

镁/磷掺杂对高硫型高贝利特硫铝酸盐熟料烧成及性能的影响

任雪红¹, 赵晓悦^{1,2}, 叶家元¹, 张磊², 张文生¹, 张洪滔¹, 曹立学¹

(1. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024; 2. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘 要: 镁和磷作为原料组分可显著调控高硫型高贝利特硫铝酸盐熟料的烧成行为与性能, 但镁/磷的协同作用机制尚不明确。采用 X 射线衍射结合 Rietveld 方法、扫描电子显微镜等表征手段, 研究了镁/磷复合掺杂对熟料矿物形成、微观结构及性能的影响及机理。结果表明: P^{5+} 选择性取代钙和铝/硅位点, 促进稳定硅酸二钙(α' - C_2S)和硫铝酸钙(c - C_4A_3S)等活性晶型; 而 Mg^{2+} 与 P^{5+} 竞争钙位点, 不利于稳定活性晶型, 当掺 1%(质量分数, 下同) MgO 、1.3% P_2O_5 时, α' - C_2S 含量相对最高。适量镁/磷掺入促进 C_2S 矿物形成, 当掺 1.5% MgO 、0.4% P_2O_5 时, C_2S 生成量最高, 28 d 强度达到 74.5 MPa; 过量 MgO 会引发方镁石形成, 导致强度显著下降。

关键词: 高硫型高贝利特硫铝酸盐水泥熟料; 镁; 磷; α' -硅酸二钙; 硫铝酸钙; 强度

中图分类号: TQ172.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3091-10

网络出版时间: 2025-10-11



高硫型高贝利特硫铝酸盐水泥(高硫型 BCSA, 铝硫比 <3.82), 是在高贝利特硫铝水泥熟料中引入适宜游离石膏(f - $CaSO_4$)、以 C_2S - C_4A_3S - $CaSO_4$ - C_4AF 为主的四元矿物体系。其不但具有硫铝酸盐水泥早期强度高的特性, 还兼具有传统 BCSA 后期强度性能发展稳定的优势, 成为水泥工业低碳化转型的重要方向之一^[1-3]。然而, 该体系后期强度发展仍受限于 β - C_2S 的低水化活性及高温活性晶型难以获得的影响^[2]。通过离子掺杂, 活化和稳定高胶凝活性的 C_2S / C_4A_3S 晶型, 并加大其晶格畸变, 提升矿物活性, 是进一步优化该体系性能的重要手段^[4-5]。

单元素掺杂对低钙关键矿物 C_2S / C_4A_3S 的晶型及活性的影响已经开展了大量研究^[6-8]。 Mg^{2+} 因其半径小于 Ca^{2+} , 在 β - C_2S 中固溶会导致 C_2S 晶格畸变(晶胞体积减小约 1.2%), 提升 β - C_2S 活性, 但并未见其引起 C_2S 晶型转变^[9-10]。 P^{5+} 通过取代 C_2S 中的 Si^{4+} , 可使 β - C_2S 转变为 α' - C_2S ^[11-12]。同时, $[PO_4]^{3-}$ 取代 C_4A_3S 中部分 $[SO_4]^{2-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$, 造成电荷不平衡^[13], 还能稳定水化活性较高的高温立方晶型 c - C_4A_3S 晶型^[14-15]。而已有研究表明, 当 2 种及以上

离子复合掺杂时会产生协同效应, 例如采用 B^{3+}/P^{5+} 复合掺杂, 较其中一种离子单独掺杂更能提高 α' - C_2S 和 c - C_4A_3S 的含量, 并使其晶体结构中形成更多结构缺陷, 从而促进熟料中后期强度发展^[16]。这表明一些离子复合掺杂存在正向协同效应, 可同时提升 C_2S 和 C_4A_3S 的水化活性, 有利于熟料强度性能的持续增长^[17-18]。随着高品位石灰石等优质资源减少, 低品位高镁石灰石与磷石膏、磷渣等各类含磷固废用于制备高硫型 BCSA 是必然趋势^[7, 14, 19]。这将导致 Mg^{2+}/P^{5+} 不可避免地共存于熟料矿物中^[20]。然而, 已有研究多聚焦于其中 1 种单离子掺杂效应, 而关于二者复合掺杂对关键矿物形成与性能, 尤其是对四元熟料矿物体系的烧成与性能调控效应及机制仍然未知。

以高硫型 BCSA($C_2S > 50\%$)为研究对象, 以 $MgCO_3$ 作为 MgO 来源、 $Ca_3(PO_4)_2$ 作为 P_2O_5 来源, 研究了镁/磷复合掺杂对高硫型 BCSA 熟料矿物形成、晶体结构、力学性能的影响规律, 探讨了作用机制。研究结果不仅将为高硫型 BCSA 的强度优化提供理论依据, 更为含镁/磷固废的大规模资源化利用奠定技术基础。

收稿日期: 2025-05-14。 修订日期: 2025-06-13。

基金项目: 国家自然科学基金专项(52341202)。

第一作者: 任雪红(1984), 女, 博士, 教授级高级工程师。

通信作者: 叶家元(1980), 男, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2025-05-14. Revised date: 2025-06-13.

First author: REN Xuehong (1984-), female, Ph.D., Professor

E-mail: renxue968@163.com

Correspondent author: YE Jiayuan (1980-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yejiayuan@cbma.com.cn

1 实验

1.1 原材料

所用的原材料均为工业原料, 包括石灰石、铝矾土、粉煤灰等, 其化学组成如表 1 所示。为保证 MgO 等微量组分含量满足试验设计要求, 石灰石选用低镁的高品质石灰石, 同时, Fe₂O₃ 和 CaSO₄ 采用分析纯化学试剂作为组成校正原料。此外, 镁/磷掺杂源分别由分析纯 MgCO₃ 和 Ca₃(PO₄)₂ 试剂提供, 含量分别以 MgO 和 P₂O₅ 等氧化物含量计算。特殊注意, 由于 Ca₃(PO₄)₂ 引入一定量的钙, 配料计算时将其引入的钙含量考虑在内。研究所使用的分析纯试剂均为国药集团化学试剂有限公司提供。

1.2 样品制备

使用颚式破碎机将尺寸较大的块状工业原料破碎, 然后与其他原料在 105 °C 干燥箱中烘干至恒重, 进一步将工业原料置于球磨机中粉磨 30 min。根据

矿物组成, 计算原料配比并称取原料, 置于行星球磨机中以 360 r/min 转速充分混匀并磨细 1 h, 使生料 80 μm 筛余量低于 10%, 即制得水泥生料。称量 250 g 生料, 与 8% 去离子水拌合后加入 φ120 mm 圆柱形模具中, 在 20 MPa 的压强下保压 2 min 得到生料试饼。将生料片置于 105 °C 干燥箱中充分干燥, 然后放入 950 °C 的马弗炉中煅烧 30 min, 随后快速转移至 1320 °C 的升降炉中保温 60 min。煅烧结束后, 用电风扇迅速冷却试饼至室温。依次使用振动研磨机破碎, 行星研磨机粉磨至 45 μm 筛余量为 10%, 得到水泥熟料。

已有研究表明, 熟料中 MgO 和 P₂O₅ 的掺量不宜过高, 否则影响烧成及其性能发展^[21]。因此, 根据 MgO 和 P₂O₅ 在熟料矿物中的固溶极限以及已有研究结果, 高硫型 BCSA 熟料中 MgO 和 P₂O₅ 的最高掺量分别为 5%、1.3%。熟料的设计矿物组成为 50% C₂S、30% C₄A₃\$、13% CaSO₄ 和 7% C₄AF。熟料的化学组成, 以及 MgO 和 P₂O₅ 的具体掺量如表 2 所示。

表 1 原料的化学组成

Table 1 Chemical compositionsof raw materials

w/%

Raw material	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	P ₂ O ₅
Limestone	43.29	0.37	0.13	0.23	54.98	0.07	0.52	0.06
Bauxite	15.02	17.99	54.44	5.98	2.74	0.06	0.32	0.23
Fly ash	2.32	52.47	34.02	2.92	4.80	0.27	0.69	0.15

w is mass fraction.

