

晶种对硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料烧成的影响及机理

赵晓悦^{1,2}, 任雪红², 张 磊¹, 张文生², 叶家元², 张洪滔², 曹立学², 陈绍良²

(1. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384;

2. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

摘 要: 为了设计发展新型低钙水泥熟料, 采用原位高温 X 射线衍射、扫描电子显微镜及热分析等, 以硅酸盐水泥熟料中硅酸三钙(C₃S)、硅酸二钙(C₂S)等矿物为晶种, 研究了硅酸盐水泥熟料添加对硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料的形成、矿物组成和微观结构等的影响及其机理。结果表明: 硅酸盐水泥熟料的掺入促进了液相烧结, C₂S 和硫铝酸钙(C₄A₃S)晶粒尺寸增大。在熟料晶种中 C₂S 和铁相的诱导作用下, C₂S 和铁相的含量增加; 由于熟料晶种中 C₃S 在低温分解, 未能起到促进 C₃S 形成及其与 C₄A₃S 共存的作用, 且当硅酸盐水泥熟料掺量为 10% (质量分数) 时, C₄A₃S 含量明显降低。此外, 由于化学成分固溶变化, 熟料晶种促进稳定 β-C₂S 和 α-C₄A₃S, 但不利于高活性晶型矿物 α'-C₂S 和 c-C₄A₃S 的稳定。

关键词: 晶种; 低钙硅酸盐水泥熟料; 硫铝酸钙; 硅酸二钙; 硅酸三钙; 液相

中图分类号: TQ172.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0037-10

网络出版时间: 2024-10-25



硅酸盐水泥熟料(PC)以硅酸三钙(C₃S)为主要矿物, 是全球使用最广泛的熟料体系。然而, PC 生产过程中需要消耗大量石灰石资源, 且烧成温度高(1450~1500 °C)、CO₂ 排放量大^[1]。因此, 开发石灰石用量低的低钙水泥熟料矿相体系, 如硅酸二钙(C₂S)和硫铝酸钙(C₄A₃S)等组成的低碳水泥熟料替代传统的 PC^[2-3], 是从源头上实现降低水泥行业碳排放的重要途径。

硫铝酸盐水泥熟料(CSA)以 C₄A₃S 矿物为主, 生产过程中石灰石用量少、熟料烧成温度低, 可减少 35% 的 CO₂ 排放^[3]。然而, CSA 生产过程中需要消耗大量高品位铝矾土资源, 限制了其应用推广。相比于 CSA, 高贝利特硫铝酸盐水泥(BCSA)在生产过程中虽然降低了对高品位铝矾土的需求, 但其中后期强度发展缓慢的问题限制了该水泥的应用范围^[4]。为了保证熟料体系早后期性能的协同发展, 硫铝酸钙改性硅酸盐水泥(代号 S.M.P.^[5])得到了进一步的研究。它是由 C₄A₃S (3%~13%, 质量分数)代替部分铝酸三钙(C₃A)的硅酸盐水泥熟料, 但其主导矿物仍是 C₃S, 导致其碳排放仍然较高^[6]。为此,

结合 S.M.P. 和 BCSA 熟料的组成与性能特性, 本工作提出制备以 C₂S 为主导矿物的硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料新体系 C₃S/C₂S-C₄A₃S-C₄AF-CaSO₄。该体系使 C₄A₃S 取代硅酸盐水泥熟料中的 C₃A, 并使其发挥 C₃S 的早强作用, 显著降低高碳排放矿物 C₃S 的含量(<10%)。但是, 与 S.M.P. 水泥熟料体系相似, 其关键矿物 C₃S 和 C₄A₃S 存在难以共存的问题, C₃S 在 1250 °C 以上开始形成, C₄A₃S 在 1300~1350 °C 开始分解, 导致传统的水泥生产工艺很难实现其烧成制备, 往往通过添加助剂材料或采用特殊工艺才能实现^[7-10]。

已有研究表明, 通过在生料中添加熟料作为晶种, 借助晶种中已存在的 C₃S 矿物为晶核, 可打破熟料矿物自发形成过程, 降低矿物形成活化能, 加快 C₃S 成核速率, 提高硅酸盐水泥熟料的煅烧效能^[11]。从热力学上看, 晶种的作用主要是缩短甚至取消成核过程, 加快晶体形成, 加速熟料烧成^[12]。龚方田等^[11]在生料中添加 5% (质量分数) 晶种, 使 C₃S 的形成温度降低了 40 °C。陈芳明等^[13]研究了不同熟料晶种对硅酸盐水泥生料易烧性的影响, 结果

收稿日期: 2024-05-23。 修订日期: 2024-06-27。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52341202); 中国建材集团攻关专项(2021HX0304)。

第一作者: 赵晓悦(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 任雪红(1984—), 女, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2024-05-23. Revised date: 2024-06-27.

First author: ZHAO Xiaoyue (1999—), female, Master candidate.

E-mail: zhao_xyue@163.com

Correspondent author: REN Xuehong (1984—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: renxue968@163.com

表明, 品种改善了生料的易烧性, 并且在 4 种熟料矿物中, 品种对铁相形成的促进效果最明显。此外, 品种与萤石对熟料的形成均有促进作用, 复合掺杂作用效果更好。孙永泰^[12]利用磷渣和炉渣等工业废渣作为品种, 取得了显著的效果。工业废渣中的 C_3S 微晶体对熟料矿物的形成具有良好的诱导形核作用。在 S.M.P. 和本工作提出的硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料体系中, 尚未见有添加应用品种的研究。该体系中, 能否通过品种掺杂诱导, 促进熟料矿物快速形成, 实现 C_3S 和 C_4A_3S 的共存, 仍然未知。

本工作以硅酸盐水泥熟料中 C_3S 、 C_2S 等矿物为品种添加剂, 研究了添加硅酸盐水泥熟料对硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料烧成及矿物组成结构的影响, 并探究了其作用机理, 以期设计发展新型低钙水泥熟料提供理论与技术参考。

1 实验

1.1 原材料

所用石灰石、铝矾土、粉煤灰和硬石膏等工业原料为主要原料, 其化学组成如表 1 所示。为保证与设计矿物组成一致, Fe_2O_3 和 SiO_2 采用化学试剂(分析纯)原料。其中 SiO_2 经 950 °C 煅烧除去挥发份组分, 并在玛瑙研机中研磨 0.5 h。选取 C_3S 含量比较高的硅酸盐熟料作为品种, 采用 X 射线衍射仪结果 Rietveld 方法测定, 其主要矿物组成为: C_3S 70%、 C_2S 9%、 C_4AF 11%、 C_3A 3%

