

M 值对硫硅酸盐水泥性能的影响及水化机理

曹立学, 任雪红, 叶家元, 武岩泽, 董 栋, 陈绍良, 张文生

(中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024)

摘 要: 硫硅酸盐水泥是在硫铝酸盐水泥体系基础上提出的新型低碳水泥, 石膏掺量是影响硫硅酸盐水泥性能发展的重要因素, 本工作提出了石膏系数(M 值)确定石膏掺量的公式, 系统研究了 M 值对硫硅酸盐水泥抗压强度、膨胀率、水化放热和水化产物组成及结构的影响。结果表明: M 值增加提高了硫硅酸盐水泥早期抗压强度, 降低了水泥的早期收缩, 并诱导产生中后期膨胀; 当 M 值达到 3.6 时, 水泥水化 28 d 后, 硬化浆体中有害孔增多, 抗压强度出现倒缩。 M 值为 0、0.9 时, 硫硅酸钙和硅酸二钙在水化后期能反应生成 C-(A)-S-H 凝胶和水化硅铝酸钙(C_2ASH_8); M 值为 1.8、2.7、3.6 时, 促进了硫铝酸钙水化和钙矾石晶体的生长发育, 抑制了硫硅酸钙和硅酸二钙的水化。本工作提出了硫硅酸盐水泥的 M 值并据此确定了该水泥性能与石膏掺量的关系, 为充分发挥硫硅酸盐水泥性能奠定了基础, 为推进硫硅酸盐水泥工程应用提供了理论依据。

关键词: M 值; 硫硅酸盐水泥; 硬石膏; 性能; 水化机理

中图分类号: TQ172.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1545-10

网络出版时间: 2025-08-08



硫硅酸盐水泥是一种新型低碳水泥, 主要矿物包括硫铝酸钙(C_4A_3S)、硫硅酸钙(C_5S_2)、硅酸二钙(C_2S)和游离石膏($f-C_S$)^[1]。其中 C_5S_2 作为硫铝酸盐熟料煅烧过程中的一种过渡矿物, 曾因其缺乏水化活性而避免其在硫铝酸盐水泥熟料中存在^[2]。然而近年研究发现, C_5S_2 具有一定的水化潜能, 且在 C_4A_3S 水化后的液相环境(含 Al^{3+} 和 OH^- 等离子)中具有更高的水化活性, 其水化活性高于 C_2S ^[3-4]。因此, 硫硅酸盐水泥通过 C_5S_2 与 C_4A_3S 的协同水化作用, 使水泥在力学性能发展上具有独特优势, 兼具硫铝酸盐水泥早期性能和贝利特水泥长龄期性能的同时, 保证了水泥中后期强度的持续增长。

硫铝酸盐水泥中, 石膏决定了其水化产物钙矾石(Aft)与单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的形成与转化^[5-6]。通过石膏系数 M 值调整石膏掺量, 可配制出不同类型的硫铝酸盐水泥。 M 值表示石膏提供的 SO_3 量与 C_4A_3S 水化形成 Aft 所需 SO_3 之比^[7]。 $M < 1$ 时, 为早强、高强硫铝酸盐水泥; $1 < M < 2$ 时, 为低碱度硫铝酸盐水泥; $2 < M < 3$ 时, 为膨胀硫铝酸

盐水泥; $M > 3$ 时, 为自应力硫铝酸盐水泥^[7-8]。石膏掺量的计算方法如式 1 所示, 主要与石膏中的 SO_3 含量, 以及熟料中的 C_4A_3S 矿物含量有关。在硫铝酸盐水泥中, $M \geq 1$ 时, C_4A_3S 与石膏反应形成 Aft, 石膏掺量的增加会导致硫铝酸盐水泥工作性能快速损失, 凝结时间下降^[9]; $M < 1$ 时, C_4A_3S 与石膏反应形成 AFm, 并且已生成的 Aft 会向 AFm 转化^[10-11]。在对硫铝酸盐水泥长龄期的研究中还发现, M 值较低时, 会形成水化硅铝酸钙(C_2ASH_8)和硅铝酸钙水合物(C-(A)-S-H)^[12-13]。

$$C_G = 0.13 \times M \times \frac{Y}{S_g} \quad (1)$$

式中: C_G 为外掺石膏与熟料的比值, 设熟料为 1, 可算出石膏掺入的质量分数; Y 为熟料中 C_4A_3S 的含量, %; S_g 为二水石膏/硬石膏中 SO_3 的含量, %; M 为石膏系数。

现阶段的硫硅酸盐水泥熟料, 根据制备方法的不同, 矿物组成存在较大差异, 主要包括以 C_4A_3S 、 C_5S_2 为主, 其余矿相总含量低于 10%(质量分数)的

收稿日期: 2025-04-01。 修订日期: 2025-04-16。

基金项目: “十四五”国家重点研发计划(2022YFC3803101); 国家自然科学基金“双碳”专项项目(52341202)。

第一作者: 曹立学(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 任雪红(1984—), 女, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2025-04-01. Revised date: 2025-04-16.

First author: CAO Lixue (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: caolixue1216@163.com

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

E-mail: renxue968@163.com

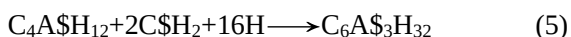
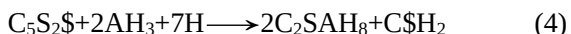
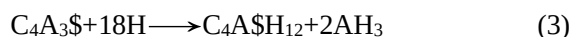
两相体系^[14–16], 和以 C_4A_3S , C_5S_2 和 C_2S 为主的三相体系^[5, 17–20]。针对两相体系的研究表明, 不掺加石膏时, C_4A_3S 含量越高, C_5S_2 的水化程度越大^[14]; 二水石膏掺量超过 10% 时, 水泥 28 d 及长龄期抗压强度下降^[21]。针对三相体系的研究表明, 掺加二水石膏能改善水泥的抗压强度和孔径分布, 二水石膏超过 20% 时, 会抑制 C_2ASH_8 的形成^[18]。不同矿物组成水泥的最佳石膏掺量不尽相同, 导致试验结果之间难以比较。需要从熟料矿物组成出发, 对硫铝酸盐水泥石膏掺量的计算方法进行改进。

本工作采用石灰石、粉煤灰、磷石膏等作为原材料, 制备了硫硅酸盐熟料, 提出了含有石膏系数 M 值的计算公式, 系统研究了石膏系数 M 值对硫硅酸盐水泥抗压强度和膨胀率的影响, 并通过水化产物演变规律深入探讨了硬石膏掺量影响硫硅酸盐水泥水化的规律及机制。

1 实验

1.1 石膏掺量计算公式的修正

由前文可知, 与硫铝酸盐熟料不同, 硫硅酸盐熟料中的含硫矿物还包括 $f-C_2S$ 和 C_5S_2 , 二者会在不同阶段发生水化[式(2)~式(5)], 形成 AFt 、氢氧化铝(AH_3)、 C_2SAH_8 等。



因此对于硫硅酸盐水泥这一新型熟料体系, 通过传统方法调控石膏掺量存在局限性。以硫铝酸盐水泥石膏掺量的计算方法为基础, 将 C_5S_2 与 $f-C_2S$ 纳入计算。先假设不掺加石膏时, 硫硅酸盐熟料中的 C_5S_2 与 $f-C_2S$ 能全部与 C_4A_3S 反应, 则根据化学式(2)~式(5)中 C_5S_2 、 $f-C_2S$ 与 C_4A_3S 反应的物质的量比, 可以分别得到针对 $f-C_2S$ 和 C_5S_2 中 SO_3 消耗 C_4A_3S 的换算系数 2.24 和 1.27。外掺石膏的含量主要通过未与含硫矿物反应的 C_4A_3S 含量计算, 如式(6)所示。

$$C_g = 0.13 \times M \times \frac{Y - A \times 2.24 - T \times 1.27}{S_g} \quad (6)$$

