

$C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 对硅酸盐水泥体积稳定性与力学性能的影响

裴天蕊¹, 齐冬有², 邹德麟³, 赵卫丽⁴, 汪智勇², 郝禄禄³, 王亚丽¹, 张 钰², 刘洪印³

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 建筑材料工业技术监督研究中心, 北京 100024;

3. 中核国电漳州能源有限公司, 福建 漳州 363300; 4. 国家建筑材料展贸中心, 北京 100080)

摘 要:针对预制构件存在早期强度发展不足, 后期体积稳定性差的缺点, 以无水硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)和硬石膏($C\bar{S}$)作为调控胶凝材料, 针对 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 对硅酸盐水泥体积稳定性和力学性能的影响机理进行了探讨, 对制备体积稳定的早强硅酸盐水泥基胶凝材料具有一定的指导意义。先用自由膨胀率与抗压强度分析了 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 水泥浆体的体积及力学性能变化规律, 再用 X 射线衍射仪、热分析仪、压汞仪和扫描电镜探究了该体系膨胀及水化机理。结果表明: $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 能改善硅酸盐水泥的体积稳定性, 提高其早期强度, 加速水泥的水化进程。当 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 含量为 10%、 $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ 摩尔比为 11 时, 12 h 钙矾石(Aft)含量可达 5.61%, 28 d 含量为 8.51%。 $C_4A_3\bar{S}$ 和 $C\bar{S}$ 的水化作用会消耗硅酸盐矿物水化产生的 $Ca(OH)_2$ 。细针棒状的 Aft 生长在水泥硬化浆体的表面及孔隙中, 与水化硅酸钙(C-S-H)凝胶在水泥浆体中相互胶结, 使得孔径明显细化, 最可几孔径减小至 12 nm, 水泥浆体的 28 d 总孔隙率下降至 17.24%, 结构更加致密, 利于硅酸盐水泥体积稳定性发展。

关键词:硅酸盐水泥; 无水硫铝酸钙; 硬石膏; 水化; 体积稳定性

中图分类号: TQ172.72 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1520-12

网络出版时间: 2024-02-23



随着装配式建筑的迅速发展, 预制混凝土构件的低碳高效生产成为业界关注的热点。在常温下实现预制构件模具快速周转, 要求预制构件具有较高的早期强度^[1-2]。硅酸盐水泥(PC)作为制备预制构件最重要的胶凝材料, 存在早期强度发展不足、后期体积收缩的缺点, 同时每 1 kg 熟料中硅酸盐水泥熟料碳排放高达 0.820 kg^[3]。现阶段常采用蒸汽养护的方式以提高预制构件的早期强度^[4-6], 但是高温蒸养会给构件性能产生负面影响。比如: 升温过程孔隙率变大形成连通孔造成体积膨胀、降温过快产生收缩应力导致构件开裂、能耗大不环保及后期稳定性差等问题^[7-8]。因此保证免蒸养预制构件的体积稳定性具有重大意义。

为实现免蒸养预制构件的体积稳定性, 可以在硅酸盐水泥中引入膨胀剂, 利用膨胀剂自身膨胀实现对混凝土收缩的补偿^[9-10]。目前常见的膨胀剂主要有氧化钙类^[11]、硫铝酸钙类^[12-13]以及氧化镁类^[14-15], 水化生成氢氧化钙、钙矾石和氢氧化镁等结晶体。这些结晶体在生长过程中产生的体积

膨胀在水泥浆体内部产生压应力, 可以抵消胶凝材料的收缩应力, 进而补偿混凝土的收缩变形, 降低混凝土收缩开裂的可能性。

无水硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)是 K 型膨胀剂的主要成分^[16], 与石膏快速反应生成钙矾石^[17]是 $C_4A_3\bar{S}$ 作为膨胀剂的基础。李彪等^[18]发现, K 型膨胀剂主要在水化前 3 d 快速膨胀, 而在 3 d 后膨胀速度有所缓慢。Peiyu Yan 等^[19]发现, 在掺入 10%硫铝酸钙型膨胀剂后, 初始水化阶段产生一定程度的膨胀, 同时其 1 a 后膨胀率值仍然保持在 0.01%~0.04%的范围内。但需注意的是温度超过 70 °C 会阻碍钙矾石的形成, 甚至导致钙矾石的破坏, 形成延迟钙矾石^[20]破坏混凝土结构的进程。Zhang 等^[21]发现硅酸盐水泥水化 500 d 后, 水养护整个水化阶段中并不会生成延迟钙矾石, 此时自由膨胀率约 0.03%。在 $C_4A_3\bar{S}$ 水化生成钙矾石的过程中时, 水化前期易生成尺寸小的钙矾石晶须, 钙矾石晶须通过晶体生长或吸水膨胀长大, 进而产生膨胀。但这一过程需要石膏参与反应。因为在缺少硫的情况下形成的单硫

收稿日期: 2023-09-01。 修订日期: 2023-10-29。

基金项目: 北京市科技计划项目(Z221100007522002)。

第一作者: 裴天蕊(1997—), 女, 博士研究生。

通信作者: 王亚丽(1978—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-01. Revised date: 2023-10-29.

First author: PEI Tianrui (1997—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 15731322092@163.com

Correspondent author: WANG Yali (1978—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangyali1978@bjut.edu.cn

型水化硫铝酸钙(AFm)并不会产生膨胀^[22]。适量钙矾石膨胀产生的压应力可以抵消硅酸盐水泥干缩引起的拉应力,避免了体积变化导致的开裂的风险^[23]。刘杰等^[24]对掺 HCSA 膨胀剂水泥长期膨胀应力进行了测试,研究发现,水化 551 d 后,膨胀剂掺量为 10%时,长期浸水条件下的试样较干燥条件下试样自膨胀压力变化仅为 0.04%,具有较好的长期稳定性。Li 等^[25]用钢纤维与硫铝酸盐膨胀剂制备了自密实混凝土。研究表明,硫铝酸盐基膨胀剂最佳掺量为 10%,尽管膨胀剂的膨胀效果随着钢纤维体积分数的增加而降低,但混凝土的早期与 180 d 性能均有所提高,同时满足设计要求。V. Ganga 等^[26]认为在混凝土中 K 型膨胀剂掺量不宜超过 15%,这与 Chaunsali 等^[23]的观点一致。

因硫铝酸钙盐水泥(CSA)含有大量 $C_4A_3\bar{S}$ 和石膏($C\bar{S}$)的缘故,研究者常利用 CSA 来提高 PC 的早期强度与体积稳定性。研究表明,PC-CSA 体积稳定性较好的主要原因是 CSA 水化会发生微膨胀,补偿 PC 水泥水化产生的收缩,在适当范围内 CSA 用量越大,干燥收缩率越低^[4]。Jaime S.K. Yeung 等^[27]实验结果表明,CSA 水泥在 PC 中掺量为 25%时,混凝土 1a 力学性能稳定发展。但 CSA 含量过高会造成试样过度膨胀,导致试样开裂^[23]。杨林等^[28]与 Chaunsali 等^[23]均以 30%CSA-70%PC 复配(CSA 品牌不同),但其试样自由膨胀率相差较多。不同种类的 CSA 膨胀能力不同,这是因为不同种类 CSA 中 $C_4A_3\bar{S}$ 和 $C\bar{S}$ 的相对含量不同,影响到体系中水化产物的组成^[29-30]与钙矾石的饱和度^[27],进而影响复合体系膨胀性能的发展。然而,在确保强度的前提下,目前尚无确切结论表明哪种 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 的配比可以获得更优异的体积稳定性与力学性能。

为了优化硅酸盐水泥性能,满足预制构件需求,本研究通过改变 $C_4A_3\bar{S}$ 与 $C\bar{S}$ 在硅酸盐水泥中的相对含量($C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ 摩尔比与 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 掺量)进行了多组实验,探究了 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系的自由膨胀率与抗压强度变化规律,以优选出最佳 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 掺量。再对体系的水化进程、物相组成及微观结构演变进行了表征,探究 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 对硅酸盐水泥水化的影响机理,为制备体积稳定并快速水化的免蒸养预制构件提供相应的指导与理论基础。

1 实验

1.1 原材料

1.1.1 无水硫铝酸钙 将 $CaCO_3$ 、 Al_2O_3 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 按照摩尔比为 3:3:1 配制成 $C_4A_3\bar{S}$ 生料

并混匀、压制、烘干,再置入 1 350 °C 的高温马弗炉中煅烧,保温 4 h,高温下取出并鼓风急冷至室温,破碎并粉磨至通过 80 μm 方孔筛,置于干燥皿中保备用。表 1 为煅烧后 $C_4A_3\bar{S}$ 的矿物组成。

表 1 制备 $C_4A_3\bar{S}$ 实际矿物组成

Table 1 Actual mineral composition for preparation of ye'elinite

w/%				$R_{wp}/\%$
$C_4A_3\bar{S}$	$C\bar{S}$	Al_2O_3	CaO	
97.92	0.58	0.78	0.72	11.059

w is mass fraction. $C_4A_3\bar{S}$ is anhydrous calcium sulfoaluminate. $C\bar{S}$ is anhydrite.

