

文章编号:1007-9629(2011)06-00-00

SO₃ 与 SrO 对阿利特-硫铝酸锶钙水泥性能的影响

芦令超, 李秋英, 王守德, 程 新

(济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘要: 将硫铝酸锶钙矿物引入到硅酸盐熟料矿物体系中,合成了阿利特-硫铝酸锶钙水泥,达到了改善硅酸盐水泥性能的目的.利用 XRD,SEM-EDS 和岩相等测试手段,研究了过量掺加 SO₃ 和 SrO 对阿利特-硫铝酸锶钙水泥性能的影响.结果表明:熟料中 SO₃ 和 SrO 最佳过掺量分别为 50% 和 80% (质量分数),制得的阿利特-硫铝酸锶钙水泥的 1,3,28 d 抗压强度分别达到 32.8,66.8,126.4 MPa,具有良好的力学性能.SO₃ 和 SrO 的过量掺入促进了硫铝酸锶钙矿物的形成,且有利于阿利特在低温下的形成.

关键词: 阿利特; 硫铝酸锶钙; SO₃; SrO

中图分类号: TQ172

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.00.000

Influence of SO₃ and SrO on Performance of Alite-Strontium Calcium Sulphoaluminate Cement

LU Ling-chao, LI Qiu-ying, WANG Shou-de, CHENG Xin

(School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Alite-strontium calcium sulphoaluminate cement (ASCSC), a new type of cementitious material is synthesized by combining strontium calcium sulphoaluminate with minerals of Portland cement. The influence of excessive SO₃ and SrO on the performances of this cement was studied by XRD, SEM-EDS, and lithofacies. The results show that the optimal excessive mass fraction of SO₃ and SrO are 50% and 80% (by mass). The compressive strength of the cement prepared under these conditions reaches 32.8, 66.8, 126.4 MPa at 1,3,28 d. The additions of SO₃ and SrO are beneficial to increase of content of strontium calcium sulphoaluminate, and promotion of the formation of alite at low temperature.

Key words: alite; strontium calcium sulphoaluminate; SO₃; SrO

水泥是用量最大的人造材料之一,2009 年我国水泥产量达 16.3 亿 t.但传统硅酸盐水泥仍存在烧成温度高、早期强度偏低、消耗高品质原料、环境负荷大、耐久性欠佳的问题.因此,提高硅酸盐水泥的性能,进一步节约能源、节约资源和保护环境,是实现水泥工业可持续发展的关键.水泥熟料矿物复合技术是解决这一关键问题的有效途径之一^[1-4].硫铝酸锶钙(Ca_{1.5}Sr_{2.5}A₃ $\bar{S}$)矿物是一种快硬早强型的水硬性矿物,其烧成温度低,具有水化微膨胀、碱度低

和耐腐蚀等性能,并且有很强的抗辐射能力^[5-6].将硫铝酸锶钙矿物与硅酸盐水泥熟料矿物复合,可合成以阿利特和硫铝酸锶钙为主导矿物的阿利特-硫铝酸锶钙水泥,进一步提高硅酸盐水泥的性能.

研究^[7-8]表明:在阿利特-硫铝酸锶钙水泥合成过程中,会有少量的 SO₃ 和 SrO 挥发或固溶到熟料矿相中,导致形成硫铝酸锶钙矿物的有效 SO₃ 和 SrO 的量不足,所以在满足熟料理论组成的条件下应适当增加 SO₃ 和 SrO 的量,进一步提高阿利特-

收稿日期:2010-08-02; 修订日期:2010-09-06

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2009CB623101-1);国家自然科学基金资助项目(51072070);山东省高校科技计划项目(JIILD01)

第一作者:芦令超(1963—),男,山东邹平人,济南大学教授,博士. E-mail:mse_lulc@ujn.edu.

硫铝酸锶钙水泥的性能. 本试验研究了 SO_3 和 SrO 对阿利特-硫铝酸锶钙水泥熟料组成、结构和水泥力学性能的影响.

1 试验

1.1 原料

试验用分析纯化学试剂为原料, 主要有 CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 , SrSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaF_2 .