(质量分数)。

1.2 样品制备

硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料的矿物组成设计、品种掺入量、以及品种掺入后的化学组成见表 2。根据矿物组成, 计算原料配比并称取原料, 置于行星磨机中以 360 r/min 转速充分混匀并磨细 1 h。将生料取出, 按照 0%、1%、3%、5%、10%、12% (质量分数) 掺量加入硅酸盐水泥熟料品种, 对应 JC 样品编号分别为 JC1、JC2、JC3、JC4、JC5、JC6; JC-A 的生料中按照 0 和 10% 掺量加入硅酸盐水泥熟料品种, 对应编号分别为样品 JC-A₀ 和样品 JC-A₁₀。将上述生料进一步在翻转式混料机中充分混匀 9 h 后, 在生料中加入 8% (质量分数) 去离子水, 压制成 $\phi 33\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的生料片。将生料片在 105 °C 烘箱中烘干, 然后在 950 °C 马弗炉中保温 30 min, 随后立即转入 1350 °C 高温炉中保温 30 min。迅速取出样品, 风扇急冷至室温。将熟料粉磨 0.5 h, 得到硫铝改性低钙硅酸盐熟料。

表 1 工业原材料的化学组成

Table 1 Chemical compositions of industrial raw materials

Raw material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Loss
Limestone	0.61	0.05	0.19	55.9	0.01	0.42	42.64
Bauxite	17.99	54.44	5.98	2.74	0.32	0.06	15.02
Fly ash	52.47	34.02	2.92	38.46	0.69	0.27	2.32
Anhydrite	1.41	0.56	0.22	38.46	3.11	48.81	6.56

w is mass fraction.

表 2 熟料矿物组成设计及化学组成

Table 2 Proportion design of phases and chemical compositions of clinkers

Sample No.	Proportion design of mineral phases						Chemical composition					w/%
	C ₂ S	C ₃ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	C ₃ S	Crystal seed	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	
JC1	50	5	25	10	10	0	18.76	14.64	3.29	54.15	9.16	
JC2						1	18.42	14.61	3.09	53.18	8.70	
JC3						3	18.49	14.35	3.10	53.54	8.49	
JC4						5	18.56	14.10	3.12	53.90	8.28	
JC5						10	18.72	13.51	3.16	54.72	7.80	
JC6						12	18.80	13.24	3.18	55.10	7.58	
JC-A ₀	45	10	25	10	10	0	18.33	14.64	3.29	54.58	9.16	
JC-A ₁₀						10	18.19	13.47	3.33	54.76	8.17	

1.3 测试与表征

采用游标卡尺测量样品煅烧前后的直径, 计算样品的线性收缩率。根据《GB/T 176—2008 水泥化学分析方法》, 采用乙二醇-乙醇化学滴定法测定游离氧化钙(f-CaO)含量。采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测试熟料的矿物组成。工作条件: 一维阵列 LYNXEYE 探测器, Cu K_{α1,2} 衍射,

测试管电压和管电流分别为 40 kV 和 100 mA。采用 Rietveld 方法分析熟料中的矿物含量, 表 3 列出了 Rietveld 全谱拟合精修所用的晶体结构信息。采用荷兰帕纳科 Empyrean 锐影原位 X 射线衍射仪测试加热过程中熟料矿物的变化。工作条件: 采用 PIXcel3D 矩阵探测器, 测试管电压和管电流分别为 60 kV 和 60 mA, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描范围

5°~80°(2 θ), 加热速率 5 (°)/min。样品分别在 950、1100、1200、1250、1300 °C 停留测试, 其中, 在 950 °C 和 1300 °C 保温 30 min, 在 1100、1200 °C 和 1250 °C 保温 10 min。采用德国 NETZSCH STA 449F3 型热分析仪对生料进行差示扫面量热分析和热重分析(DSC-TG)。测试条件为: 测量生料样品的温度范围为 30~1400 °C, 升温速率为 10 °C/min, 保护气为氮气, 进气速率 20 mL/min。采用美国 FEI Quanta 250G 型场发射环境背散射电子照片模式(BSE)观察矿物形貌, 并采用英国 Oxford INCA X-MAX50 型 X 射线能谱仪(EDS)分析熟料中的元素组成及分布。

表 3 用于矿相 Rietveld 精修的 ICSD 卡片

Table 3 ICSD collection codes for all phases used for the Rietveld refinements

Phase	Space group	ICSD code	Reference
β -C ₂ S	<i>P2₁/n</i>	81096	[14]
α' -C ₂ S	<i>Pnma</i>	81097	[14]
α -C ₂ S	<i>P6₃/mmc</i>	81099	[14]
C ₃ S	<i>Cm</i>	64759	[15]
o-C ₄ A ₃ S	<i>Pcc2</i>	80361	[16]
c-C ₄ A ₃ S	<i>I4$\bar{3}$m</i>	9560	[17]
C ₄ AF	<i>Ibm2</i>	2841	[18–19]

2 结果与讨论

2.1 晶种添加对熟料线性收缩率的影响

图 1 为不同硅酸盐水泥熟料掺量时, 熟料样品的烧结线性收缩率。由图 1 可见, 硅酸盐水泥熟料掺量小于 10% 时, 样品的线性收缩率基本随其掺量的增加而逐渐增大, 且当掺量增加至 12% 时, 线性收缩率基本不再继续增大。这主要是由于熟料晶种促进了液相形成, 加速了固相反应的速率, 使得熟料烧结更加致密。与已有的研究中, 熟料晶种可以降低熟料液相形成温度, 增加液相量, 促进矿物形成的研究结果相吻合^[20]。此外, 熟料晶种掺量 $\leq 5\%$ 的样品在急冷过程中发生轻微分层开裂, 再次证实了适量的熟料晶种可促进熟料液相烧结, 提高了样品片的紧实度。

2.2 晶种添加对游离氧化钙含量的影响

表 4 为各样品 f-CaO 含量。水泥熟料中 f-CaO 含量反映了煅烧过程中化学反应程度, 是衡量熟料烧成的重要指标之一^[21]。由表 4 可知, 所有样品的 f-CaO 含量均较低, 说明熟料矿物已经充分形成。值得注意的是, 掺加熟料晶种后样品的 f-CaO 含量略高于不掺晶种的样品。这是由于添加熟料中 C₃S 在低温分解, 并未发挥到诱导 C₃S 形成的作用, 而

使体系中 CaO 成分相对化学计量比增高。后续原位高温 XRD 和 EDS 测试结果也证实了该结论。

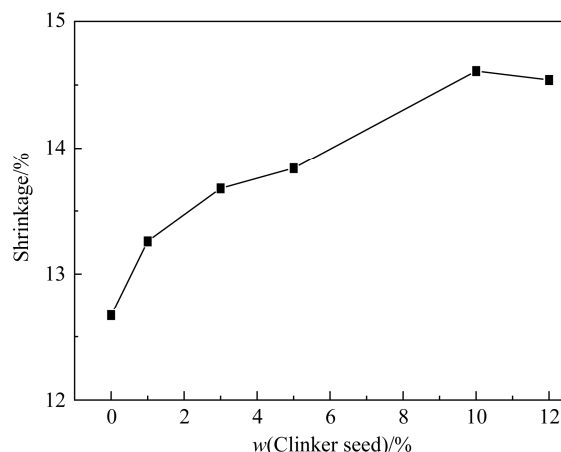


图 1 样品的烧结收缩率

Fig. 1 Sintering shrinkages of the samples

表 4 样品的游离钙含量

Table 4 Free lime contents of samples w/%

Sample No.	Clinker crystal seed content	Free lime content
JC1	0	0.13
JC2	1	0.20
JC3	3	0.23
JC4	5	0.21
JC5	10	0.21
JC6	12	0.28