1.1.2 熟料与石膏 实验用硅酸盐水泥熟料(PC 熟料)密度为 3.219 g/cm³,来自唐山冀东水泥三友有限公司;硬石膏密度为 2.939 g/cm³,来自唐山北极熊建材有限公司。

表 2 原材料的化学组成

Table 2 Chemical composition of raw materials w/%

Material	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	ZnO
Portland clinker	2.89	14.29	0.33	0.01	0.38	77.46	0.27	0.26	3.80	0.16
Anhydrite	0.39	1.97		52.74	0.06	41.08	0.03		0.15	

表 3 硅酸盐水泥熟料矿物组成

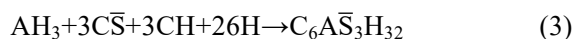
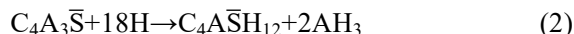
Table 3 Mineral composition of Portland cement clinker w/%

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	f-CaO	Total
53.12	22.80	7.41	10.72	0.93	94.98

C_3S is tricalcium silicate. C_2S is dicalcium silicate. C_3A is tricalcium aluminate. C_4AF is tetracalcium aluminoferrite.

1.2 配比设计

$C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系水化是 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 $C_4A_3\bar{S}$ 与 $C\bar{S}$ 等矿物之间的协同水化。加入 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 后,石膏充足时 $C_4A_3\bar{S}$ 与 $C\bar{S}$ 反应生成 AFt 和 AH_3 [式(1)];石膏不足时, $C_4A_3\bar{S}$ 自水化生成 AFm 和 AH_3 [式(2)]。当环境中同时存在过量石膏和氢氧化钙时,铝胶进一步与 $C\bar{S}$ 、 $Ca(OH)_2$ 反应生成 AFt[式(3)],即 $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ 摩尔比决定水化产物种类^[17],见表 4。



依此,设计了 4 个不同的 $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ 摩尔比 x ,分别是 2、5、8、11,同时设置 5 种 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 掺量 5%、10%、15%、20%、25%共 20 组交叉实验。配料设计如表 5 所示。10%-x2 编号代表该试样

$C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 在硅酸盐熟料中的掺量为 10%，同时 $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ 摩尔比 $x=2$ 。

表 4 $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ 摩尔比对 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 水化产物的影响

Table 4 Effect of molar ratio of $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ on hydration products of $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ /%

Molar ratio of $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ (x)	Hydration product
$0 < x < 2$	AFt, AFm, AH_3
$x=2$	AFt, AH_3
$2 < x < 8$	AFt, AH_3
$x \geq 8$	AFt

表 5 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系配料设计

Table 5 Ingredient design of $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC system

Number	w/%			Molar ratio of $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$
	Portland clinker	$C\bar{S}$	$C_4A_3\bar{S}$	
Blank	100			
5%-x2	95	1.54	3.46	2
10%-x2	90	3.08	6.92	2
15%-x2	85	4.63	10.37	2
20%-x2	80	6.17	13.83	2
25%-x2	75	7.71	17.29	2
5%-x5	95	2.64	2.36	5
10%-x5	90	5.27	4.73	5
15%-x5	85	7.91	7.09	5
20%-x5	80	10.54	9.46	5
25%-x5	75	13.18	11.82	5
5%-x8	95	3.2	1.8	8
10%-x8	90	6.41	3.59	8
15%-x8	85	9.61	5.39	8
20%-x8	80	12.82	7.18	8
25%-x8	75	16.02	8.98	8
5%-x11	95	3.55	1.45	11
10%-x11	90	7.1	2.9	11
15%-x11	85	10.66	4.34	11
20%-x11	80	14.21	5.79	11
25%-x11	75	17.76	7.24	11

1.3 方法

1.3.1 力学性能 按表 5 配比准确称量并预混均匀，水灰比为 0.35，浆体成型为 20 mm×20 mm×20 mm 的净浆试块。测定相应龄期的抗压强度，平均值定义为抗压强度。试样用异丙醇终止水化。

1.3.2 体积稳定性 试样体积稳定性测试参考 JC/T 313—2009《膨胀水泥膨胀率试验方法》。试件水养 24 h 后脱模，测量每组的初始长度 l_1 。随后，将试件水养至特定龄期，测试样品长度，记为 l_x ，(精确至 0.001 mm)。水泥试体膨胀率根据式(4)计算：

$$E_x = \frac{l_x - l_1}{250} \times 100\% \quad (4)$$

式中： E_x 为试样膨胀率，单位为%； l_x 为试样长度，单位为 mm； l_1 为试样初始长度，单位为 mm；250 为试样有效长度。

1.3.3 水化产物相组成 用 X 射线衍射仪 (D/Max-RB) 分析了水化产物的相组成，速度 2 (°)/min，步长 0.02°， 2θ 范围为 5°~50°，Cu (K_α) 靶。内掺 10% α - Al_2O_3 ，并采用 TOPAS 4.2 软件对试样进行定量分析。

采用同步热分析仪 (NETZSCH STA 449F3) 对试样进行热重分析。实验从室温加热至 600 °C，升温速率控制为 10 °C/min。

钙矾石含量计算方法如下：

$$w_{AFt} = w_{Rietveld} / [1 - w(H_2O_{bound})] \quad (5)$$

式中： w_{AFt} 为水化产物中钙矾石的含量，%； $w_{Rietveld}$ 为 TOPAS 4.2 软件定量出的 AFt 含量，%； $w(H_2O_{bound})$ 为试样结合水含量，%，结合水由灼烧法测得。

1.3.4 微观结构 采用压汞法 (AutoPore IV 9500 V1.09, Micromeritics Instrument 公司) 表征试样的孔隙结构。

采用扫描电子显微镜 (JSM-7610F) 观察 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系水化产物的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 对硅酸盐水泥自由膨胀率的影响

图 1 为 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系中不同胶凝材料组成 3、7、14 d 和 28 d 的自由膨胀率。由图 1 可见，在掺加 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 之后，试样的体积均有所增加，试样自由膨胀率随 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 掺量的变化而变化。从图 1a 可以看出， $x=2$ 时，在水化前 7 d 试件膨胀明显，7 d 后体积缓慢膨胀，随着 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 总掺量增多，试件自由膨胀率增幅较大，按试样 28 d 自由膨胀率大小排序为：25%-x2、20%-x2、15%-x2、10%-x2、5%-x2，其中 25%-x2 试件自由膨胀最大，可达到 1.458%，15%-x2、10%-x2、5%-x2 比较稳定，在 0.1% 左右。图 1b 为 $x=5$ 时试样体积稳定性的变化，体系中 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 总含量越多，试件自由膨胀率越大。25%-x5 试件自由膨胀率最大，7 d 时已达 2.501%，14 d 时已无法测量；20%-x5 试件膨胀次之，14 d 自由膨胀率为 3.784%，28 d 无法测量。 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 总掺量越少，水泥体系越稳定。 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 总掺量 $\leq 15\%$ 的试样，试件 14 d 后体积逐渐稳定，而 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S} > 15\%$ 的试样，后期体积快速增长。5%-x5

试样水养时自由膨胀率最小, 为 0.122%。 $x=8$ 的试样体积稳定性规律如图 1c 所示。5%-x8 和 10%-x8 组试件膨胀主要发生在前 7 d, 7 d 后体积较为稳定, 28 d 自由膨胀率分别为 0.125%、0.24%。 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 掺量 $>15\%$ 后, 试样随着龄期的增加而逐渐膨胀直至溃散, 结合抗压强度可知, 20%-x8 试样溃散速度

快于 20%-x5 和 20%-x11, 也就是说 20%-x8 的 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 膨胀能力更大。 $x=11$ 的试样中 25%-x11 试件膨胀最大(见图 1d)。15%-x11 组试样的自由膨胀率持续增长。5%-x11 和 10%-x11 组体积变化同样主要发生在前 7 d, 7 d 后体积趋于稳定, 水化至 28 d 时膨胀率分别为 0.132%、0.279%。

