

矿渣粉和生石灰对硫硅酸盐熟料制备水泥性能的影响及其机理

叶家元, 武岩泽, 曹立学, 任雪红, 董 栋, 陈绍良, 张文生

(中国建筑材料科学研究总院有限公司水泥科学与新型建筑材料研究院, 北京 100024)

摘 要: 硫硅酸盐熟料具有烧成温度低、碳排放量少等特点, 但其水化碱度较低, 故与矿渣粉等常见混合材的适用性有待探索。本工作通过水泥的强度、流动度和凝结时间等宏观性能测试, 并采用 X 射线衍射(XRD)、综合热分析(TG-DTG)和扫描电子显微镜(SEM)等方法, 研究了矿渣粉和生石灰对这种熟料制备水泥的性能影响及作用机制。结果表明: 矿渣粉可延长初凝时间至 32 min; 生石灰提高了浆体的孔溶液早期碱度, 并促进了矿渣粉与熟料间的协同水化, 优化了水化产物的空间分布, 形成致密微观结构, 使 28 d 抗压强度提升了 35%, 达到 46.3 MPa。硫硅酸盐熟料中掺入 1.5% 的生石灰和 30% 的矿渣粉及适量的硬石膏, 可制备强度符合 42.5 等级的水泥。矿渣粉不宜单独作为这种水泥的混合材使用, 而生石灰对这种水泥的性能影响非常敏感, 需要根据熟料或水泥的组成, 确定其最佳掺量。

关键词: 硫硅酸盐熟料; 矿渣粉; 生石灰; 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)08-2819-12

网络出版时间: 2026-05-28



硫硅酸钙(C_5S_2)通常被认为是一种惰性或活性极低的矿物, 基本不与水反应^[1]。但近期研究表明 C_5S_2 在含有活性无定形氧化铝的情况下具有潜在水化活性^[2-4], 可生成钙矾石、水化钙铝黄长石和 C-S-H 凝胶等水化产物, 并形成密实结构。为此, 有相关研究人员提出在 C_5S_2 中引入高贝利特-硫铝酸盐水泥熟料取代部分硅酸二钙(C_2S), 使其填补贝利特与硫铝酸钙(C_4A_3)水化中期空白, 发挥矿物的协同水化作用, 达到提高水泥的抗压强度的目的^[5-7]。需要说明的是, 由于 C_5S_2 与 C_4A_3 、 C_2S 的烧成温度区间不匹配, 所以需要采用控制煅烧气氛、二次煅烧和添加矿化剂等方法, 实现 C_5S_2 、 C_4A_3 和 C_2S 的稳定共存。已有研究表明可通过控制硫分压, 在 1260 °C 实现 C_2S 、 C_4A_3 和 C_5S_2 共存^[8]; 以磷石膏、石灰石和铝矾土作为原材料, 可制备出一种以 C_5S_2 、 C_4A_3 和 C_2S 等为主的低碳水泥熟料^[9]; 采用 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 P^{5+} 、 Mg^{2+} 等离子掺杂, 可实现一次煅烧制备出以 C_4A_3 、 C_5S_2 和 C_2S 为主要矿物的新型低碳水泥熟料^[10], 这种熟料具有烧成温度更低、碳排放更少且中后期强度稳定发展等优点^[11-13]。T/CSTM 01261—2023《硫

硅酸盐水泥熟料》对该熟料进行了定义: 以适当成分的生料, 经煅烧所得以 C_5S_2 、 C_4A_3 、 C_2S 和 C_4AF 等为主要矿物成分的产物, 其中 C_5S_2 和 C_2S 含量总和在 50% 以上, 且 C_5S_2 含量在 5% 以上。作为一种新型低碳水泥熟料, 其是否可掺加矿渣粉等混合材制备, 以及复合体系中的水化机制与性能演化等有待探索。

矿渣粉具有较高的火山灰活性, 是一种常见的混合材。在碱环境中矿渣粉能水化生成 C-S-H 凝胶^[14], 在硫酸盐环境中矿渣粉可生成钙矾石^[15], 这都可使水泥石具有更好的力学性能。然而, 对于以 C_4A_3 为主导矿物的水泥, 矿渣粉对水泥石的增强效果有限。相关研究表明矿渣粉可使硫铝酸盐水泥的凝结时间延长 30%, 但会导致强度下降^[16]。在矿渣粉掺量为 20% 时, 抗压强度甚至会降低 35%~50%。其原因为硫铝酸盐水泥水化液相环境的 pH 值较低, 仅为 9.35~11.25^[17-19], 无法有效激发矿渣粉等混合材的火山灰活性。为此, 相关研究人员在磷石膏-硫铝酸盐水泥-矿渣粉组成的三元胶凝体系中掺加诸如 $Ca(OH)_2$ 等碱性激发剂, 以提高该体系的碱度, 进而提升强度。结果表明, 在掺

收稿日期: 2025-06-26。 修订日期: 2025-07-08。

基金项目: 国家“十四五”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: 叶家元(1980), 男, 博士, 教授级高工。

Received date: 2025-06-26. Revised date: 2025-07-08.

First author: YE Jiayuan (1980-), male, Ph.D., Professor-level Senior Engineer.

E-mail: yejiayuan@cbma.com.cn

适量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 条件下 3 d 抗压强度增长 7 倍, 28 d 抗压强度增长 50%^[20]。相关研究还表明氧化钙、硫酸钠和电石渣等激发剂对矿渣-脱硫石膏-硫铝酸盐复合胶凝体系的力学性能也有很好的优化效果^[21]。上述研究结果证实了合适掺量的激发剂对掺矿渣粉复合体系的激发作用。由于硫硅酸盐水泥熟料的碱度本身就偏低, 掺用混合材后碱度变得更低。因此, 提高硫硅酸盐水泥浆体碱度, 充分发挥矿渣粉在该体系中的物理化学作用, 值得深入研究。

本工作测试了浆体的凝结硬化行为, 并采用 X

射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和综合热分析(TG-DTG)等微观研究方法, 研究了矿渣粉和生石灰对硫硅酸盐熟料制备水泥的性能影响及作用机理, 以期为这种新型熟料的混合材掺用和复合体系的碱度提升提供指导。

1 实验

1.1 原材料

硫硅酸盐水泥熟料、天然硬石膏、S95 矿渣粉、生石灰、铝土矿和高铝粉煤灰的化学组成如表 1 所示(X 射线荧光衍射法)。

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

Material	LOI	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO
Sulphosilicate cement clinker		52.35	18.55	19.15	0.68	9.28	
Anhydrite	7.30	38.57	1.27	0.10	0.06	48.13	3.83
Slag	1.51	39.59	32.65	15.79	0.55		11.14
Quicklime		94.77	2.28	0.93	0.59		0.78
Bauxite	13.14	0.50	8.93	68.89	2.29		0.31
Fly ash	0.90	3.95	51.24	36.42	3.32		0.80

w is mass fraction. LOI is loss on ignition.

硫硅酸盐水泥熟料制备: 采用石灰石、铝矾土、高铝粉煤灰和硬石膏等混磨成生料, 在 25 MPa 的压力下制成 $\phi 160 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的生料试饼; 将烘干后的试饼先在 950 °C 的马弗炉中预分解 1 h, 再转移至 1250 °C 的高温炉保温 1 h 后取出试饼, 采用风冷方式进行急冷。使用 Topas 3 软件对硫硅酸盐水泥熟料的 XRD 谱进行 Rietveld 精修(图 1), 得到烧成后的矿物组成(表 2), 拟合结果的加权图形方差因子 R_{wp} 为 5.663%。

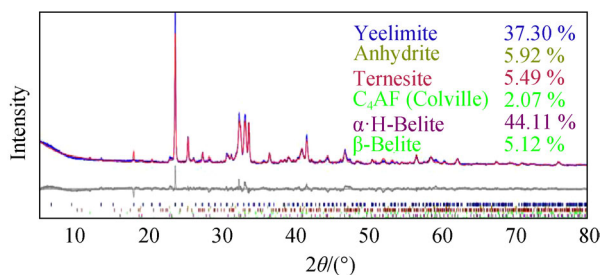


图 1 硫硅酸盐水泥熟料 Rietveld 全谱拟合谱
Fig. 1 Rietveld fitting plot of sulphosilicate cement clinker

表 2 硫硅酸盐水泥熟料矿物组成
Table 2 Mineral compositions of sulphosilicate cement clinker

C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₅ S ₂ S	CaSO ₄	C ₄ AF	$R_{\text{wp}}/\%$
49.23	37.3	5.49	5.92	2.07	5.663

C₂S is belite. C₄A₃S is yeelimite. C₅S₂S is ternesite. C₄AF is tetracalcium aluminoferrite. R_{wp} is weighted graph variance factor.

