文章编号:1007-9629(2024)10-0871-08

不同铝铁比铁相固溶体对硅酸三钙水化的影响

李全亮, 吴佳明, 杨庆春, 蒋 军, 叶正茂*

(济南大学材料科学与工程学院,山东济南 250022)

摘要:主要研究了不同铝铁比的铁相固溶体对硅酸三钙(C₃S)水化性能的影响.结果表明,铁相固溶体对C₃S的水化具有抑制作用,并且其铝铁比越低,该抑制作用越明显.借助等温量热仪、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)等测试手段发现,铁相固溶体水化后产生偏铁酸根离子和偏铝酸根离子,其中偏铁酸根离子会阻碍氢氧化钙的沉淀,从而抑制C₃S的水化,而偏铝酸根离子可以减轻偏铁酸根离子对C₃S水化的抑制作用.

关键词:铁相固溶体;铝铁比;硅酸三钙;水化中图分类号:TU525.9 文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.10.001

Effect of Iron Phase Solid Solution with Different Aluminum-to-Iron Ratios on the Hydration of Tricalcium Silicate

LI Quanliang, WU Jiaming, YANG Qingchun, JIANG Jun, YE Zhengmao*

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

Abstract: The impact of iron phase solid solutions with different aluminum-to-iron ratios on the hydration performance of tricalcium silicate (C_3S) was investigated. The results show that iron phase solid solutions inhibit the hydration of C_3S , and the lower the aluminum-to-iron ratio in the iron phase solid solution, the more significant the inhibition on C_3S hydration. Using testing methods such as isothermal calorimetry and inductively coupled plasma optical emission spectrometer(ICP-OES), it is found that iron phase solid solutions produce metaferrate and metaluminate ions after hydration. The metaferrate ions hinder the precipitation of calcium hydroxide, thereby inhibiting the hydration of C_3S , while the metaluminate ions can mitigate the inhibitory effect of the metaferrate ions on C_3S hydration.

Key words: iron phase solid solution; aluminum-to-iron ratio; tricalcium silicate; hydration

目前,水泥制造业存在高能耗、高碳排放的问题^[1-2],其碳排放量占全国总碳排放量的12%^[3].据统计,生产1t水泥熟料的CO₂排放量约为0.84 t^[4].因此,水泥制造业的节能减排对"双碳"政策的实施具有重要意义^[5].硅酸三钙(C₃S)的水化产物是水泥混凝土强度的主要来源^[6],但该矿物烧制过程需极高的温度和大量的石灰石,因此不利于"双碳"政策的落实^[7-8].提高水泥中铁相固溶体的含量可以降低C₃S的烧成温度,减少石灰石用量,从而达到节能减排的目

的.但铁相固溶体含量的提高会对水泥性能产生不 利影响.李传海^[9]制备了仅含有铁酸钙与硅酸盐矿物 的熟料;任尊超等^[10]将铁相固溶体与C₃S分开制备; 通过水化试验,上述研究均得出铁相固溶体抑制C₃S 水化的结论.此外,Sharma等^[11]对Fe³⁺掺杂C₃S的水 化活性进行了测试,试验结果表明,Fe³⁺的掺杂会抑 制C₃S的早期水化.还有其他学者^[12]对Fe³⁺掺杂C₃S 的早期水化行为进行了研究,均得出类似结论.但上 述研究中关于铁相固溶体对C₃S 早期水化抑制的作

收稿日期:2024-05-13;修订日期:2024-06-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52302021,52172018);山东省重点研发计划项目(2021CXGC010301)

第一作者:李全亮(1998—),男,山东潍坊人,济南大学硕士生.E-mail: li08231013@163.com

通讯作者:叶正茂(1975—),男,河南商丘人,济南大学教授,博士生导师,博士.E-mail:mse_yezm@ujn.edu.cn

用机理尚不明确.