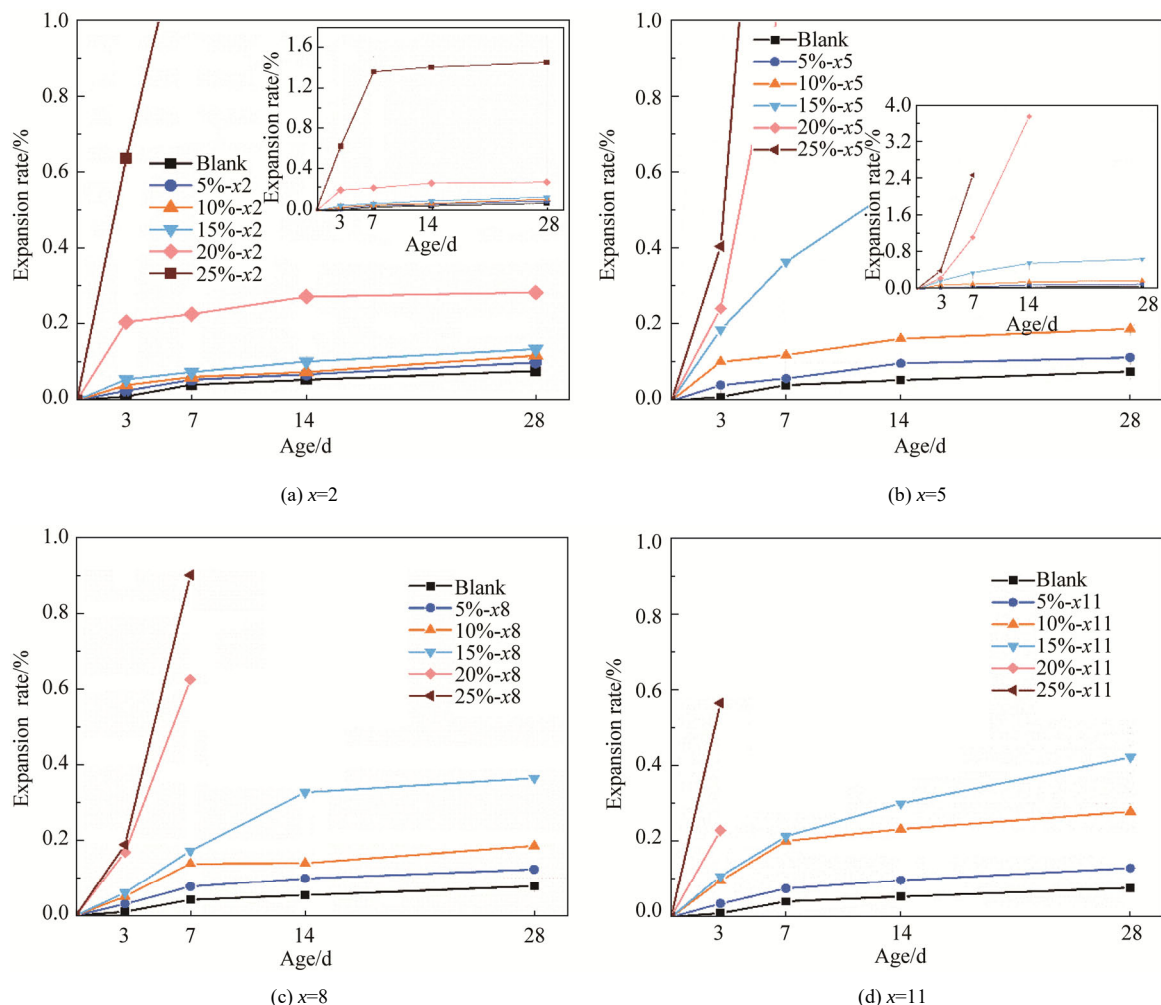


图 1 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 含量对 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系自由膨胀率的影响
Fig. 1 Effect of $C_4A_3\bar{S}$ -CS content on expansion rate of $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC system

综上所述, $C_4A_3\bar{S}$ -CS 掺量 $\leq 15\%$ 的试样自由膨胀率较小, 体积稳定性较好, 且水化进行到 14 d 后, 自由膨胀率变化趋于稳定, 28 d 后试样膨胀率并未发生明显变化。为满足预制构件快速脱模的要求, 要求预制构件有较高的早期强度, 因此体系的力学性能同样值得关注。 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系的试样随着摩尔比与掺量的变化强度发展速率不同, 其力学性能变化将在下一节讨论。

2.2 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 对硅酸盐水泥抗压强度的影响

图 2 为 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系各试样 8、12 h 和 1、3、7、28 d 的抗压强度。由图 2a 可见, $x=2$ 的试样

抗压强度均随龄期的增长而增大, 但此时只有 10%-x2 试样的 1 d 的抗压强度略高于空白组。水化到 28 d 时, 5%-x2 试样强度最高, 为 58.95 MPa, 较空白组提高 7.06%。由图 2b 可见, $x=5$ 的试样中 10%-x5 与 15%-x5 的试件抗压强度发展较好, 在水化前 3 d, 10%-x5 试样抗压强度最高, 水化后期, 15%-x5 试件强度最高, 28 d 可达 63.70 MPa。当掺量高于 20% 时, 试样强度出现倒缩现象, 水化龄期为 28 d 时 20%-x5 试样严重变形, 强度倒缩仅剩 1.28 MPa, 25%-x5 试件已经溃散。由图 2c 可见, $x=8$ 的试样的抗压强度发展过程中, 只有

10%-x8 试样强度发展一直高于空白样。由图 2d 可见, $x=11$ 的试样的抗压强度发展过程中, 5%-x11 与 10%-x11 试样的抗压强度高于空白组, 其中 10%-x11 试样强度最高在所有试样中发展最好, 净浆的 12 h、1 d 抗压强度分别为 7.65 MPa 与 20.77 MPa, 较空白试样增加 102%与 35%; 同时

28 d 时抗压强度可达 80.40 MPa, 提高 46.02%。当 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 掺量达到 15%时, 试样强度虽随着龄期的增长而增加, 但是抗压强度已低于空白样。 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 掺量大于 20%时, 随着水化龄期的增加, 试样强度同样出现倒缩, 25%-x11 试件在 28 d 时已经溃散。

