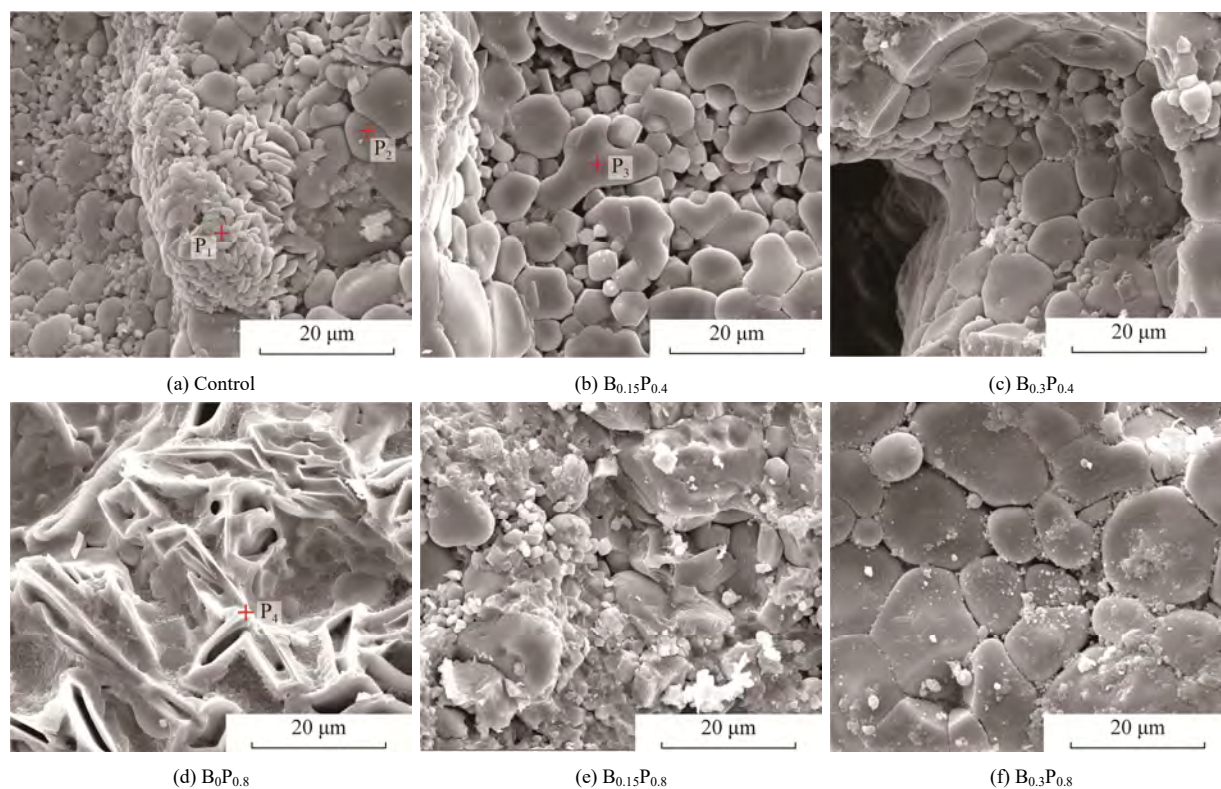
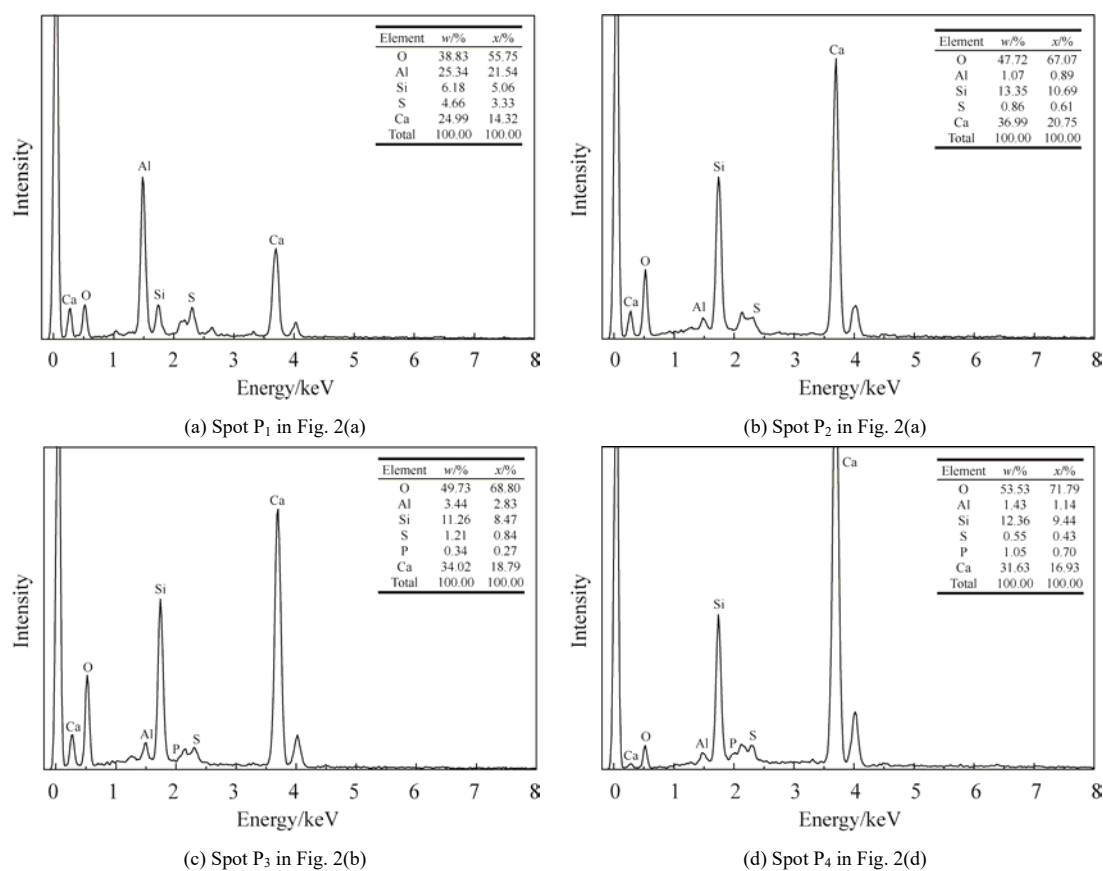