式中: A 为熟料中 $f-C_2S$ 的含量, %; T 为熟料中 C_5S_2 的含量, %。

1.2 样品制备

使用石灰石、粉煤灰、磷石膏和铝矾土为原料烧制硫硅酸盐熟料, 其化学组成如表 1 所示。将原料按比例充分混匀并磨细得到生料。将生料加

4%~5%(质量分数)的去离子水拌合, 压制成 $\Phi 33 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的生料片, 置于干燥箱内烘干水分。将烘干的生料片放在铂金片上, 置于高温电炉中, 随炉从室温升高至 1250°C 后保温 1 h, 高温取出并鼓风急冷得到硫硅酸盐熟料, 熟料矿物组成如表 2 所示。熟料经球磨机粉磨, 比表面积控制在 $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ 左右。实验所用天然硬石膏来自唐山北极熊建材有限公司, 其化学组成见表 1。参考硫铝酸盐水泥 M 值的取值范围^[7], 根据修正后的石膏掺量计算式(6), 设计了 4 组不同硬石膏掺量的硫硅酸盐水泥, 如表 3 所示。

表 1 原材料的化学组成

Table 1 Chemical compositions of raw materials

Raw materials	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Limestone	42.64	0.61	0.05	0.19	55.9	0.01	0.42
Bauxite	15.02	17.99	54.44	5.98	2.74	0.32	0.06
Fly ash	0.90	51.24	36.42	3.32	1.38	3.95	0.27
Phosphogypsum	15.45	1.44	1.19	0.62	33.93	0.31	47.04
Anhydrite	7.30	1.27	0.10	0.06	38.57	3.83	48.13

w is mass fraction.

表 2 硫硅酸盐熟料矿物组成

Table 2 Mineral composition of sulphosilicate clinker

C ₄ A ₃ S	C ₂ S	C ₅ S ₂	C ₄ AF	C\$	f-CaO	R _{wp} /%
36.48	49.43	6.01	2.82	5.20	0.09	10.262

C_4A_3S is calcium sulphoaluminate. C_2S is dicalcium silicate, C_5S_2 is calcium sulphosilicate. C_4AF is tetracalcium aluminoferrite. $C\$$ is anhydrite.

表 3 不同 M 值硫硅酸盐水泥的组成

Table 3 Mixture proportions of sulphosilicate cement with various M -value

Sample	M -value	Anhydrite	Clinker
M_0	0	0	100.00
$M_{0.9}$	0.9	4.18	95.82
$M_{1.8}$	1.8	8.36	91.64
$M_{2.7}$	2.7	12.54	87.46
$M_{3.6}$	3.6	16.72	83.28

1.3 实验方法

按表3配比准确称量并预混均匀, 水灰比为0.5, 按照GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》成型 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 的砂浆试块, 并测试试样的抗压强度。成型 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的净浆试块, 并在特定龄期时用无水乙醇终止水化, 用于分析硫硅酸盐水泥水化产物的特征。

试样膨胀率测试参考JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩试验方法》制备胶砂试样。试样24 h后脱模, 水养2 d后测量每组的初始长度 l_1 。随后, 将试样放

置到干缩养护箱中养护至特定龄期,测试样品长度(精确至0.001 mm),记为 l_t 。试样膨胀/收缩率根据式(7)计算:

$$E_t = \frac{l_t - l_1}{250} \times 100\% \quad (7)$$

式中: E_t 为试样膨胀率, %; l_t 为试样长度, mm; l_1 为试样初始长度, mm; 250 为试样有效长度。

采用TAM Air型八通道等温微量热仪测定了不同 M 值硫硅酸盐水泥浆体的水化放热速率和放热量。实验温度为20℃,水灰比为0.4,水化热测量持续7 d。采用德国布鲁克公司的D8 ADVANCE X射线衍射仪(XRD)对不同龄期的水化样品在 2θ 角度($5^\circ \sim 80^\circ$)范围内进行分析,所用步长为 $0.01^\circ/\text{min}$,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。采用德国 NETZSCH STA 449 F3型热分析仪对水化样品进行热重和差示扫描量热分析(TG-DSC)。温度范围为 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,保护气为氮气,进气速率为20 mL/min。采用美国FEI公司生产的Quanta 250 FEG型场发射环境扫描电子显微镜(SEM)在高真空模式下观察硬化水泥浆新鲜断面的形貌特征。采用美国麦克仪器公司生产的AutoPore IV 9600型压汞分析仪(MIP)表征试样的孔隙结构。

2 结果与讨论

2.1 M 值对硫硅酸盐水泥抗压强度的影响

图1为不同硬石膏含量硫硅酸盐水泥砂浆试样3、7、14 d和28 d的抗压强度。由图1可见,水化3 d时 $M_{1.8}$ 组试样抗压强度最高,可达43.9 MPa。说明适当提高硫硅酸盐水泥中的硬石膏含量能提高水泥早期强度,但继续增加硬石膏会导致水泥中的熟料占比减少,有效反应组分降低,水泥3 d抗压强度下降。随着水化的持续进行, $M_{2.7}$ 、 $M_{3.6}$ 组硫硅酸盐水泥的抗压强度增长明显,14 d时 $M_{3.6}$ 组抗压强度可达到56.7 MPa。可能是由于高硬石膏含量促进了AFt的生长发育,使水泥浆体结构更加致密。但养护至28 d时, $M_{3.6}$ 组样品强度出现了明显倒缩,下降了4.3 MPa。相反, $M_{0.9}$ 组样品14~28 d抗压强度增加明显,提高了12.3 MPa。可能是由于在硬石膏含量低时, C_2S 与 C_5S_2 能更好地水化,生成的C-(A)-S-H凝胶填补了AFt所搭建空间结构的缝隙,增加了水泥微观结构的致密性,提高了抗压强度。而硬石膏含量增加后,一方面体系中 C_2S 与 C_5S_2 含量降低,另一方面 C_2S 与 C_5S_2 的水化也被抑制,影响了后期强度的持续增长。

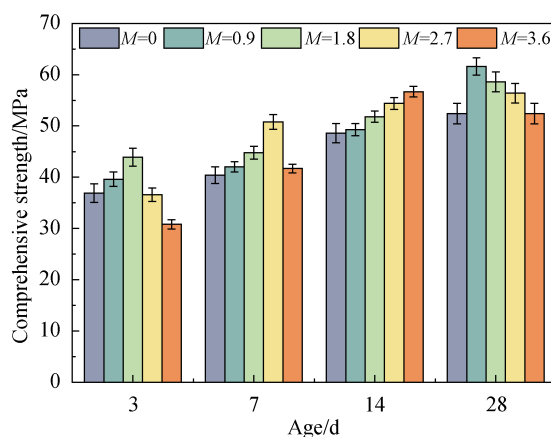


图1 M 值对硫硅酸盐水泥抗压强度的影响

Fig. 1 Effect of M -value on the compressive strength of sulphosilicate cement

2.2 M 值对硫硅酸盐水泥膨胀率的影响

图2为不同 M 值硫硅酸盐水泥3、7、14 d和28 d的膨胀率。由图2可见,当 M 值小于1时,水化3 d的样品均出现了收缩。收缩原因可能包含2个方面,一是干燥养护导致了体系中自由水蒸发,浆体失去毛细孔中的水,毛细孔中形成弯液面对硬化浆体产生负压导致干燥收缩;此外,由于 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 水化将大量自由水转化为结合水,水泥砂浆发生化学收缩。二是由于硬石膏含量不足,早期水化产物包括AFm, AFt和氢氧化铝(AH_3)。由于AFm、 AH_3 并不会产生膨胀,且浆体中AFt含量较少,由AFt膨胀产生的应力不足以抵消水泥干缩和化学收缩引起的压应力,使水泥在3 d时出现收缩现象。随着反应的进行,硬石膏和 C_5S_2 中的 SO_3 溶出释放,促进了AFt的形成,使水泥在7 d后表现为膨胀。

