

氢氧化钠对钙矾石的合成及在高温环境下转变的影响

张 响^{1,2}, 卢晓磊^{1,2}, 宋建国^{1,2}, 贾 坚^{1,2}, 杨庆春^{1,2}, 杜 鹏^{1,2}, 程 新^{1,2}

(1. 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南大学, 济南 250022;

2. 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022)

摘 要: 碱对钙矾石合成及其向单硫型水化硫铝酸钙(AFm)转变具有重要影响。为了探究氢氧化钠(NaOH)对合成钙矾石及其转变的影响规律, 通过在溶液法合成钙矾石中添加少量 NaOH, 详细讨论了高温环境下钙矾石向 AFm 演变过程。结果表明: 添加 NaOH 的钙矾石样品较纯杂质较少, 其形貌由长直粗棒状变为弯曲针棒状, 晶胞参数减小, 且 Na⁺易取代钙矾石中部分 Ca²⁺格位。此外高温环境下 NaOH 显著促进了钙矾石向 AFm 转变, 其转变过程可分为 3 个阶段。首先大部分钙矾石直接转变为 AFm 相; 随后液相中 Na⁺与 SO₄²⁻同 AFm 反应生成中间相 U-phase, 同时液相中的 Ca²⁺和 SO₄²⁻再次与 AFm 反应形成钙矾石, 随后钙矾石又开始转变为中间相 U-phase; 最终由 U-phase 全部转变成稳定的 AFm。

关键词: 氢氧化钠; 高温; 钙矾石; 单硫型水化硫铝酸钙; 转化

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)2-0428-09

网络出版时间: 2024-08-07



钙矾石是硫铝酸盐水泥和硅酸盐水泥的重要水化产物, 对水泥的早期强度及体积稳定性发挥重要作用^[1-3]。其化学式为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, 由铝氧八面体和钙氧多面体交替排列成的圆柱为主要骨架, 水分子及 SO₄²⁻分布在圆柱间隙中呈六边形排列^[4-5]。当硬化水泥浆体受热或体系硫酸盐耗尽后, 水化产物钙矾石会转变为单硫型水化硫铝酸钙(AFm)^[6]。在高浓度硫酸钠溶液中, Na⁺和 SO₄²⁻会共同嵌入 AFm 的结构层间, 形成一种含钠单硫型水化硫铝酸钙(简称 U-phase)^[7-11]。因此高温和碱性环境下钙矾石与 AFm 的稳定性需要引起关注。

关于钙矾石的稳定性国内外相关学者做了大量研究, 普遍认为钙矾石在高温下是不稳定的, 会转变为 AFm^[12-18]。研究表明在干燥条件下, 水泥水化体系中的钙矾石在 65 °C 仍能保持稳定, 但在 93 °C 保温 1 h 后部分钙矾石分解, 而在饱和蒸气压下, 钙矾石在 149 °C 时才开始分解^[19-20]。对于溶液法合成的钙矾石, 温度升高会降低其稳定

性, 目前文献报道当温度超过 70 °C 时钙矾石便开始分解^[21-22]。原材料种类及不同合成条件如温度和 pH 值变化等均会导致钙矾石的稳定性存在差异。张文生等^[23]探究了不同温度和 pH 值(适量 NaOH 调节)条件下溶液法合成钙矾石的影响, 研究表明 80 °C 条件下氢氧化钙和十八水硫酸铝摩尔比 6:1 反应 12 h 的主要产物为钙矾石, 而在 25 °C 条件下反应 1 h 和 100 °C 保温 12 h 溶液法制备的主要产物却为 AFm; 此外, 室温下不同 pH 值环境合成的钙矾石形貌也存在较大差异。

众多学者就碱性环境对溶液法合成的钙矾石稳定性也做了大量工作^[24-25]。Clark 等^[26-27]在研究碱性条件下 C₃A 和二水石膏水化时发现, 随着水化温度升高, 水化产物主要为钙矾石、AFm 和 U-phase。Shimada 等^[28]也发现在 80 °C 的碱性溶液中钙矾石会向 AFm 转变, 并伴有 U-phase 形成, 但高温和碱性环境下钙矾石向 AFm 和 U-phase 的演变过程文中并未提及。Dorschd 等^[29]在研究 CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O

收稿日期: 2024-01-07。 修订日期: 2024-03-14。

基金项目: 国家自然科学基金(52341201, 52102020, U22A20126); 山东省泰山学者攀登计划。

第一作者: 张 响(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 卢晓磊(1986—), 男, 博士, 副教授。

程 新(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-07. Revised date: 2024-03-14.