图 2 熟料样品的扫描电镜照片
Fig. 2 SEM micrographs of clinker samples



x is mole fraction.

图 3 熟料样品的 EDS 能谱分析
Fig. 3 EDS spectra of clinker samples

2.2 复合掺杂对熟料活性的影响

图 4 分别是不同硼、磷掺杂量的熟料水化放热速率及累积放热曲线。结果表明, 对照组及各掺杂熟料均出现了 3 个较明显的放热峰。首先是在水化开始的 5 min 内, 出现 1 个尖锐的放热峰, 这主要是由于熟料矿物(C_4A_3S 、f- $CaSO_4$ 、铁相)的溶解及 C_4A_3S 的快速水化。随后 0.2~1.0 h 前后进入诱导期, 这一时期熟料中 C_4A_3S 水化产物以及溶解产生的 Ca^{2+} 和 $[PO_4]^{3-}$ 结合形成的 $Ca_2(PO_4)_3$ 在熟料表面形成保护层, 一定程度上减缓水化速率^[15,20]。1~3 h 前后所有熟料相继出现第 2 放热峰, 水化重新加速, 形成较多的水化产物。对比图 4a、图 4c 中各组熟料的水化放热速率曲线可知, 磷掺杂熟料的第 1 放热峰峰强出现不同程度的降低, 且随着磷掺杂量的提升, 初始放热峰峰强下降更加明显。这说明在水化开始阶段, 磷掺杂降低了熟料矿物的初始溶解速度。在所有掺杂样品中均观察到了诱导期缩短和第 2 放热峰提前。这说明硼/磷复合掺杂使得熟料水化