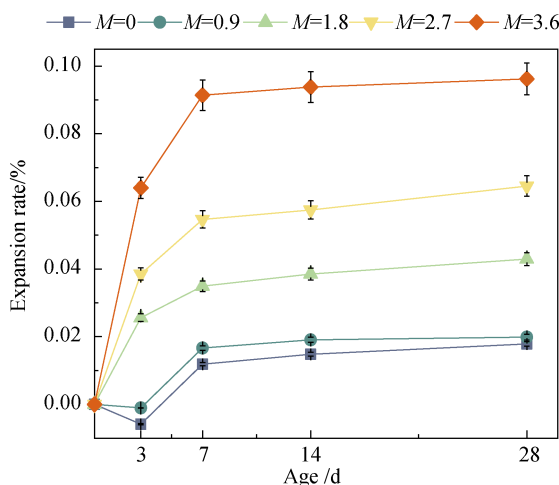


图2 M 值对硫硅酸盐水泥膨胀率的影响

Fig. 2 Effect of M -value on expansion rate of sulphosilicate cement

随着 M 值的增大, M 值为 1.8、2.7、3.6 的硫硅酸盐水泥砂浆样品 3 d 时即出现膨胀现象, 且膨胀率随着硬石膏含量的提高和水化反应时间的延长而增大。硫硅酸盐水泥砂浆样品的膨胀可能是由于在硬石膏和水分充足的情况下, 水化产物主要为 AFt 和 AH_3 。AFt 晶体生长发育产生的膨胀应力超过水泥毛细孔的收缩应力, 使水泥浆体发生膨胀。硫硅酸盐水泥的体积变化主要发生在前 7 d, 7 d 后体积膨胀速度减缓, 体积趋于稳定。

2.3 M 值对硫硅酸盐水泥水化产物的影响

2.3.1 水化放热分析 图 3 为不同 M 值硫硅酸盐水泥的水化放热曲线。由图 3 可以发现硫硅酸盐水泥的早期水化进程存在 3 个水化放热峰, 水化历程分为 5 个阶段: 溶解阶段、加速阶段、减速阶段、再加速阶段和稳定阶段。溶解阶段, 对应第 1 个水化放热峰, 主要与水泥中 C_4A_3S 、 $f-C_S$ 和外掺石膏的溶解以及 AFt 的形成有关。 M 值为 0、0.9、1.8 时, 水泥第 1 个水化放热峰均大于 8 mW/g; 当 M 值继续提高, 水泥溶解放热峰值下降, $M=3.6$ 时峰值仅 4.1 mW/g (见图 3b)。值得注意的是, 掺加硬石膏样品的第 1 个水化放热峰均观察到一个“肩部”的弱放热峰, 这可能是熟料矿物和外掺石膏溶解速度的差异导致的。水化进行到 3.5 h 后, 进入水化加速阶段, 对应第 2 个水化放热峰。在该阶段, 随着 M 值的提高, 水化放热峰右移, 但峰值增大 ($M=0$ 时峰值为 5.48 mW/g, $M=3.6$ 时峰值达到 9.30 mW/g)。加速阶段主要对应 AFt 的形成, M 值提高增加了水泥中石膏的含量, 促进了 C_4A_3S 的水化和 AFt、 AH_3 的形成, 第 2 个水化放热峰增大。随后水化反应进入减速阶段, 水化放热降低, 直到 10~15 h 时出现

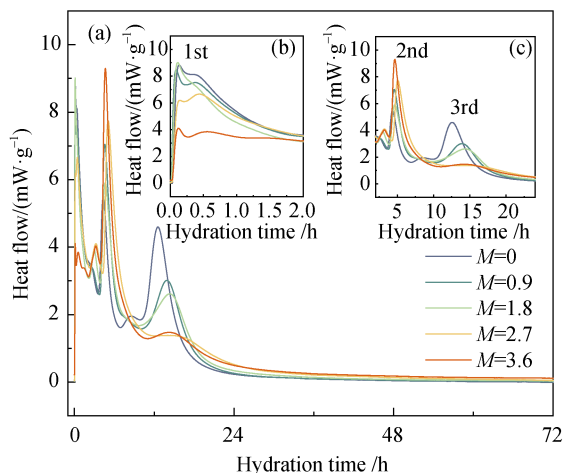


图 3 M 值对硫硅酸盐水泥水化放热速率的影响

Fig. 3 Effect of M -value on the hydration exothermic rate of sulphosilicate cement

第 3 个水化放热峰, 进入水化再加速阶段。该阶段主要对应 AFm 的形成, 以及水化产物 AFt 向 AFm 的转换。如图 3c 所示, M_0 对应的第 3 个水化放热峰最大, 主要是由于熟料中的 $f-C_S$ 含量不足, 且早期 C_5S_2 水化反应慢, 不能为 C_4A_3S 的反应提供足够的硫酸根离子, 因此在该水化阶段主要形成 AFm。随着 M 值的增大, 第 3 放热峰延后, 峰宽变宽, 峰值降低, 当 M 为 2.7 和 3.6 时, 水化放热峰值较纯熟料分别降低了 68.0% 和 70.2%。这一现象主要是由于石膏含量高, 抑制了 AFm 的形成以及 AFt 向 AFm 的转化。

在 24 h 内的累计放热曲线 (见图 4) 可以观察到, 18 h 时纯熟料的累计放热量最大, 说明掺加硬石膏后虽然促进了加速阶段 AFt 的形成, 但随着 M 值的增大, 水泥中熟料比例的下降, 24 h 累计水化放热降低。随着反应进行, 3 d 后 M 值为 0、0.9、1.8 组的累计放热量增长减缓, 增大 M 值至 2.7 或 3.6 时, 3~7 d 的累计放热量提高, 说明提高 M 值能在 3~7 d 时, 促进熟料水化。