表 2 熟料化学组成

Table 2 Chemical compositions of clinkers

w/%

Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	P ₂ O ₅
Control	17.07	16.21	2.26	51.07	11.34	0.60	0.10
M _{0.6} P _{0.4}	17.01	16.15	2.25	50.95	11.29	0.60	0.40
M _{0.6} P _{0.7}	16.95	16.12	2.23	50.78	11.28	0.60	0.70
M _{0.6} P _{1.0}	16.90	16.08	2.23	50.62	11.25	0.60	1.00
M _{0.6} P _{1.3}	16.87	16.00	2.22	50.49	11.21	0.60	1.30
M ₁ P _{0.4}	16.94	16.11	2.25	50.74	11.24	1.00	0.40
M ₁ P _{0.7}	16.90	16.03	2.23	50.60	11.23	1.00	0.70
M ₁ P _{1.0}	16.84	15.99	2.21	50.45	11.21	1.00	1.00
M ₁ P _{1.3}	16.79	15.95	2.21	50.30	11.15	1.00	1.30
M _{1.5} P _{0.4}	16.87	16.02	2.23	50.48	11.18	1.50	0.40
M _{1.5} P _{0.7}	16.80	15.96	2.23	50.33	11.18	1.50	0.70
M _{1.5} P _{1.0}	16.75	15.93	2.23	50.17	11.13	1.50	1.00
M _{1.5} P _{1.3}	16.71	15.85	2.20	50.04	11.11	1.50	1.30
M ₃ P _{0.4}	16.60	15.77	2.19	49.73	11.03	3.00	0.40
M ₃ P _{0.7}	16.56	15.72	2.18	49.56	11.01	3.00	0.70
M ₃ P _{1.0}	16.49	15.66	2.17	49.41	10.99	3.00	1.00
M ₃ P _{1.3}	16.44	15.62	2.17	49.26	10.94	3.00	1.30
M ₅ P _{0.4}	16.25	15.43	2.15	48.70	10.80	5.00	0.40
M ₅ P _{0.7}	16.20	15.38	2.14	48.55	10.77	5.00	0.70
M ₅ P _{1.0}	16.16	15.34	2.13	48.39	10.72	5.00	1.00
M ₅ P _{1.3}	16.10	15.31	2.13	48.22	10.70	5.00	1.30

1.3 测试与表征

采用 STA 449F3 型同步热分析仪对生料样品进行差示扫描量热分析(DSC)-热重分析(TG), 测量温度范围 30~1350 °C, 升温速率 10 °C/min。保护气为氮气, 流量 20 mL/min。采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测定熟料样品的矿物组成, 一维阵列 Lynxeye 探测器, Cu K $\alpha_{1,2}$ 衍射, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim80^\circ$, 扫描速度为 4 (°)/min。采用 Rietveld 方法分析熟料中矿物含量, 拟合精修所用的 ICSD 卡片信息如表 3。采用 Quanta 250 FEG 型场发射环境扫描电子显微镜二次电子(SEM)和背散射电子(BSE)模式观察熟料样品的微观形貌。

表 3 用于 Rietveld 全谱拟合的各矿相的 ICSD 卡片
Table 3 ICSD collection codes for all phases used for the Rietveld refinements

Phases	Space group	ICSD code	Reference
β -C ₂ S	<i>P2₁/n</i>	81 096	[22]
α' -C ₂ S	<i>Pnma</i>	81 097	[22]
α -C ₂ S	<i>P6₃/mmc</i>	81 099	[22]
o-C ₄ A ₃ \$	<i>Pcc2</i>	80 361	[23]
c-C ₄ A ₃ \$	<i>I4 $\bar{3}$ m</i>	9560	[24]
C ₄ AF	<i>Ibm2</i>	2841	[25–26]
f-CaSO ₄	<i>Amma</i>	16 382	[27]
MgO	<i>Fm$\bar{3}$m</i>	8863	[28]

2 结果与讨论

2.1 镁/磷掺杂对熟料煅烧过程的影响

图 1 为掺 MgO 和 P₂O₅ 后的生料在加热过程中的 DSC-TG 曲线。由图 1 可见, 在升温过程中出现了 6 个吸热谷和 4 次质量损失。105 °C 左右出现第 1 个吸热谷, 同时伴有微量的质量损失, 表明在此处

BCSA 生料中的结合水蒸发。第 2 个吸热峰位于约 500 °C, TG 曲线伴随有质量损失, 这归因于铝矾土内部矿物晶格的瓦解及结合水的释放。700~800 °C 的吸热谷是由 CaCO₃ 分解造成的, 同时 TG 曲线有显著的质量损失。第 4 个吸热谷约在 950 °C, 此时开始形成中间产物。1100~1200 °C 的吸热谷是由于 CaSO₄ 和过渡矿相硫硅酸钙(C₅S₂\$)分解导致的, 其中 CaSO₄ 分解伴随少量 SO₃ 挥发, 造成质量损失。最后 1 个吸热谷约在 1260 °C, 此时 C₂S 开始大量形成^[29]。对比参比样品和 MgO 含量相同却含有不同 P₂O₅ 含量的样品 M_{0.6}P_{0.4}、M_{0.6}P_{1.0} 可见, 随着 P₂O₅ 掺量的增加: 1) CaCO₃ 分解温度略有降低, 质量损失增加, 对应的吸热谷变得陡峭尖锐, 说明 CaCO₃ 分解速率加快; 2) 在 900~1320 °C 温度范围内, 中间矿物及 C₂S 的形成温度有所降低, 同时 CaSO₄ 和 C₅S₂\$ 的分解温度也相应下降, 这说明了适量 P₂O₅ 掺入有利于熟料矿物的形成。这与已有研究表明的 Ca₃(PO₄)₂ 能有效降低 C₄A₃\$ 形成温度的研究结论相吻合^[30]。对比相同 P₂O₅ 掺量, 而 MgO 掺量不同的样品 M_{0.6}P_{0.4} 和 M_{1.5}P_{0.4}, 随 MgO 掺量的增加, CaCO₃ 分解温度和 C₂S 形成温度均降低, 表明了 MgO 能够促进 C₂S 矿物的形成^[31]。