综上所述,研究铁相固溶体对C₃S水化的影响有 助于开发新型胶凝材料,从而降低水泥生产的能耗 及碳排放量^[13].因此,本研究将C₃S与不同铝铁比的 铁相固溶体进行混合水化,通过水化热、X射线衍射 仪(XRD)、ICP-OES等表征手段,探究不同铝铁比的 铁相固溶体对C₃S水化的影响规律,并阐明其反应 机理.

1 试验

1.1 试验原料

本试验所用主要试剂为CaCO₃、SiO₂、Fe₂O₃、 Al₂O₃,药品均来自于国药集团化学试剂有限公司,纯 度均为分析纯.

1.2 样品制备

1.2.1 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅、C₃S及Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S体系 的制备

按照化学计量比称取 CaCO₃、Fe₂O₃、Al₂O₃,使用 行星球磨机(型号 YXQM-1L)将其混匀,通过固相 烧结法制备铁相固溶体 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅(x=0、0.2、 0.4、0.5、0.6、0.8、1.0),煅烧温度为1300 °C,保温时长 2 h;按照化学计量比称取 CaCO₃、SiO₂,通过固相烧 结法制备 C₃S,煅烧温度为1500 °C,保温时长6 h,反 复煅烧3次;按照1:4的质量比称取 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅与 C₃S,使用行星球磨机将2种样品进行充分混合后得 到 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S体系样品,球磨过程中设定转 速为400 r/min,混合时间为20 min.

1.2.2 净浆样品的制备

将不同Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S体系样品与去离子水 按照0.5的水灰比(质量比)进行混合,搅拌均匀后置 于养护室((20±1)℃,相对湿度98%)中,待水化进 行到预设时间后,泡入异丙醇中终止水化.将浸泡 24h的样品放入真空干燥箱中烘干并研磨,得到试验 用净浆样品.按照1:4的质量比称取参比物刚玉 (α-Al₂O₃)和净浆样品并置于研钵中,向研钵中加入 适量异丙醇后研磨5min,使样品混合均匀,将得到的 混合物置于真空干燥箱(型号DHG-9140A)中进行 烘干,最终得到用于XRD定量分析的水化样品.

1.2.3 孔溶液的制备

按照1:3的质量比称取Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S与去 离子水体系样品并在锥形瓶中混合,使用磁力搅拌 机持续进行搅拌.在水化时间到达预设时间时,取 适量浆体用离心法提取上层清液,使用注射器将 上清液移至0.22 μm的滤膜上过滤,用pH计测量 滤液的pH值.剩余的孔溶液立即用质量分数为 1%的硝酸稀释10倍,以避免溶液中出现沉淀和 碳化,经过上述步骤得到后续实验中所使用的孔 溶液.

1.3 测试方法

X射线衍射分析:采用D8 ADVANCE X射线衍 射仪对样品进行物相组成测试,并使用 TOPAS 4.2 软件进行 Rietveld 定量相分析^[14].

水化热分析:采用 TAM Air 八通道等温量热仪 测试不同样品 96 h内的水化放热曲线以及累积放热 量,试验水灰比为0.5,测试温度为 25℃.

离子浓度分析:采用ICAP 7200型ICP-OES对 样品水化过程中的 Ca^{2+} 、偏铁酸根离子(FeO_2^{-})以及 偏铝酸钙离子(AlO_2^{-})的浓度进行检测.

2 结果与讨论

2.1 水化热分析

图1为Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S体系样品在96h内的





水化放热速率曲线及累积放热曲线.

由图1(a)可见:纯C₃S的放热主峰在5h左右开 始出现,在15h左右到达峰值,并在30h左右进入稳 定期;而当C₃S与Ca₂Al₄Fe_{2-x}O₅混合后,放热主峰的 出现发生了不同程度地延后;随着体系中铁相固溶 体铝铁比从1.0降低至0,C₃S水化放热峰的出现时间 由15h逐渐延迟至49h.这表明Ca₂Al₄Fe_{2-x}O₅的掺入 直接延长了C₃S的诱导期,抑制了整个体系水化.值 得关注的是,铁相固溶体的铝铁比越小,对C₃S水化 的抑制作用越明显.