大量形成钙矾石的时间提前。同时, 掺杂熟料的第 2 放热峰高于未掺杂熟料, 说明离子掺杂促进了熟料的早期水化。熟料放热速率增加是因为磷进入 C_4A_3S 矿物晶格, 使矿物内部产生缺陷, 更易参与水化反应^[11]。熟料的第 3 放热峰出现在 4~14 h 范围内, 其中对照组第 3 放热峰在 12 h 前后出现, 掺杂熟料第 3 放热峰在 4~8 h 内出现。产生这一放热峰的主要来源是 C_4A_3S 的进一步水化^[23], 水化放热峰的提前的原因是 P^{5+} 固溶于 C_4A_3S 中形成 c- C_4A_3S , 水化活性提高。在不同磷掺杂量条件下, 硼的加入普遍降低了第 1 放热峰的峰强并延长诱导期, 使早期水化放热速率略微下降。这可能归结于熟料中游离的硼对 C_4A_3S 的缓凝作用^[23]。图 4b、图 4d 的累积放热曲线显示对照组熟料 72 h 累积放热总量为 219.43 J/g, 各掺杂熟料 72 h 累计放热总量最高组和最低组分别为 $B_{0.3}P_{0.8}$ 组和 $B_0P_{0.4}$ 组, 放热总量分别为 242.95 J/g 和 219.60 J/g。上述结果表明各组掺杂熟料在 72 h 放热总量高于对照组, 说明复合掺杂提