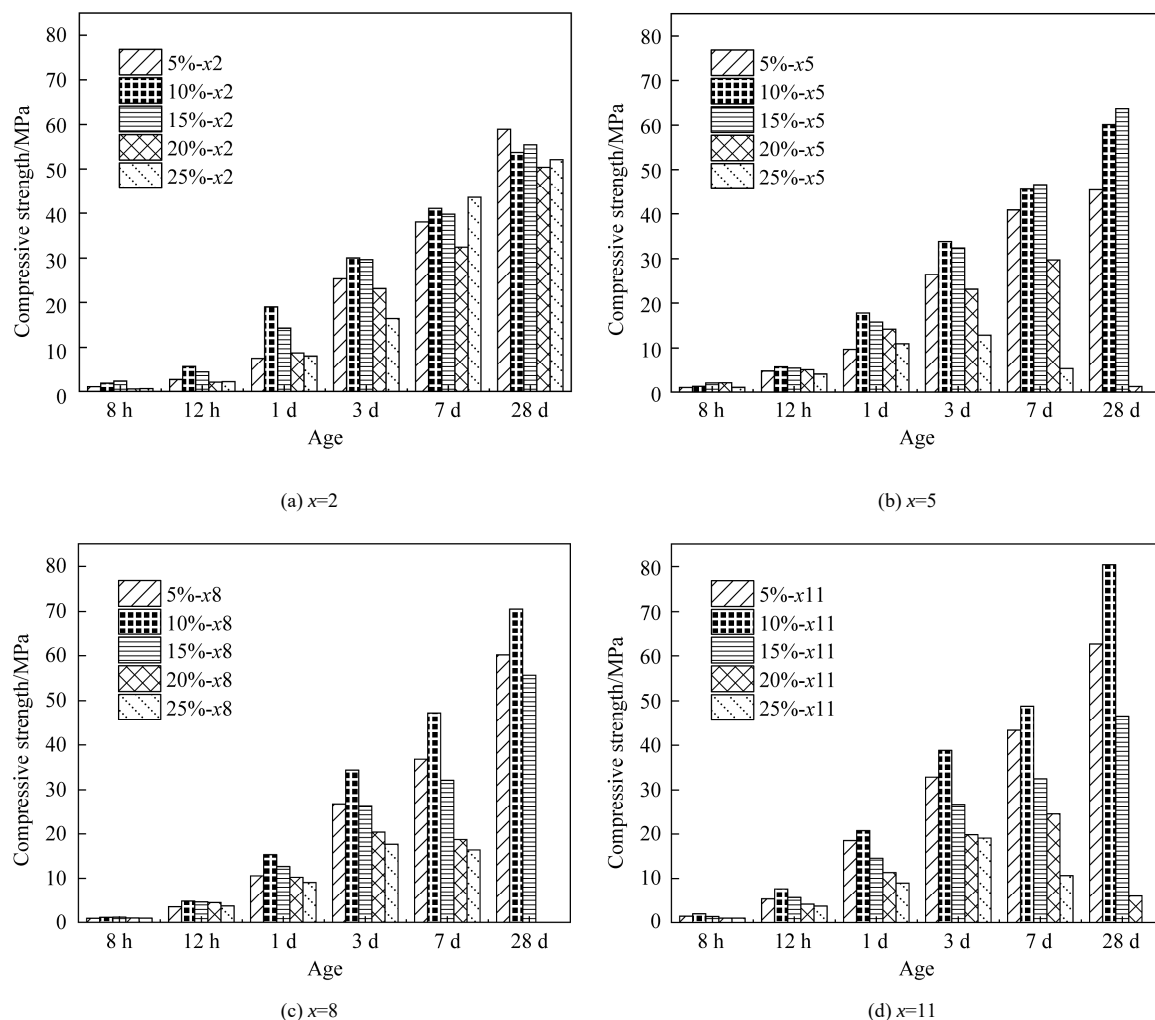


图 2 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 含量对 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系抗压的影响

Fig. 2 Effect of $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ content on compressive strength of $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC system

整体上 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 能显著提高 PC 熟料的早期抗压强度^[31], 其中 10%-x11 试样体积稳定性较好的同时强度发展最好。然而 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 复合体系的体积稳定性和早期强度发展受 $C\bar{S}$ / $C_4A_3\bar{S}$ 摩尔比与 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 总掺量影响的关键原因是体系钙矾石的生成量^[29, 32]。因此, 需要进一步探究 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 水化过程中水化产物(如钙矾石等物相)组成以及微孔结构的变化规律, 从而明确 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 对硅酸盐水泥熟料的早期性能的影响机理。接下来选取摩尔比为 11 的组对 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系的水化与膨胀机理

进行讨论。

2.3 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系水化产物相组成分析

图 3 为 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系在水化 28 d 后的 XRD 谱。由图 3a 可见, x 水化产物 $Ca(OH)_2$ 和 AFt 的衍射峰, 此外还有未水化的 $C\bar{S}$ 和 C_3S 、 C_2S 等其他熟料矿物的衍射峰。此时 C_3A 与 C_4AF 已经反应完全, 所以没有检测其衍射峰。由图 3b 可见, 在掺入 $C_4A_3\bar{S}$ 和 $C\bar{S}$ 后, 随着 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 掺量的增加, 谱中钙矾石的衍射峰逐渐增大。10%-x11 试样中 $Ca(OH)_2$ 衍射峰最低(见图 3c), 说明生成的 $Ca(OH)_2$ 被 $C_4A_3\bar{S}$ 和

CS 消耗。AFt 和 $Ca(OH)_2$ 的衍射峰峰强差距较大, 表明 AFt 和 $Ca(OH)_2$ 相对含量相差较多。 $C_4A_3\bar{S}$ -CS

掺量达到 15% 时, 可以检测到少量的未反应完的硬石膏。

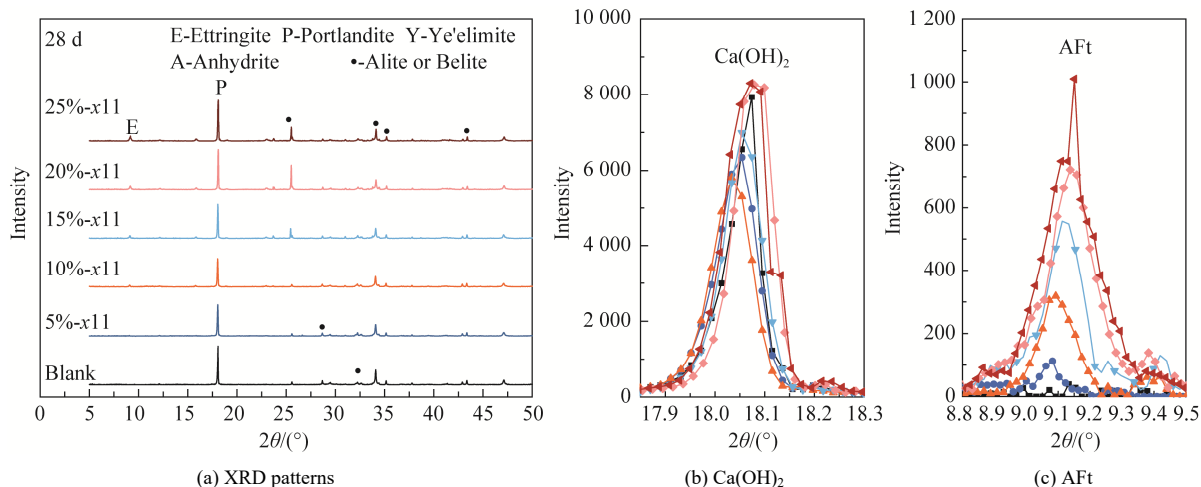
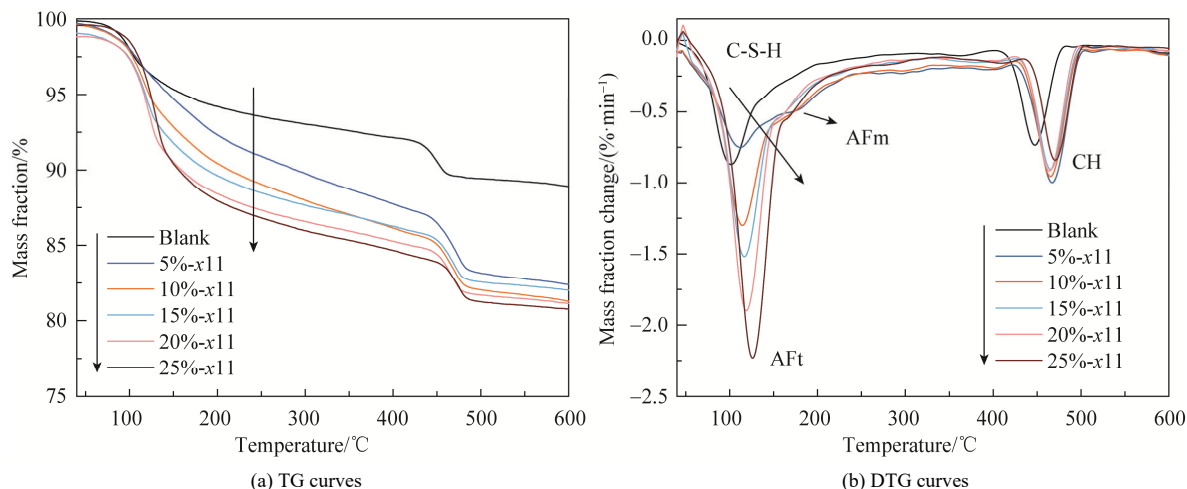


图 3 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 含量对 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系 28 d XRD 谱的影响

Fig. 3 Effect of $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC system on XRD patterns of $C_4A_3\bar{S}$ -CS content at 28 d



C-S-H is calcium silicate hydrate. AFt is ettringite. AFm is single sulfur hydrated calcium sulfoaluminate. CH is calcium hydroxide.