2.3 晶种添加对熟料煅烧过程的影响

图 2 为掺加熟料晶种的生料在加热过程中的 DSC-TG 曲线。由图 2a 可见, 升温过程出现了 5 个吸热谷和 3 次质量损失。第 1 个吸热谷约在 500 °C, 并伴随微小的质量损失, 这源于铝矾土中矿物晶格破坏和结合水的挥发。700~800 °C 的吸热谷是由 CaCO₃ 分解形成的, 同时伴随显著的质量损失。1100~1200 °C 的吸热谷是由于 CaSO₄ 和过渡矿相硫硅酸钙(C₅S₂S)分解导致的(下文原位高温 XRD 测试结果证明了该现象), 其中 CaSO₄ 分解伴随少量 SO₃ 的质量损失。由图 2b 可见, 第 4 个吸热谷位于 1280 °C 左右, 对应液相形成^[22]。第 5 个吸热谷位于 1300 °C 左右, 对应 C₄A₃S 分解形成铝酸盐和硫酸盐矿物^[23]。由图 2 可见, 随熟料晶种掺量增加: 1) CaCO₃ 分解温度降低, 质量损失逐渐减少, 对应的吸热谷变得陡峭尖锐, 说明 CaCO₃ 分解速率加快; 2) CaSO₄ 和 C₅S₂S 的分解温度升高; 3) 1200~1300 °C 内吸热反应更加显著, 液相形成量增加, 这与 2.4.2 节的 XRD 定量分析表明的铁相含量增加的结果一致。

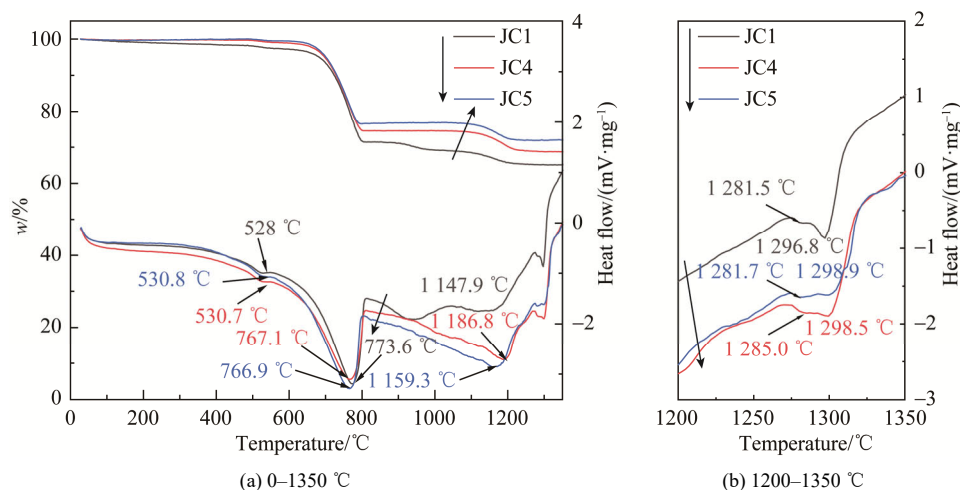


图2 生料的DSC-TG曲线
Fig. 2 DSC-TG curves of raw meals

2.4 晶种添加对熟料矿物组成的影响

2.4.1 XRD 分析 图3为各组熟料样品的 $20^{\circ}\sim 51^{\circ}$ XRD谱和局部区域的放大谱。由图3a可见,熟料样品的矿物组成主要为 C_2S 、 C_4A_3S 、 C_3S 、 C_4AF 、 $CaSO_4$,未发现 $f-CaO$ 的衍射峰,与化学滴定游离钙结果相符合。由图3b和图3c可见,随着熟料晶种的加入, C_4A_3S 和 C_2S 矿物晶体结构发生改变,而在XRD衍射角 $31^{\circ}\sim 32^{\circ}$ 之间的 C_3S 和 C_2S 的衍射主峰重叠,整体变化不明显。由图3b的 C_4A_3S 特征衍射峰可知,硅酸盐水泥熟料掺

入导致 C_4A_3S 晶型由高活性 $c-C_4A_3S$ 向 $o-C_4A_3S$ 转化^[24–25]。这可能由于熟料晶种引入的 C_4AF 诱导了熟料中铁相的形成,使 Fe_2O_3 在 C_4A_3S 中的固溶量减少所致^[26–27],与2.5节中EDS成分统计分析结果一致。图3c为 C_2S 特征指纹区 $29^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 和 $40^{\circ}\sim 44^{\circ}$ 范围的XRD谱。由图3c可见,相比于对照组,随熟料晶种掺量增加, $\beta-C_2S$ 的衍射峰逐渐增强, $\alpha'-C_2S$ 的衍射峰减弱,这表明熟料晶种添加促进了 $\beta-C_2S$ 的形成,但使 $\alpha'-C_2S$ 和 $c-C_4A_3S$ 含量降低。