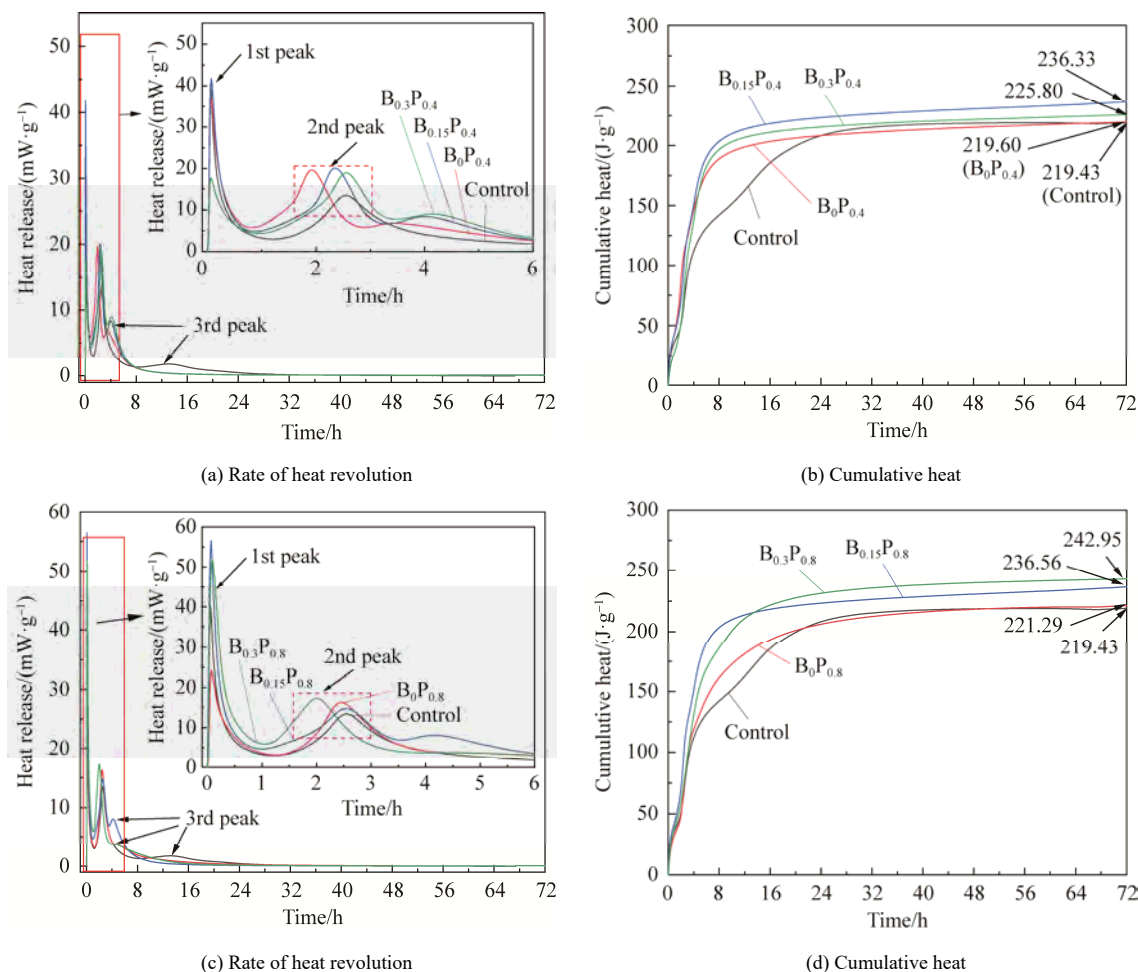


图 4 复合掺杂熟料样品的水化放热曲线
Fig. 4 Heat revolution curves of co-doped clinker samples

高了熟料的早期水化活性。

2.3 复合掺杂对熟料水化产物的影响

高硫型贝利特硫酸盐水泥熟料早期强度的主要来源是 C_4A_3S 水化形成的钙矾石, 中后期强度主要来源是 C_2S 水化形成的 C-S-H 凝胶, 以及 C_2S 与 $Al(OH)_3$ 凝胶共同水化形成的 C_2ASH (Stratlingite)^[16]。选取 1、3、28 d 水化样品研究复合掺杂对熟料水化产物的影响水化样品的 XRD 谱如图 5 所示。样品水化 1 d 时形成大量的 AFt, 并且这一阶段各熟料水化产物样品中的 AFt 含量基本没有差异。这与先前确定的水化放热总量在 1 d 前后相近的结果是

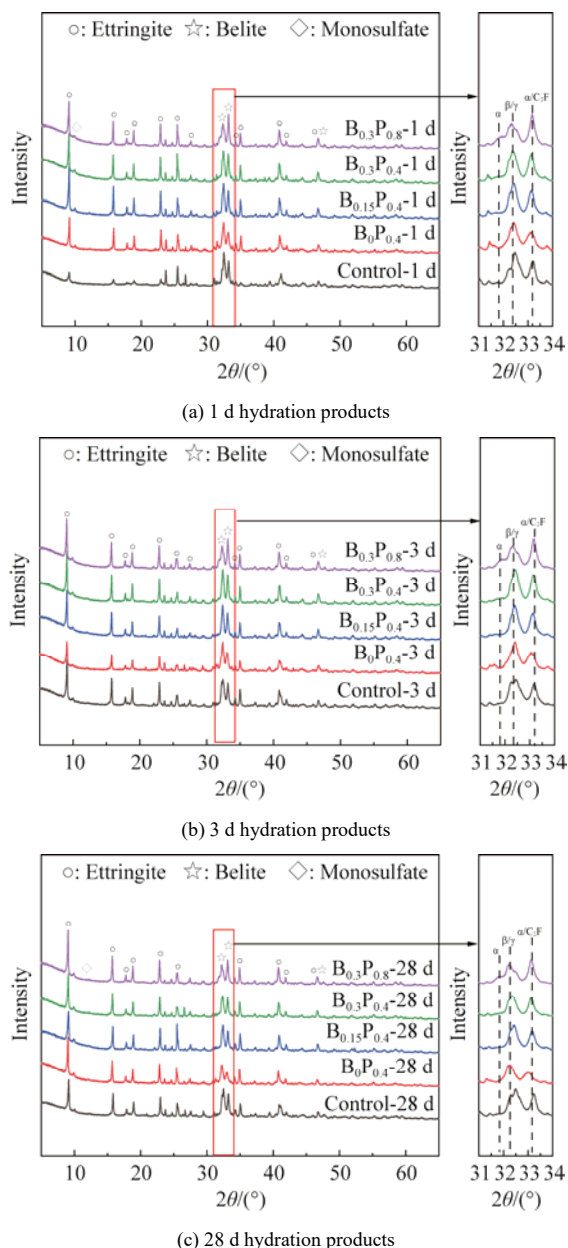


图 5 熟料样品水化产物 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of hydration products of co-doped clinker samples

吻合的。在 1 d 龄期条件下 XRD 谱上几乎观察不到 C_4A_3S 与 $CaSO_4$ 的峰, 说明二者已经基本水化完全, 同时由于熟料样品中石膏较为充足, 未在 XRD 谱中观察到 AFm 存在。3、28 d 龄期样品 XRD 谱中没有观察到新的水化产物形成。