由图1(b)可见,不同体系的累积放热量差距较大,但其累积放热曲线变化趋势相似,均呈现出上升一稳定一上升一稳定的趋势,其中最主要的区别为第1个稳定期即水化诱导期的长度,整体表现为铁相固溶体的铝铁比越小,诱导期时间越长.

综上, Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅对C₃S的水化具有抑制作 用,并且其铝铁比越小, 对C₃S水化的抑制作用越 明显.

2.2 水化产物分析

为探究不同 $Ca_2Al_xFe_{2-x}O_5$ 对 C_3S 水化产物的影 响,本研究对不同体系(x取值为0、0.6、1.0)、不同水 化时间(5、12、24、48、120 h)的水化样品进行了X射 线衍射分析,试验结果见图2.由图2可见,虽然不同 水化样品中各个物相含量不同,但物相组成均为水 合铝/铁酸三钙($C_3(A, F)H_x$)、 $Ca(OH)_2(CH)$ 、 $Ca_2Al_xFe_{2-x}O_5$ 、 $C_3S(\alpha-Al_2O_3$ 为惰性物质,作为定量分 析参照物,以20%的掺量掺入水化后样品中,不会对 样品的水化产生影响).由此可知,体系中铁相固溶体 铝铁比的变化只影响水化进程,不会对水化产物的 物相组成造成影响.

2.3 水化程度分析

图 3为通过 Topas 软件对上述 XRD 图谱中各物 相进行定量分析的结果,分析中设定水化 0 时刻体 系中固相总质量为 100 g,水化不同时间后体系中各 物相质量以克计.由图 3 可以看出:(1)改变体系中 铁相固溶体的铝铁比对水化进程具有很明显的影 响,尤其是对 C₃S 水化的影响最为显著.(2)当*x*的 取值为 0 和 0.6 时,体系中 C₃S 含量的变化趋势相 近,均表现为下降一稳定一下降的趋势;而当*x*的取 值为 1.0 时,由于该体系水化诱导期较短,因此 C₃S 的水化未见明显稳定期的出现,只存在一个含量降 低速率放缓的阶段.与上述 C₃S 含量变化趋势相对 应的反应为:首先,样品与水接触后开始溶解,大量 离子被释放进入孔溶液,C₃S含量第1次降低;随着 水化时间的延长,水化进入诱导期,不同样品中 C₃S含量的下降速率都发生了不同程度的延缓;最 后,水化诱导期结束,C₃S再次开始水化,其含量再 次开始下降.值得注意的是,诱导期的长短与体系 中铁相固溶体的铝铁比具有明显相关性,具体表现 为铁相固溶体的铝铁比越小,对C₃S水化的延缓作 用越明显,该试验现象与水化放热曲线得出的结论 一致.

结合不同水化样品中的C₃S含量变化进行深入 分析,结果如图4所示.由图4可见,不同样品中C₃S 含量的差异主要存在于前期,在水化进行到120h 时,不同样品中C₃S的含量均在(13±0.5)%范围内. 因此,不同铝铁比的铁相固溶体主要影响C₃S的前、 中期水化,不会影响C₃S最终的水化程度,这为新型 胶凝材料的研发提供了新思路.