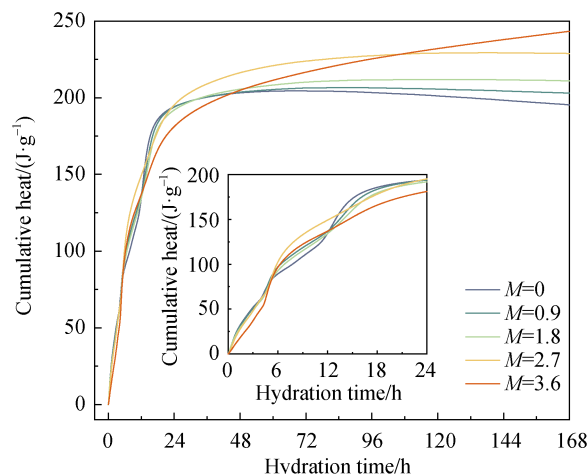


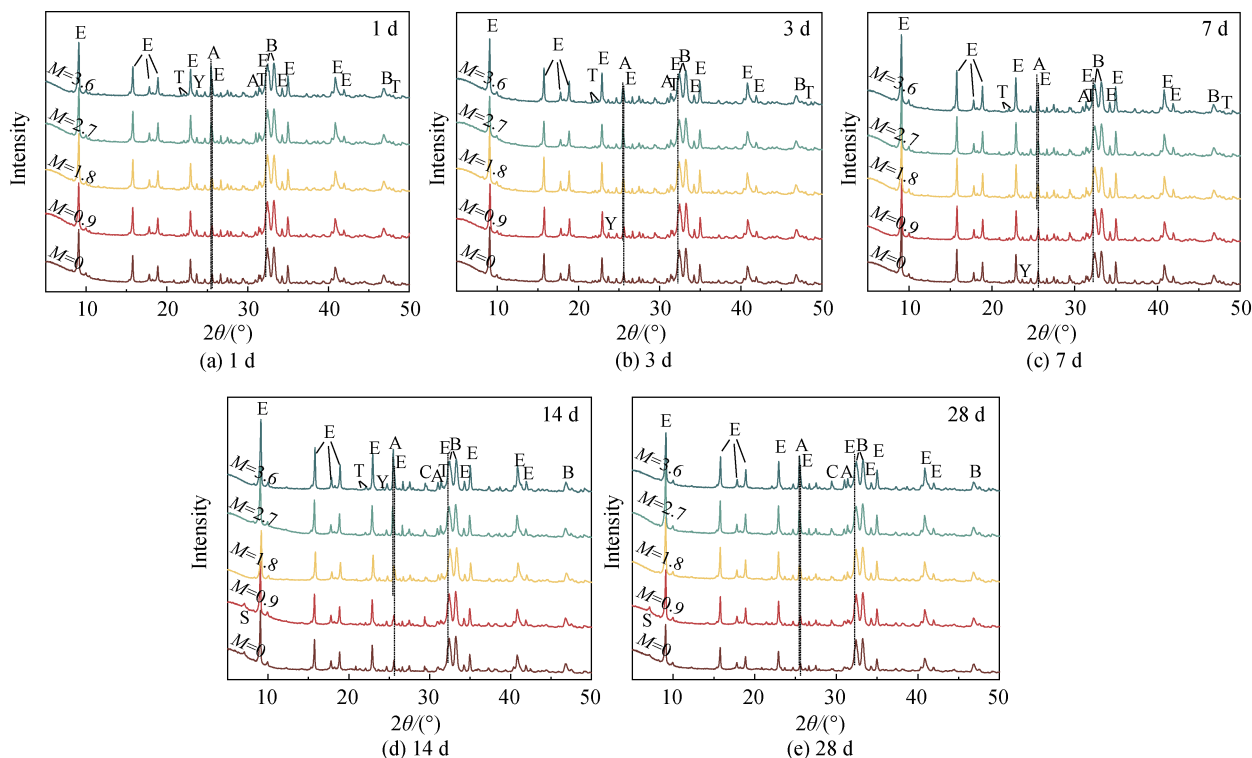
图 4 M 值对硫硅酸盐水泥累计放热的影响

Fig. 4 Effect of M -value on the hydration heat curves of sulphosilicate cement

2.3.2 XRD 分析 为分析硬石膏对不同龄期水化产物的影响, 通过 XRD 测定了表 1 所述五组水泥样品制备的水泥浆体, 在 20 °C 养护条件下持续水化过程中的矿物变化 (见图 5)。在水化 1、3 d 的 5 组样品中均观察到了 C_4A_3S 的存在, 且 M_0 与 $M_{0.9}$ 水化样品的图谱中, 未水化 C_4A_3S 的衍射峰强度更高 (见图 5a 和图 5b)。分析原因, 主要包括 2 个方面, 一是随着 M 值的增大, 水泥中硬石膏掺量增加, 水泥中熟料占比下降, C_4A_3S 含量降低, 此外, 硬石膏掺量增加, 提高了水泥硬化浆体孔溶液中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 的浓度, 促进了 C_4A_3S 的水化反应; 二是随着

水化反应的进行,水泥硬化浆体中, C_4A_3S 和硬石膏的含量持续降低, AFt 含量增加。14 d 后, M 值为 1.8、2.7 与 3.6 组样品的水化产物 XRD 谱中, 已观察不到 C_4A_3S 的衍射峰, 说明 C_4A_3S 反应完全(见图 5c)。而在另外 2 组样品中, 直到水化 28 d 时, 仍然

能观察到少量 C_4A_3S 的存在。结合水化放热分析, M 值在 0~0.9 之间时, 水泥早期水化反应快, 形成的水化产物包裹住了未水化的 C_4A_3S 晶体, 延缓了 C_4A_3S 的水化。由于水泥中硬石膏含量低, 体系中 SO_4^{2-} 不足, C_4A_3S 的水化速度进一步减缓。



A is anhydrite. B is belite. E is ettringite. T is ternesite. Y is ye'elimite. C is calite. S is strätlingite.

图5 不同 M 值硫硅酸盐水泥水化产物的 XRD 谱

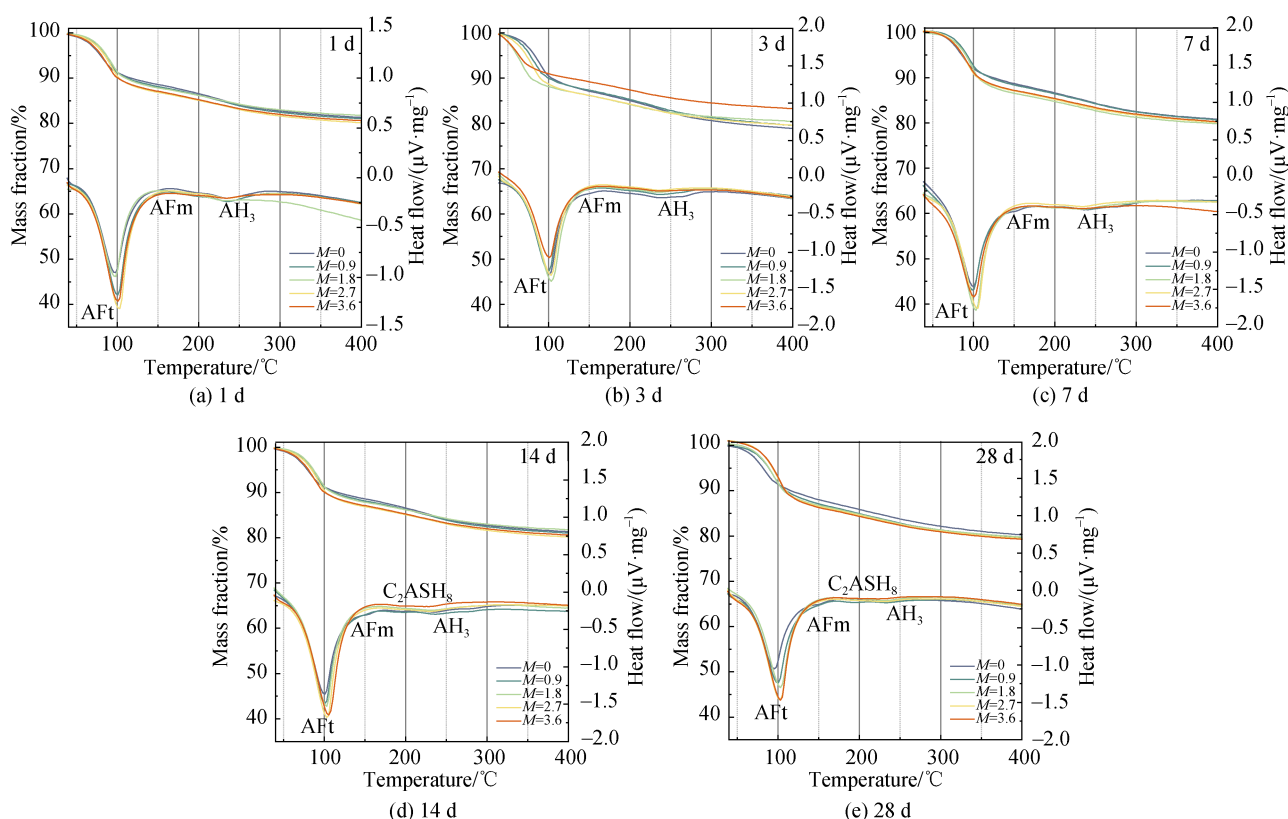
Fig. 5 XRD patterns of hydration products of sulphosilicate cement with varied M -value