图 4 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 含量对 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系 28 d TG 和 DTG 曲线的影响

Fig. 4 Effect of $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC system on TG and DTG curves of $C_4A_3\bar{S}$ -CS content at 28 d

进一步通过热重分析检测体系中非晶相的变化规律。图 4 为 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系在水化 28 d 后的 TG 及 DTG 谱。由图 4 可见, $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系浆体水化产物主要是 AFt、 $Ca(OH)_2$ 、C-S-H 凝胶和少量的 AFm。随着 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 掺量的增加, 体系的质量损失率分别为 11.10%, 17.60%, 18.72%, 17.99%, 18.86% 和 19.25%。DTG 曲线在 120 $^\circ C$ 和 200 $^\circ C$ 处出现 2 个峰值, 分别与钙矾石和 AFm 的脱水有关。 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 对硅酸盐水泥膨胀性能的影响属于钙矾石型膨胀, 钙矾石在成型浆体中生长受限, 随着晶体长大, 钙矾石对周围浆体环境的压力逐渐增大, 当达到一定阈值后使得试样逐渐溃散。图 5 为不同掺量 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 试样中 28 d 钙矾石含量变化。由图 5

可见, 水化进行到 28 d 时, 钙矾石的含量随着 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 掺量的增加而依次增多, 同时试样膨胀率与形成的钙矾石数量成正比^[34]。钙矾石含量小于 8.51% 时, 随着含量的增加, 抗压强度增加, 钙矾石起到密实孔隙的作用; 但当钙矾石含量多于 8.51% 时, 其带来的膨胀增大, 水泥力学性能开始下降。钙矾石含量达到 14.10% 时试样膨胀现象明显, 力学性能已出现明显倒缩, 因此在水泥基材料中要严格控制钙矾石的含量。在 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系水化反应中, 钙矾石的来源有 3 个: 1) $C_4A_3\bar{S}$ 与 CS 反应, 2) $C_4A_3\bar{S}$ 的自水化, 3) 熟料中的铝酸盐相与 CS 反应。体系内的 $C_4A_3\bar{S}$ 与铝酸盐相同时和石膏反应, 熟料矿物的溶出使得孔隙溶液处于高碱度状态,

同时使得 Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} 等离子浓度过饱和, 加快了钙矾石的成核速率, 形成的钙矾石晶核较多, 利于钙矾石晶体生长并引起膨胀。由于 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和 $\text{C}\bar{\text{S}}$ 是同比增加的, 体系不缺少石膏, 因此 AFm 生成量极少。

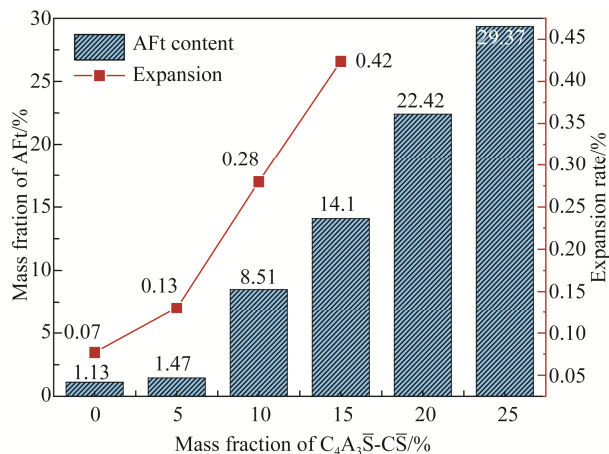
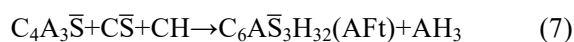


图5 钙矾石含量的变化及其与自由膨胀率的关系

Fig. 5 Variation of ettringite content and corresponding relationship with free expansion rate

图6为通过TOPAS分析软件以Rietveld拟合精修法对10%-x11试样的物相组成变化进行XRD半定量分析。由图6可见, 10%-x11试样水化发展迅速, 钙矾石含量在水化前期快速增长, 后期缓慢增加并趋于稳定。10%-x11试样钙矾石含量12 h为5.61%, 在7 d时已达8.35%, 28 d时AFt含量为8.51%, 后期钙矾石数量增长极其缓慢。在28 d时, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 、 $\text{C}\bar{\text{S}}$ 与 C_3A 已反应完全, 不会再产生额外的钙矾石, 从而影响试样长期体积稳定性。伴随着硅酸盐水泥熟料中阿利特(Alite)与贝利特(Belite)的逐渐水化, 氢氧化钙与非晶相的含量缓慢增加, 试样的晶胶比处于稳定状态, 浆体内部内应力也不会发生大的变化。Yan等^[19]研究也证明了试样在掺入膨胀剂后发生了微膨胀, 14、28 d试样的线膨胀率变化极小, 1 a后试样体积仍能保持稳定。PC熟料遇水后快速溶解, 液相环境中 Ca^{2+} 的浓度迅速提高, 在其颗粒表面迅速生成C-S-H凝胶与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [见式(6)], 形成的水化产物会导致诱导期的产生。如式(7)~式(9)所示, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-C}\bar{\text{S}}$ 水化会消耗 C_3S 与 C_2S 的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成钙矾石, 促使水化反应正向进行, 加速了水化产物在对空隙结构的填充速度^[17]。钙矾石作为膨胀源, 其在特定范围内的增加不仅不会造成结构损坏, 反而会补偿水泥在工程应用中的收缩问题, 利于预制构件长期体积稳定性的发展。



或者生成:

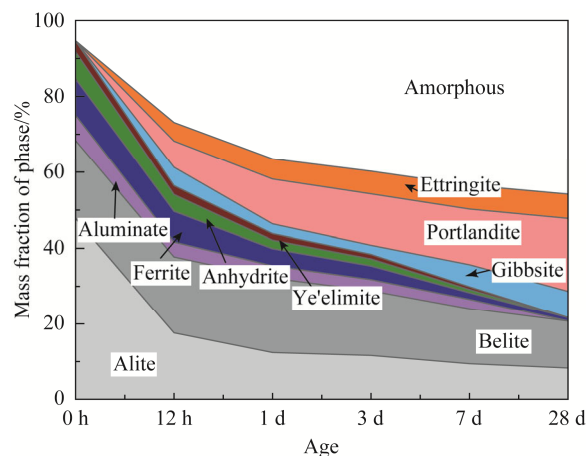


图6 10%-x11试样的XRD定量分析

Fig. 6 Phase evolution of 10%-x11 samples determined by XRD-Rietveld

2.4 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-C}\bar{\text{S}}$ 对硅酸盐水泥孔径分布的影响

根据孔径大小可以将孔分为粗孔(1 000~15 μm)、大毛细孔(50 nm~10 μm)、小毛细孔(10~50 nm)毛细孔(10.00~0.01 μm)和凝胶孔(100~5 $\text{\AA}$)^[33], 大毛细孔中的水与自由水作用相同, 主要影响水泥的强度和渗透性, 小毛细孔和凝胶孔会产生表面张力, 使水泥收缩。

图7为x11组试样水泥石28 d时的孔径分布。从图7a可见, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-C}\bar{\text{S}}$ 的加入改变了样品的累积孔隙体积, 空白组、5%-x11、10%-x11、15%-x11与20%-x11试样的孔隙率分别为18.33%、24.37%、17.24%、31.98%与32.19%。由图7b可见, 空白试样具有双峰特征, 这可能是因为熟料中的 C_3S 在水化过程中由于空间有限, 生成的C-S-H凝胶成为了“薄膜屏障”, 将内外部的水泥浆体隔离开, 但同时内部水化产物在不断水化, 因此内部水化产物更为密实, 孔径较小。在掺入 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-C}\bar{\text{S}}$ 之后, 试样双峰特征消失。从图7b可以看出, 随着 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-C}\bar{\text{S}}$ 掺量的增加, 试样凝胶孔逐渐减少, 这与试样凝胶逐渐减少有关, 与TG结果相符。5%-x11和10%-x11试样的孔大都小于100 nm, 15%-x11试样的孔径小于400 nm, 20%-x11试样部分孔径已经>1 000 nm。随着 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-C}\bar{\text{S}}$ 掺量增加, 试样最可几孔径逐渐增大, 水泥石自由膨胀率逐渐增加。10%-x11试样的最可几孔径小于5%-x11试样, 这是10%-x11试样强度最高的原因, 但与10%-x11自由膨胀率大于