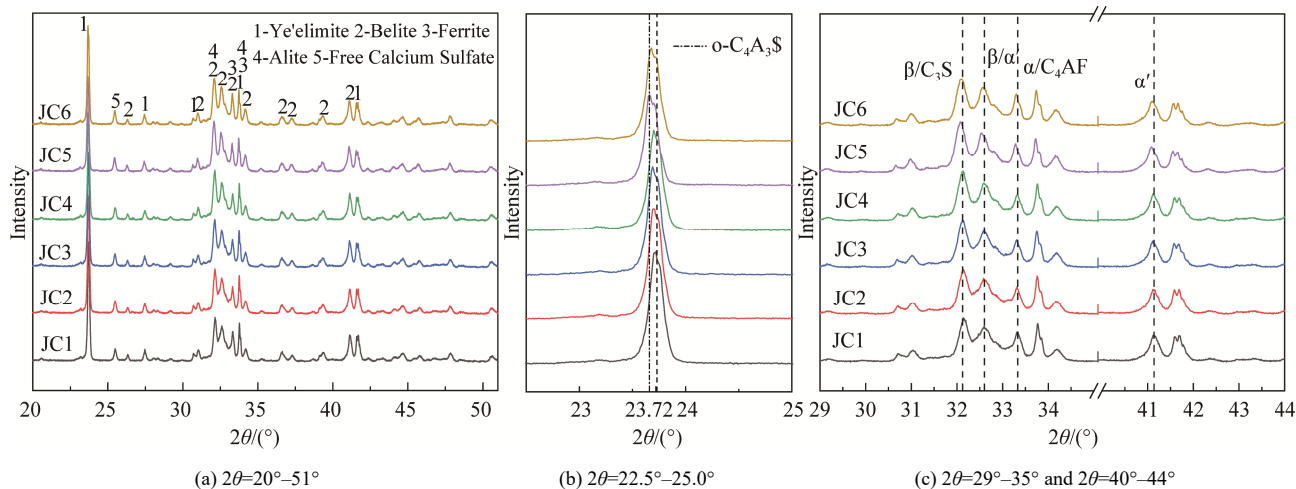


图3 样品的XRD衍射谱
Fig. 3 XRD patterns of the samples

进一步采用Rietveld全谱拟合的方法对熟料矿相进行定量分析,部分拟合曲线见图4,拟合结果见表5。 C_4A_3S 的2种晶型结构模型分别采用Saalfeld等^[17]提出的 c 晶型结构和Calos等^[16]提出的 o 晶型结构模型。 C_2S 、 C_3S 和 C_4AF 分别采用Mumme^[14]、Nishi等^[15]和Colville等^[18–19]提出的结

构模型。由表5可知,样品中 C_3S 形成量均显著低于设计值。这可能由于熟料中 SO_3 固溶稳定 C_2S ^[28–29],导致该体系 C_3S 矿物形成困难^[30–31],反之使得 C_2S 含量相对增高。熟料晶种加入后, C_3S 的含量并没有明显的增多; C_2S 的含量显著增加; C_4A_3S 含量逐渐降低;铁相含量相对提升。但是,

当熟料晶种的掺量为 10%时， $c\text{-C}_4\text{A}_3\text{S}$ 含量明显降低，一方面由于 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 中铁的固溶量减少，另一方面 Al_2O_3 在铁相和 C_2S 中的固溶量增多。与此同时， C_2S 的含量增加主要有 3 个方面造成：1) 晶种引入部分 C_2S ；2) 熟料晶种中 C_2S 诱导形成的 C_2S ；3) C_3S 分解，引发 CaO 成分化学计量比增加，新形成的 C_2S 。但这其中 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 的含量降低，熟料晶种掺量越高降低效果越明显。随熟料晶种的加入铁相含量增多，这与已有文献表明的适量熟料晶种更能促进铁相的形成，增加液相量的结果吻合，且热分析和线性收缩率结果也证实了该结论^[13]。因此，在硫铝酸钙改性低钙硅酸盐熟料体系中添加硅酸

盐熟料晶种，可发挥 C_2S 和铁相的晶种诱导作用，但并没有发挥诱导形成 C_3S 的作用，反而降低了高活性矿物的含量。

同样对 C_3S 设计含量更高的 JC-A 组样品，也呈现了相同的规律(见表 5)。由于硅酸盐水泥熟料自身会引入一定量的 C_3S 、 C_2S 和 C_4AF 矿物，不考虑熟料晶种中矿物的分解，扣除熟料晶种中自身引入的矿物含量的影响，并归一化，校正计算了硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料所形成的主要矿物含量，见表 6。表 6 结果再次证实了在高硫低钙体系中，熟料晶种可促进 C_2S 和 C_4AF 的形成，不利于 C_3S 的形成，且会降低活性矿物晶型的含量。

表 5 熟料的矿物组成
Table 5 Mineral compositions of clinkers

Sample No.	w/%										R_{wp}
	$\alpha'\text{-C}_2\text{S}$	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	$\Sigma\text{C}_2\text{S}$	C_3S	$c\text{-C}_4\text{A}_3\text{S}$	$o\text{-C}_4\text{A}_3\text{S}$	$\Sigma\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	C_4AF	$f\text{-CaSO}_4$	
JC1	19.00	3.50	35.48	57.98	1.90	4.75	26.22	30.97	5.16	2.86	6.67
JC2	18.11	3.41	36.65	58.17	2.04	4.47	26.00	30.47	5.73	2.71	6.75
JC3	14.38	3.21	40.90	58.49	2.19	3.79	25.95	29.74	6.13	2.95	7.52
JC4	13.72	3.30	42.30	59.32	2.44	3.60	25.25	28.85	5.94	2.85	7.06
JC5	11.22	3.20	46.15	60.57	3.03	2.09	23.85	25.94	6.96	2.74	6.80
JC6	11.90	3.20	45.25	60.35	2.45	1.98	24.55	26.53	6.98	3.41	7.10
JC-A ₀	14.83	4.72	37.91	57.83	2.09	5.56	25.22	30.78	5.80	2.10	6.51
JC-A ₁₀	8.58	4.94	47.10	60.62	2.89	3.25	22.54	25.83	7.50	2.40	6.65

R_{wp} represents the error factor, indicating the precision and accuracy of the Rietveld whole pattern fitting.

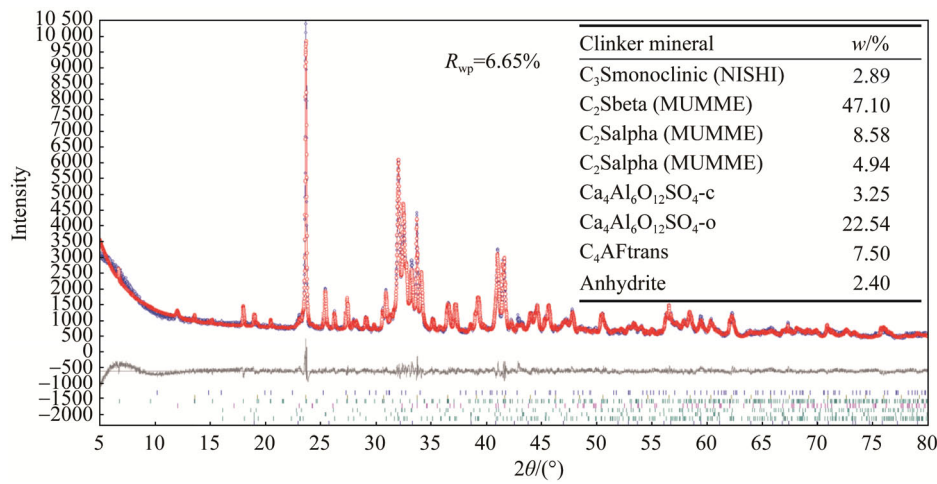


图 4 样品 JC-A₁₀ 在 5°~80°的 Rietveld 拟合曲线
Fig. 4 Rietveld fitting curves of JC-A₁₀ sample at 5°~80°