M 值为 1.8、2.7 与 3.6 的样品在水化 7、14、28 d 后, XRD 谱中仅能观察到 AFt 衍射峰强度的增加, 并未观察到新的水化产物形成, 说明在水化后期, M 值 > 1 的样品水化反应减缓, 而 AFt 衍射峰强度增强主要归因于 AFt 晶体的生长发育。而 M 值为 0、0.9 的样品 14、28 d 的水化产物中出现 C_2ASH_8 , 说明 M 值小于 1 的硫硅酸盐水泥中 C_5S_2S 发生了水化反应^[4]。分析其原因, 主要是 M 值 > 1 时, 过量的 C_5S_2S 会抑制 C_5S_2S 矿物的溶解与水化, 只有当体系中硬石膏完全反应后, C_5S_2S 才能与 $Al(OH)_4^-$ 反应生成 AFt 和 C_2ASH_8 。并且过量的 C_5S_2S 还会抑制 C_2S 与 AH_3 反应形成 C_2ASH_8 , 因此在 M > 1 的水泥水化产物中没有检测到 C_2ASH_8 的衍射峰^[22]。

值得注意的是, 水化 14 d 与 28 d 时, 各组样品中均观测到了 $CaCO_3$ 的衍射峰, 且随 M 值增大, 28 d 水化产物的 $CaCO_3$ 衍射峰增强。 $CaCO_3$ 主要是 AFt

和 CH 碳化形成的。在高硬石膏含量 (M > 1) 的硫硅酸盐水泥体系中, 一方面, C_4A_3S 反应更加充分, 形成的 AFt 更多, 碳化形成的 $CaCO_3$ 衍射峰更强; 另一方面, 由于 C_2S 与 AH_3 的反应被抑制, C_2S 主要与水反应形成 CH 和 C-(A)-S-H 凝胶, CH 的碳化也导致 $CaCO_3$ 衍射峰增强。

2.3.3 TG-DSC 分析 通过 TG-DSC 分析了 1、3、7、14 d 和 28 d 水泥硬化浆体受热过程中的质量变化(见图 6)。30~400 °C 之间的吸热峰和质量损失分别归因于 AFt (50~125 °C)、AFm (125~200 °C) 的脱水和 AH_3 (200~300 °C) 的脱羟基^[23]。随水化龄期从 1 d 增加至 14 d, 各试样 100 °C 处 AFt 的吸热峰逐渐增强, 试样的总质量损失率也随着龄期增加而增大(见图 6a~图 6d)。28 d 时 AFt 对应的吸热峰强减弱, 质量损失降低(见图 6e), 可能是由于部分 AFt 发生碳化反应形成了碳酸钙。

图6 不同 M 值硫硅酸盐水泥的 TG-DSC 曲线Fig. 6 TG-DSC curves of sulphosilicate cement with varied M value

从图 6b 的 DSC 曲线的 AFt 热分解峰和 30~400 °C 之间的质量损失中发现, 水化反应至 1 d 时, $M_{0.9}$ 组水化程度最高; 3 d 时, $M_{1.8}$ 组水化程度最高; 7 d 时, $M_{2.7}$ 组样品水化程度最高; 14 d 时, $M_{3.6}$ 组样品水化程度最高。这可能是由于硫硅酸盐水泥早期水化受 C_4A_3S 影响, 低 M 值的水泥中 C_4A_3S 含量高, 早期反应更快。但随着水化反应进行, 水化产物包裹住未水化的熟料颗粒, M_0 和 $M_{0.9}$ 的样品中硬石膏含量低, 水泥中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度不足, 不能快速透过包裹层与熟料发生水化, 导致水化速率降低。因此, 随着 M 值的增大, 1~14 d 硫硅酸盐水泥水化程度增加, 这与 $M_{3.6}$ 组砂浆 14 d 抗压强度的结果一致。但水化至 28 d 时, $M_{3.6}$ 组样品 AFt 分解峰左移, 峰强降低, 可能是由于部分 AFt 碳化, 破坏了 AFt 的晶体结构, 导致其热稳定性下降。AFt 晶体结构的变化可能是 $M_{3.6}$ 样品 28 d 时强度倒缩的原因之一。

在 M_0 和 $M_{0.9}$ 样品 14、28 d 的 DSC 结果中检测到了 C_2ASH_8 的热分解峰, 与 XRD 的结果一致。随着硬石膏含量的继续增大, 水泥后期的水化增长减弱, 说明石膏含量过高会影响硫硅酸盐的持续水化。这一方面可能是由于 $M>1$ 的体系在

水化后期, 仍然有未反应的石膏存在, 抑制了 C_5S_2S 的水化; 另一方面, 石膏会影响 C_2ASH_8 的稳定性^[22], 因此 $M>1$ 时, C_2S 、 C_5S_2S 与 AH_3 的协同水化被抑制, 以自身的缓慢水化为主, 水化速率降低, 强度增长减缓, 这与前文的抗压强度结果一致。

2.3.4 SEM 分析 根据前文分析结果, $M_{0.9}$ 组 28 d 抗压强度最高, 14~28 d 强度增加明显; 而 $M_{3.6}$ 组 14~28 d 强度发生倒缩。针对这一现象, 选取 $M_{0.9}$ 组、 $M_{3.6}$ 组为研究对象, 对其 1、3、7、14 d 和 28 d 水化产物的微观形貌进行了进一步分析。 $M_{0.9}$ 水化 1 d 的样品中观测到了细针状 AFt、絮状 AH_3 和未水化的石膏(见图 7a); 水化 3 d 时, 观测到棒状 AFt 晶体、絮状 AH_3 和未水化的 C_5S_2S 和 C_2S (见图 7b); 水化 7 d 时, 针状、棒状 AFt 晶体相互交织, 晶体间孔隙减少(见图 7c); 水化至 14 d 时, AFt 晶体呈板状, 并观察到 C-(A)-S-H 凝胶(见图 7d)。综合对比 $M_{0.9}$ 水化产物的微观形貌发现, 随着水化龄期的增加, AFt 晶体体积增大, 晶体间的缝隙减小。此外, 水化至 28 d 时, 样品的孔隙率显著降低(见图 7e), 可能是因为水化中后期, C_5S_2S 和 C_2S 水化形成的凝胶态水化产物 C-(A)-S-H 增多, 填补了 AFt

间的孔隙。

与 $M_{0.9}$ 样品相比, $M_{3.6}$ 各龄期的样品表面均未直接观察到针状、棒状 AFt 晶体。 $M_{3.6}$ 中 AFt 主要呈块状或板状(见图 8)。随着水化龄期的增加, AFt 晶体间的孔隙逐渐减小, 14 d 时达到最小。水化至 28 d 时, $M_{3.6}$ 样品间的孔隙增大(见图 8e), 这一方

面可能是 AFt 碳化导致的, 另一方面可能是由于 M 值为 3.6 时, 水化样品中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度增加, 导致 AFt 异常增大, 并伴随着裂缝的产生。异常增大的 AFt 在硬化浆体中产生较大的结晶应力, 对应该样品膨胀率升高^[24]。孔隙的增大可能是 $M_{3.6}$ 样品 28 d 抗压强度降低的原因之一。