1.2 试验方法

(1)阿利特-硫铝酸锶钙水泥熟料及水泥的制备:按配比准确称量各原料,混合均匀,压制成 $\phi 60 \times 10 \text{ mm}$ 的试饼,使用 SX2-12-16 型箱式硅钼棒电阻炉,在 $1\,380\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧,保温 1 h. 制得熟料后磨细,控制 200 目(0.076 mm)筛筛余在 2%(质量分数,文中涉及的筛余量、掺量、含量、水灰比等均为质量分数或质量比)以下,再掺入 7% 的石膏,混合均匀后制得阿利特-硫铝酸锶钙水泥(以下简称水泥).

(2)试体成型及养护:将水泥以 0.35 的水灰比加水并搅拌均匀,放入 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的净浆试模内,插捣密实后在振动台上振动 30 次,取下并刮平,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 95% 的条件下养护 24 h,脱模后放入 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 水中养护至规定龄期,测抗压强度.

(3)强度测试:使用 YE-30 型液压式压力机进行强度测试.

(4)水泥细度检验:按 GB/T 1345—1991《水泥细度检验方法》中的筛析法测试.

(5)乙二醇法进行游离氧化钙的测定.

(6)熟料组成与结构的测定:用德国布鲁克公司 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测定熟料矿物组成;用日立 S-2500 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和牛津 Link ISIS-300 型能谱仪(Energy dispersive spectroscopy, EDS)分析熟料组分与形貌;用 4XZ 型金相显微镜观察熟料的岩相结构.

2 试验方案与结果分析

2.1 SO_3 掺量对熟料性能的影响

选择阿利特-硫铝酸锶钙水泥熟料,组成设计为 91% 的硅酸盐水泥熟料和 9% 的硫铝酸锶钙矿物,其化学成分见表 1. 由表 1 可见,按熟料设计组成计算的 SO_3 理论含量为 0.97%. 以熟料中 SO_3 的理论含量为基准,分别过掺 0, 20%, 50%, 80% 和 110% 的 SO_3 , 同时外掺 0.6% 的 CaF_2 , 测得其对阿利特-硫铝酸锶钙水泥力学性能的影响见表 2.

表 1 阿利特-硫铝酸锶钙水泥熟料的化学成分及率值									
Table 1 Chemical composition(by mass) and modulus of alite-strontium calcium sulphoaluminate cement clinker									%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SrO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	KH	SM	IM	
63.29	20.61	8.73	3.18	3.22	0.97	0.92	2.5	1.5	

表 2 SO_3 掺量对阿利特-硫铝酸锶钙水泥性能的影响							
Table 2 Properties of cement with different addition of SO_3							
Sample	w (SO_3)/ %	Excessive fraction of SO_3 /%	w (f-CaO)/ %	Fineness/ %	Compressive strength /MPa		
					1 d	3 d	28 d
S0	0.97	0	0.49	1.3	22.4	52.7	94.0
S1	1.16	20	0.31	1.2	23.8	59.1	95.7
S2	1.45	50	0.38	1.5	30.5	63.1	120.2
S3	1.74	80	0.38	1.4	26.9	60.0	111.5
S4	2.02	110	0.37	1.3	24.6	58.5	106.4

从表 2 可以看出,熟料试样中 f-CaO 的含量都不超过 0.5%,说明熟料试样在 $1\,380\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成情况良好. 从强度检测结果可以看出,随着 SO_3 过掺量的增加,阿利特-硫铝酸锶钙水泥的早期和后期强度都有不同程度的提高;当 SO_3 过掺量为 50% 时,各龄期强度都达到最高,继续增加 SO_3 掺量,阿利特-硫铝酸锶钙水泥强度逐渐下降. 所以,在阿利特-硫铝酸锶钙水泥熟料体系中 SO_3 的最佳过掺量为 50%.