表 6 硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料主要矿物含量

Sample No.	Mineral contents with clinker crystal seed addition				Theretical mineral composition by deducting minerals from clinker cystal seed				w/%
	$\Sigma\text{C}_2\text{S}$	$\Sigma\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	C_3S	C_4AF	$\Sigma\text{C}_2\text{S}$	$\Sigma\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	C_3S	C_4AF	
JC1	57.89	30.97	1.90	5.16	57.98	30.97	1.90	5.16	
JC5	60.57	25.94	3.03	6.96	59.48	28.82	-5.46	5.59	
JC-A ₀	57.83	30.78	2.09	5.80	57.83	30.78	2.09	5.80	
JC-A ₁₀	60.62	25.83	2.89	7.50	59.53	28.70	-5.60	6.13	

2.4.2 原位高温 XRD 分析 为了进一步揭示熟料晶种加入对硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料矿相形成影响的过程及机理, 对掺 10% 硅酸盐水泥熟料的 CJ-A₁₀ 生料样品进行了高温原位 XRD 测试与分析。图 5 为样品在 6 个温度下的 XRD 谱和局部区域放大谱。由图 5a 可见, 随温度的升高, 尚有部分原料未能充分反应, 这是由于测试仪器原位加热丝对生料样品片热传递受限所致。结合图 5a 和图 5c 分析可知, 与常温状态相比, 1100~1200 °C 温度范围内, CaSO₄ 的衍射峰强明显降低, 与热分析表明的在 1100~1200 °C 分解的结果一致。C₃S₂\$ 在 950 °C 时出现, 在高于 1100 °C 时开始分解, 达到 1300 °C 时几乎完全消失。由图 5a 和图 5b 可见, C₄A₃\$ 的衍射峰

在温度高于 1200 °C 时出现。随温度升高, C₄A₃\$ 发生了晶型转变, o-C₄A₃\$ 衍射峰明显增强, 与上述表明的 c-C₄A₃\$ 含量减少一致。由图 5c 可见, 与室温测定样品相比, 随温度升高至 950 °C, C₃S 的衍射峰消失, 而在 27.5° 和 38.0° 左右出现了较弱的 C₂S 衍射峰, 说明 C₃S 分解, 形成 C₂S 和 CaO。这可能是由于在升温过程中, Fe 和硫酸盐的存在促进了 C₃S 的分解^[32–33]。这也是 1350 °C 下, 晶种添加没有诱导 C₃S 形成的原因。随温度升高至 1300 °C, 也只有较少的 C₃S 形成。C₂S 形成主要是在 1100 °C 以后, 且在 950~1200 °C 温度范围内主要以 β-C₂S 晶型存在, 当温度升至 1300 °C 时, C₂S 晶型由 β-C₂S 向高活性的 α'-C₂S 转化(见图 5c)。

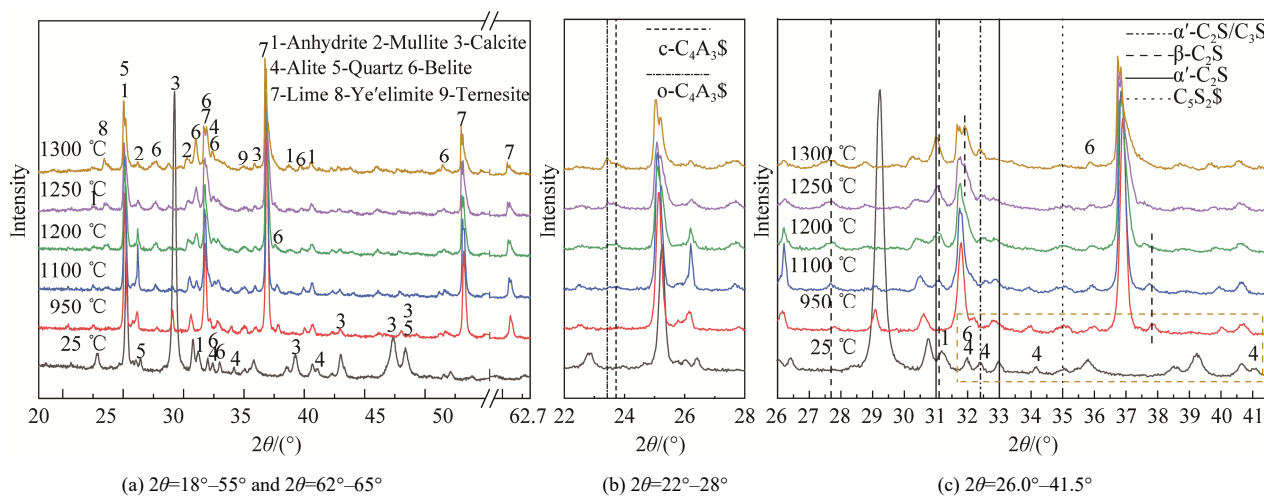


图 5 样品 CJ-A₁₀ 的原位 XRD 谱
Fig. 5 In-situ XRD patterns of CJ-A₁₀ sample

2.5 晶种添加对熟料微观结构的影响

图 6 为不掺和掺入 10% 熟料晶种制备的 JC-A₀ 和 JC-A₁₀ 熟料样品的 BSE 照片。由图 6a 可见, 不掺熟料晶种的熟料样品中 C₂S 矿物呈现卵粒状, 尺寸约为 10~15 μm。C₄A₃\$ 矿物为颜色最暗的多边形, 晶粒尺寸较小, 大多为 3~5 μm。铁相以无定形的状态填充在 C₂S 和 C₄A₃\$ 之间, 分布不均匀。与不掺加熟料晶种的样品相比, 掺加熟料晶种后的熟料样品中液相量明显增多, 并使其 C₂S 和 C₄A₃\$ 的晶体尺寸明显增大, 分别为 15~20 μm、4~7 μm, 如图 6b 所示。这也是熟料晶种掺入使样品的微观结构更加致密的原因, 与熟料线烧收缩变化规律相一致。

为了进一步分析熟料矿物晶型演变机理, 结合 XRD 定量结果, 进一步对不掺和掺入 10% 熟料晶种制备的 JC-A₀ 和 JC-A₁₀ 熟料样品进行了能谱分析, 结果见图 7。由图 7 可见, C₂S 固溶有 Al、S、Fe 和 Mg。而已有研究表明, Al 能够取代 C₂S 中的 Ca 和 Si 稳定

了 β-C₂S^[34], Fe 和 S 固溶均也不利于稳定 α'-C₂S, 更容易稳定 β-C₂S^[35]。此外, S 还会阻碍其进一步与 CaO 结合形成 C₃S^[31]。为了便于比较, 对 ESD 点扫描结果进行统计分析, 并计算熟料矿物中的平均原子摩尔比, 见表 7。由表 7 可知, 熟料晶种引入的多余 CaO 组分, 主要使得 C₂S 含量增加且钙硅比增大。此外, C₂S 中 S、Fe 和 Al 的固溶量增多, Mg 的固溶量基本不变。这与文献[36]表明的 S 固溶可导致 C₂S 中 Al 的固溶量增加相吻合。对于 C₄A₃\$ 矿物而言, 其晶体结构中 Al³⁺ 能被 Fe³⁺ 取代^[37], 主要固溶有 Fe, 还有少量 Si 和 Mg。对比可见, 熟料晶种加入后, C₄A₃\$ 中 Fe 的固溶量减少, 铁相中 Al/Fe 比增大。不难看出, 由于铁相增多及其铁相中 Al/Fe 比增大, 同时 Al 在 C₂S 中固溶量增多, 使与硫酸盐结合的 Al 减少, 导致 C₄A₃\$ 含量随晶种掺量增加而降低。此外, 值得注意的是, 由于 Fe 的固溶量降低, 不利于 c-C₄A₃\$ 高温晶型的稳定^[21], 其含量减少, 与前述的 XRD 分析结果一致。