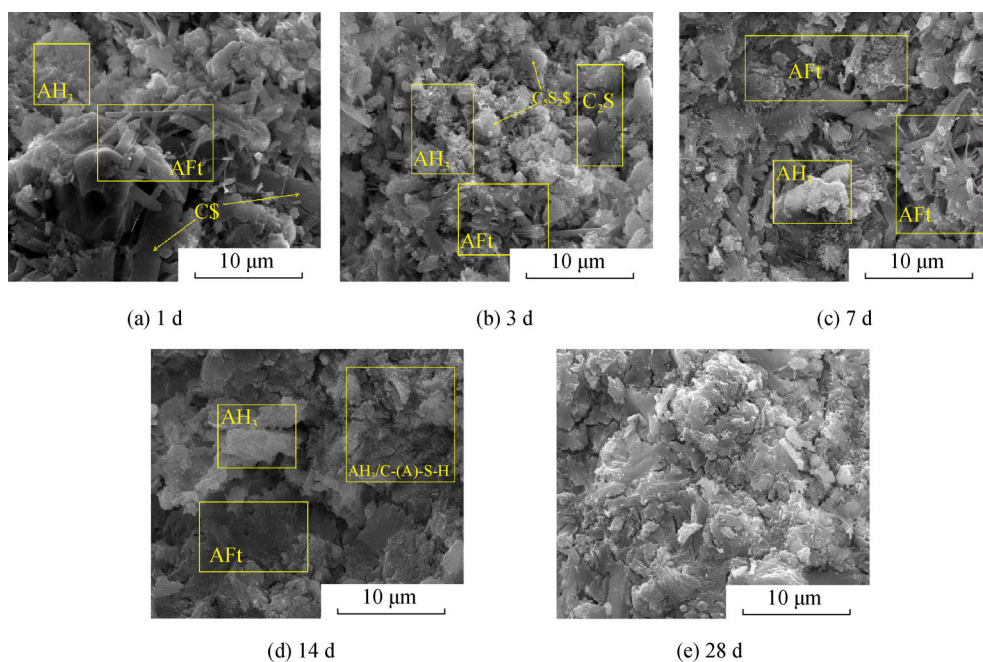


图 7 编号 $M_{0.9}$ 组硫硅酸盐水泥水化产物的微观形貌

Fig. 7 Microstructure of hydration products in sulphosilicate cement from group $M_{0.9}$

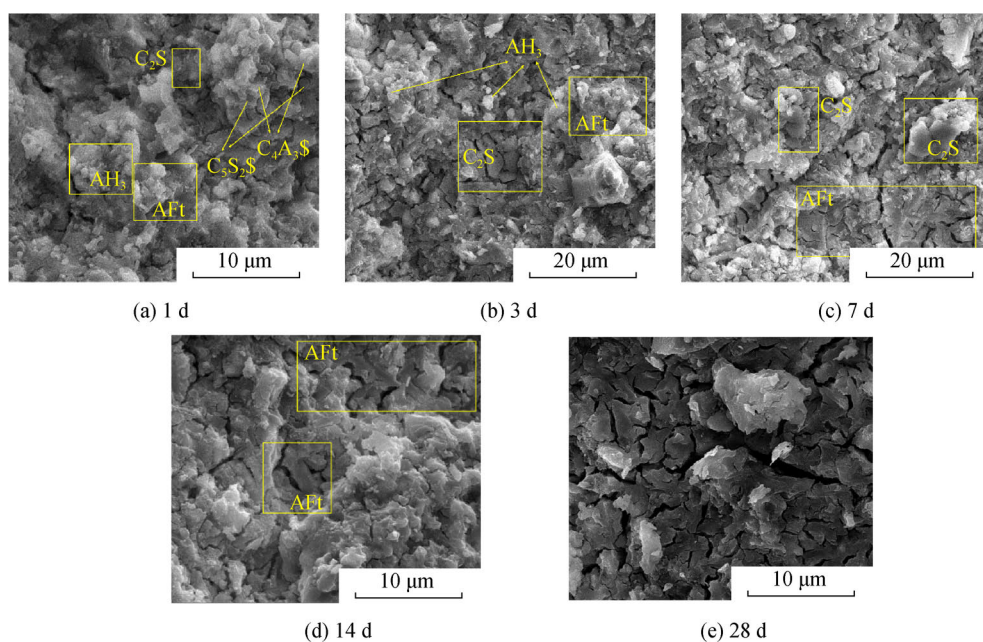


图 8 编号 $M_{3.6}$ 组硫硅酸盐水泥水化产物的微观形貌

Fig. 8 Microstructure of hydration products in sulphosilicate cement from group $M_{3.6}$

2.4 M 值对硫硅酸盐水泥孔结构参数的影响

为验证试验中 SEM 所观察的孔隙变化, 对 $M_{0.9}$ 和 $M_{3.6}$ 组水化 3、14 d 和 28 d 的样品分别进行了压汞试验, 以研究 M 值对硫硅酸盐水泥孔结构的影响。

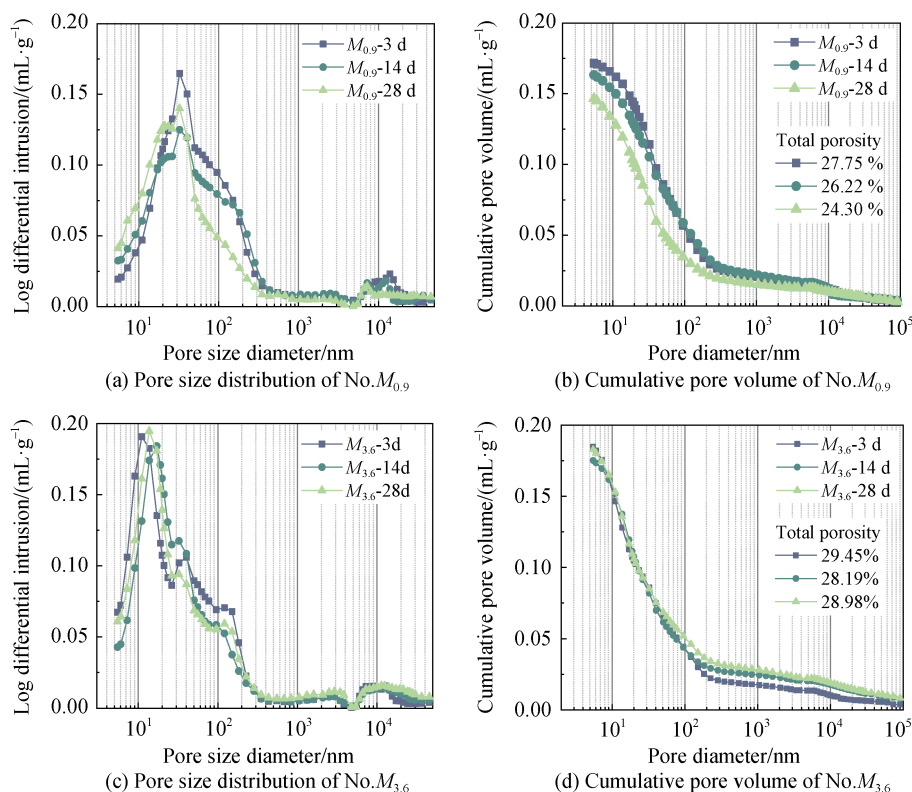


图9 编号 $M_{0.9}$ 和 $M_{3.6}$ 组硫硅酸盐水泥水化浆体的孔径分布和累计孔体积

Fig. 9 Pore size distribution and cumulative pore volume of the hydrated paste of sulphosilicate cement from group $M_{0.9}$ and $M_{3.6}$