图 6 为部分熟料水化产物 TG/DTG 曲线。DTG 曲线中 100~150 °C 的吸热谷是由于 AFt 和 C-S-H 凝胶的分解造成的, 除此之外在 150~250 °C 范围内也可能存在极少量的 AFm。28 d 水化产物 DTG 谱显示, 相比于对照组, 掺杂熟料水化样品在 100~150 °C 范围内产生明显的向左偏移。这主要是由于掺杂熟料中形成的 α - C_2S 在 28 d 龄期内水化形成分解温度更低的 C-S-H 凝胶。结合 2.1 章节中 α - C_2S 与 α' - C_2S 的形成, 说明了复合掺杂通过改变 C_2S 晶型促进了熟料后期水化。

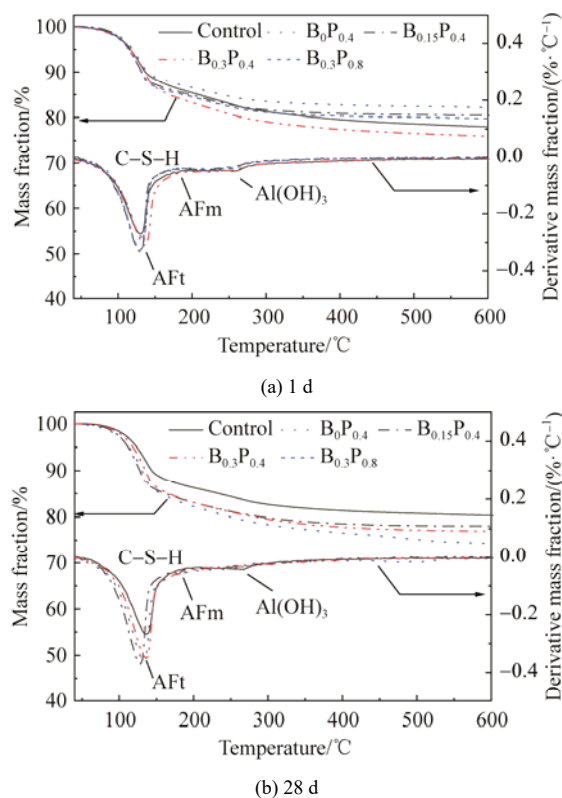


图 6 熟料样品水化产物 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curves of hydration products of co-doped clinker samples

对熟料 28 d 龄期水化产物 XRD 和热重定量分析结果分别如表 4、表 5 所示。XRD 定量分析结果表明, 钙矾石的含量占比在 51%~54%, AFm 的量低于 1%。这说明 28 d 龄期下 C_4A_3S 的水化产物主要为钙矾石。热重定量分析结果表明, 相比于对照组, 掺杂组水化产物 60~200 °C 产物百分比差值上

升 0.2%~3.0%，考虑到 60~200 °C 范围内可能分解的水化产物包括钙矾石、AFm 和 C-S-H 凝胶^[28]，结合上述 XRD 定量分析结果，在钙矾石和 AFm 的量基本一致的情况下，熟料 TG 曲线上产物百分比差值的来源应当来自于 C₂S 水化生成的 C-S-H 凝胶。

表 4 水化产物 XRD Rietveld 定量分析

Table 4 Rietveld Quantitative Analysis of Hydration Products

Samples	Ettringite	Monosulphate
Control_28 d	54.10	0.55
B ₀ P _{0.4} _28 d	52.63	0.63
B _{0.15} P _{0.4} _28 d	51.88	0.77
B _{0.3} P _{0.4} _28 d	52.87	0.79
B _{0.3} P _{0.8} _28 d	53.86	0.32

表 5 水化产物热重定量分析

Table 5 Thermogravimetry Quantitative Analysis of Hydration Products

Samples	D ₆₀	D ₂₀₀	Difference
Control_28 d	99.95	86.21	13.74
B0P1_28 d	99.19	85.24	13.95
B1P1_28 d	99.67	82.23	17.44
B2P1_28 d	99.84	83.07	16.77
B2P2_28 d	99.86	83.06	16.80

D₆₀ represents the percentage of product in the sample at a temperature of 60 °C, and D₂₀₀ represents the percentage of product in the sample at a temperature of 200 °C.