生石灰制备: 采用熟料制备实验相同的石灰石, 并粉磨至比表面积 600 m²/kg; 将磨细的石灰石粉置于 950 °C 的马弗炉中煅烧 12 h 制备得到生石灰。

1.2 制备硫硅酸盐水泥

将硫硅酸盐水泥熟料、天然硬石膏、矿渣粉和生石灰按表 3 配比混合, 采用行星磨磨至比表面积为(460±10) m²/kg。

表 3 硫硅酸盐水泥的组成和比表面积

Table 3 Composition and specific surface area of sulphosilicate cement

Sample No.	w(Cement composition)/%				Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)
	Sulphosilicate cement clinker	Anhydrite	Slag	Quicklime	
A-1	92.0	8.0			457
A-2	64.4	5.6	30.0		460
A-3	64.4	5.6	30.0	1.5	462
A-4	64.4	5.6	30.0	3.0	463

1.3 水泥液相的 pH 值分析

参照 GB/T 20472—2006《硫铝酸盐水泥》中低碱度硫铝酸盐水泥碱度测定方法。分别养护 1 h、12 h、1 d、3 d、7 d、14 d 和 28 d 龄期后, 使用化学滤纸过滤出溶液, 将滤液置于 100 mL 的干燥烧杯中, 立即用校准好的 pH 试剂测定 pH 值, 在 10 s 内读取 pH 值。

1.4 水泥物理性能测试

1.4.1 抗压强度及流动度 分别按照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检测方法(ISO)》和 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》测定水泥胶砂强度和流动度。

1.4.2 标准稠度用水量、凝结时间和安定性 按照 GB/T 1346—2024《水泥标准稠度用水量、凝结时间与安定性检验方法》制备浆体, 分别装至圆形模具中测量其标准稠度用水量、凝结时间和安定性。

1.5 水化等温量热分析

采用美国 TAM Air8 等温微量热仪测定水化过程中的放热速率及累积放热总量, 测试温度 20 °C, 净浆水灰比为 0.4。

1.6 微观测试样品的制备

将硫硅酸盐水泥按照 0.35 水灰比搅拌, 其搅拌过程按照 GB/T 1346—2024《水泥标准稠度用水量、凝结时间与安定性检验方法》进行。将拌和均匀的浆体倒入 20 mm×20 mm×20 mm 的模具中, 并置于标准恒温条件下养护[温度(20±1) °C, 湿度(95%±1%)] 24 h 后脱模, 试样继续放置于标准养护箱内养护至规定龄期取出, 破碎并采用无水乙醇浸泡的方式终止水化。

1.7 水化产物 XRD 分析

将终止水化的不同龄期净浆试样在 50 °C 真空烘箱中干燥并采用玛瑙研钵研磨至无颗粒感。采用 Bruker AXS D8-Advance 型 X 射线衍射仪进行物相分析。铜靶, 石墨单色器, 管压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速率 8 (°)/min(2 θ), 扫描范围 5°~60°。

1.8 水化产物 TG-DTG 分析

采用 Netzsch STA 449F3 型综合热分析仪测定水泥水化产物在加热过程中的物理化学性能, 保护气和反应气分别为氮气和空气, 气流速率分别为 20 mL/min 和 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 30~800 °C。计算 30~600 °C 范围内的质量损失, 分析水泥中化学结合水含量。

1.9 水化产物 SEM 分析

取终止水化且烘干的净浆颗粒, 对其新鲜断面

进行喷金处理。采用 FEI QUANTA 250G 型场发射环境扫描电子显微镜进行形貌观察(高真空模式, 加速电压 20 kV)。

2 结果与讨论

2.1 硫硅酸盐水泥 pH 值变化

图 2 为不同水泥样品的 pH 值随龄期变化的情况。样品 A-1 在早龄期时 pH 值呈现先上升随后陡然下降趋势, 1 d 时 pH 值为 11.23, 3 d 时 pH 值仅 10.41。随后 pH 值逐渐上升, 28 d 时达到 12.04。在早期, C_4A_3S 水化消耗体系内的 $Ca(OH)_2$ 并生成钙矾石, 该反应是 pH 值降低的主要原因^[22]; 在后期, C_5S_2S 和 C_2S 持续水化生成 $Ca(OH)_2$, 导致 pH 值回升。该结果表明, 硫硅酸盐水泥的 pH 值高于硫铝酸盐水泥, 为激发矿渣粉的火山灰活性提供了有利碱性环境。样品 A-2 的 pH 值的变化趋势与样品 A-1 类似, 但其各龄期的 pH 值低于后者, 且 pH 值增长速率更低。上述现象说明矿渣粉的火山灰效应不断消耗水化生成的 $Ca(OH)_2$, 从而导致孔溶液 pH 值较低且增长速率较慢。掺入 1.5% 生石灰的, 样品 A-3 的 pH 值提升明显, 水化 1 h 上升到 10.95。值得注意的是, 样品 A-3 也呈现 pH 值先升后降趋势, 但其各龄期 pH 值始终高于样品 A-2, 表明生石灰为矿渣粉-硫硅酸盐水泥提供了更有利的碱性环境。掺入 3% 生石灰的样品 A-4 的 pH 值 1 h 达到 11.28, 3 d 时进一步增长至 12.04, 随后略有增加并稳定。

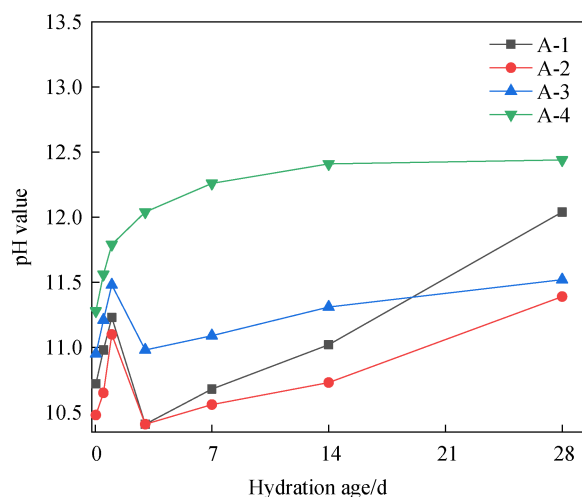


图 2 硫硅酸盐水泥不同水化龄期时的 pH 值

Fig. 2 pH value of sulphosilicate cement at different hydration ages

2.2 硫硅酸盐水泥物理性能

矿渣粉显著影响硫硅酸盐水泥物理性能。掺入

30%矿渣粉后硫硅酸盐水泥标准稠度用水量降低10%，流动度提高9.5%，初凝时间延缓12 min。生石灰也显著影响含矿渣粉的硫硅酸盐水泥物理性能。1.5%生石灰可使28 d抗压强度提升35%，但3%生石灰则不利于强度发展。

图3为硫硅酸盐水泥强度随时间的变化规律。

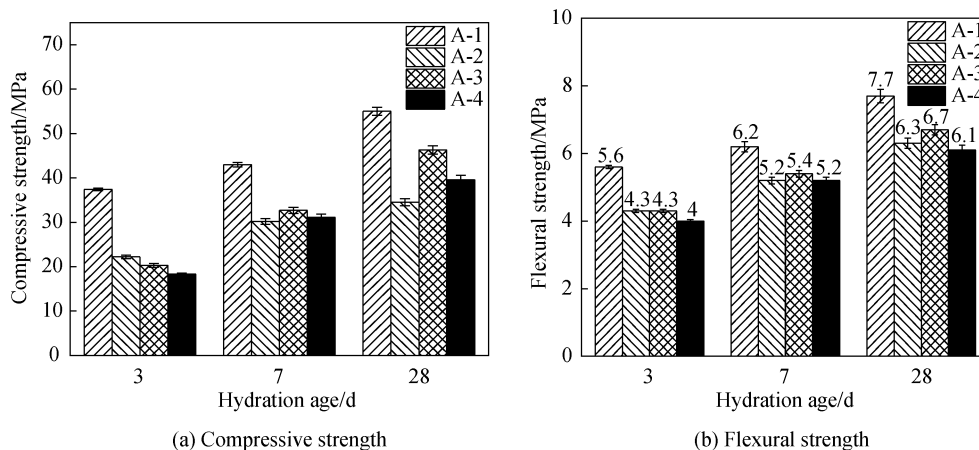


图3 不同硫硅酸盐水泥的各龄期强度

Fig. 3 Strength of different sulphosilicate cements at various ages

表4 不同硫硅酸盐水泥的凝结时间、安定性和流动度

Table 4 Setting time, soundness and flowability of different sulphosilicate cements

Sample No.	Water requirement of normal consistency	Setting time/min		Soundness of cement	Flowability/mm
		Initial setting time	Final setting time		
A-1	0.30	20	35	√	178
A-2	0.27	32	55	√	195
A-3	0.38	17	40	√	170
A-4	0.42	11	29	√	165

The "√" symbol indicates that the stability is qualified.