图 1 是在过掺 SO_3 条件下制备的阿利特-硫铝酸锶钙水泥熟料的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出:阿利特-硫铝酸锶钙水泥熟料的主要矿物组成为: C_3S , C_2S , $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{2.5}\text{A}_3\bar{\text{S}}$, C_4AF 及 C_3A , 且 $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{2.5}\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 矿物的衍射峰较为规则. 随着 SO_3 掺量的增加,该矿物的衍射峰也略有增加,说明该矿物在体系中的含量增加. 当 SO_3 过掺量为 50% 时,硫铝酸锶钙矿物的衍射峰强度最高,继续增加 SO_3 掺量,水泥熟料中硫铝酸锶钙矿物的衍射峰强度变化不大. 在图 1 中 $2\theta=51.84^\circ$ 处出现的 C_3S 的特征衍射峰强度,随着 SO_3 掺量的增加而提高,并在 S2 试样

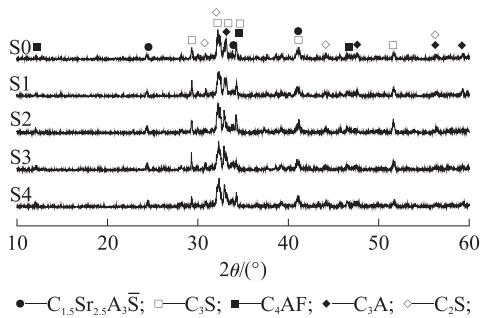


图 1 过掺 SO_3 水泥熟料的 XRD 图谱
Fig 1 X-ray diffraction(XRD) patterns of clinkers

中达到最高,当继续过掺 SO₃ 时,衍射峰强度降低.这可能是因为适量 SO₃ 在熟料煅烧过程中起着矿化剂的作用,能促进 C₃S 矿物的合成.结合表 2 数据分析,可以进一步证明 S2 试样具有较好的力学性能.

图 2 为 S2 试样的 SEM-EDS 照片.从图 2 可以看出,S2 试样中形成了一定量的硅酸盐矿物及硫铝酸锶钙矿物,经能谱分析图 2 中点 3 为阿利特矿物,

该矿物尺寸在 20 μm 左右,大部分呈不规则的六角板状或柱状,同时周围含有一定量的液相,晶界清晰,发育比较完整.这说明 SO₃ 既是形成硫铝酸锶钙矿物的组分,又在熟料煅烧过程中起到矿化作用.结合点 2 能谱分析,确定该矿物为贝利特,其呈椭球形,尺寸在 15 μm 左右,晶界清晰,发育较好.硫铝酸锶钙矿物分布于矿物间隙中,由于尺寸较小其形貌特征不够明显.

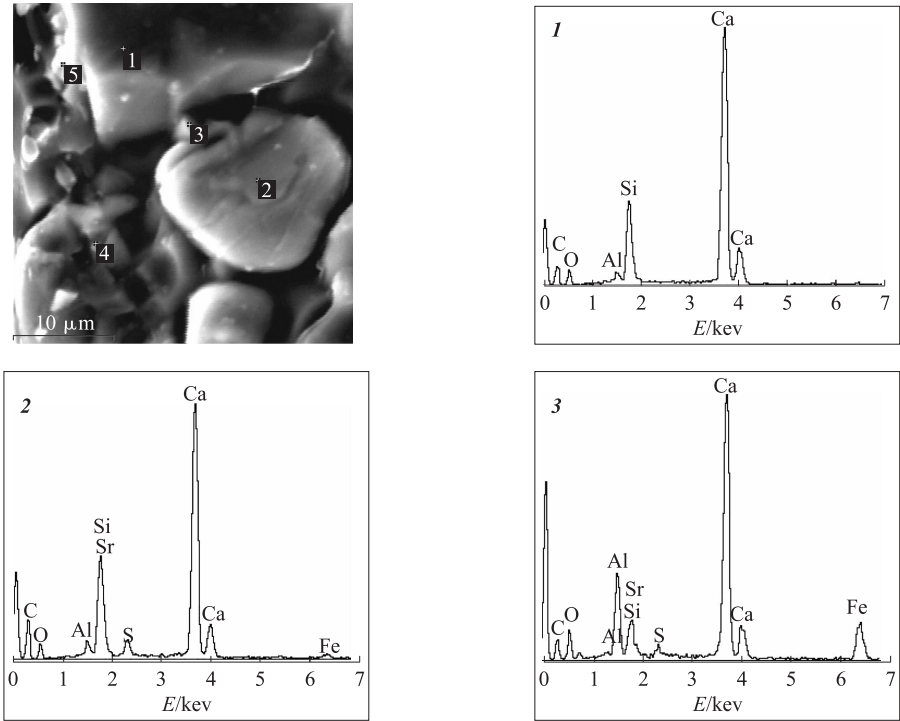


图 2 S2 熟料试样的 SEM-EDS 图片

Fig. 2 Scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy(SEM-EDS)pattern of clinker S2

2.2 SrO 掺量对熟料性能的影响

以 S2 熟料为基础,并在 SrO 理论含量 3.18% 的基础上,分别过掺 0,50%,80%,110% 及 140% 的 SrO,测得不同 SrO 掺量对阿利特-硫铝酸锶钙水泥性能的结果见表 3.