First author: ZHANG Xiang (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 1045364170@qq.com

Correspondent author: LU Xiaolei (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

CHENG Xin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mse_luxl@ujn.edu.cn; chengxin@ujn.edu.cn

四元体系溶液中反应产物时,发现碱性环境下 U-phase 可以稳定存在,并给出了其化学式 $4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。Li 等^[9]研究表明高碱环境下 U-phase 的形成或其向钙矾石和 AFm 转变会导致水泥基材料的劣化破坏。Yogarajah 等^[11]探究白水泥在硫酸钠环境下水化,发现 28 d 水化产物中存在 U-phase,并认为硬化水化浆体开裂是由 U-phase 的不稳定性造成的。

上述研究表明,钙矾石在高温和碱性环境下钙矾石不仅会转变为 AFm,还会形成 U-phase。但在高温和碱度共同作用下钙矾石与 AFm 的相互转化的具体过程尚不清晰。水化产物的相转变势必会影响高温高碱环境下水泥基材料的性能,因此厘清钙矾石向 AFm 的转变过程是重要且必要的。基于此,首先通过在溶液体系中添加少量 NaOH 合成钙矾石,并探究了 NaOH 对钙矾石合成及转变的影响,尤其是在 105 °C 环境下对上述合成钙矾石向 AFm 的演变过程影响进行了详细讨论,这为高碱高温环境下钙矾石稳定性提供了新认识,也为此条件下水泥基材料的性能劣化提供了理论支撑。

1 实验

1.1 原材料

氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 以下简称为: CH)、十八水合硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 以下简称为: A\$)、氢氧化钠均为分析纯试剂,购置于国药集团化学试剂有限公司;实验室用水为已煮沸的室温去离子水。

1.2 样品制备

1.2.1 钙矾石的制备 按 CH 和 A\$ 摩尔比为 6:1,设计不同 NaOH 添加量制备钙矾石样品,具体制备过程如下:室温下称取 0.996 g A\$ 加入到 150 mL 去离子水中配制成 A\$ 溶液待用,然后称取 0.669 g CH、NaOH(0、0.1、0.3 g 和 0.5 g)和 150 mL 去离子水,将不同添加量的 NaOH 先加入到去离子水中配成碱溶液,随后加入上述 CH 搅拌 10 min 得到 NaOH-CH 的混合液,然后立即加入到上述 A\$ 溶液中,密封搅拌 1 h。然后用去离子水和无水乙醇依次洗涤后放入真空干燥箱 40 °C 干燥,研磨成粉末备用。

1.2.2 钙矾石的转化 将 1.2.1 节中搅拌 1 h 后的样品密封放入 105 °C 高温烘箱,保温至设定时间后取样^[22],然后用去离子水和无水乙醇依次洗涤后放入真空干燥箱 40 °C 干燥,研磨成粉末备用。

1.3 样品测试

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪测试了所有

样品的相组成,并借助 TOPAS V6 软件对样品进行结构分析。X 射线衍射(XRD)设备的主要参数如下:铜靶,石墨单色器,辐射源为 Cu K_α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$),探测器为 NaI 闪烁计数器,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度(2θ)为 $5^\circ \sim 50^\circ$,步进扫描,步进尺寸和时间分别为 0.02° 和 0.5 s。

采用 ZEISS Gemini 360 场发射电子显微镜(SEM)观察样品微观形貌,溅射喷金,加速电压为 3 kV,放大倍数为 1000 倍。采用能谱仪(EDS)进行元素成分分析。