2.4 复合掺杂对熟料强度的影响

图 7 为水灰比为 0.5 条件下熟料样品各龄期砂浆强度。硼/磷复合掺杂主要影响了 28 d 强度：相比于对照组，掺杂熟料 7 d 龄期前抗压强度基本不变，而 28 d 抗压强度提升较为明显。结合水化量热的分析结果，尽管掺杂提高了熟料 3 d 水化放热总量，

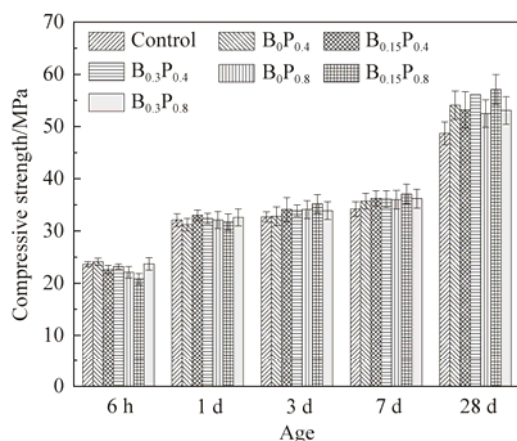


图 7 复合掺杂熟料样品的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of co-doped clinker samples

然而其强度与对照组相比基本没有变化。各组掺杂熟料 28 d 龄期抗压强度均有不同程度的提高，例如，B_{0.15}P_{0.8} 熟料在 28 d 抗压强度提高了 8.7 MPa。结合上述晶体结构、水化热、TG/DTA 分析结果，硼/磷复合掺杂一定程度上提升熟料的后期强度，且 3~28 d 抗压强度增长值均高于对照组。这是因为离子掺杂提升了熟料中的 α-C₂S 及 α'-C₂S 含量，使得熟料具有更高活性。

3 结论

1) 硼/磷复合掺杂对熟料矿物 C₂S 活化表现出显著的协同作用，提高了熟料中 α-C₂S 的含量，但使用过量的硼进行复合掺杂将降低活化的效果。同时，复合掺杂能够促进 c-C₄A₃S 的形成。磷单独掺杂熟料表面出现了溶蚀现象，硼/磷复合掺杂条件下这种溶蚀现象减弱。

2) 硼/磷复合掺杂降低了熟料矿物的初始溶解速率，但熟料中 C₄A₃S 水化反应得到加速，缩短了诱导期和加速期，提高了熟料的早期水化活性，然而早期抗压强度并没有明显提升。复合掺杂熟料中形成了更多的 α-C₂S 和 α'-C₂S，掺杂熟料水化在 7 d~28 d 龄期内形成了更多的 C-S-H 凝胶。

3) 硼/磷复合掺杂显著提高了熟料 28 d 抗压强度。硼/磷复合掺杂是提高熟料后期强度、改善其性能发展不匹配的有效方法之一。

参考文献:

- [1] 李娟, 周春英, 杨亚晋. 高贝利特硫铝酸盐熟料矿物组成优化[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(11): 1618–1624.
LI Juan, ZHOU Chunying, YANG Yajin. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(11): 1618–1624.
- [2] 兰明章, 靳耀乐, 葛仲熙, 等. 游离石膏对高贝利特硫铝酸盐水泥熟料烧成的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(10): 3054–3059.
LAN Mingzhang, JIN Yaole, GE Zhongxi, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2018, 37(10): 3054–3059.
- [3] 杜鹏, 贾斐涵, 卢晓磊, 等. 利用固体废弃物煅烧硫铝酸盐水泥熟料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 340–353.
DU Peng, JIA Feihan, LU Xiaolei, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(2): 340–353.
- [4] 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.
SHEN Yan. Study on preparation of high sulfur belite sulphoaluminate cement from phosphogypsum(in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University.
- [5] 耿永娟. 石油焦脱硫灰渣制备硫铝酸盐水泥的反应动力学、水化动力学及性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学.
GENG Yongjuan. Study on reaction kinetics, hydration kinetics and properties of sulphoaluminate cement prepared from petroleum coke