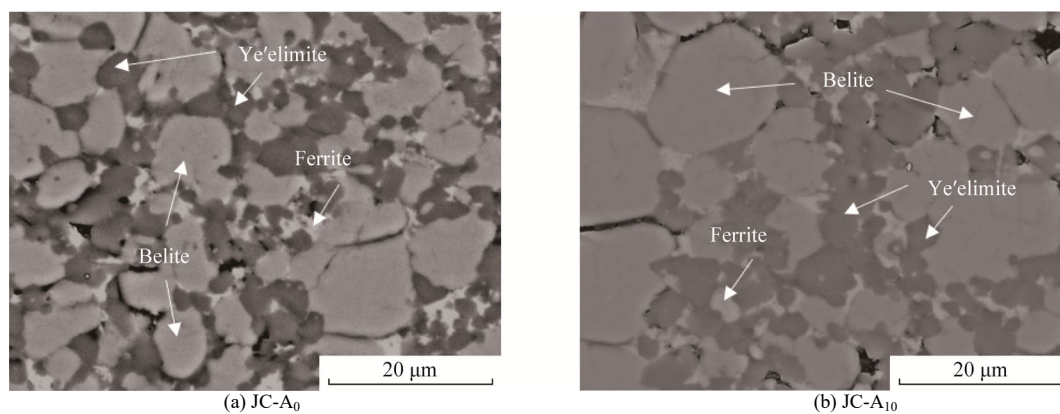


图 6 熟料样品的 BSE 照片
Fig. 6 BSE images of clinker samples

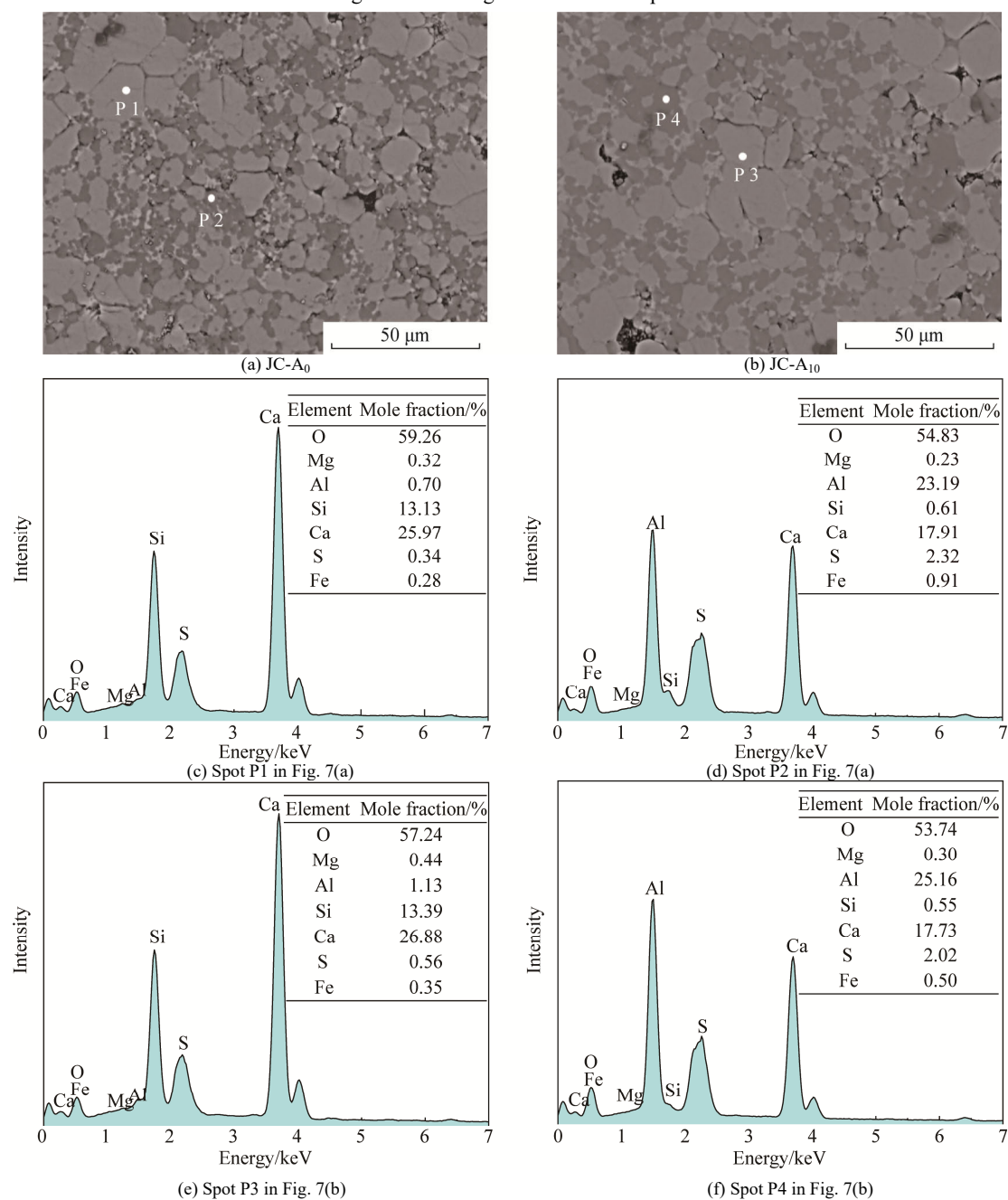


图 7 熟料样品的 EDS 分析结果
Fig. 7 EDS analysis results of clinker samples

表 7 JC-A₀ 和 JC-A₁₀ 熟料矿物中的元素含量及比值Table 7 Element contents and ratios for key minerals in the clinker samples of JC-A₀ and JC-A₁₀

Sample No.	n	w/%									
		Belite					Ye'elimite				Ferrite
		Ca/Si	Fe	Al	S	Mg	Ca/Al	Fe	Mg	Si	Al/Fe
JC-A ₀	50	1.98	0.31	0.74	0.54	0.39	0.98	0.67	0.21	0.5	1.54
JC-A ₁₀	50	2.11	0.36	1.07	0.58	0.40	0.86	0.55	0.23	0.51	1.83

n represents the number of test points for EDS.