2.2 镁/磷掺杂对熟料矿物组成的影响

图 2 为各组熟料样品在 20~65° 的 XRD 谱。由图 2 可见, 在 1320 °C 煅烧保温 60 min 后, 熟料样品的主要矿物组成为 C₂S、C₄A₃\$、CaSO₄、C₄AF, 未观察到 f-CaO 的衍射峰, 表明熟料矿物已经充分形成。随 MgO 掺量的增加, 当高于 1.5% 掺量后, 出现方镁石的衍射峰。这是由于未固溶的 MgO 以方镁石(f-MgO)的形式存在所致^[32], 且随掺量增加其含量逐渐增加。

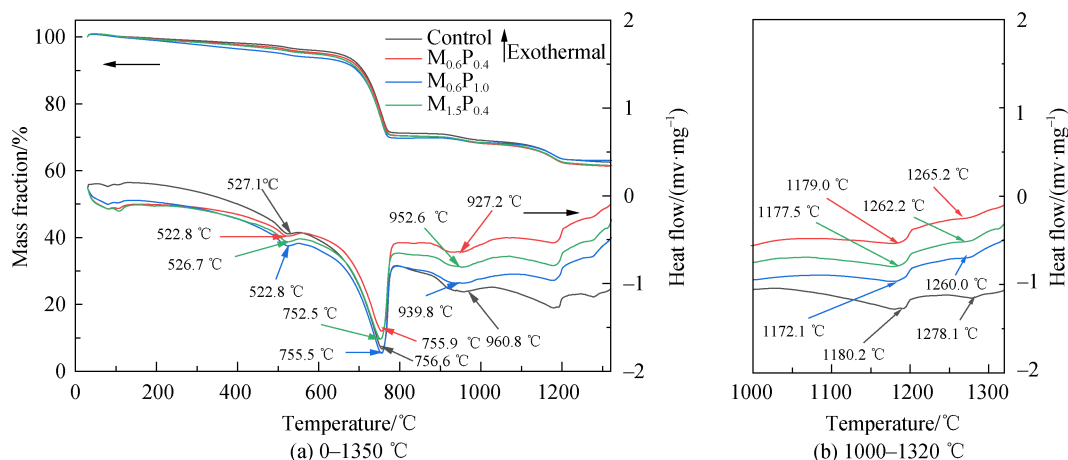


图 1 生料的 DSC-TG 曲线
Fig. 1 DSC-TG curves of raw meals

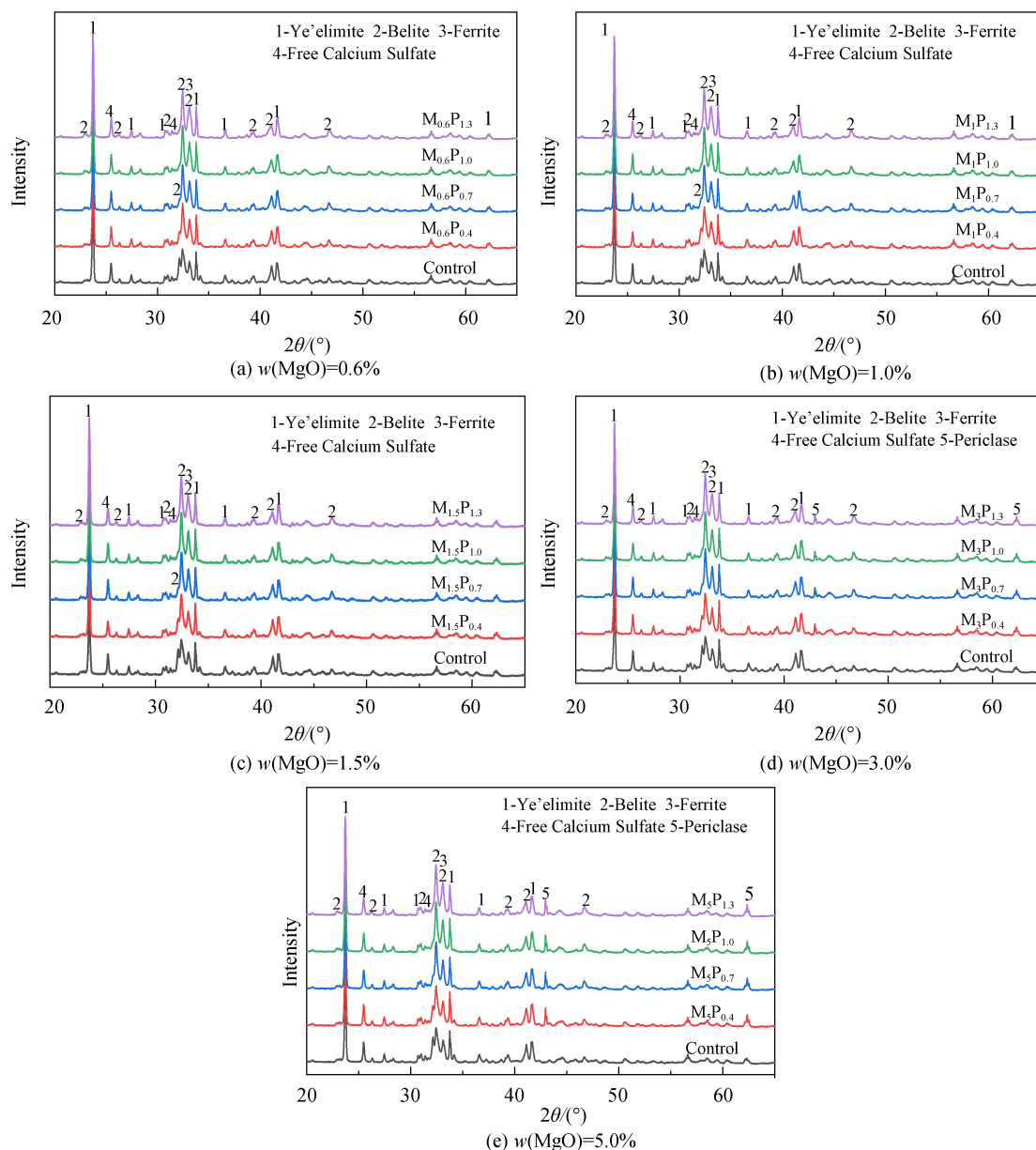


图2 样品的XRD谱

Fig. 2 XRD diffraction patterns of the samples

图3为 C_4A_3S 和 C_2S 特征指纹区 $23^\circ\sim 24.5^\circ$ 和 $32^\circ\sim 35^\circ$ 范围的XRD谱。由图3可知,适量镁/磷掺杂能够稳定高活性矿物 $c\text{-}C_4A_3S$ 和 $\alpha'\text{-}C_2S$ 。当MgO含量固定, P_2O_5 掺量增加时, C_4A_3S 主峰峰位($2\theta=23.7^\circ$)向右偏移,说明 C_4A_3S 晶型由正交晶型向水化活性较高的立方晶型转化^[14-15]。这种转变可归因于 P^{5+} (离子半径均为 $0.38\text{ \AA}$)选择性取代 C_4A_3S 中 Al^{3+} ($0.53\text{ \AA}$)或 Ca^{2+} ($1.00\text{ \AA}$)的位点导致晶格收缩^[33]。相反, Mg^{2+} 对 C_4A_3S 晶型转变呈现显著的抑制作用。这与 Mg^{2+} ($0.72\text{ \AA}$)优先占据Ca位点,竞争性抑制 P^{5+} 固溶有关。对于 C_2S 矿物而言,随着 P_2O_5 掺量增加, $\beta\text{-}C_2S$ 衍射峰减弱, $\alpha'\text{-}C_2S$ 的衍射峰逐渐增强。