2.4 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅孔溶液-C₃S体系水化热分析

水化过程分为溶解与沉淀,二者均与溶液中离 子的行为密切相关.为进一步探究 Ca₂Al_rFe_{2-r}O₅-C₃S体系水化异常的原因,本研究开 展了以下试验:将不同 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅按照 0.5 的水 灰比与去离子水混合进行水化,水化进行2h后使 用注射器将浆体通过0.22 μm的滤膜进行过滤,得 到含铝铁水合离子的孔溶液,将该孔溶液与C₃S按 照0.5的水灰比进行混合并测试其水化热.此试验 排除了铁相固溶体水化产物对C₃S水化性能的影 响,重点探究溶液中的离子在体系中的作用,试验结 果见图 5. 由图 5 可见, 排除水化产物影响后, 在铁相 固溶体水化孔溶液中水化的C₃S依然受到抑制.孔溶 液中除含铝铁的水合离子之外还存在大量Ca²⁺,而 Ca²⁺的存在会促进C₃S水化的进行,这说明含铝铁的 水合离子不仅抵消了孔溶液中Ca²⁺对C₃S水化的促 进作用,还使整体的水化速率慢于对照组(C₃S+去 离子水),但由于孔溶液中的含铝铁水合离子无法通 过铁相固溶体的溶解进行补充,因此对C₃S水化的抑 制效果减弱.

2.5 离子浓度变化趋势分析

经过上述试验可以确定 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅对 C₃S 水 化的抑制作用与溶液中的离子行为有关.因此本节 通过 ICP-OES 对不同样品水化过程中各离子的浓度 进行表征,从而进一步对本体系的水化机理进行 探究.





图 3 不同 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S体系相演化图 Fig. 3 Phase evolution patterns of different Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S systems



图4 不同Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S体系水化样品中的C₃S含量 Fig. 4 Content of C₃S in different hydrated Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S systems

图 6 为不同体系溶液中的 Ca²⁺浓度变化曲线.由 图 6 可以看出:(1)不同 Ca₂Al₄Fe_{2-x}O₅-C₃S 体系的 Ca²⁺变化趋势有所不同.当水化样品为纯C₃S时,溶 液中 Ca²⁺浓度的变化趋势为先快速上升至过饱和状态,然后溶液中的 Ca²⁺与 OH⁻结合产生沉淀,导致 Ca²⁺浓度呈现出下降趋势,最终溶液中的 Ca²⁺浓度 停留在一个相对稳定的状态,反应进入溶解一沉淀 平衡期.(2)当水化样品为 C₃S 与铁相固溶体的混合





物时,Ca²⁺浓度的变化趋势均呈现出上升一稳定一上 升一下降的变化趋势.相较于纯C₃S,在 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S体系的水化过程中,Ca²⁺浓度拐点 的出现时间被明显延迟,且该时间与铁相固溶体的 铝铁比呈现很强的相关性,具体表现为铝铁比越大, 该拐点出现的时间越早.由此可知,铁相固溶体可以 通过延长Ca²⁺浓度到达临界状态的时间来延迟C₃S





的水化.

图7展示了不同Ca₂AlFeO₅-C₃S体系样品孔溶 液中偏铁酸根离子与偏铝酸根离子的浓度变化情况. 由图7(a)可见,不同样品孔溶液中偏铁酸根离子的 浓度均维持在很低的水平,并且在浓度上无明显区 别.而由图7(b)可见,孔溶液中的偏铝/铁酸根离子 的总浓度存在明显差别,Ca₂AlFeO₅-C₃S样品中偏 铝/铁酸根离子的总浓度是Ca₂Fe₂O₅-C₃S样品中偏 铅/铁酸根离子的总浓度是Ca₂Fe₂O₅-C₃S样品中的 10倍左右.结合前文分析,推断水化反应受到抑制的 原因是溶液中的偏铁酸根离子浓度过低,使得下一 步的水化反应难以进行,而向Ca₂Fe₂O₅引入与Fe³⁺ 性质相似的Al³⁺使其变为Ca₂Al₄Fe_{2-x}O₅后,水化过 程中偏铝/铁酸根离子的总浓度显著提高,足以支持 水化反应正常进行.