5%-x11 并不矛盾,可能是 10%-x11 试样中生成的钙矾石比 5%-x11 试样多,填充孔隙的同时补偿收缩,

导致 10%-x11 试样孔径分布较窄,同时总孔隙率较小,但自由膨胀率比 5%-x11 试样大。

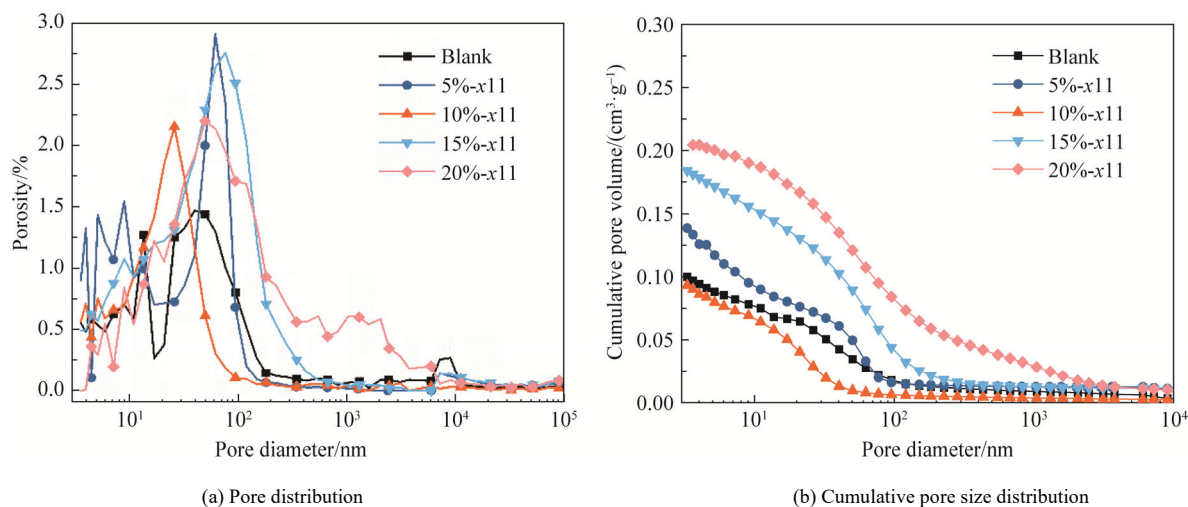


图 7 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 含量对 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系 28 d 孔结构的影响

Fig. 7 Effect of $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC system on pore structure of $C_4A_3\bar{S}$ -CS content at 28 d

2.5 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 对硅酸盐水泥微观形貌的影响

$C_4A_3\bar{S}$ -CS 对硅酸盐水泥膨胀性能的影响,除了从水化产物物相组成角度讨论外,还应讨论水化产物的生成位置^[10]与结晶情况^[34]。本研究采用扫描电镜对钙矾石微观形貌、生成位置及结晶情况进行分析。首先通过对比 x11 组 28 d 微观形貌,探究对钙矾石形貌及生成位置对膨胀性能的影响,如图 8 所示。图 8a 为 5%-x11 试样水化 28 d 时的 SEM 照片。由图 8a 可见,水化 28 d 时,在结构中可以看到 $Ca(OH)_2$ 和极少量钙矾石,少量的钙矾石并不足以填充孔隙和微裂缝。10%-x11 试样,钙矾石数量明显增多,短细针棒状的 AFt 均匀的生长在浆体表面及孔隙中,裂缝中细小的钙矾石相互搭接交错生长,包裹着许多空隙,被限制在界面区,并有效地填充了该区域,不同尺寸的钙矾石晶体和粒子之间搭接而成的桥梁所形成的网络使体系结构更加牢固,结构更加致密。从 15%-x11 硬化浆体 SEM 图中可以看到浆体结构中到处充斥着钙矾石,钙矾石有棱柱状、针状、团簇状等多种不同的形态,大尺寸棱柱状钙矾石横穿在水泥浆体中。大尺寸钙矾石长大产生的膨胀应力破坏了浆体结构,扩大了内部孔隙,导致水泥石结构疏松体积增大,力学性能下降。 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 掺量达 20% 后,可以看到大量粗柱状和团簇状的钙矾石和颗粒状的 C-S-H 凝胶, C-S-H 凝胶附着在钙矾石团簇表面,使得钙矾石体积扩张加剧,水泥石结构疏松,强度严重倒缩。x11 组水泥石的微观形貌很好的解释了 28 d 时

10%-x11 组水泥试块强度最高且体积稳定性最佳的原因。从 10%-x11 和 20%-x11 试样可以明显看出钙矾石的生成量与生成位置的区别。10%-x11 中的钙矾石含量为 8.51%,钙矾石填充在浆体孔隙中,同时 C-S-H 凝胶能将 AFt 等其它水化产物胶结在一起,使水泥石性能提升。20%-x11 中的钙矾石含量明显增多,同时钙矾石尺寸较大,钙矾石长大产生的膨胀使得试样内部裂缝宽度增加,整体结构疏松,孔隙增多,致使强度降低且体积稳定性不良。

钙矾石结晶程度对于水泥石体积稳定性的影响同样值得关注。钙矾石结晶应力的产生需要建立在钙矾石体积分数的基础上, XRD 定量仅可以得到钙矾石的质量分数,进而得到钙矾石的总体积分数。但并不是所有的钙矾石都会产生结晶压力,能产生结晶应力的钙矾石有 2 种:一种是在小孔隙中生长的钙矾石(大孔中的钙矾石由于有足够的生长空间,不会对孔壁产生压力),另一种是晶体尺寸足够大的钙矾石(可以填充大孔)。由此可知,水泥石中可以产生结晶应力的钙矾石的体积分数远小于水泥石中钙矾石晶体的总体积分数。通过对比 15%组 28 d 微观形貌,探究对钙矾石结晶程度对膨胀性能的影响。对比图 9 中 4 组试样中钙矾石的尺寸,可以明显的看到 15%-x5 试样中的钙矾石异常长大,尺寸明显大于其它试样,同时伴随着裂缝的产生。钙矾石的异常长大在水泥石中产生了较大的结晶应力,对应该组自由膨胀率较大。

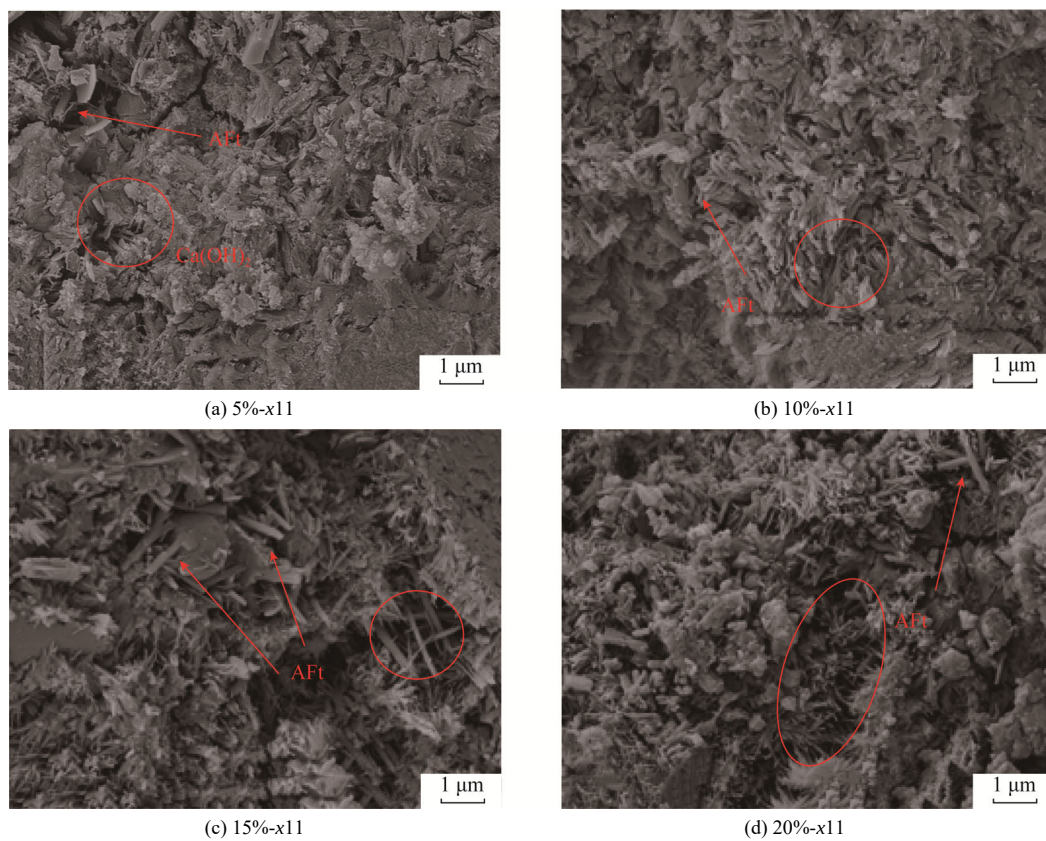


图 8 $C_4A_3\bar{S}$ -CS 含量对 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系 28 d 微观形貌的影响