表 3 SrO 掺量对阿利特-硫铝酸锶钙水泥性能的影响

Table 3 Properties of cement with different addition of SrO

Sample	w (SrO)/ %	Excessive fraction of SrO/%	w (f-CaO)/ %	Fineness/ %	Compressive strength/MPa		
					1 d	3 d	28 d
Sr0	3.18	0	0.31	1.6	23.5	57.0	96.2
Sr1	4.70	50	0.48	1.2	29.9	62.4	118.5
Sr2	5.59	80	0.56	1.5	32.8	66.8	126.4
Sr3	6.46	110	1.08	1.5	28.4	58.7	106.3
Sr4	7.31	140	1.39	1.3	25.6	54.5	102.1

从表 3 可以看到,当 SrO 过掺量低于 80% 时,各水泥熟料的 f-CaO 含量比较低,当 SrO 过掺量高

于 80% 时,试样的 f-CaO 含量相对较高.这是因为 SrO 可加速固相中 CaO 吸收反应,降低液相出现温度,而 SrO 在 C₃S 中固溶量很小,大约相当于(C_{2.95}Sr_{0.05})SiO₅,因而易于使 f-CaO 放出,超过一定含量会破坏阿利特^[9].说明在适量的 SrO 掺量下,熟料在 1 380 ℃ 煅烧较为充分.从强度检测结果可以看出,随着氧化锶过掺量的增加,水泥的力学性能明显增加,并在 SrO 过掺量为 80% 时达到最高,Sr2 试样的 1,3,28 d 抗压强度分别达到了 32.8,66.8,126.4 MPa,继续增加 SrO 过掺量,水泥的力学性能则开始下降.这是因为当提供适量的锶弥补固溶消耗量时,对硫铝酸锶钙矿物的足量形成是有利的,但当掺量过多时,SrO 可能在熟料体系中以游离形式出现,反而对水泥的力学性能产生不利影响,故在水泥熟料中 SrO 的最佳过掺量为 80%.

图 3 是在过掺 SrO 条件下制备的阿利特-硫铝

酸锶钙水泥熟料的 XRD 图谱. 从图 3 可以看出该熟料体系中硫铝酸锶钙矿物的衍射峰强度随 SrO 过掺量的增加而增加, 说明过掺了 SO_3 及 SrO 后, 熟料中 $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{2.5}\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 矿物的生长发育状况明显改善. 但当 SrO 过掺量超过 80% 时, 该矿物的衍射峰强度变化不大. 在 $d=1.726\text{ nm}$ (或 $2\theta=51.84^\circ$) 处所出现的衍射峰是 C_3S 的特征衍射峰, 随着 SrO 过掺量的增加, 该处峰值强度先增加后降低, 进一步证明了过高的 SrO 掺量不利于 C_3S 的形成. 该分析结果与抗压强度测试结果一致.

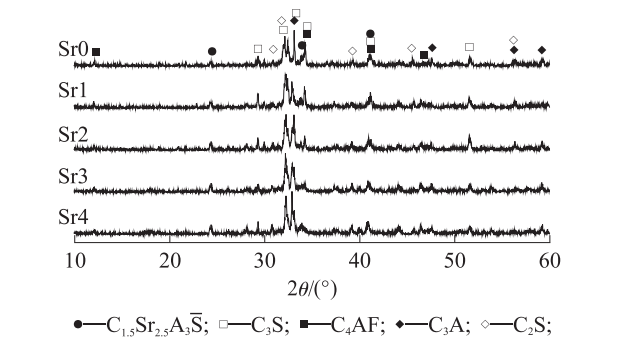


图 3 过掺 SrO 阿利特-硫铝酸锶钙水泥熟料的 XRD 图谱
Fig. 3 X-ray diffraction(XRD) patterns of clinkers