当 P_2O_5 掺量 $\geq 1.0\%$ 时, $\beta\text{-}C_2S$ 在 $2\theta=32.17^\circ$ 附近的衍射峰基本完全消失, $\alpha'\text{-}C_2S$ 成为主导相。这是由于 P^{5+} 取代 Si^{4+} 后,通过形成Ca空位补偿电荷失衡,有利于 $\alpha'\text{-}C_2S$ 在室温下稳定^[34]。 P_2O_5 掺量固定时,随着MgO含量增加,可观察到 C_2S 衍射峰发生偏移。这是由于 Mg^{2+} 固溶到 C_2S 中取代 Ca^{2+} ,使晶格尺寸减小所致。这与已有的研究结论相一致^[10]。

进一步采用Rietveld全谱拟合的方法对熟料矿物进行定量分析,部分拟合曲线见图4,定量统计分析结果见表4。由表4对比分析可知,镁/磷复合掺杂具有显著的协同效应,适量镁/磷掺杂能够提升高活性矿物 $c\text{-}C_4A_3S$ 和 $\alpha'\text{-}C_2S$ 的含量。由表4可知,

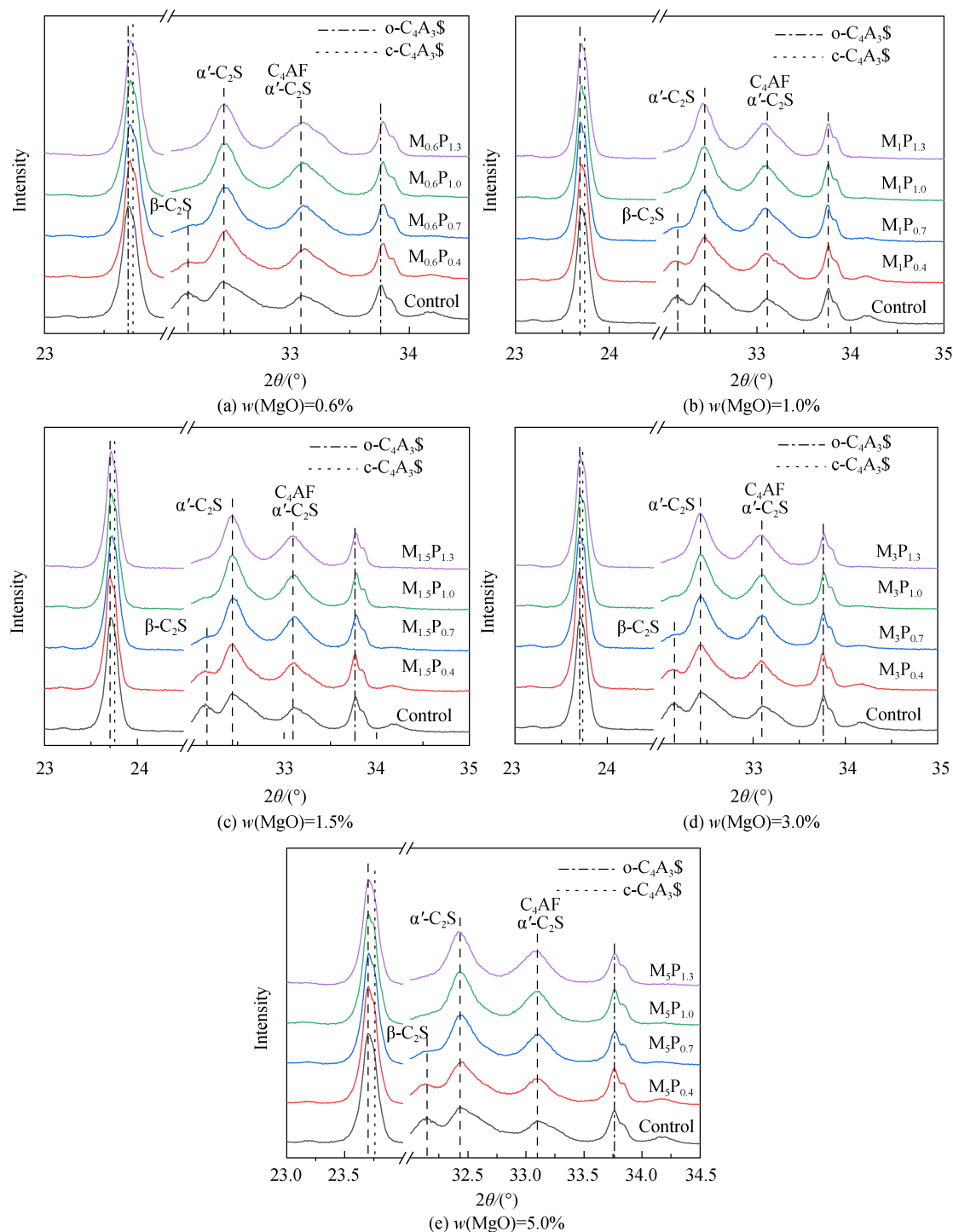
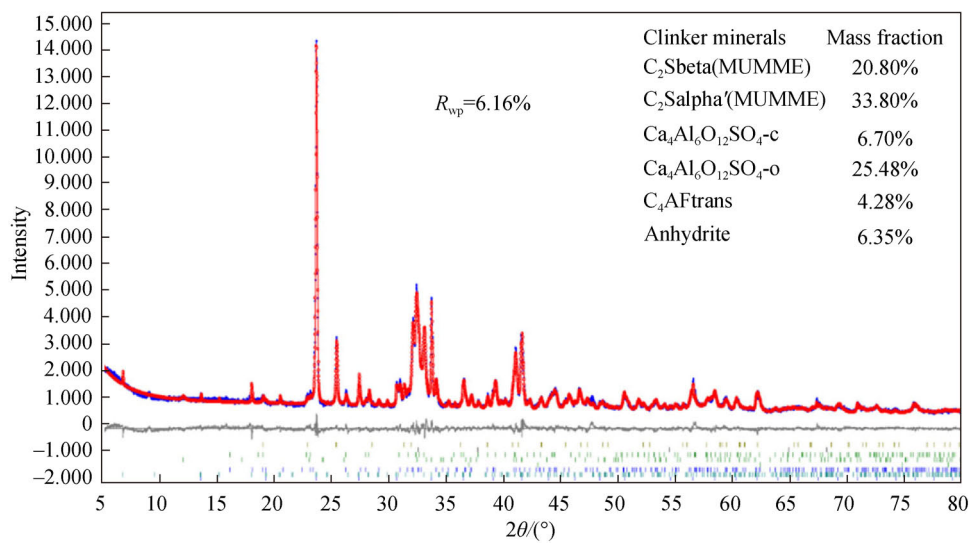