Fig. 8 Effect of $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC system on micromorphology of $C_4A_3\bar{S}$ -CS content at 28 d

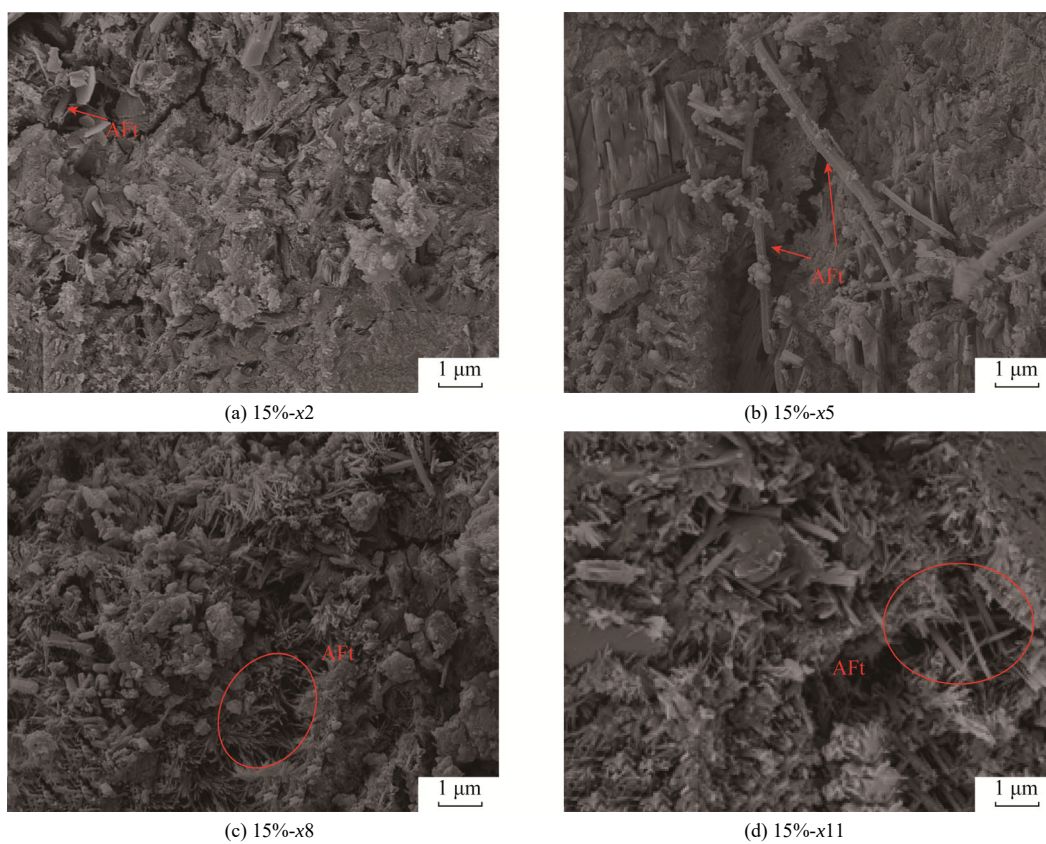


图 9 $C_4A_3\bar{S}$ /CS 摩尔比对 $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC 体系 28 d 微观形貌的影响

Fig. 9 Effect of $C_4A_3\bar{S}$ -CS-PC system on micromorphology of $C_4A_3\bar{S}$ /CS molar ratio at 28 d

3 结论

1) 10%掺量的 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 适当增加了硅酸盐水泥的膨胀变形, 限制其后期体积变形并使得膨胀率处于稳定状态。 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 的掺入也提高了硅酸盐水泥的早期力学性能, 对力学性能的发展具有积极作用。掺加 10% $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 且 $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ 摩尔比为 11 条件下, PC 熟料 12 h 强度可提高 102%, 28 d 自由膨胀率为 0.279%。

2) $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 体系早期强度高的主要原因有 3 个: $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 水化、 C_3A 与 $C\bar{S}$ 水化、 C_3S 的快速水化。 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 掺量增加利于 AFt 形成, 水化会消耗水化产物中的 $Ca(OH)_2$ 生成钙矾石引起膨胀, 加快硅酸盐相水化速率, 提高硅酸盐水泥水化程度。

3) $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC 水化生成的 AFt 可以补偿硅酸盐水泥熟料的自收缩, 短细针棒状的 AFt 生长在水泥硬化浆体的表面及孔隙中, 交错搭接填充孔隙, 使水泥总孔隙率降低, 最可几孔径减小。适量的 $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ 可以优化体系中 AFt 的分布, 同时避免 AFt 晶体尺寸异常长大引起的膨胀。

参考文献:

- [1] SHI J Y, LIU B J, WU X A, et al. Evolution of mechanical properties and permeability of concrete during steam curing process[J]. J Build Eng, 2020, 32: 101796.
- [2] CHANG Y, LI X D, MASANET E, et al. Unlocking the green opportunity for prefabricated buildings and construction in China[J]. Resour Conserv Recycl, 2018, 139: 259–261.
- [3] NIE S, ZHOU J, YANG F, et al. Analysis of theoretical carbon dioxide emissions from cement production: methodology and application[J]. J Clean Prod, 2022, 334: 130270.
- [4] ZHANG J J, YE C B, TAN H B, et al. Potential application of Portland cement-sulfoaluminate cement system in precast concrete cured under ambient temperature[J]. Constr Build Mater, 2020, 251: 118869.
- [5] LIU B J, XIE Y J, LI J. Influence of steam curing on the compressive strength of concrete containing supplementary cementing materials[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(5): 994–998.
- [6] BENAMMAR B, MEZGHICHE B, GUETTALA S. Influence of atmospheric steam curing by solar energy on the compressive and flexural strength of concretes[J]. Constr Build Mater, 2013, 49: 511–518.
- [7] AHMAD M R, CHEN B, HAQUE M A, et al. Multiproperty characterization of cleaner and energy-efficient vegetal concrete based on one-part geopolymer binder[J]. J Clean Prod, 2020, 253: 119916.
- [8] CHEN L, ZHENG K R, XIA T B, et al. Mechanical property, sorptivity and microstructure of steam-cured concrete incorporated with the combination of metakaolin-limestone[J]. Case Stud Constr Mater, 2019, 11: e00267.
- [9] 韩建国, 阎培渝, 侯维红. $C_4A_3\bar{S}$ - $CaSO_4$ - CaO 体系在硅酸盐水泥浆体中的膨胀能力[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(8): 1120–1125. HAN Jianguo, YAN Peiyu, HOU Weihong. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(8): 1120–1125.
- [10] 韩建国, 阎培渝, 侯维红. $C_4A_3\bar{S}$ - $CaSO_4$ - CaO 体系在硅酸盐水泥浆体中的膨胀机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1543–1551. HAN Jianguo, YAN Peiyu, HOU Weihong. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(11): 1543–1551.
- [11] YANG G, XU D S, HU Z L, et al. Tensile and compressive creep of UHSM with CaO -based expansive agent[J]. Constr Build Mater, 2022, 355: 129122.
- [12] GARCÍA CALVO J L, CARBALLOSA P, PEDROSA F, et al. Microstructural phenomena involved in the expansive performance of cement pastes based on type K expansive agent[J]. Cem Concr Res, 2022, 158: 106856.
- [13] ZENG L P, ZHAO S A, WANG W, et al. Accelerated early age hydration of cement pastes blended with sulfoaluminate expansive agent[J]. J Adv Concr Technol, 2021, 19(6): 655–667.
- [14] CAO F Z, YAN P Y. The influence of the hydration procedure of MgO expansive agent on the expansive behavior of shrinkage-compensating mortar[J]. Constr Build Mater, 2019, 202: 162–168.
- [15] ZHANG J A. Recent advance of MgO expansive agent in cement and concrete[J]. J Build Eng, 2022, 45: 103633.
- [16] HAN J G, JIA D, YAN P Y. Understanding the shrinkage compensating ability of type K expansive agent in concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 116: 36–44.
- [17] NIE S, ZHANG Q W, LAN M Z, et al. Fundamental design of low-carbon ordinary Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite blended system[J]. Cem Concr Compos, 2023, 139: 105053.
- [18] LI B, WU C, LI Y, et al. Expansive behavior of high-strength self-stressing and self-compacting concrete: experimental study and analytical model[J]. Constr Build Mater, 2022, 353: 129080.
- [19] YAN P Y, QIN X. The effect of expansive agent and possibility of delayed ettringite formation in shrinkage-compensating massive concrete[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(2): 335–337.
- [20] YAN P Y, QIN X, YANG W Y, et al. The semiquantitative determination and morphology of ettringite in pastes containing expansive agent cured in elevated temperature[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(9): 1285–1290.
- [21] ZHANG D, LI V C, ELLIS B R. Ettringite-related dimensional stability of CO_2 -cured Portland cement mortars[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(19): 16310–16319.
- [22] MEHTA P K. Expansion characteristics of calcium sulfoaluminate hydrates[J]. J Am Ceram Soc, 1967, 50(4): 204–208.
- [23] CHAUNALI P, MONDAL P. Influence of calcium sulfoaluminate (CSA) cement content on expansion and hydration behavior of various ordinary Portland cement-CSA blends[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(8): 2617–2624.
- [24] 刘杰, 张罗送, 孙涛, 等. 自膨胀锚固材料施工性能及长期稳定性研究[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(4): 656–665. LIU Jie, ZHANG Luosong, SUN Tao, et al. J Build Mater, 2019, 22(4): 656–665.
- [25] LI C Y, SHANG P R, LI F L, et al. Shrinkage and mechanical properties of self-compacting SFRC with calcium-sulfoaluminate expansive agent[J]. Materials, 2020, 13(3): 588.
- [26] GANGA V, SENTHIL SELVAN S. Influence of expansive cement on rheological, strength performance and morphological characteristics of self-compacting concrete[J]. Constr Build Mater, 2023, 368: 130407.
- [27] YEUNG J S K, YAM M C H, WONG Y L. 1-Year development trend