掺有矿渣粉试样的强度显著降低。样品 A-2 的 3 d 抗压强度仅有 22.2 MPa，相较于样品 A-1 降低了 15.2 MPa，且 7~28 d 仅增长了 4.3 MPa。3 d 和 7 d 抗折强度分别为 4.3 MPa 和 5.2 MPa，相较于样品 A-1 分别降低了 23% 和 16%。早期强度下降的主要原因为矿渣粉的稀释效应，即体系中 C_4A_3S 矿物相对含量降低，进而降低了钙矾石等水化产物的生成量。然而，矿渣粉可延长凝结时间，使样品 A-2 的初凝时间延长至 32 min(表 4)，相较于样品 A-1 延长了 12 min；矿渣粉还改善了浆体的工作性能，使样品 A-2 的标准稠度用水量降低 10%，流动度提高 9.6%。上述结果表明，矿渣粉可延长硫硅酸盐水泥的凝结时间并改善工作性能，但对力学性能有不利影响。

掺入 1.5% 生石灰的样品 A-3，其 3 d 强度与 A-2 组相当，说明该掺量下的生石灰对硫硅酸盐水泥的

样品 A-1 的 3 d 抗压强度可达到 37.4 MPa，抗折强度达到了 5.6 MPa。7 d 与 28 d 的抗压强度分别达到 43.7 MPa 和 55.0 MPa，抗折强度分别达到 6.2 MPa 和 7.7 MPa。上述结果说明，样品 A-1 在标准养护过程中强度平稳发展。需要指出的是，样品 A-1 凝结较快，初凝时间仅为 20 min(表 4)。

早期水化并没有促进作用。其 28 d 抗压强度和抗折强度均增进明显，较 7 d 分别增长了 14.0 MPa 和 1.3 MPa，达到了 46.3 MPa 和 6.7 MPa。相较于样品 A-2，其 28 d 抗压强度提高了 35%，28 d 抗折强度提高了 6%。上述结果说明掺入 1.5% 生石灰可有效激发矿渣粉的火山石灰活性，显著提升试样的后期强度。样品 A-3 还表现出较短的凝结时间，其初、终凝时间较样品 A-2 均缩短了 15 min。

掺入 3% 生石灰的样品 A-4，较样品 A-3，其 3 d 抗压强度降低 2.0 MPa，且流动度降低 5 mm，初凝时间缩短 6 min。由于样品 A-4 的凝结时间过短，可能导致微结构发育不完整，进而表现为 3 d 抗压强度下降。水化 28 d 时，样品 A-4 的抗压强度较样品 A-2 提高 5.4 MPa，较样品 A-3 降低 6.7 MPa。上述这种变化可能与水化产物的含量相关。

另外，水泥安定性实验结果表明，上述样品均

未出现裂缝或弯曲现象, 即说明上述样品安定性均合格。

2.3 硫硅酸盐水泥水化放热

图 4 是不同硫硅酸盐水泥的水化放热速率。水化 10 h 内样品 A-1 和样品 A-2 有 2 处明显水化放热峰。第 1 处放热峰主要归因于水泥中颗粒的润湿和溶解, 发生于拌合后的数十分钟内。第 2 处水化放热峰主要是由 C_4A_3S 水化导致的。样品 A-1 的第 2 处放热峰峰值时间($t_p=5$ h)晚于样品 A-2 的($t_p=3$ h), 这可能是由于矿渣粉的稀释效应提高了样品 A-2 的有效水灰比, 促进了 C_4A_3S 的早期水化。值得注意的是, 样品 A-3 和样品 A-4 水化 10 h 内只有一处明显且峰形较窄的放热峰, 这主要是由于生石灰的剧烈反应放热和水泥颗粒的溶解放热导致的。生石灰与水快速反应, 形成高碱度液相环境, 抑制了 C_4A_3S 的水化^[23], 导致二者的第 2 处放热峰分别延迟至 15 h(A-3)和 40 h(A-4)。

图 5 是不同硫硅酸盐水泥的水化放热量。样品 A-1 的放热总量最高, 90 h 内达到 179.9 J/g。掺有矿渣粉的样品 A-2 放热总量明显降低, 降低至 147.6 J/g。掺有 1.5% 生石灰的样品 A-3, 虽然其放热总量整体较低, 但 25~70 h 区间内的放热总量却高于样品 A-2, 这说明适量生石灰为体系创造了矿渣粉反应的有利条件。掺有 3% 生石灰的样品 A-4, 其放热总量远低于其他样品, 这说明过量生石灰会抑制 C_4A_3S 水化。已有研究表明, 生石灰水化生成的 $Ca(OH)_2$ 可抑制 C_4A_3S 溶解, 阻碍其持续水化^[24-25]。图 4 和图 5 所示结果, 证实了过量生石灰的抑制作用。

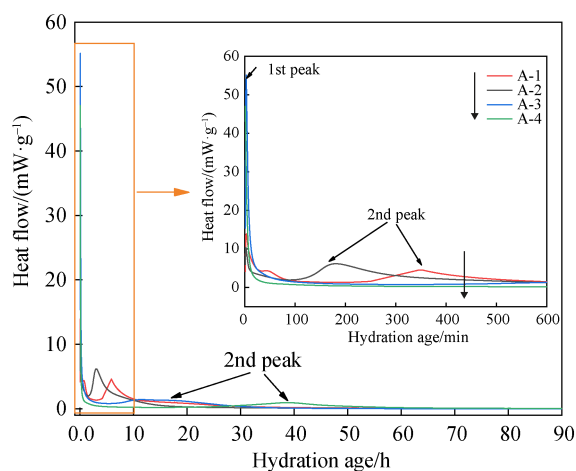


图 4 不同硫硅酸盐水泥的水化放热速率

Fig. 4 Rate of hydration heat rate of different sulphosilicate cements

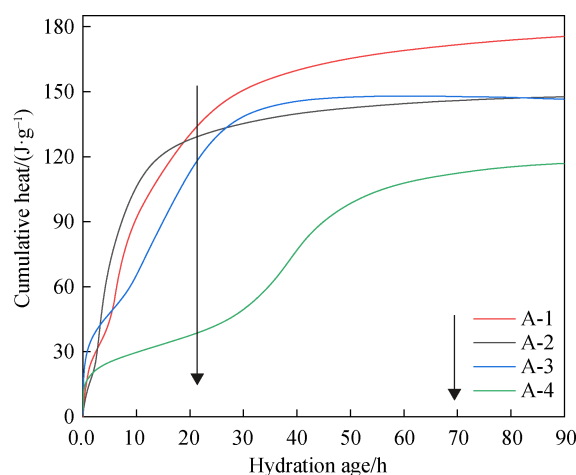


图 5 不同硫硅酸盐水泥的水化放热量

Fig. 5 Cumulative hydration heat of different sulphosilicate cements

2.4 水化产物的物相组成分析

2.4.1 衍射分析 图 6 为样品 A-1 至样品 A-4 水化 3、7 d 与 28 d 龄期的 X 射线衍射谱。

样品 A-1 水化 3 d 的主要水化产物钙矾石, 是试样早期抗压强度的主要贡献者。 C_4A_3S 和 $CaSO_4$ 的特征峰明显减弱(图 6a), 说明二者在水化早期就较大程度地参与了水化反应。然而, C_2S 和 C_3S_2S 在 3 d 时特征峰强并没有明显变化, 表明其早期水化活性不高, 早期水化反应程度不足。水化 7 d 时, C_3S_2S 的特征峰峰强降低, 钙矾石特征峰峰强小幅度提高。至 28 d, C_2S 特征峰峰强降低, 表明其后期发生了水化, 进而提高了体系的 pH 值, 促进了矿渣粉反应, 生成 C-S-H 凝胶填充空隙, 试样抗压强度得以持续增长。