2.6 热力学分析

Ca(OH)₂是该体系的主要水化产物之一,Young 等^[15]发现诱导期的结束总是伴随Ca(OH)₂的大量形 成,因此当Ca(OH)₂开始沉淀时,说明水化诱导期已 经结束.根据水化动力学,Ca(OH)₂沉淀的难易程度 可以通过不同样品孔溶液中的Ca(OH)₂饱和度进行 评价.Ca(OH)₂的饱和度越高,则说明该体系开始沉 淀需要累积的成核势能越高,即水化进行越困难.

图 8 为各 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S 体系不同龄期时孔 溶液中的 Ca(OH)₂饱和度指数.由图 8 可见:(1)所 有样品 Ca(OH)₂的饱和度指数均大于0,表明所有 孔溶液均处于过饱和状态.(2)Ca(OH)₂饱和度指 数的变化呈现出一定的规律,即随着水化时间的延 长,纯C₃S 样品的 Ca(OH)₂饱和度指数变化趋势为 先上升后下降,而 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S 体系样品,则多 出了一段 Ca(OH)₂饱和度指数相对平衡的时期.此



图 8 不同 Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S体系 Ca(OH)₂饱和度指数 Fig. 8 Saturation indexes of Ca (OH)₂ in different Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅-C₃S systems

阶段代表水化反应进入诱导期,而此阶段的持续时 长与Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅的x取值有关,x取值越大,该时 间持续的时间越短,这与先前试验得出的结论一致. 而饱和度指数拐点的出现代表着诱导期的结束,此时 溶液中的Ca(OH)₂开始生成沉淀,该拐点的数值与水 化诱导期结束的难易程度有关.

图 9 为不同 Ca₂Al₄Fe_{2-x}O₅-C₃S 体系的最大饱和 度情况.由图 9 可见,纯C₃S 体系孔溶液中 Ca(OH)₂ 的最大饱和度为0.79,当C₃S 与 Ca₂Al₄Fe_{2-x}O₅混合水 化时,Ca(OH)₂的最大饱和度发生了不同程度的增 加,当体系中铁相固溶体的铝铁比在由1.0降低至0 的过程中,Ca(OH)₂的最大饱和度也由0.85逐渐提 升至0.92,较纯C₃S体系分别提升7.70%和16.96%. 由此可知,含铁水合离子的存在会使孔溶液中Ca(OH)₂ 的最大饱和度上升,使水化反应难以进行,但提高铁 相固溶体的铝铁比可以降低Ca(OH)₂的成核难度, 从而激发该体系的水化活性.综上所述,铁相固溶体 的铝铁比越高,Ca(OH)₂最大饱和度越低,水化反应 越容易进行.



图9 不同Ca₂Al₄Fe_{2-x}O₅-C₃S体系孔溶液中Ca(OH)₄的最大饱和度 Fig. 9 Maximum saturation of Ca (OH)₂ in pore solution of different Ca₂Al₄Fe_{2-x}O₅-C₃S systems

3 结论

(1)当铁相固溶体与 C₃S 混合水化时,C₃S 的水 化受到抑制,并且铁相固溶体的铝铁比越小对 C₃S 的 抑制作用越明显.

(2)铁相固溶体与水反应生成的偏铁酸根离子 是导致C₃S水化受到抑制的因素.偏铁酸根离子的存 在提高了Ca(OH)₂沉淀所需的饱和度,从而使水 化反应难以进行.当体系中存在偏铝酸根离子时, Ca(OH)₂沉淀所需的饱和度降低,从而减轻偏铁酸 根离子对C₃S水化的抑制作用.