图 3 23.0°~24.5°和 32°~35°的 XRD 谱
Fig. 3 XRD diffraction patterns at 23.0°~24.5° and 32°~35°

当固定 MgO 掺量时,随着 P_2O_5 掺量递增, C_2S 中 α' - C_2S 含量增加, β - C_2S 含量逐渐降低; 当 P_2O_5 掺量为 1.3% 时, α' - C_2S 含量最高。而 P_2O_5 同样对稳定 c - $C_4A_3\$$ 呈递增趋势, 尤其是低镁高磷条件下 ($MgO \leq 0.6\%$), 这一作用尤为突出。当固定 P_2O_5 掺量, 随着 MgO 掺量增加, α' - C_2S 含量降低, β - C_2S 含量增多; 当 MgO 掺量超过其在熟料矿物中的固溶极限

(约 1.5%), 会形成 f -MgO。MgO 掺量增加至 5% 时, f -MgO 含量约 4%, C_2S 含量降低了约 4%, 同时 $C_4A_3\$$ 中 c - $C_4A_3\$$ 的含量也呈现减少趋势。可见, P_2O_5 对 α' - C_2S 和 c - $C_4A_3\$$ 等高活性晶型的稳定效果较好; MgO 则有不利的影 响, 尤其是 P_2O_5 掺量较低 ($P_2O_5 \leq 0.4\%$) 情况下表现更为显著。当 MgO 掺 1%、 P_2O_5 掺 1.3% 时, 熟料中形成 α' - C_2S 最多, 含量达到 51.5%。



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

图 4 空白样品在 5°~80°的 Riteveld 拟合曲线
Fig. 4 Rietveld fitting curve of Control sample at 5°–80°

表 4 熟料的矿物组成
Table 4 Mineral compositions of clinkers

Sample No.	w/%										R_{wp}
	α -C ₂ S	β -C ₂ S	Σ C ₂ S	o-C ₄ A ₃ \$	c-C ₄ A ₃ \$	Σ C ₄ A ₃ \$	C ₄ AF	f-CaSO ₄	f-MgO	f-CaO	
Control	33.40	20.98	54.38	27.27	6.63	33.90	4.70	6.73	0.08	0.21	6.16
M _{0.6} P _{0.4}	43.01	11.47	54.48	27.25	6.84	34.09	4.48	6.75	0.07	0.13	6.30
M _{0.6} P _{0.7}	47.29	7.48	54.78	26.38	6.77	33.15	4.86	6.96	0.07	0.19	6.90
M _{0.6} P _{1.0}	51.05	3.90	54.95	26.05	6.96	33.01	4.78	6.90	0.08	0.23	7.30
M _{0.6} P _{1.3}	51.41	3.20	54.61	25.31	7.66	32.97	4.70	6.91	0.12	0.20	6.89
M ₁ P _{0.4}	41.52	13.84	55.36	25.84	6.75	32.59	4.84	6.72	0.32	0.17	7.10
M ₁ P _{0.7}	45.23	9.51	54.73	27.42	6.75	34.17	4.21	6.46	0.30	0.12	6.57
M ₁ P _{1.0}	49.38	5.32	54.71	26.28	6.94	33.22	4.55	6.85	0.38	0.19	7.60
M ₁ P _{1.3}	51.91	3.26	55.17	26.53	6.67	33.20	4.67	6.38	0.37	0.21	7.54
M _{1.5} P _{0.4}	41.47	14.13	55.60	27.23	6.00	33.23	4.22	6.02	0.81	0.12	7.51
M _{1.5} P _{0.7}	46.76	6.94	53.70	27.39	6.49	33.89	4.74	6.60	0.92	0.15	6.56
M _{1.5} P _{1.0}	49.46	5.27	54.73	26.09	6.52	32.61	4.82	6.50	1.11	0.22	6.75
M _{1.5} P _{1.3}	51.28	3.32	54.60	25.71	7.34	33.05	4.66	6.51	1.07	0.12	6.32
M ₃ P _{0.4}	38.72	14.77	53.49	27.07	5.35	32.42	4.81	6.58	2.54	0.16	6.50
M ₃ P _{0.7}	43.98	9.46	53.43	26.73	5.93	32.66	4.71	6.63	2.53	0.13	6.97
M ₃ P _{1.0}	46.99	6.54	53.53	26.78	5.75	32.54	4.86	6.40	2.45	0.22	6.96
M ₃ P _{1.3}	49.59	3.58	53.17	26.01	6.51	32.52	4.81	6.62	2.65	0.23	6.70
M ₅ P _{0.4}	35.13	16.63	51.76	27.02	5.61	32.62	4.75	6.42	4.33	0.12	6.50
M ₅ P _{0.7}	42.21	9.62	51.84	25.98	6.24	32.23	4.82	6.37	4.52	0.22	6.49
M ₅ P _{1.0}	47.37	5.56	52.93	25.73	5.99	31.72	4.74	6.08	4.43	0.11	6.62
M ₅ P _{1.3}	49.52	2.92	52.44	26.07	5.66	31.73	4.75	6.43	4.52	0.13	6.55

2.3 镁/磷掺杂对熟料微观结构的影响

图 5 给出了熟料样品的 SEM-BSE 图片。由图 5a 和图 5e 可见, 呈现卵粒状的是 C₂S 矿物, 呈立方多边形的是 C₄A₃\$ 矿物, 填充在 C₂S 和 C₄A₃\$ 之间、分布不均匀且呈无定形状态的是铁相。对比图 5a 和图 5b 可见, 不掺杂的比参比样中各矿物轮廓清晰且发育良好; 而当 P₂O₅ 掺量达到 1.3% 时, 样品

中的矿物出现明显熔蚀现象, 晶粒之间的界限变得模糊, 降低了矿物结晶度, 见图 5c 和图 5d 虚线区域。通过对比图 5e~图 5h 可见, 参比样中 C₂S 尺寸约为 10~20 μm , C₄A₃\$ 尺寸约为 3~6 μm ; 镁/磷复合掺杂使 C₂S 和 C₄A₃\$ 矿物晶粒尺寸分别减小至 8~15 μm 和 3~4 μm 。此外, MgO 掺量达到 5% 时, 可观察到 f-MgO 的存在, 见图 5h 虚线区域。