$M_{0.9}$ 样品累计孔体积与总孔隙率均随水化的进行逐渐减小。 $M_{0.9}$ 样品各龄期的最可几孔径均为 32.41 nm, 但对数微分侵入(LDI)随水化时间增加而减小。此外, 10 μm 和 100 nm 附近孔径范围内的孔隙体积占比减小, 可能是 C_5S_2 水化生成的 $\text{C}(\text{A})\text{-S-H}$ 凝胶、 C_2ASH_8 等使孔隙结构进一步致密, 小毛细孔和凝胶孔增多, 导致曲线向左移动。

$M_{3.6}$ 样品累计孔体积随水化时间变化较小, 总孔隙率呈先减小后增大的趋势。 $M_{3.6}$ 样品各龄期的最可几孔径位于 10~300 nm 之间, 随水化时间增加, 17~40 nm 之间的 LDI 增大, 40~200 nm 之间的 LDI 减小, 可能是随着水化的进行, AFt 晶体体积增大, 晶体间的缝隙减小, 大的毛细孔被细化成小的毛细孔。但 14~28 d 时, 10~30 μm 处的孔隙体积增大。在含 C_4A_3 水泥水化样品的 MIP 结果中, 出现较粗大的孔隙通常是(微)膨胀导致的^[13]。这可能是因为高石膏含量下, AFt 异常增大导致硬化浆体结构被破坏, 产生了少量粗孔。这种向更粗大孔隙的转变

响。根据孔径大小可以将孔分为粗孔(>10 μm)、大毛细孔(50 nm~10 μm)、小毛细孔(10~50 nm)、凝胶孔(<10 nm)^[25-26]。其孔径分布和累计孔体积, 如图 9 所示。

伴随着强度的损失(见图 2)。

3 结论

针对硫硅酸盐水泥体系提出了基于石膏系数 M 值的计算公式: $C_G = 0.13 \times M \times \frac{Y - A \times 2.24 - T \times 1.27}{S_g}$,

根据该公式可确定硫硅酸盐水泥的石膏掺量与性能的关系, 揭示了 M 值对硫硅酸盐水泥性能及其水化的影响机理。

1) M 值为 0.9~1.8 时, 可实现全龄期强度增益, 其中 $M_{0.9}$ 组 28 d 强度为 61.6 MPa; M 值为 2.7、3.6 时, 水泥 3 d 强度降低, 7、14 d 强度增加, 14 d 强度分别为 54.4、56.7 MPa, 但 $M_{3.6}$ 组 28 d 时强度发生倒缩。

2) M 值的增大抑制了硫硅酸盐水泥的早期收缩, 并诱导其膨胀, 水泥各水化龄期的膨胀率随 M 值的增大而增大。

3) 硫硅酸盐水泥的水化产物主要为 AFt 、 AH_3

和 C-(A)-S-H 凝胶。 M 值为 0、0.9 时, 会在水化早期形成 AFm, 水化后期形成 C_2ASH_8 ; M 值为 1.8、2.7、3.6 时, 促进了 C_4A_3S 的水化, 但会降低 C_5S_2S 、 C_2S 的水化程度, 抑制 C_2ASH_8 的形成。

4) M 值为 0.9 时, 随着水化反应的进行, 形成的凝胶相细化了水泥的孔结构, 降低了孔隙率, 提高了抗压强度; M 值为 3.6 时, 硬石膏掺量过高, 引起 AFt 晶体增大, 28 d 时硫硅酸盐水泥硬化浆体粗孔增多, 抗压强度降低。

5) 硫硅酸盐水泥的石膏系数 M 值存在一定的优化区间: 当 M 值控制在 0.9~1.8 范围内时, 可协同实现高强度与低体积变形, 适用于常规工程应用; M 值提升至 1.8~2.7 时, 体系呈现可控膨胀特性, 可针对性地用于收缩补偿场景; 而当 M 值为 3.6 时, 将引发后期强度倒缩及微观结构劣化, 故 M 值不宜超过 3.6。

参考文献:

- [1] 刘垒. 基于硫硅酸钙结构与活性调控的新型低碳熟料体系制备研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2023.
LIU Lei. Preparation of new low-carbon clinker based on the structure and activity regulation of ternesite[D]. Beijing: China Building Materials Research Institute, 2023.
- [2] SHERMAN N, BERETKA J, SANTORO L, et al. Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(1): 113–126.
- [3] 张文生, 刘垒, 任雪红, 等. 碱金属掺杂对硫硅酸钙水化性能的影响机理[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(2): 290–302.
ZHANG Wensheng, LIU Lei, REN Xuehong, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(2): 290–302.
- [4] 张文生, 刘垒, 任雪红, 等. 煅烧制度对硫硅酸钙结构及水化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(10): 2712–2721.
ZHANG Wensheng, LIU Lei, REN Xuehong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(10): 2712–2721.
- [5] LI W F, JI D P, SHI F, et al. Study on the synthesis of belite-ye'elimite-ternesite clinker[J]. Constr Build Mater, 2022, 319: 126022.
- [6] 张文生, 曹立学, 郅晓, 等. 低钙水泥熟料矿物水化活性、性能及其制备熟料的发展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2465–2477.
ZHANG Wensheng, CAO Lixue, ZHI Xiao, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(9): 2465–2477.
- [7] 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: 77–78.
- [8] 中国建筑材料科学研究院、唐山北极熊特种水泥有限公司、郑州王楼水泥工业有限公司等. GB/T 20472—2006 硫铝酸盐水泥[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [9] BERTOLA F, GASTALDI D, IRICO S, et al. Influence of the amount of calcium sulfate on physical/mineralogical properties and carbonation resistance of CSA-based cements[J]. Cem Concr Res, 2022, 151: 106634.
- [10] 徐玲琳, 周向艺, 李楠, 等. 石膏对硫铝酸盐水泥水化特性的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2017, 45(6): 885–890.
XU Linglin, ZHOU Xiangyi, LI Nan, et al. J Tongji Univ Nat Sci, 2017, 45(6): 885–890.
- [11] 沈燕, 朱航宇, 龚泳帆, 等. 石膏对高碱硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. 材料导报, 2024, 38(S1): 166–170.
SHEN Yan, ZHU Hangyu, GONG Yongfan, et al. Mater Rep, 2024, 38(S1): 166–170.
- [12] YOON H N, SEO J, PARK S. Effects of M-value on long-term microstructural evolution of CSA cement blended with slag[J]. J Build Eng, 2024, 82: 108241.
- [13] WOLF J J, JANSEN D, GOETZ-NEUNHOEFFER F, et al. Relating phase transitions to pore size distributions and mechanical mortar properties in CSA-OPC-CS based systems—The potential impact of delayed strätlingite formation[J]. Cem Concr Res, 2021, 147: 106496.
- [14] WU Y F, LI P C, HUANG X F, et al. Study on hydration mechanism of Ternesite-Ye'elimite binary system[J]. Constr Build Mater, 2024, 421: 135699.
- [15] SHEN Y, CHEN X, LI J, et al. Preparation and performance of ternesite-ye'elimite cement[J]. Materials, 2022, 15(12): 4369.
- [16] LI Z Y, GUO W, HU Y Y, et al. Preparation and performance of ternesite-ye'Elimite clinker produced from steel slag at lower temperature[J]. J Renew Mater, 2022, 10(11): 2921–2935.
- [17] SHEN Y, QIAN J S, HUANG Y B, et al. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum[J]. Cem Concr Compos, 2015, 63: 67–75.
- [18] YU J B, ZHANG Q, XU Y, et al. Influence of gypsum additions on the hydration and properties of Belite-Ye'elimite-Ternesite clinker[J]. Case Stud Constr Mater, 2024, 21: e03975.
- [19] DIENEMANN W, SCHMITT D, BULLERJAHN F, et al. Belite-calciumsulfoaluminate-ternesite(BCT) a new low-carbon clinker technology[J]. Cem Int, 2013, 11(4): 1–10.
- [20] WANG G L, HUANG X F, WU Y F, et al. Hydration and properties of cement in the belite-ye'elimite-ternesite system[J]. Materials, 2022, 15(8): 2792.
- [21] 王培芳. 硫硅酸钙-硫铝酸钙水泥的性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
WANG Peifang. Study on the properties of calcium sulphosilicate-calcium sulphoaluminate cement[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [22] WANG Y L, YU J, WANG J J, et al. Effects of sodium aluminate and quicklime on the properties of CSA grouting materials[J]. J Build Eng, 2022, 58: 105060.
- [23] JEONG Y, HARGIS C W, CHUN S C, et al. The effect of water and gypsum content on strätlingite formation in calcium sulfoaluminate-belite cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2018, 166: 712–722.
- [24] 裴天蕊, 齐冬有, 邹德麟, 等. C_4A_3S 对硅酸盐水泥体积稳定性与力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1520–1531.
PEI Tianrui, QI Dongyou, ZOU Delin, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1520–1531.
- [25] YAN F L, LUO K, YE J Y, et al. Effect of pore structure characteristics on the properties of red mud-based alkali-activated cementitious materials[J]. J Sustain Cem Based Mater, 2024, 13(12): 1753–1769.
- [26] GU Y S, MARTIN R P, OMIKRINE METALSSI O, et al. Pore size analyses of cement paste exposed to external sulfate attack and delayed ettringite formation[J]. Cem Concr Res, 2019, 123: 105766.