参考文献:

- [1] 胡勇.浅谈水泥行业减碳降碳路径[J].中国建材,2024(4):128-131.
 HU Yong. A brief discussion on the path to reducing carbon emissions in the cement industry[J]. China Building Materials, 2024(4):128-131. (in Chinese)
- [2] 饶美娟,王群超,杨旺,等.高温蒸养与偏高岭土对高铁相水泥 性能的影响[J].建筑材料学报,2023,26(4):339-345.
 RAO Meijuan, WANG Qunchao, YANG Wang, et al. Effects of high temperature steam curing and metakaolin on properties of high ferrite cement[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26 (4):339-345. (in Chinese)
- [3] 贺晋瑜,何捷,王郁涛,等.中国水泥行业二氧化碳排放达峰路 径研究[J].环境科学研究,2022,35(2):347-355.
 HE Jinyu, HE Jie, WANG Yutao, et al. Pathway of carbon emissions peak for cement industry in China[J]. Research of Environmental Science, 2023, 35(2):347-355. (in Chinese)
- [4] 高旭东.水泥行业"十四五"绿色低碳发展中期回顾及展望[J].
 中国水泥,2024(4):6-15.
 GAO Xudong. Mid-term review and prospect of green and low-carbon development in the cement industry during the 14th
- [5] 胡曙光.水泥工业在国家"双碳"战略中大有作为[J].中国水泥,
- 5] 明曙元. 小死工业社国家 双碳 战略中人有作为[J]. 中国小泥,
 2022(4):32-33.
 HU Shuguang. A big role of the cement industry in the national

"dual carbon" strategy of China[J]. China Cement, 2024(4): 32-33. (in Chinese)

- [6] 李相国,柯凯,马保国,等.MnO₂对硅酸三钙晶粒尺寸及晶型的 影响[J].建筑材料学报,2012,15(4):544-547
 LI Xiangguo, KE Kai, MA Baoguo, et al. Influence of MnO₂ on crystal grain size and polymorphisms of tricalcium silicate[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(4): 544-547. (in Chinese)
- [7] 王晓丽,林忠财.固废基低钙固碳水泥熟料组成设计及烧成过程[J].建筑材料学报,2022,25(11):1115-1120.
 WANG Xiaoli, LIN Zhongcai. Composition design and sintering process of solid waste-based low-calcium carbon-fixing cement clinker [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(11): 1115-1120. (in Chinese)
- [8] 王发洲,麦立强.无机非金属材料创新助力"双碳"目标[J].硅酸 盐学报,2023,51(9):2126-2127.
 WANG Fazhou, MAI Liqiang. Innovation of inorganic non-metallic materials to support "dual-carbon" goal[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023,51(9):2126-2127. (in Chinese)
- [9] 李传海.分相组合法制备阿利特一硫铝酸盐水泥的研究[D].济 南:济南大学,2019.

LI Chuanhai. Study on preparation of Alite—Sulphoaluminate cement by phase-separation method [D]. Jinan: University of Jinan, 2022. (in Chinese)

[10] 任尊超. 硅酸盐水泥熟料单矿的匹配水化及其调控[D]. 济南: 济南大学, 2022.

REN Zunchao. Matching hydration of mineral of Portland cement clinker and its adjustment[D]. Jinan: University of Jinan, 2022. (in Chinese)

- SHARMA G, KUMAR D, TYAGI S, et al. Spin-lattice coupling and complex thermal expansion in Ca₂FeAlO₅ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 732:358-362.
- [12] STEPHAN D, WISTUBA S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(11):2011-2020.
- [13] 蒋正武,高文斌,杨巧,等.低碳混凝土的技术理念与途径思考
 [J].建筑材料学报,2023,26(11):1143-1150.
 JIANG Zhengwu, GAO Wenbin, YANG Qiao, et al. Technical

principles and approaches for low carbon concrete[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(11):1143-1150. (in Chinese)

- [14] 常钧,崔凯.基于 Rietveld 方法的硫铝酸盐水泥熟料及其水化 产物定量相分析[J].建筑材料学报,2020,23(2):438-446.
 CHANG Jun, CUI Kai. Quantitative phase analysis calcium sulfoaluminate clinker and its hydration products based on Rietveld method[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(2): 438-446. (in Chinese)
- YOUNG J F, TONG H S, BERGER R L. Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes[J].
 Journal of the American Ceramic Society, 1977, 60 (5/6): 193-198.