样品 A-2 水化 3 d 的钙矾石特征峰峰强弱于样品 A-1, 说明钙矾石含量降低, 这是导致样品 A-2 早期抗压强度降低的主要原因。水化 7 d 时, 衍射谱中存在明显的非晶态弥散峰(图 6b), 证实样品中仍然存在较多未水化矿渣粉。水化 28 d 时, 该非晶态弥散峰特征变弱, 但钙矾石的特征峰峰强提高, 这表明矿渣粉中的玻璃体在碱性环境中逐步解聚, 释放 $[AlO_4]^{5-}$ 并与 C_3S_2S 水化产生的 SO_4^{2-} 生成钙矾石。碱性环境是由 C_3S_2S 和 C_2S 水化生成的 $Ca(OH)_2$ 引起的, 这为矿渣粉的溶解创造了有利条件。然而, 由于矿渣粉水化程度有限, 其反应产物对微观结构的增强作用未能显著转化为抗压强度的提升。

样品 A-3 水化 3 d 的钙矾石特征峰峰强较样品 A-2 增强, 非晶态弥散峰强度变弱, 表明掺入的生石灰促进了矿渣粉的早期反应。水化 28 d 时, 非晶

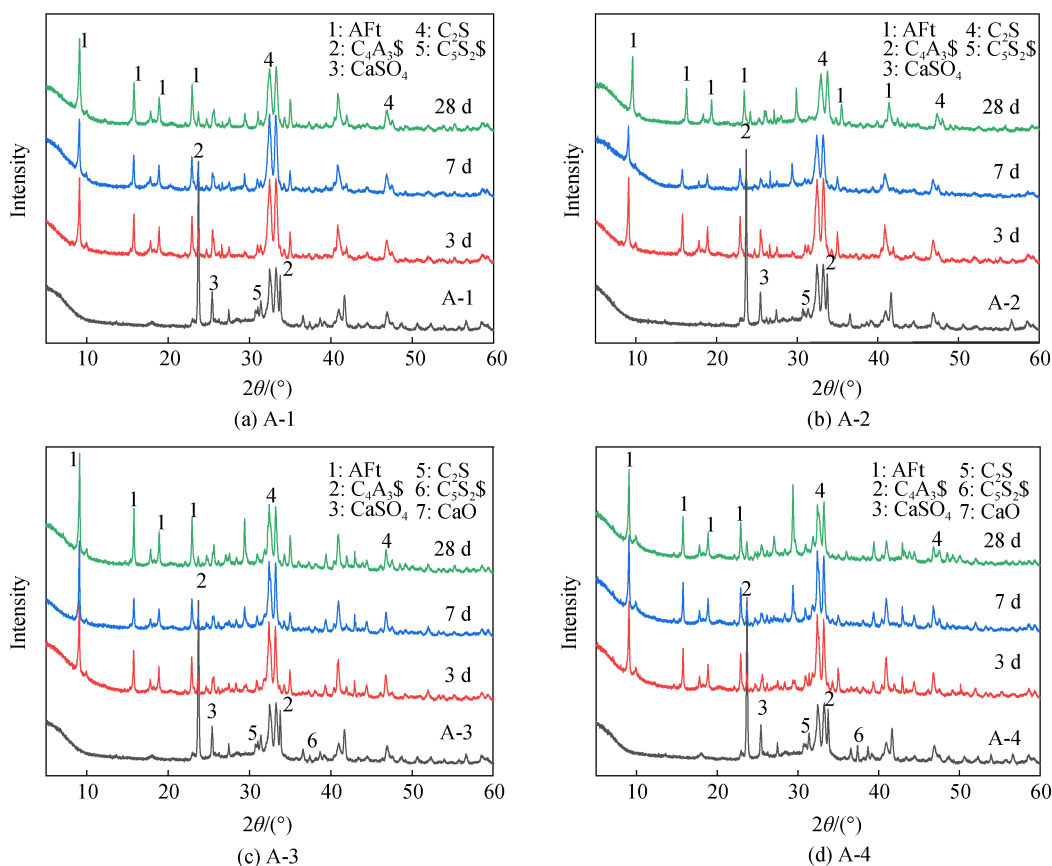


图 6 水化各龄期硫硅酸盐水泥的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of sulphosilicate cements at different hydration ages

态弥散峰强度显著变弱, 钙矾石的峰强进一步增强 (图 6c), 说明该体系因加入生石灰后的碱度提升效应显著激发了矿渣粉的火山灰活性, 促成更多钙矾石和 C-(A)-S-H 凝胶生成, 与未掺入生石灰的样品相比, 基准值为样品 A-3 的 7 d 和 28 d 抗压强度分别提高 8% 和 26%。

样品 A-4 水化 3 d 的钙矾石特征峰峰强弱于样品 A-3, 即钙矾石含量降低, 进而导致 3 d 抗压强度降低。水化 7 d 时, 衍射谱中仍有未水化的 C_4A_3S , 这说明过量的生石灰确实抑制了 C_4A_3S 水化。此外, 在水化 28 d 的样品 A-4 中仍可观察到 C_5S_2S 矿物 (图 6d), 说明过量的生石灰同样会影响 C_5S_2S 的水化。

为了更好解释硫硅酸盐水泥的水化产物随时间变化的规律, 对水化产物进行了半定量分析, 结果如图 7 所示。水化 3 d 时, 样品 A-1 的钙矾石含量达到 48%, 且随龄期增长至 28 d 时钙矾石的含量进一步增长至 55%, 这是该样品具有较高强度且强度增进明显的主要原因。样品 A-2 的钙矾石含量在各龄期时均低于样品 A-1, 这是由于矿渣粉的稀释效应导致水化活性矿物减少所致。需要指出的是, 由于掺入的矿渣粉属于非晶态物质, 且钙矾石的生

长受到抑制, 导致 C_4A_3S 、 C_5S_2S 和 C_2S 等矿物在晶态物质中的含量反而较空白样 (A-1) 更高。水化 28 d 时, 矿渣粉与 C_2S 和 C_5S_2S 发生协同水化作用, 样品 A-2 较 3 d 时新生成了 15% 钙矾石相, 这显然有利于后期强度发展。在掺入 1.5% 生石灰后, 体系 pH 值提高, 促进了矿渣粉中玻璃体的溶解, 使得

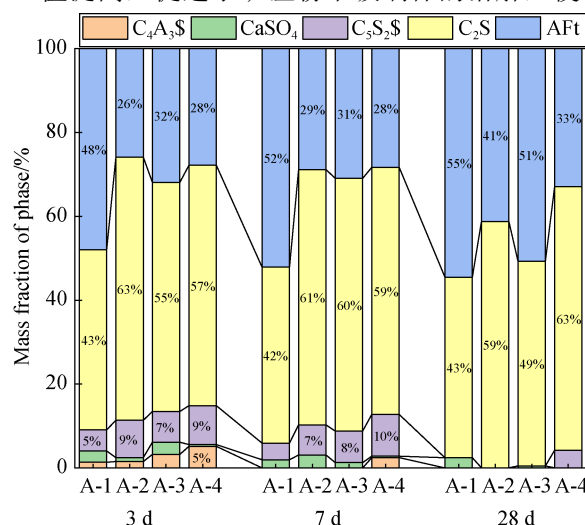


图 7 硫硅酸盐水泥水化产物含量的半定量分析结果
Fig. 7 Semi-quantitative analysis of hydration products in sulphosilicate cements

样品 A-3 在早期较样品 A-2 的钙矾石生成量提高了 6%。水化 28 d 时, 样品 A-3 钙矾石生成量较 3 d 时增长了 19%, 较样品 A-2 提高了 10%。掺入 3% 生石灰后, 促进了矿渣粉的水化, 水化 3 d 的样品 A-4 可生成 28% 的钙矾石。然而, 高 pH 值也导致