图 4 是 Sr2 熟料试样的 SEM-EDS 图片. 从图 4 可以看出, 该熟料中阿利特含量较多, 大部分呈六方板状, 尺寸约 $25\text{ }\mu\text{m}$, 周围有一定的液相存在, 发育较完整. 同时结合点 1 和点 2 能谱分析可以发现该矿物为硫铝酸锶钙, 尺寸较小, 形貌特征仍不够明显, 大多分布于硅酸盐水泥熟料矿物间隙中. 结合 XRD 分析及 S2 熟料的 SEM-EDS 分析, 说明过掺 SO_3 及 SrO 后熟料中硫铝酸锶钙矿物形成的数量增加.

图 5 是 Sr2 熟料试样经 1% NH_4Cl 溶液浸蚀后的岩相照片. 从图 5 可以看出, 在过掺 SO_3 及 SrO 后, Sr2 水泥熟料中 A 矿(阿里特)含量较多, 约为 60%, 呈长柱状或六角板状, 其几何轴率(矿物长度与宽度的比)大于 2, 而在硅酸盐水泥中该几何轴率约为 2. 一般而言, 几何轴率值越大, 矿物水化活性越高, 这说明阿利特-硫铝酸锶钙水泥中的阿利特活性较高. 这可能是因为有部分 SrO 固溶到 C_3S 中, 引起晶格畸变和缺陷, 提高了 C_3S 的活性. 同时还可以看到, B 矿(贝利特)为棕色或棕黄色, 呈椭球状, 边缘清晰, 分布均匀, 含量约 12%. 说明 Sr2 熟料的岩相结构良好.

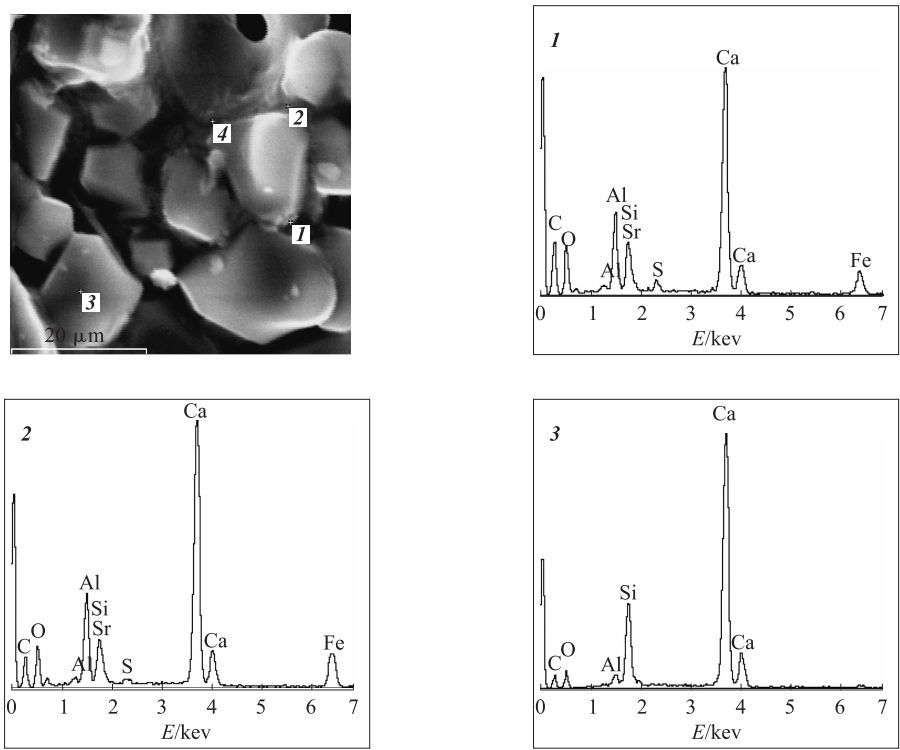


图 4 Sr2 熟料试样的 SEM-EDS 图片
Fig. 4 Scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy(SEM-EDS) pattern of clinker Sr2