3 结论

以硅酸盐水泥熟料中 C₃S 和 C₂S 等矿物为晶种,研究了 1%、3%、5%、10%和 12%硅酸盐水泥熟料晶种掺量对硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料形成的影响,并结合原位高温 X 射线衍射及能谱分析等,分析了熟料晶种掺入的作用机制,主要得到以下结论:

1) 硅酸盐水泥熟料晶种的掺入促进了液相形成,有利于熟料液相烧结,使熟料样品的线性收缩率增大,样品微观结构更加致密, C₂S 和 C₄A₃\$晶粒尺寸增大。

2) 硅酸盐水泥熟料晶种掺入降低了 CaCO₃ 的分解温度,且在其引入的 C₂S 和 C₄AF 晶种诱导作用下,促进了硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料中 C₂S 和铁相的形成,使得二者含量增加。但是由于熟料晶种中 C₃S 在低温分解,未能起到促进 C₃S 形成及其与 C₄A₃\$的共存作用。此外,随着熟料晶种掺入,铁相增多且其 Al/Fe 比增大,加之, Al 在 C₂S 固溶量也增多,可与硫酸盐反应的 Al 成分减少, C₄A₃\$形成量减少;尤其当硅酸盐水泥熟料晶种掺量为 10% 时, C₄A₃\$含量显著降低。

3) 硅酸盐水泥熟料晶种掺入导致熟料中高活性晶型 α'-C₂S 和 c-C₄A₃\$含量降低,且掺量越高降低越显著。这主要是由于熟料晶种掺入后, C₂S 中钙硅比增大, Al、Fe 和 S 在 C₂S 中的固溶量增加,稳定 β-C₂S,不利于稳定 α'-C₂S,也不利于 C₃S 的形成;与此同时, C₄A₃\$中 Fe 的固溶量减少,稳定 o-C₄A₃\$,不利于稳定 c-C₄A₃\$。

参考文献:

- [1] BENHELAL E, ZAHEDI G, SHAMSAEI E, et al. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry[J]. J Clean Prod, 2013, 51: 142–161.
- [2] ANTUNES M, SANTOS R L, PEREIRA J, et al. Alternative clinker technologies for reducing carbon emissions in cement industry: A critical review[J]. Materials, 2021, 15(1): 209.
- [3] GARTNER E, HIRAO H. A review of alternative approaches to the

reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 126–142.

- [4] QUILLIN K. Performance of belite-sulfoaluminate cements[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(9): 1341–1349.
- [5] 刘晨, 王昕, 颜碧兰, 等. JC/T 《硫铝钙改性硅酸盐水泥》行业标准介绍[J]. 水泥, 2009(8): 61–64.
LIU Chen, WANG Xin, YAN Bilan, et al. Cement, 2009(8): 61–64.
- [6] 刘玲玲, 崔素萍, 王亚丽, 等. 阿利特-硫铝酸盐水泥熟料主要矿物结构研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 900–904.
LIU Lingling, CUI Suping, WANG Yali, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2014, 33(4): 900–904.
- [7] LI X R, ZHANG Y, SHEN X D, et al. Kinetics of calcium sulfoaluminate formation from tricalcium aluminate, calcium sulfate and calcium oxide[J]. Cem Concr Res, 2014, 55: 79–87.
- [8] PUERTAS F, BLANCO VARELA M T, MOLINA S G. Kinetics of the thermal decomposition of C₄A₃\$ in air[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(3): 572–580.
- [9] 沈晓冬, 马素花, 邓松, 等. 硅酸盐水泥熟料中硫铝钙矿物二次合成方法[P]. CN101717209B. 2012–09–19.
- [10] 沈晓冬, 黎学润, 许捷, 等. 一种高强度硅酸盐水泥熟料及其制备方法[P]. CN103232176B. 2014–10–29.
- [11] 龚方田, 刘长发, 莫艳, 等. 添加晶种对硅酸盐水泥熟料形成过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(4): 365–373.
GONG Fangtian, LIU Changfa, MO Yan, et al. J Chin Ceram Soc, 1994, 24(4): 365–373.
- [12] 孙永泰. 非熟料晶种配料煅烧水泥熟料的节能分析[J]. 粉煤灰, 2014, 26(4): 46.
SUN Yongtai. Build Technol, 2014, 26(4): 46.
- [13] 陈明芳, 任祥泰, 嵇琳, 等. 添加晶种对硅酸盐水泥生料易烧性影响的研究[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(2): 11–19.
CHEN M F, REN X T, JI L, et al. J Chin Ceram Soc, 1997, 25(2): 11–19.
- [14] MUMME W. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate[J]. Neues Jb Miner Abh, 1995, 169(1): 35–68.
- [15] NISHI F, TAKEUCHI Y, MAKI I. Tricalcium silicate Ca₃O[SIO₄]: The monoclinic superstructure[J]. Z Für Kristallogr Cryst Mater, 1985, 172(1–4): 297–314.
- [16] CALOS N J, KENNARD C H L, WHITTAKER A K, et al. Structure of calcium aluminate sulfate Ca₄Al₆O₁₆S[J]. J Solid State Chem, 1995, 119(1): 0022459695800027.
- [17] SAALFELD H, DEPMERER W. Silicon-free compounds with sodalite structure[J]. Cryst Res And Technol, 1972, 7(1–3): 229–233.
- [18] COLVILLE A A, GELLER S. Crystal structures of Ca₂Fe_{1.43}Al_{0.57}O₅ and Ca₂Fe_{1.28}Al_{0.72}O₅[J]. Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem, 1972, 28(11): 3196–3200.
- [19] COLVILLE A A. The crystal structure of Ca₂Fe₂O₆ and its relation to

- the nuclear electric field gradient at the iron sites[J]. *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 1970, 26(10): 1469–1473.
- [20] 嵇琳, 任祥泰, 卢宝山, 等. 添加晶种对水泥熟料显微结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 1996, 24(6): 16–22.
- JI L, REN X T, LU B S, et al. *J Chin Ceram Soc*, 1996, 24(6): 16–22.
- [21] STEPHAN D, MALLMANN R, KNÖFEL D, et al. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(12): 1949–1957.
- [22] 沈威, 黄文熙, 闵盘荣. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] CUESTA A, DE LA TORRE A G, LOSILLA E R, et al. Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric yeelimite[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(9): 1680–1687.
- [26] CUESTA A, DE LA TORRE Á G, LOSILLA E R, et al. Pseudocubic crystal structure and phase transition in doped ye'elimite[J]. *Cryst Growth Des*, 2014, 14(10): 5158–5163.
- [27] ANDAC O, GLASSER F P. 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.
- [28] HORKOSS S, LTEIF R, RIZK T. Influence of the clinker SO_3 on the cement characteristics[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(8): 913–919.
- [29] LI X, HUANG H, XU J, et al. Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO_3 and MgO [J]. *Construct Build Mater*, 2012: 548–555.
- [30] STANĚK T, SULOVSKEÝ P. Active low-energy belite cement[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68: 203–210.
- [31] LI X R, XU W L, WANG S P, et al. Effect of SO_3 and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 58: 182–192.
- [32] MOHAN K, GLASSER F P. The thermal decomposition of Ca_3SiO_5 at temperatures below 1250°C [J]. *Cem Concr Res*, 1977, 7(3): 269–275.
- [33] MOHAN K, GLASSER F. The thermal decomposition of Ca_3SiO_5 at temperatures below 1250°C : Part 3. The influence of water and sulphate on the decomposition[J]. *Cem Concr Res*, 1977, 7(1): 1–7.
- [34] KIM Y M, HONG S H. Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β -dicalcium silicate[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(5): 900–905.
- [35] BENARCHID M Y, DIOURI A, BOUKHARI A, et al. Elaboration and thermal study of iron-phosphorus-substituted dicalcium silicate phase[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(10): 1873–1879.
- [36] SKIBSTED J, SEVELSTED T, POULSEN S, et al. Studies on guest-ion incorporation in Portland cement—Part 2[J]. *ZKG Int*, 2013, 66(6): 46–52.
- [37] 瞿海洋. 铁相对贝利特硫铝酸盐水泥制备与性能影响研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2018.
- QU Haiyang. Study on the influence of iron phase on the preparation and properties of belite sulfoaluminate cement[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2018.