- desulfurization slag(in Chinese, dissertation). Qingdao: Qingdao Tehcnology University.
- [6] 郭伟, 李东旭, 陈建华, 等. 机械活化煅烧煤矸石水泥的早期水化过程[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1): 94–98.
GUO Wei, LI Dongxu, CHEN Jianhua, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(1): 94–98.
- [7] 黎奉武, 黄少文, 贾江涛. 利用钙铝渣和低品位铝矾土制备贝利特硫铝酸盐水泥的研究[J]. 水泥, 2012(6): 10–12.
LI Fengwu, HUANG Shaowen, JIA Jiangtao. Cement(in Chinese), 2012(6): 10–12.
- [8] QUILLIN K. Performance of belite–sulfoaluminate cements[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(9): 1341–1349.
- [9] HARGIS C W, KIRCHHEIM A P, MONTEIRO P J M, et al. Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye’elimite,) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide[J]. Cem Concr Res, 2013, 48: 105–115.
- [10] MORSLI K, DE LA TORRE Á 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.
- [11] LI J, ZHOU Chun Ying, YANG ya jin. Effects of foreign ions on minerals of high belite-calcium sulfoaluminate cement[J]. Mater Sci Forum, 2013, 743–744: 239–244.
- [12] CUESTA A, LOSILLA E R, ARANDA M A G, et al. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(4): 598–606.
- [13] BENARCHID M Y, DIOURI A, BOUKHARI A, et al. Hydration of iron–phosphorus doped dicalcium silicate phase[J]. Mater Chem Phys, 2005, 94(2/3): 190–194.
- [14] KOUMPOURI D, ANGELOPOULOS G N. Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement[J]. Cem Concr Compos, 2016, 68: 1–8.
- [15] BENARCHID M Y, ROGEZ J. The effect of Cr_2O_3 and P_2O_5 additions on the phase transformations during the formation of calcium sulfoaluminate $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ [J]. Cem Concr Res, 2005, 35(11): 2074–2080.
- [16] ZEA-GARCIA J D, SANFELIX S G, VALLCORBA O, et al. Hydration activation of alite-belite-ye’elimite cements by doping with boron[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2020, 8(9): 3583–3590.
- [17] CUBEROS A J M, DE LA TORRE Á G, ÁLVAREZ-PINAZO G, et al. Active iron-rich belite sulfoaluminate cements: clinkering and hydration[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(17): 6855–6862.
- [18] SHEN Y, YANG D Y, ZHANG M, et al. Active sulfate-rich belite sulfoaluminate cement[J]. Adv Cem Res, 2017, 29(4): 166–173.
- [19] HUANG Y B, QIAN J S, KANG X J, et al. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: influence of P_2O_5 and F on the clinker formation and cement performances[J]. Constr Build Mater, 2019, 203: 432–442.
- [20] LI J, MA B, ZHOU C Y, et al. Study on mechanism of chemical activation for minerals of high belite-calcium sulfoaluminate clinker[J]. J Sustain Cem Based Mater, 2014, 3: 13–23.
- [21] HUANG Y B, QIAN J S, LIU C Z, et al. Influence of phosphorus impurities on the performances of calcium sulfoaluminate cement[J]. Constr Build Mater, 2017, 149: 37–44.
- [22] BEN HAH M, WINNEFELD F, PISCH A. Advances in understanding ye’elimite-rich cements[J]. Cem Concr Res, 2019, 123: 105778.
- [23] LAI G C, NOJIRI T, NAKANO K I. Studies of the stability of $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ doped by minor ions[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(5): 743–754.
- [24] 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: 180–202.
- [25] PÉREZ-BRAVO R, MORALES-CANTERO A, BRUSCOLINI M, et al. Effect of boron and water-to-cement ratio on the performances of laboratory prepared belite-ye’elimite-ferrite (BYF) cements[J]. Materials, 2021, 14(17): 4862.
- [26] HÖKFORS B, BOSTRÖM D, VIGGH E, et al. On the phase chemistry of Portland cement clinker[J]. Adv Cem Res, 2015, 27: 50–60.
- [27] KAREN S, RUBEN S, BARBARA L. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials[M]. 北京: 科学出版社, 2021: 160–175.