作者贡献声明:

- 曹立学:** 提出研究方向, 设计论文框架, 完成实验, 绘制图表并撰写论文
- 任雪红:** 把控研究细节, 并给予数据分析建议
- 叶家元:** 指导论文摘要及结论部分的表达
- 武岩泽:** 协助完成论文中实验样品的处理和制备
- 董 栋:** 协助完成关键样品的数据检测
- 陈绍良:** 协助核对论文数据的准确性, 并指导修改英文摘要的语法及语句表达
- 张文生:** 详细指导了论文的框架及文中语句表达的准确性和科学性

M-value Effect on Properties of Sulphosilicate Cement and Its Hydration Mechanism

CAO Lixue, REN Xuehong, YE Jiayuan, WU Yanze, DONG Dong, CHEN Shaoliang, ZHANG Wensheng
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Extended Abstract

Introduction The sulfate source in calcium sulfoaluminate (CSA) cement is an important factor that determines its hydration characteristics, and the properties of CSA cement can be controlled *via* adjusting the molar ratio of calcium sulfate to ye'elimite (generally referred to as the “*M*-value”). Sulphosilicate cement is a novel cementitious material developed *via* incorporating ternesite (C_5S_2) and free-calcium sulfate (f-C S) into the mineral composition of CSA cement. The calculation of the *M*-value must comprehensively account for their contents in the clinker due to the presence of SO_3 in C_5S_2 and f-C S . This study optimized the conventional calculation formula for the *M*-value and systematically investigated its influence on the compressive strength and expansion behavior of sulphosilicate cement. In addition, the mechanism underlying the effect of anhydrite dosage on cement hydration was also elucidated through the evolution of hydration products.

Methods In this experiment, sulphosilicate clinker was synthesized with limestone, fly ash, phosphogypsum, and bauxite as raw materials. The raw materials were calcined at 1250 °C for 1 h, followed by rapid air quenching to obtain the clinker. Five groups of sulphosilicate cement with *M*-values of 0, 0.9, 1.8, 2.7, and 3.6 were designed. Mortar specimens were prepared to evaluate compressive strength and expansion rate, while paste specimens were prepared for analyzing hydration product characteristics at specific ages. The hydration heat release was measured by an isothermal calorimeter. The phase compositions and microstructure of the hydration products were analyzed by X-ray diffractometer, thermal behavior analyzer and field-emission environmental scanning electron microscope. The pore structure was performed by a mercury intrusion porosimeter.

Results and discussion Among the various sulphoaluminate cement groups, the $M_{1.8}$ specimen demonstrates the maximum compressive strength of 43.9 MPa after 3-d hydration. As hydration progresses, the compressive strength of the $M_{2.7}$ and $M_{3.6}$ groups shows a significant growth, with the $M_{3.6}$ group reaching 56.7 MPa at 14 d. However, the $M_{3.6}$ specimen exhibits a notable strength retrogression, which, is decreased by 4.3 MPa, after 28-d hydration. In contrast, the compressive strength of the $M_{0.9}$ group increases markedly from 14 d to 28 d, with an improvement of 12.3 MPa.

For specimens with the *M*-value below 1, the early hydration products at 3 d are dominated by AFm phases with insufficient AFt content, resulting in an initial shrinkage. As hydration progresses, the dissolution of SO_3 from anhydrite and C_5S_2 promotes AFt formation, leading to a measurable expansion after 7 d. At low *M*-values, AFt contributes to pore refinement, while the reaction of C_5S_2 and C $_2$ S in later stages generates C-(A)-S-H gel and stratlingite (C_2ASH_8), refining the microstructure of hydration products and enhancing long-term strength. In contrast, specimens with higher *M*-values (*i.e.*, 1.8, 2.7, and 3.6) exhibit expansion as early as 3 d. Increased anhydrite content and prolonged hydration amplify the crystallographic stress exerted by AFt crystals on the surrounding matrix, causing coarsening of pores, and elevated total porosity, and resulting in strength retrogression during 14–28 d of curing.

Conclusions This study was to propose a formula for calculating the gypsum coefficient *M*-value in sulphosilicate cement, *i.e.*, $C_G = 0.13 \times M \times (Y - A \times 2.24 - T \times 1.27) / S_g$, establishing the relationship between gypsum dosage and cement performance, while elucidating the influence of *M*-values on the mechanical properties and hydration mechanisms. The experimental results demonstrated that within the optimal *M*-range of 0.9–1.8, cement could achieve continuous strength development for all curing ages. Higher *M*-values (2.7–3.6) enhanced mid-term strength but induced strength regression at 28 d. Increasing *M*-values effectively suppressed early-age shrinkage and induced progressive expansion, and expansion rates were positively correlated to *M*-values at all hydration stages. Hydration products primarily consisted of AFt, AH_3 , and C-(A)-S-H gel. At M_0 and $M_{0.9}$, AFm phases formed during early hydration, followed by C_2ASH_8 in later stages. Conversely, *M*-values of ≥ 1.8 accelerated C_4A_3 hydration but inhibited both C_5S_2 dissolution and C_2ASH_8 formation. Microstructurally, $M_{0.9}$ specimens exhibited pore refinement and reduced porosity through gel-phase densification, enhancing strength development, whereas $M_{3.6}$ samples suffered from coarse pore proliferation due to excessive anhydrite content promoting oversized AFt crystals, ultimately degrading 28-d strength. At the *M*-value of 0.9–1.8, the system achieved balanced high strength and minimal volumetric deformation, making it suitable for general engineering applications. Elevating the *M*-value to 1.8–2.7 induced a controlled expansion behavior, enabling targeted use in shrinkage compensation scenarios. However, at the *M* value of 3.6, delayed strength retrogression and microstructural deterioration could occur, thus establishing 3.6 as a critical upper limit for *M*-values.

Keywords *M*-value; sulphosilicate cement; anhydrite; properties; hydration mechanism