C_4A_3S 和 C_5S_2 的水化被抑制, 7 d 时 C_4A_3S 仍剩余 2.4%, 28 d 时 C_5S_2 仍剩余 4%。

2.4.2 热重分析 图 8 和图 9 分别为硫硅酸盐水泥的 TG-DTG 曲线和不同水化龄期化学结合水含量的变化。

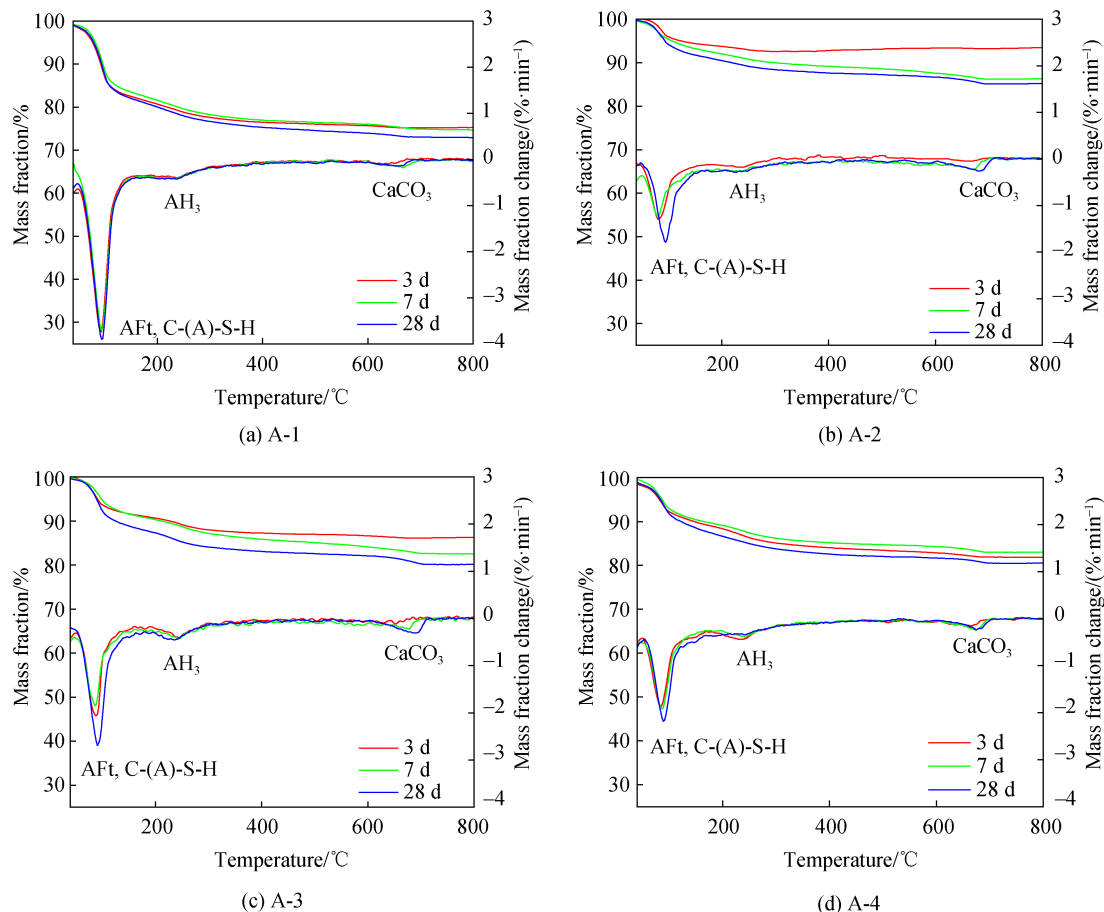


图 8 硫硅酸盐水泥的 TG-DTG 曲线

Fig. 8 TG-DTG curves of sulphosilicate cements

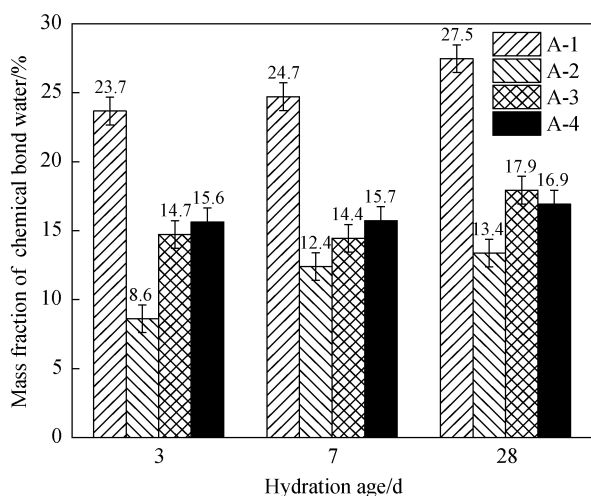


图 9 不同水化龄期硫硅酸盐水泥的化学结合水含量

Fig. 9 Chemical bound water content of sulphosilicate cements at different hydration ages

样品 A-1 约在 92 °C 时钙矾石和 C-(A)-S-H 凝胶开始失水, 约在 291 °C 时 AH_3 脱除羟基(图 8a)。样品 A-1 的水化速率在前 3 d 最快, 化学结合水含量达到 23.7%(图 9)。然而, 水化 28 d 时化学结合水含量仅比 7 d 增长 2.8%, 这主要是因为早期 C_4A_3S 水化速率较快, 中后期 C_5S_2 和 C_2S 水化速率缓慢。

在 3 d 时, 掺有矿渣粉的样品 A-2 化学结合水含量较样品 A-1 降低了 15.1%。随着水化龄期增长, 在 92 °C 处失水峰逐渐变强, 至水化 28 d 时化学结合水含量较 3 d 增长 4.8%(图 8b)。该现象表明在后期 C_2S 和 C_5S_2 的水化作用表现为 2 个方面: 一是直接生成了 C-S-H 凝胶; 二是生成碱性水化产物改善了体系低碱度环境并补充了硫源, 促进了矿渣粉中玻璃体解聚并生成 C-(A)-S-H 凝胶和钙矾石。

在 3 d 时, 掺入 1.5% 生石灰的样品 A-3 化学结

合水含量比样品 A-2 提高 6.1%(图 9), 这说明生石灰有效激发了矿渣粉的火山灰活性, 体系生成了更多钙矾石和 C-(A)-S-H 凝胶。水化 28 d 时, 相较于 7 d 化学结合水含量增长了 3.2%, 相较于样品 A-2 增加了 4.5%, 说明较强碱性环境提高了矿渣粉的水化程度, 增加了钙矾石和 C-(A)-S-H 凝胶的生成量。

在 3 d 时, 掺入 3% 生石灰的样品 A-4 化学结合水含量较样品 A-3 提高 0.9%。结合定量分析所示的样品 A-4 钙矾石含量低于样品 A-3 的现象, 表明在更强碱性环境中矿渣粉早期水化优先生成 C-(A)-

S-H 凝胶。水化 28 d 时, 样品 A-4 的化学结合水含量相较于 3 d 仅增长 1.3%, 再次说明过量生石灰会抑制 C_4A_3S 和 C_5S_2S 水化。

2.5 水化产物微观形貌分析

图 10~图 13 分别为不同硫硅酸盐水泥的水化产物微观形貌。各体系水化产物的晶体形貌、空间分布及结构致密性与其力学性能呈现显著相关性。

样品 A-1 水化 3 d 时的水化产物是钙矾石和少量 AH_3 , 其中钙矾石以针状和柱状形貌共存, 并相互交错形成支架状结构将未水化颗粒包裹(图 10a)。水化 7 d 时, 部分针状钙矾石逐渐向柱状转变,

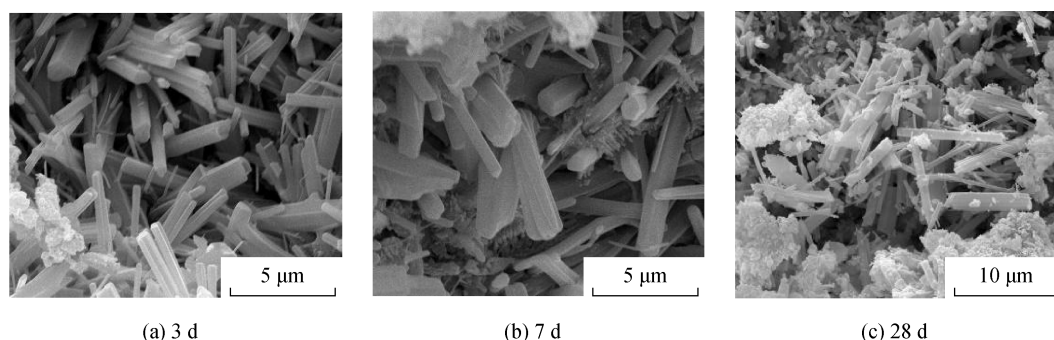


图 10 样品 A-1 硫硅酸盐水泥不同龄期水化产物微观形貌
Fig. 10 Microstructures of hydration products at different ages in A-1 sulphosilicate cement