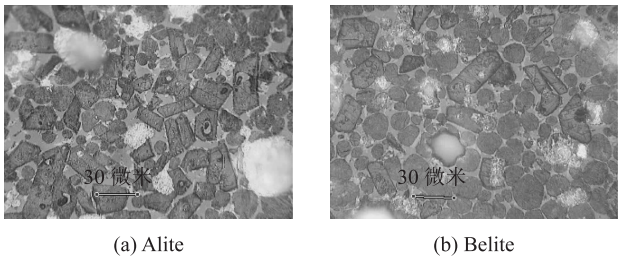


图 5 Sr₂ 熟料试样的岩相照片
Fig. 5 Microscope photo of clinker Sr₂

3 结论

(1)在阿利特-硫铝酸钡钙水泥熟料中,SO₃ 和 SrO 最佳过掺量分别为 50%,80%. 在最佳掺量条件下的阿利特-硫铝酸钡钙水泥其 1,3,28 d 抗压强度分别达到 32.8,66.8,126.4 MPa,展现了良好的力学性能.

(2)在阿利特-硫铝酸钡钙水泥熟料中,同时过量掺入 SO₃ 和 SrO 可以促进 Ca_{1.5}Sr_{2.5}A₃ $\bar{S}$ 的形成,使得熟料中硫铝酸钡钙的生成数量增加,且有利于阿利特在低温下形成,使水泥强度进一步提高.

(3)过量掺入 SO₃ 和 SrO 后,阿利特-硫铝酸钡钙水泥熟料的矿物结构良好. 熟料中阿利特含量较多,大部分呈六方板状,尺寸约 25 μm,发育较完整,活性较高;熟料中硫铝酸钡钙的生成数量增多,大多分布在矿物间隙中,形貌特征不够明显.

参考文献:

[1] 芦令超. 阿利特-硫铝酸钡钙水泥的制备及组成、结构与性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2005.
LU Ling-chao. Study on preparation, composition, structure and performance of alite-barium calcium sulphoaluminate cement[D]. Wuhan: Wuhan university of technology, 2005. (in

Chinese)
[2] 芦令超,常钧,沈业青,等. 阿利特-硫铝酸钡钙水泥的合成与力学性能[J]. 硅酸盐学报,2005,33(7):902-906.
LU Ling-chao, CHANG Jun, SHEN Ye-qing, et al. Synthesis and mechanical performance of alite calcium barium sulphoaluminate cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005,33(7):902-906. (in Chinese)
[3] 沈业青. 阿利特-硫铝酸钡钙水泥材料合成及其组成、结构与性能研究[D]. 济南:济南大学,2005.
SHEN Ye-qing. Study on synthesis, composition, structure and performance of alite-barium calcium sulphoaluminate cement material[D]. Jinan: University of Jinan, 2005. (in Chinese)
[4] 滕冰,程新,黄估. 含钡硫铝酸钙晶体的合成及其结构和形态[J]. 人工晶体学报,1999,28(2):193-198.
TENG Bing, CHENG Xin, HUANG Ji. Synthesis, structure and morphology of barium bearing calcium aluminosulphate crystals[J]. Journal of Synthetic Crystalst, 1999, 28(2): 193-198. (in Chinese)
[5] YAN P. Investigation on the hydration of Sr-and Ba-bearing sulphoaluminate[C]//. Proceedings of 9th International Congress on the Chemistry of Cement (Vol I). New Delhi: Elsevier Applide Science, 1992:411-417.
[6] KMULLICK A, CAHLUWALIA S, BHARGAWA R. Use of fluorspar and barite for Improved burnability and clinkerisation of cement raw mixes [C]//10th ICCG Gothenburg:1(1997): 11-31.
[7] KATYAL N K, AHLUWALIA S C, PARKASH P. Effect of barium on the formation of tricalcium silicate [J]. Cement and Concrete Research, 1999,29(11):1857-1862.
[8] IVER J, EBBE J. The influence of earth alkalis on the mineralogy in a mineralized Portland cement clinker [J]. Cement and Concrete Research, 2001,31(6):893-897.
[9] KOLOVOS K, TSIVILIS S, KAKALI G. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system (Part II):Cations [J]. Cement and concrete Research. 2002,32(3):463-469.