Influences of Crystal Seed on Formation of Calcium Sulfoaluminate Modified Low-Calcium Portland Cement Clinker

ZHAO Xiaoyue^{1,2}, REN Xuehong², ZHANG Lei¹, ZHANG Wensheng², YE Jiayuan², ZHANG Hongtao², CAO Lixue², CHEN Shaoliang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;

2. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China)

Extended Abstract

Introduction The existing cement clinker systems have some challenges. The production process of calcium sulfoaluminate (CSA) clinker, which primarily contains mineral $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, requires a significant amount of high-quality bauxite resources, thus leading to a higher production cost. Compared to CSA, a high belite calcium sulfoaluminate (BCSA) cement reduces the demand for high-grade bauxite during production, but has a slower strength development over time. To ensure the synergistic development of both early age performance and strength development in clinker systems, calcium sulfoaluminate-modified Portland cement (designated as S.M.P.) is further developed. However, alite (C_3S) remains a dominant mineral, resulting in relatively high carbon emissions.

For the compositional and performance characteristics of S.M.P. and BCSA clinker, this study proposed a new system for preparing a low-calcium calcium sulfoaluminate-modified Portland cement clinker with belite (C_2S) as a dominant mineral (i.e., $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{A}_3\text{S}-\text{C}_4\text{AF}-\text{CaSO}_4$).

This study also utilized minerals such as C_3S and C_2S from Portland cement clinker as crystal seed additives. The effect of adding Portland cement clinker on the sintering process and the mineral composition structure of the low-calcium calcium sulfoaluminate-modified Portland cement clinker was investigated. In addition, the underlying mechanisms were explored to provide a theoretical and technical guidance for the design and development of low-calcium cement clinkers.

Methods The designed mineral composition of the calcium sulfoaluminate-modified low-calcium Portland cement clinker was 45%–50% (in mass, the same below) of C_2S , 5%–10% of C_3S , 25% of $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, 10% of C_4AF , and 10% of f-CaSO_4 . Calcium sulfoaluminate-modified low-calcium Portland raw meals were prepared with industrial raw materials. Portland cement clinker was used as a crystal seed at different incorporation contents of 0%, 1%, 3%, 5%, 10%, and 12%.

The mineral composition and microstructure of calcium sulfoaluminate-modified low-calcium Portland cement clinker were

determined by *in-situ* high-temperature X-ray diffraction (XRD), linear shrinkage measurement, free lime titration, scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis.

Results and Discussion The linear shrinkage of the samples generally increases gradually with the increase in clinker addition percentage from 0% to 10%. The linear shrinkage remains relatively unchanged at >12% of clinker additions. The XRD patterns of the synthesized clinker samples within the 20° to 51° range reveal that the diffraction peak intensity of β -C₂S gradually increases, while the intensity of α' -C₂S and C₄A₃\$ peaks decreases, and no significant diffraction peaks for C₃S appear as the clinker crystal seed content increases.

The analysis by rietveld whole-pattern fitting indicates that the addition of Portland cement clinker seeds does not lead to a significant increase in C₃S content. There is a notable increase in C₂S content and a gradual decrease in C₄A₃\$ content, accompanied by a relative increase in the iron phase content.

The high-temperature *in-situ* XRD patterns indicate that at 950 °C, an original C₃S diffraction peak disappears, instead of relatively weak C₂S diffraction peaks at approximately 27.5° and 38.0°. This indicates that C₃S decomposes into C₂S and CaO at 950 °C.

According to the analysis by backscattered electron–energy dispersive spectroscopy (BSE–EDS), the solid solubility of aluminum, sulfur and iron in C₂S increases with increasing the addition of clinker crystal seeds, thus favoring the stability of β -C₂S. Furthermore, the presence of sulfur impedes a reaction between C₂S and CaO, thus inhibiting the formation of C₃S. An increase in the iron phase content and the Al/Fe ratio within this phase, coupled with enhanced Al solubility in C₂S, reduces the amount of Al available for sulfate reaction.

Conclusions The incorporation of Portland cement clinker seeds facilitated the formation of liquid phases, favoring the liquid-phase sintering of clinker and enhancing the densification of the microstructure of the synthesized clinker samples. This incorporation also increased the grain sizes of C₂S and C₄A₃\$. The introduction of clinker seeds lowered the decomposition temperature of CaCO₃, promoting the formation of C₂S and C₄AF. Consequently, the contents of C₂S and the iron phase increased sulfur-aluminous modified low-calcium Portland cement clinker. However, the decomposition of C₃S in clinker crystal seeds at lower temperatures prevented an effective promotion of C₃S formation alongside C₄A₃\$.

The content of the iron phase and the Al/Fe ratio increased with increasing the addition of clinker crystal seeds. Increased Al solubility in C₂S led to a reduction in the Al available for sulfate reactions, thereby decreasing the formation of C₄A₃\$. This effect was particularly pronounced when the clinker crystal seed content reached 10%, resulting in a significant reduction in C₄A₃\$ content.

The inclusion of Portland cement clinker seeds led to a decrease in the content of highly reactive α' -C₂S and c-C₄A₃\$ in the clinker. As the clinker crystal seed content increased, this reduction becomes dominant. This was primarily due to an increase in the calcium-to-silicon ratio in C₂S and an increased dissolution of Al, Fe, and S in C₂S, stabilizing β -C₂S but destabilizing α' -C₂S, and was not conducive to C₃S formation. Concurrently, a decreased Fe dissolution in C₄A₃\$ favored the stabilization of orthorhombic C₄A₃\$ rather than cubic C₄A₃\$.

Keywords crystal seed; low-calcium portland cement clinker; calcium sulfoaluminate; dicalcium silicate; tricalcium silicate; liquid phase