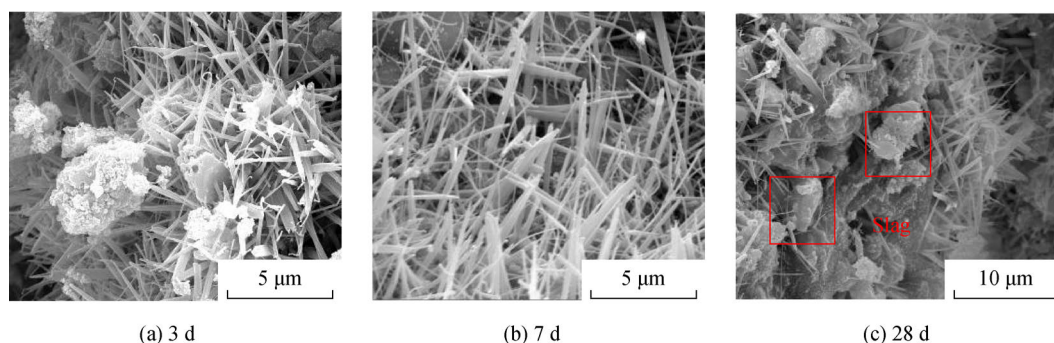


图 11 样品 A-2 硫硅酸盐水泥不同龄期水化产物微观形貌
Fig. 11 Microstructures of hydration products at different ages in A-2 sulphosilicate cement

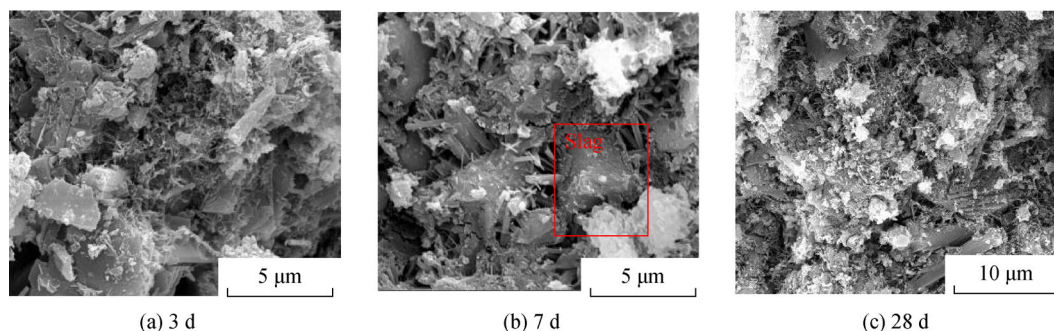


图 12 样品 A-3 硫硅酸盐水泥不同龄期水化产物微观形貌
Fig. 12 Microstructures of hydration products at different ages in A-3 sulphosilicate cement

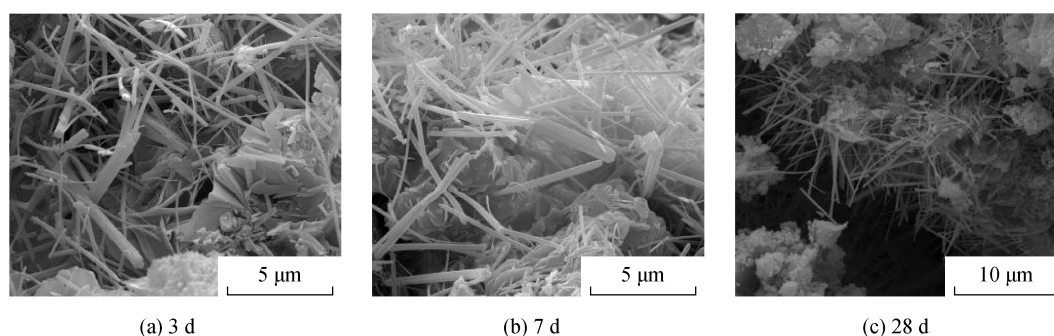


图13 样品A-4硫硅酸盐水泥不同龄期水化产物微观形貌
Fig. 13 Microstructures of hydration products at different ages in A-4 sulposilicate cement

填充颗粒间隙,使微观结构趋于致密化(图10b)。水化28 d时,钙矾石晶体相互交织形成三维网状结构,C₂S水化生成的C-S-H凝胶进一步填充毛细孔隙,最终形成致密硬化体(图10c)。

相较于样品A-1,样品A-2钙矾石的形貌由柱状变为针棒状,未能形成密实结构(图11a和图11b)。水化28 d时,样品A-2内钙矾石的形貌开始向柱状转变,但仍以针状为主,且矿渣粉表面可见少量钙矾石簇和C-(A)-S-H凝胶团(图11c)。

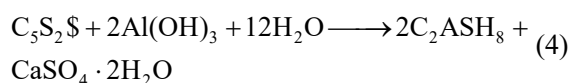
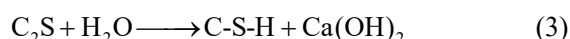
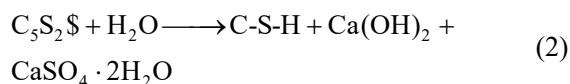
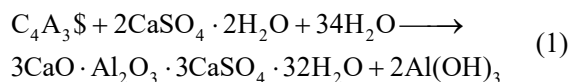
样品A-3水化3 d时的钙矾石形貌为针棒状,其长宽比样品A-2的钙矾石更大,形貌多为细针状(图12a)。水化7 d时,矿渣粉颗粒表面出现明显刻蚀痕迹,并生成少量针状钙矾石和絮状水化产物(见图12b)。这一现象表明,提高碱度有利于矿渣粉解聚并溶出[SiO₄]⁴⁻和少量[AlO₄]⁵⁻,进而生成钙矾石和C-(A)-S-H凝胶。水化28 d时,矿渣粉表面基本都被水化产物覆盖,形成了密实结构(图12c)。结合图3抗压强度和抗折强度变化规律可发现,A-3样品微观结构的演变规律与强度的持续增长趋势高度吻合。

样品A-4水化3 d时的钙矾石形貌以细小针状为主,且存在较多孔隙(图13a),密实程度低于样品A-3。水化7 d时,矿渣粉颗粒被钙矾石和C-(A)-S-H凝胶团包裹(图13b)。水化28 d时,钙矾石形貌为细针状,没有形成密实结构(图13c)。

2.6 水化机理分析

硫硅酸盐水泥水化呈现多矿物协同水化反应特征。C₄A₃S与CaSO₄水化生成钙矾石和AH₃凝胶[式(1)],故样品A-1 3 d水化产物中钙矾石的含量高达48%。该试样水化28 d,其化学结合水含量增长至27.5%(图9),原因为C₅S₂S和C₂S水化生成了C-S-H凝胶和CaSO₄·2H₂O[式(2)和式(3)]。C-S-H凝胶填充了钙矾石间的孔隙,使样品A-1微观结构逐渐致密

(图10c),从而表现为后期强度显著增长。在该体系中,CaSO₄·2H₂O持续提供硫源,阻止钙矾石向单硫型水化硫铝酸钙转变。C₅S₂S也可能被AH₃凝胶激发,促进其水化并生成C₂SAH₈和CaSO₄·2H₂O[式(4)]^[10,13]。



掺入矿渣粉后,稀释效应使硫硅酸盐水泥中C₄A₃S的相对含量降低,进而使其3 d钙矾石的生成量从48%下降至26%(图7),导致早期抗压强度下降15.2 MPa,初凝时间延长12 min(图3和表4)。结合样品A-2微观结构分析发现,掺入矿渣粉后所形成钙矾石从柱状转变为针棒状,这也是不利于早期强度的原因之一。随着C₅S₂S和C₂S的水化,矿渣粉的玻璃体结构中Al—O键和Si—O键等共价键在OH⁻作用下断裂,在液相中形成[AlO₄]⁵⁻和[SiO₄]⁴⁻;[AlO₄]⁵⁻和[SiO₄]⁴⁻与体系中的Ca²⁺和SO₄²⁻结合,生成了钙矾石和C-(A)-S-H凝胶。水化28 d时,这种化学反应使样品A-2较3 d龄期的钙矾石生成量增长了15%,化学结合水含量增长了4.8%。