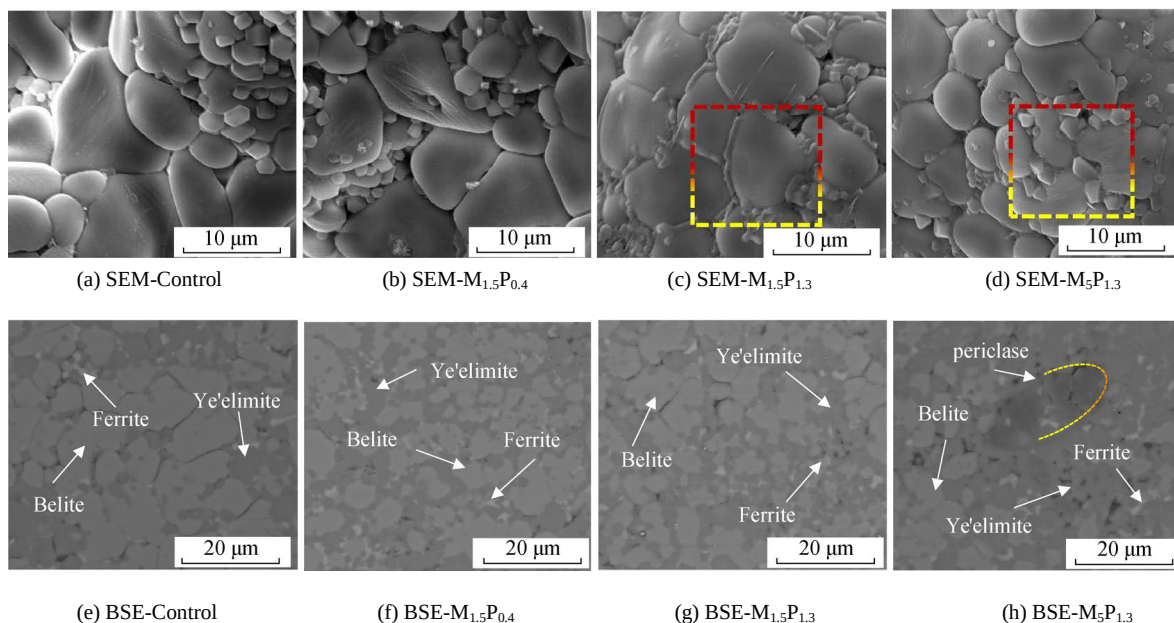


图 5 熟料样品 SEM-BSE 照片
Fig. 5 SEM-BSE images of clinkers

2.4 镁/磷掺杂对熟料强度性能的影响

在熟料样品中加 5% 石膏, 按照《GB/T 17671 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行水泥胶砂制备、成型、养护和抗压强度测试。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, 分别测定 3、7 d 和 28 d 抗压强度, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 对于熟料 3 d 抗压强度而言, 当镁/磷低掺量时 [$w(\text{MgO}) \leq 1.5\%$, $w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 0.7\%$ 时], 有利于提高其强度; 对 7 d 抗压强度而言, 除 $\text{M}_5\text{P}_{1.3}$ 样品外, 其余掺杂样品 7 d 抗压强度变化不大; 但对 28 d 抗压强度的影响较为显著, 除高 MgO 含量的 $\text{M}_5\text{P}_{1.3}$ 样品外, 掺杂后熟料 28 d 抗压强度均呈现出不同程度的提升。当 MgO 掺量过高会形成大量方镁石, 导致强度下降; 随着 P_2O_5 掺量增加, 28 d 抗压强度先增大后减少。通过深入挖掘熟料矿

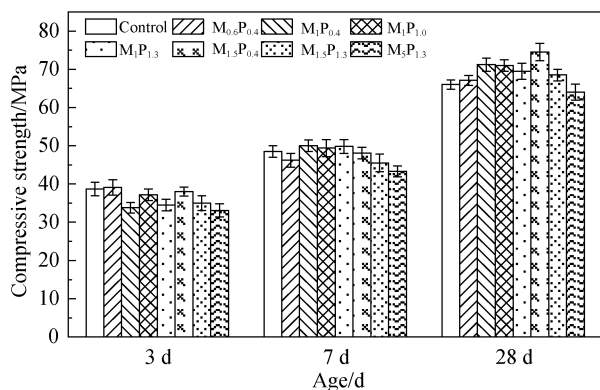
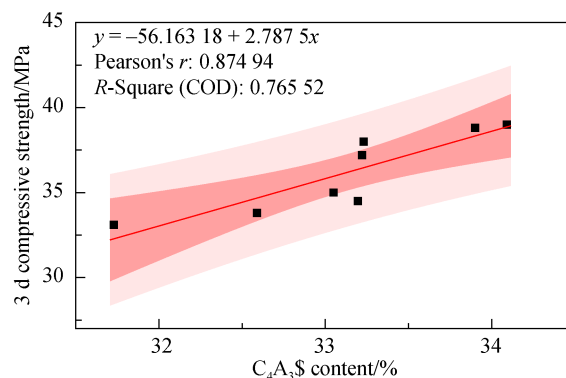


图 6 复合掺杂熟料的抗压强度
Fig. 6 Compressive strengths of co-doped clinkers



Note: Shaded area represents the confidence interval for the regression estimate

图 7 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 总含量与 3 d 抗压强度
Fig. 7 Total content of $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ and 3 d compressive strength

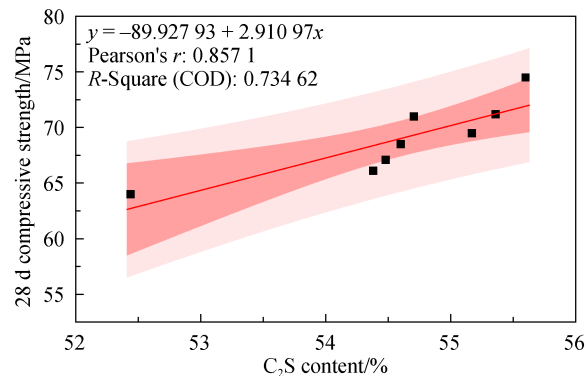


图 8 C_2S 总量与 28 d 强度
Fig. 8 Total content of C_2S and 28 d compressive strength

物组成与强度性能的关系发现, 3 d 抗压强度与 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 矿物总含量呈线性正相关性关系, 28 d 抗压强

度与 C_2S 矿物总含量正相关性关系, 相关性回归计算分析结果分别见图 7 和图 8。由图 7 和图 8 可见, 皮尔逊相关系数 r 分别约为 0.87 和 0.86, 表明 3 d 抗压强度与 C_4A_3S 矿物总含量 28 d 抗压强度与 C_2S 矿物总含量均具高度的线性相关性。这也是样品 $M_{1.5}P_{0.4}$ 中尽管 $\alpha'-C_2S$ 的含量不是最高, 但其 28 d 抗压强度最高的主要原因。当 MgO 掺 1.5%、 P_2O_5 掺 0.4% 时, C_2S 矿物总含量和 C_4A_3S 矿物总含量均为最高, 因此其基本呈现相对最高的 3 d 和 28 d 抗压强度, 尤其 28 d 强度达到 74.5 MPa。此外, P_2O_5 低掺量(0.4% P_2O_5)时, 随着 MgO 掺量从 0.6% 增加至 1.5%, 熟料 28 d 抗压强度逐渐提高。这与前述表明的, MgO 促进 C_2S 形成, 随着 MgO 掺量递增, C_2S 矿物总含量增加的分析变化结果相一致。

3 结论

通过制备不同镁/磷掺量的高硫型 BCSA 熟料, 探究了镁/磷复合掺杂对高硫型 BCSA 熟料烧成和性能的影响及其机制, 主要得出以下结论:

1) 适宜量的镁/磷掺杂降低了 $CaCO_3$ 的分解温度, 提升了分解速率, 且降低了 900~1320 °C 范围内中间矿物 C_5S_2 和 C_2S 的形成温度, 可促进 C_2S 等熟料矿物的形成。