- of concrete compressive strength using Calcium Sulfoaluminate cement blended with OPC, PFA and GGBS[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 198: 527–536.
- [28] 杨林, 严云, 胡志华, 等. 硫铝酸盐水泥与硅酸盐水泥复配性能研究[J]. *水泥*, 2012(7): 7–10.
- YANG Lin, YAN Yun, HU Zhihua, et al. *Cement*, 2012(7): 7–10.
- [29] BOLAÑOS-VÁSQUEZ I, TRAUCHESSEC R, TOBÓN J I, et al. Influence of the ye'elimite/anhydrite ratio on PC-CSA hybrid cements[J]. *Mater Today Commun*, 2020, 22: 100778.
- [30] WINNEFELD F, MARTIN L H J, MÜLLER C J, et al. Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 155: 154–163.
- [31] ZHANG Y, ZHANG Z H, SHI C Q, et al. Development of a new calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimite) blended PII 52.5 cement[J]. *Adv Cem Res*, 2017, 29(9): 373–386.
- [32] DENG M, TANG M S. Formation and expansion of ettringite crystals[J]. *Cem Concr Res*, 1994, 24(1): 119–126.
- [33] SHAIKH F U A, SUPIT S W M. Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 99: 208–225.
- [34] MÜLLAUER W, BEDDOE R E, HEINZ D. Sulfate attack expansion mechanisms[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 52: 208–215.

Effect of $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ on Volumetric Stability and Mechanical Properties of Portland Cement

PEI Tianrui¹, QI Dongyou², ZOU Delin³, Zhao Weili⁴, WANG Zhiyong², HAO Lulu³, WANG Yali¹, ZHANG Yu², LIU Hongyin³

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Technicalsupervision & Research Center for China Building Materials, Beijing 100124, China; 3. Cnpn Guodian Zhangzhou Energy Co., Ltd., Zhangzhou 353300, Fujian, China; 4. China National Building Materials Exhibition & Trade Center, Beijing 100080, China)

Extended Abstract

Introduction With the rapid development of assembled buildings, the low-carbon and high-efficient production of precast concrete components becomes a hotspot for the industry. Portland cement (PC), as one of the most important cementitious materials for the preparation of precast components, has the disadvantages of insufficient early strength development and late volumetric shrinkage. To realize the volume stability of non-steam-cured precast components, expansion agents are often introduced into Portland cement. Sulphoaluminate cement (CSA) with a large amount of Ye'elimite and gypsum is often used to improve the early strength and volumetric stability of PC. Different types of CSA have different expansion capacities due to the different contents of Ye'elimite and gypsum, affecting the composition of the hydration products with the saturation of ettringite. In this paper, the mechanical properties and volumetric stability of the specimens were investigated via varying the relative contents of $C_4A_3\bar{S}$ and $C\bar{S}$ in Portland cement (i.e., $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ molar ratio and $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ content). The hydration process, phases composition, and the microstructure of system were characterized to analyze the effect of $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ on the hydration of Portland cement.

Methods Portland cement clinker (Tangshan Jidong Cement Sanyou Co., Ltd., China), and anhydrite (Tangshan Polar Bear Building Materials Co., China) were used as raw materials. $CaCO_3$, Al_2O_3 , and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ mixed in a molar ratio of 3:3:1 were heat-treated in a high-temperature muffle furnace for 2 h to obtain the $C_4A_3\bar{S}$ mineral. Four different $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ molar ratios of M, 2, 5, 8 and 11 were designed, while five $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ content levels of 5%, 10%, 15%, 20% and 25% were set up in a total of 20 sets of crossover experiments. The 10%-M2 represents the content of this sample of $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ in Portland cement clinker is 10% at the $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ molar ratio M of 2.

The water-cement ratio was 0.35, and the paste was molded as a net paste test block with the sizes of 20 mm×20 mm×20 mm. The compressive strength at the corresponding age was determined. The phase compositions of the hydration products were analyzed by a model D/Max-RB X-ray diffractometer and a model STA 449F3 thermal analyzer. The pore structure of the specimens was characterized by a model AutoPore IV 9500 V1.09 instrument.

Results and discussion $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ has an effect on the free expansion rate of Portland cement, and it can significantly increase the early compressive strength of Portland cement clinker. When the $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ content of $\leq 15\%$ in the sample, the free expansion rate is small, the volumetric stability is better. When hydration time is 14 d, the free expansion rate remains stabilized, and the expansion rate of the specimen does not change at 28 d. The free expansion rate of the sample is lower than that of the sample with $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$. The effect of $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ on the expansion properties of Portland cement belongs to the ettringite-type expansion. The key reason of the volume stability and early strength development of the $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -PC system is affected by the amount of ettringite. Ettringite growth in the molding paste is limited as the crystal grows, the pressure of ettringite on the surrounding paste environment gradually increases, reaching a certain threshold that makes the specimen gradually collapse. As a result, the amount of ettringite generation is strictly controlled. At ettringite content of less than 8.51%, the compressive strength increases with the increase of ettringite content. Ettringite plays a role of dense pore. However, at the ettringite content of more than 8.51%, the expansion increases with increasing ettringite content, and the mechanical properties of the cement begin to decrease.

The most available pore sizes of the specimens 10%-M11 were smaller than those of the specimens 5%-M11, while the specimens 10%-M11 have a narrower distribution of pore sizes and smaller total porosity, which can account for the maximum mechanical properties. The location and the crystallization situation of hydration products both have an influence on the expansion

properties of Portland cement. Ettringite fills the pores of the paste, and the C-S-H gel can adhere other hydration products such as ettringite to enhance the performance of the cement, and avoid the ettringite abnormal growth.

Conclusions The 10% content of $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ appropriately increased the expansion deformation of Portland cement, limited its late volumetric deformation and stabilized the expansion rate. The content of $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ also improved the early mechanical properties of Portland cement, having a positive effect on the development of mechanical properties. Under the condition of 10% $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ and the molar ratio of $\bar{C}\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ of 11, the compressive strength of Portland cement at 12 h was increased by 102%, and the free expansion rate at 28 d was 0.279%. There were three main reasons of high early strength in the $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ -PC system, *i.e.*, hydration of $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$, hydration of C_3A with $\bar{C}\bar{S}$, and rapid hydration of C_3S . The increased content of $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ facilitated the formation of ettringite, and hydration consumed $Ca(OH)_2$ in the hydration product to generate ettringite to cause the expansion, accelerating the hydration rate of the silicate phase and improving the cement hydration degree. The ettringite generated by the hydration of $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ -PC could compensate for the self-shrinkage of Portland cement, and the short and fine needle-like ettringite grew on the surface of the hardened cement paste and in the pores, and the staggered lapping filled the pores, reducing the total porosity of the cement and the most available pores. An appropriate amount of $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ could optimize the distribution of ettringite in the system, and avoid the expansion caused by the abnormal growth of ettringite crystal size.

Keywords Portland cement; Ye'elimite; anhydrite; hydration; volumetric stability