掺入1.5%生石灰有效提升了体系的碱度,矿渣粉在较强碱性环境下被激发,水化3 d时样品A-3的钙矾石生成量达到32%(图7)。水化7 d时,矿渣粉的表面出现明显的腐蚀痕迹,并生成少量钙矾石簇和絮状C-(A)-S-H凝胶(图12b)。随着反应的进行,水化28 d的样品A-3钙矾石生成量进一步增长至51%(图7),化学结合水含量增长至17.9%(图9)。

上述现象有利于形成密实的微观结构(图 12c), 使其 28 d 抗压强度增长至 46.3 MPa。

掺入 3% 生石灰后生成过量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 抑制了 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 持续水化, 具体表现为钙矾石生成量在 3 d 和 28 d 仅分别为 28% 和 33%, 且 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 在 7 d 时仍有 2.4% 未反应。

2.7 矿渣粉和生石灰的作用效益分析

掺加混合材是降低水泥生产成本并改善其凝结硬化性能的有效措施。GB 175—2023《通用硅酸盐水泥》中明确规定了诸如矿渣粉等可使用的混合材, 但这些混合材在硫铝酸盐水泥中的使用则受到了很大限制。显然, 这与水泥水化的液相环境具有极大关系。矿渣粉延长了硫铝酸盐水泥的凝结时间, 改变了标准稠度用水量^[26], 也显著降低了强度。本工作的硫硅酸盐水泥在矿物组成上与硫铝酸盐水泥存在差别, 其水化的碱度高于硫铝酸盐水泥^[17–19], 预期这种水泥可能与矿粉具有更强的适应性。然而, 本工作发现硫硅酸盐水泥中掺入 30% 矿渣粉后的实验现象与硫铝酸盐水泥类似, 初、终凝时间分别延长 12 min 和 20 min, 流动度提高 9.6%, 但 3 d 和 28 d 抗压强度分别下降 40% 和 38%。由此可见, 矿渣粉在硫硅酸盐水泥中单独使用时, 存在与硫铝酸盐水泥相类似的不利影响, 即说明矿渣粉在这种水泥中不适于作为混合材单独使用。

相关研究表明, 生石灰可显著改变水泥水化液相的碱度, 是激发混合材活性的有效组分^[27–28]。本研究结果表明, 生石灰同样提高了硫硅酸盐水泥水化液相的碱度, 显著影响了其物理性能: 1.5% 生石灰使得体系 pH 值提升, 促进矿渣粉解聚, 进而表现为钙矾石和 C-(A)-S-H 凝胶等水化产物增多, 孔隙得到填充而形成更加密实的微观结构, 28 d 抗压强度显著提高。然而, 在掺入 3% 生石灰条件下, 水泥标准稠度用水量等各种性能指标均受到了负面影响。由此可见, 本体系的物理性能对生石灰掺量敏感, 故必须严格控制其掺量。鉴于本工作的生石灰掺量间隔较大, 需进行更加有针对性的试验确定其不同组成硫硅酸盐水泥的性能影响, 进而确定其最佳掺量。

3 结论

1) 矿渣粉显著影响硫硅酸盐水泥的性能。掺量 30% 时显著延长初凝时间, 延长 12 min; 因其稀释效应导致活性矿物含量降低, 水化 3 d 和 28 d 样品的钙矾石生成量分别减少 22% 和 14%, 相应地表现

为 3 d 和 28 d 抗压强度分别下降 40% 与 38%; 掺入矿渣粉后钙矾石形状由柱状转变为针棒状(长宽比 > 10), 且未水化矿渣粉颗粒残留量较高, 导致微观结构疏松。因此, 受该水泥液相碱度不足的影响, 矿渣粉活性难以发挥, 不宜单独作为这种水泥的混合材使用。

2) 适量的生石灰提高了硫硅酸盐水泥的碱度并改善了其性能。1.5% 生石灰促进了矿渣粉水化, 提高了试样强度, 28 d 抗压强度提高了 35%; 水化 3 d 和 28 d 试样中钙矾石生成量分别提高 6% 和 10%, 化学结合水含量提高 6.1% 和 4.5%。然而, 3% 生石灰明显抑制 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 和 $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ 的水化进程, 生成过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使体系的第二处水化放热峰推迟至 40 h, 水化放热总量降低至 116.76 J/g。

3) 矿渣粉和生石灰复合使用显著影响硫硅酸盐水泥性能。硫硅酸盐熟料中掺入 1.5% 生石灰和 30% 矿渣粉, 可制备强度符合 42.5 等级的水泥。需要强调的是, 硫硅酸盐水泥对生石灰掺量敏感, 需根据熟料矿物组成或水泥组成, 确定其最佳掺量。

参考文献:

- [1] BEN HAHA M, BULLERJAHN F, ZAJAC M. On the reactivity of ternesite[C]// The 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Pekin, China, 2015.
- [2] SHEN Y, WANG P F, CHEN X, et al. Synthesis, characterisation and hydration of ternesite[J]. Constr Build Mater, 2021, 270: 121392.
- [3] CARMONA-QUIROGA P M, MONTES M, PATO E, et al. Study on the activation of ternesite in $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ blends with gypsum for the development of low- CO_2 binders[J]. J Clean Prod, 2021, 291: 125726.
- [4] MONTES M, PATO E, CARMONA-QUIROGA P M, et al. Can calcium aluminates activate ternesite hydration [J]. Cem Concr Res, 2018, 103: 204–215.
- [5] BULLERJAHN F, SCHMITT D, BEN HAHA M. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulfoaluminate ferrite clinker[J]. Cem Concr Res, 2014, 59: 87–95.
- [6] DIENEMANN W, BULLERJAHN F, HAHA M B. Belite-calciumsulfoaluminate-ternesite (BCT)—A new low carbon clinker technology[J]. Cem Int, 2013, 11: 100–109.
- [7] 黄永波. 磷石膏制备硫硅酸钙-硫铝酸盐水泥[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
HUANG Yongbo. Utilization of phosphogypsum for the preparation of ternesite-calcium sulfoaluminate cement[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [8] HANEIN T, GALAN I, GLASSER F P, et al. Stability of ternesite and the production at scale of ternesite-based clinkers[J]. Cem Concr Res, 2017, 98: 91–100.
- [9] 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.