2) 镁/磷掺杂具有显著的协同效应: P^{5+} 选择性取代钙和铝/硅位点, 促进稳定硅酸二钙 $\alpha'-C_2S$ 和硫铝酸钙 $c-C_4A_3S$ 等活性矿相, 随着 P_2O_5 掺量由 0.4% 增加至 1.3%, $\alpha'-C_2S$ 和 $c-C_4A_3S$ 含量显著增加; 而 Mg^{2+} 与 P^{5+} 竞争取代钙位, 随着 MgO 掺量增加, $\alpha'-C_2S$ 和 $c-C_4A_3S$ 含量减少。当 MgO 掺量 1%、 P_2O_5 掺量 1.3% 时, $\alpha'-C_2S$ 含量相对最高, 达到 51.5%。

3) 磷/镁掺杂后熟料 28 d 抗压强度基本均呈现出不同程度的提升, 且随着 MgO 含量的增加而增大, 但 MgO 过高因形成方镁石, 导致强度下降; 随着 P_2O_5 掺量增加, 强度先增大后减少。熟料 3 d 抗压强度和 28 d 抗压强度分别与 C_4A_3S 和 C_2S 总含量呈线性正相关性。当掺 1.5% MgO 、0.4% P_2O_5 时, C_2S 形成量最大, 28 d 强度达到 74.5 MPa。

4) 综合矿物形成、晶型与性能, 镁/磷复合掺杂存在最优区间, 一般应控制 $w(MgO) < 3\%$ 、 $w(P_2O_5)$ 为 0.3%~1.3%, 以兼顾熟料烧成与性能。

参考文献:

[1] CHI L, WANG Z, LU S, et al. Development of mathematical models for predicting the compressive strength and hydration process using the EIS impedance of cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2019,

208: 659–668.

- [2] OBERSTE-PADTBERG R. Idiomorphic belites in Portland cements: A genetic model[J]. Cem Concr Res, 1986, 16(5): 685–694.
- [3] 张文生, 张江涛, 叶家元, 等. 硅酸二钙的结构与活性[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1663–1669.
- ZHANG Wensheng, ZHANG Jiangtao, YE Jiayuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1663–1669.
- [4] 方永浩, 徐玲玲, 杨南如. 贝利特的活化途径及高贝利特水泥[J]. 水泥工程, 1998(2): 26–31.
- FANG Yonghao, XU Lingling, YANG Nanru. Cem Eng, 1998(2): 26–31.
- [5] 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.
- [6] FENG X J, LONG S Z. Investigation of the effect of minor ions on the stability of β - C_2S and the mechanism of stabilization[J]. Cem Concr Res, 1986, 16(4): 587–601.
- [7] 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, 2015.
- SHEN Yan. Synthesis of sulfate-rich belite sulfoaluminate cement with phosphogypsum[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [8] 赵晓悦, 任雪红, 张磊, 等. 晶种对硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料烧成的影响及机理[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(1): 37–46.
- ZHAO Xiaoyue, REN Xuehong, ZHANG Lei, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(1): 37–46.
- [9] JUEL I, JØNS E. The influence of earth alkalis on the mineralogy in a mineralized Portland cement clinker[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(6): 893–897.
- [10] ZHANG L, ZHAO R Q, WANG N, et al. Effect of Mg-doping on the hydration reactivity of polycrystalline dicalcium silicate: A study explored by DFT simulation[J]. Constr Build Mater, 2023, 366: 130122.
- [11] YU H Y, PAN X L, DONG K W, et al. Effect of P addition on mineral transition of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system during high-temperature sintering[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2019, 29(3): 650–656.
- [12] 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.
- [13] 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 $C_4A_3\tilde{S}$ [J]. Cem Concr Res, 2005, 35(11): 2074–2080.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 张文生, 安楠, 张洪滔, 等. 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[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 2741–2749.
- ZHANG Wensheng, AN Nan, ZHANG Hongtao, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(11): 2741–2749.
- [17] ZAJAC M, SKOCEK J, BULLERJAHN F, et al. Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements[J]. Cem Concr Res, 2016, 84: 62–75.
- [18] 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.
- [19] 薛红娇. 多源固废制备高贝利特硫铝酸盐水泥研究[D]. 太原: 山西大学, 2024.
- XUE Hongjiao. Research on preparation of high belite sulfoaluminate cement from multi source solid wastetilt[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2024.
- [20] 任雪红, 张文生, 叶家元, 等. 磷掺杂对阿利特介稳结构及水化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1073–1079.
- REN Xuehong, ZHANG Wensheng, YE Jiayuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(8): 1073–1079.
- [21] 张琼琼. MgO 对水泥熟料膨胀性能的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- ZHANG Qiongqiong. Effect of magnesia on expansion in high-magnesium clinker[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.
- [22] MUMME W. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate[J]. *N Jb Miner Abr*, 1995, 169: 35–68.
- [23] CALOS N J, KENNARD C H L, WHITTAKER A K, et al. Structure of calcium aluminate sulfate $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$ [J]. *J Solid State Chem*, 1995, 119(1): 0022459695800027.
- [24] SAALFELD H, DEPMEIER W. Silicon-free compounds with sodalite structure[J]. *Cryst Res And Technol*, 1972, 7(1–3): 229–233.
- [25] COLVILLE A A, GELLER S. Crystal structures of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.28}\text{Al}_{0.72}\text{O}_5$ [J]. *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem*, 1972, 28(11): 3196–3200.
- [26] COLVILLE A A. The crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ and its relation to the nuclear electric field gradient at the iron sites[J]. *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 1970, 26(10): 1469–1473.
- [27] KIRFEL A, WILL G. Charge density in anhydrite, CaSO_4 , from X-ray and neutron diffraction measurements[J]. *Acta Crystallogr Sect B*, 1980, 36(12): 2881–2890.
- [28] SASAKI S, FUJINO K, TAKÉUCHI Y. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms[J]. *Proc Jpn Acad, Ser B*, 1979, 55(2): 43–48.
- [29] 黄永波. 贝利特—硫铝酸钡钙水泥熟料形成机制及形成动力学[D]. 济南: 济南大学, 2014.
- HUANG Yongbo. Formation mechanism and dynamics of belite-barium calcium sulphoaluminate cement clinker[D]. Jinan: University of Jinan, 2014.
- [30] 黄佳志. 基于第一性原理的磷掺杂硫铝酸钙晶型转变及水化机理研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2022.
- HUANG Jiazhi. Study on crystal transformation and hydration mechanism of P-doped calcium sulphoaluminate based on first principles[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2022.
- [31] 李好新, 王培铭, 熊少波. MgO 对 C_2S 矿物形成的影响[J]. *建筑材料学报*, 2006, 9(2): 136–141.
- LI Haoxin, WANG Peiming, XIONG Shaobo. *J Build Mater*, 2006, 9(2): 136–141.
- [32] 沈威. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991: 23–24.
- [33] IKEDA K, KISHIMOTO K, SHIMA H. Structure refinement of calcium sulfoaluminate, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ with emphasis to oxygen deficiency[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(5): 743–748.
- [34] ZHANG X, LI G P, NA H, et al. The role of P_2O_5 on the stability of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in AOD slag based on the improvement of hydration activity[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 172221.