- [10] 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.
- [11] 任雪红, 曹立学, 鄧晓, 等. 一种硅酸二钙-硫铝酸钙-硫硅酸钙原料、熟料及水泥制备方法[P]. CN116621478A. 2023-08-22.
- [12] 曹立学, 任雪红, 张文生, 等. 一种硅酸二钙-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料及其制备工艺[P]. WO2024119855A1. 2024-06-13.
- [13] 许家昊. 硫铝酸钙-硫硅酸钙-硅酸二钙的水化及性能研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2021.
- XU Jiahao. Study on hydration and properties of calcium sulfoaluminate-ternesite-dicalcium silicate[D]. Beijing: China Building Materials Research Institute, 2021.
- [14] 刘仍光, 阎培渝. 水泥-矿渣复合胶凝材料中矿渣的水化特性[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8): 1112-1118.
- LIU Rengguang, YAN Peiyu. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(8): 1112-1118.
- [15] 朱洪波, 王培铭. 矿渣粉、高钙灰及其改性材料对水泥早期水化进程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(4): 470-475.
- ZHU Hongbo, WANG Peiming. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(4): 470-475.
- [16] 张巨松, 李好新, 隋智通. 高硅贝利特-硫铝酸盐水泥的热分析实验研究[J]. 沈阳建筑工程学院学报(自然科学版), 2003, 19(2): 143-147.
- ZHANG Jusong, LI Haoxin, SUI Zhitong. J Shenyang Archit Civ Eng Inst, 2003, 19(2): 143-147.
- [17] ZHANG W S, CAO L X, REN X H, et al. Influence of free calcium sulfate levels on the early hydration of sulfate-rich belite sulfoaluminate clinkers: A comparative study with anhydrite and gypsum[J]. Cem Concr Res, 2024, 181: 107522.
- [18] YANZE G A N, NANA A, TIFFO E, et al. The role of limestone composition on the formation of ye'elimite clinker: Hydration and physical properties[J]. Chem Afr, 2024, 7(7): 4047-4059.
- [19] YOON H N, SEO J, KIM S, et al. Hydration of calcium sulfoaluminate cement blended with blast-furnace slag[J]. Constr Build Mater, 2021, 268: 121214.
- [20] 张新兴. 磷石膏基低碳胶凝材料的制备与性能优化研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- ZHANG Xinxing. Study on preparation and performance optimization of phosphogypsum based low carbon cementitious materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2023.
- [21] 吴昌泉. 工业固废改性硫铝酸盐水泥基注浆材料试验研究及工程应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
- WU Changquan. Experimental study and engineering application of industrial solid waste modified sulfoaluminate salt slurry based grouting material[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.
- [22] 张洪滔, 姚燕, 刘垒, 等. 石膏种类影响硫铝酸盐水泥碱度的研究[J]. 水泥, 2019(4): 6-9.
- ZHANG Hongtao, YAO Yan, LIU Lei, et al. Cement, 2019(4): 6-9.
- [23] 张五怡. 无水硫铝酸钙-石膏-氧化钙体系水化机理与微观结构演化[D]. 天津: 河北工业大学, 2022.
- ZHANG Wuyi. Hydration mechanism and microstructural evolution of ye'elimite-gypsum-calcium oxide system[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2022.
- [24] 陈仕国, 周勇敏. 无水硫铝酸钙在石膏和氢氧化钙水溶液中的水化试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(3): 487-492.
- CHEN Shiguo, ZHOU Yongmin. Bull Chin Ceram Soc, 2014, 33(3): 487-492.
- [25] HANIC F, KAPRÁLIK I, GABRISOVÁ A. Mechanism of hydration reactions in the system $C_4A_3S-CS-CaO-H_2O$ referred to hydration of sulfoaluminate cements[J]. Cem Concr Res, 1989, 19(5): 671-682.
- [26] LIU P, LI T, CHEN P, et al. Methods of improving the workability and mechanical properties of sulfoaluminate cement mortar[J]. Arch Civ Mech Eng, 2023, 24(1): 12.
- [27] LI H, ZHANG S Y, WANG K, et al. Effect of CO_2 capture on the performance of CaO -activated slag pastes and their acid resistance[J]. Constr Build Mater, 2023, 365: 130039.
- [28] SHI C, YANG Y. Unveiling the effects of quicklime on the properties of sulfoaluminate cement-ordinary Portland cement-mineral admixture repairing composites and their sulphate resistance[J]. Materials, 2023, 16(11): 4026.

作者贡献声明:

叶家元: 论文构思、设计实验方法、监督指导

武岩泽: 调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、撰写初稿

曹立学: 分析/综合数据并推导结论、软件使用、验证

任雪红: 提供资源、获取资助

董 栋: 绘制图表

陈绍良: 审阅与修订

张文生: 提供资源、获取资助、监督指导

Influences of Slag Powder and Quicklime on Properties of Cement Prepared from Sulphosilicate Clinker

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

Extended Abstract:

Introduction Sulphosilicate clinker is considered as a low-carbon cementitious material due to its high sulfur/silicon contents, low sintering temperature and low carbon emissions. Despite its promising performance and environmental advantages, the feasibility and mechanism of incorporating supplementary cementitious materials such as slag powder into sulphosilicate cement remain unclear. This study was to investigate the effects of slag powder and quicklime into sulphosilicate cement on its hydration behavior and mechanical performance.

Methods The sulphosilicate clinker primarily comprised Belite (C_2S), Yeelimite (C_4A_3S) and Ternesite (C_5S_2S), with minor amounts of calcium sulfate and ferrite phases. Four types of cement were prepared, *i.e.*, the reference (*i.e.*, sample A-1), 30% slag

powder (*i.e.*, sample A-2), 30% slag powder with 1.5% quicklime (*i.e.*, sample A-3) and 30% slag powder with 3% quicklime (*i.e.*, sample A-4). The cement paste was analyzed for pH value, setting time, strength and hydration production at different ages of 3, 7 d and 28 d. The hydration products, microstructure evolution and thermodynamic behavior were determined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG–DTG), scanning electron microscopy (SEM) and isothermal calorimetry, respectively.

Result and discussion The results indicate that the addition of 30% slag powder (sample A-2) extends the initial setting time by 12 min and improves workability (9.5% increase in flow), but significantly reduces early compressive strength due to the dilution effect thus diminishing active mineral content and delaying hydration product formation. The sample A-2 exhibits a 40% and 38% reduction in compressive strength at 3 d and 28 d, respectively, compared to the reference. The incorporation of quicklime significantly changes pH value in early hydration stages and promotes a pozzolanic reactivity of the slag. Compared to the sample A-2, the sample A-3 achieves a 35% increase in 28 d compressive strength (*i.e.*, 46.3 MPa) meets the 42.5-grade requirement. However, the sample A-4 exhibits less compact microstructure and diminishes strength development, compared to the sample A-3, indicating that excessive quicklime can hinder mineral reactivity and hydration kinetics.

The analysis of isothermal calorimetry shows distinct hydration profiles among the cement systems. The samples A-1 and A-2 display two distinct peaks (initial wetting and C_4A_3S hydration), while the samples A-3 and A-4 show only one sharp early peak due to the exothermic quicklime hydration, with later stages subdued due to an inhibited mineral reactivity. The XRD patterns reveal that the ettringite content in the sample A-3 increases from 32% at 3 d to 51% at 28 d, which is substantially higher than that of the sample A-2 (*i.e.*, from 26% to 42%). In contrast, the sample A-4 plateaus 33% ettringite at 28 d. The TG–DTG analysis and bound water quantification reinforce these findings, showing that the sample A-3 has the maximum cumulative increase in hydration products over time among the blended systems. The SEM images confirm that the early formation of ettringite is suppressed, and the resulting ettringite transforms from dense columnar crystals in the sample A-1 to finer needle-like structures in the sample A-2, indicating a weaker skeletal framework and less compact microstructure. The sample A-3 develops a denser network of interlocked hydration products, while the sample A-4 shows persistent voids and unreacted particles, illustrating a delicate balance required for optimal alkaline activation.

Conclusions This study demonstrated that the combination of slag powder and quicklime content could synergistically improve the mechanical performance and sustainability of sulphosilicate cement. At a 30% replacement level, slag powder significantly extended the initial setting time. However, the dilution effect led to a reduction in active mineral content, causing the amount of ettringite at 3 d and 28 d to decrease by 23% and 17%, respectively. This corresponded to a decline in compressive strength by 40% at 3 d and 38% at 28 d. The microstructural analysis revealed that the addition of slag powder could cause the morphology of ettringite to transform from columnar to needle-like/rod-like (with an aspect ratio > 10), and a higher residue of unhydrated slag particles led to a more porous microstructure. An appropriate amount of quicklime enhanced the alkalinity and properties of sulphosilicate cement. At a dosage of 1.5%, quicklime promoted slag hydration and increased the strength of the samples. The ettringite content in these samples was increased by 6% at 3 d and 10% at 28 d, while the chemically bound water content was increased by 6.1% and 4.5%, respectively. Consequently, the 28-d compressive strength was increased by 35%. In addition, distinct etching marks appeared on the slag surfaces along with the formation of a small amount of needle-like ettringite in 7 d samples with 1.5% quicklime, enhancing the density of the composite system. Conversely, a 3% quicklime dosage significantly inhibited the hydration of C_4A_3S and C_5S_2S . The resulting excessive $Ca(OH)_2$ delayed the second hydration heat release peak to 40 h and reduced the total cumulative heat to 116.76 J/g.

The combined use of slag powder and quicklime profoundly could affect sulphosilicate cement performance. Incorporating 1.5% quicklime, 30% slag powder and an appropriate amount of anhydrite into the sulphosilicate clinker could allow for the preparation of cement that met the 42.5 strength grade. However, when slag was used alone, its activity was difficult to be activated due to the insufficient alkalinity of the cement liquid phase. Thus, it was not recommended as a standalone mineral admixture for this type of cement. Quicklime could significantly improve alkalinity, the performance of the cement was highly sensitive to its dosage. The optimal quicklime content could be determined based on the specific mineral composition of the clinker or the final cement blend.

Keywords sulphosilicate clinker; slag powder; quicklime; performance; hydration mechanism