Effects of Magnesium and Phosphorus co-Doping on the Formation and Properties of Sulfate-Rich Belite Sulfoaluminate Clinker

REN Xuehong¹, ZHAO Xiaoyue^{1,2}, YE Jiayuan¹, ZHANG Lei², ZHANG Wensheng¹, ZHANG Hongtao¹, CAO Lixue¹
(1. China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Extended Abstract

Introduction The long-term strength development of high-sulfur belite-calcium sulfoaluminate (high-sulfur BCSA) cement remains constrained by the low hydration reactivity of β -dicalcium silicate ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) and the difficulty in obtaining its high-temperature active polymorphs. Ionic doping, which activates and stabilizes highly cementitious dicalcium silicate/calcium sulfoaluminate ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) crystalline phases while inducing lattice distortion, has been proven as an effective approach to enhance mineral reactivity.

With the depletion of high-grade limestone resources, the utilization of low-grade magnesian limestone and phosphorus-containing solid wastes, such as phosphogypsum and phosphorus slag, for producing high-sulfur BCSA has become an inevitable trend. This leads to the unavoidable coexistence of $\text{Mg}^{2+}/\text{P}^{5+}$ in the clinker mineral system. However, existing studies have primarily focused on the doping effects of individual ions, while the synergistic influence and underlying mechanisms of magnesium/phosphorus components in the quaternary clinker system ($\text{C}_2\text{S}\text{-C}_4\text{A}_3\text{S}\text{-C}_4\text{AF}\text{-CaSO}_4$) on sintering behavior and performance remain poorly understood.

In this study, MgCO_3 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ were employed as the sources of MgO and P_2O_5 doping, respectively, to systematically investigate the effects of Mg/P co-doping on the phase composition, crystal structure evolution, and mechanical properties of high-sulfur BCSA clinker, along with the associated mechanisms. The findings not only provide a theoretical foundation for optimizing the strength development of high-sulfur BCSA cement but also establish a technical basis for the large-scale, high-value utilization of Mg/P-bearing industrial solid wastes.

Methods The designed mineral composition of high-sulfur BCSA clinker was as follows (mass fraction): 50 % C_2S , 30% $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$,

7% C_4AF , and 13% f-CaSO_4 . The raw meal samples were prepared using industrial raw materials and analytical-grade chemical reagents with varying Mg/P doping levels. Specifically, MgO was incorporated at 0.6%, 1.0%, 1.5%, 3.0%, and 5.0%, while P_2O_5 was added at 0.1%, 0.4%, 0.7%, 1.0%, and 1.3%. The raw mixes were fired at 1320 °C for 60 min to obtain clinker samples.

The effects of Mg/P co-doping on the sintering behavior and properties of high-sulfur BCSA clinker were investigated through X-ray diffraction combined with Rietveld refinement, scanning electron microscopy, and mechanical strength testing.

Results and discussion The Mg/P co-doping exhibits a significant synergistic effect, with an appropriate doping ratio effectively enhancing the content of highly reactive mineral phases, including cubic-calcium sulfoaluminate ($\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$) and α' -dicalcium silicate ($\alpha'\text{-C}_2\text{S}$). P_2O_5 demonstrates a favorable stabilizing effect on high-activity crystalline phases such as $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ and $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$, whereas MgO shows an adverse influence, particularly when the P_2O_5 content is low ($\text{P}_2\text{O}_5 \leq 0.4\%$). The maximum $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ formation in clinker is achieved at a doping level of 1% MgO and 1.3% P_2O_5 . Moreover, Mg/P co-doping reduces the grain size of C_2S and $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ minerals. However, excessive P_2O_5 doping 1.3% leads to noticeable melting corrosion, resulting in decreased crystallinity.

At low doping levels [$w(\text{MgO}) \leq 1.5\%$, $w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 0.7\%$], the 3 d compressive strength improves while the 7 d strength remains stable, with all samples showing varying degrees of enhancement in 28 d compressive strength, though excessive MgO doping leads to periclase formation and significant strength reduction. The 3 d and 28 d compressive strengths exhibit linear correlations with the total contents of $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ and C_2S , respectively, with appropriate Mg/P doping promoting C_2S formation, particularly at 1.5% MgO and 0.4% P_2O_5 , which yields the highest C_2S content and achieves a 28 d strength of 74.5 MPa.

Conclusions Optimal Mg/P co-doping effectively reduces the decomposition temperature of CaCO_3 while enhancing its decomposition rate, and lowers the formation temperature of intermediate minerals $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ and C_2S within the 900–1320 °C range, thereby promoting the formation of clinker minerals like C_2S . Furthermore, Mg/P doping demonstrates significant synergistic effects: P^{5+} selectively substitutes calcium and aluminum/silicon sites, stabilizing reactive phases such as $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ and $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$. As P_2O_5 content increases from 0.4% to 1.3%, the concentrations of $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ and $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$ markedly rise. In contrast, Mg^{2+} competes with P^{5+} for calcium sites, leading to reduced $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ and $\text{c-C}_4\text{A}_3\text{S}$ content with increasing MgO doping. The highest relative $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ content (51.5%) is achieved at 1% MgO and 1.3% P_2O_5 doping levels.

The 28 d compressive strength of doped clinker was improved to varying degrees, initially increasing with MgO content but declining when excessive MgO forms periclase. Similarly, strength first rises then falls with increasing P_2O_5 content. Both 3 d and 28 d compressive strengths exhibit linear positive correlations with the total contents of $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ and C_2S , respectively. Maximum C_2S formation and peak 28 d strength (74.5 MPa) occur at 1.5% MgO and 0.4% P_2O_5 doping. Comprehensive analysis of mineral formation, crystal phases, and performance reveals an optimal doping range: $w(\text{MgO}) < 3\%$ and $w(\text{P}_2\text{O}_5) 0.3\% \text{--} 1.3\%$, which balances clinker sintering efficiency and mechanical properties.

Keywords high-sulfur belite-calcium sulfoaluminate cement clinker; magnesium; phosphorus; α' -dicalcium silicate; calcium sulfoaluminate; strength

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



任雪红, 中国建筑材料科学研究总院有限公司教授级高级工程师, 博士生导师。中国硅酸盐学会水泥分会理事兼秘书长、中国土木工程学会绿色建造与运维分会理事、《硅酸盐学报》青年编委等。主要从事低碳胶凝材料与固废利用的研究, 主持国家自然科学基金面上/青年项目、科技部重点专项课题、国家十三五重点研发计划子课题等 20 余项科研项目/课题, 主持/参与国家标准等标准研制项目 9 项。在本领域国内外外刊 *Cement and Concrete Research* 和 *硅酸盐学报* 等发表高水平学术论文 40 余篇, 授权发明专利 20 余件 (国际发明专利 5 件), 获软件著作权 3 件, 荣获第十五届中国硅酸盐学会青年科技奖、第八届全国建材行业十大女杰、中国建筑材料联合会·中国硅酸盐学会建筑材料科学技术奖 (基础研究类) 一等奖和非金属矿科技发明一等奖等多项荣誉或奖励。