采用 NETZSCH STA449F3 型同步热分析仪进行测试,测试温度为 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,气氛为空气。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 对钙矾石形成的影响

将 CH 混合液中未加入 NaOH 的样品命名为 N-0,添加 0.3 g 和 0.5 g NaOH 的样品分别命名为 N-3 和 N-5。将搅拌 1 h 后所得钙矾石进行 XRD 和 SEM 测试,所得样品的 XRD 谱如图 1 所示,钙矾石的形貌如图 2 所示。

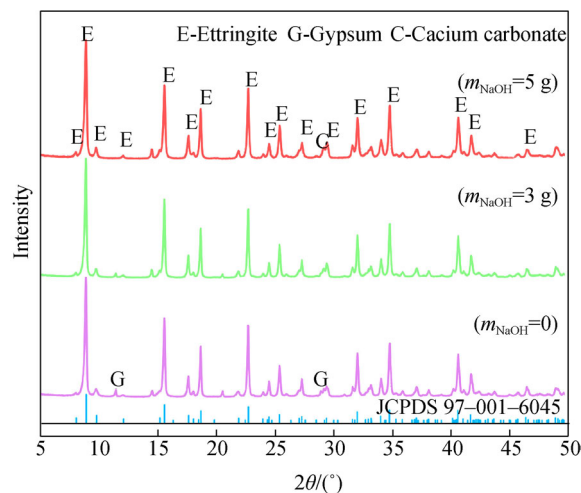
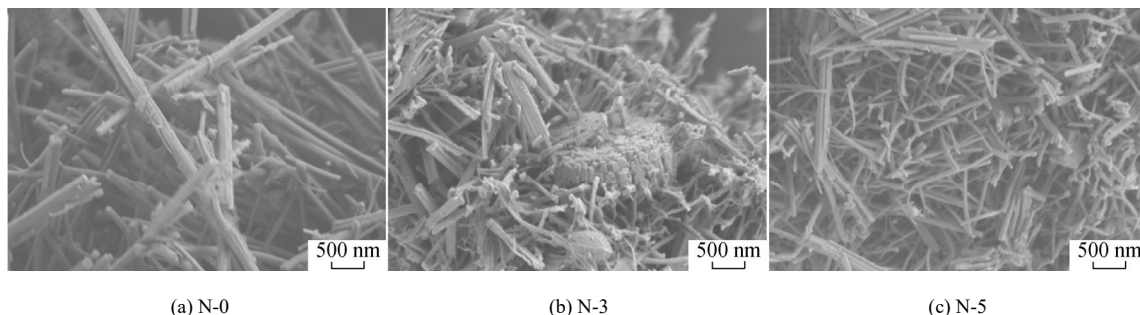


图 1 不同 NaOH 添加量下钙矾石样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ettringite samples at different NaOH content

从图 1 可以看出 3 种样品 XRD 谱均与 AFt 标准卡片(JCPDS 97-001-6045)比对良好,表明样品的主要产物均为 AFt,其中空白组与 N-3 样品中出现了二水石膏衍射峰,随着 NaOH 添加量的增加,二水石膏衍射峰强度逐渐降低,添加 N-5 样品二水石膏衍射峰消失,这表明添加 NaOH 有利于钙矾石的形成,且对二水石膏的形成具有抑制作用。这可能是因为添加 NaOH 的样品碱性更

高, 会促使钙矾石的中心骨架 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 迅速结合 Ca^{2+} 形成 $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ 中心柱, 从而减少了 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成二水石膏相的可能^[15]。

N-5 组反应 1 h 生成的钙矾石较纯且杂质较少, 表明一定碱度条件下有利于钙矾石的形成, 这也与已报道的文献相一致^[27, 30–32]。



(a) N-0

(b) N-3

(c) N-5

图 2 不同 NaOH 添加量下钙矾石样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of ettringite samples at different NaOH content

图 2 为不同 NaOH 添加量下以 CH 和 AS 为原料合成的钙矾石的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 不同 NaOH 添加量合成的钙矾石晶体的形貌差异明显, N-0 样品主要呈现出针棒状, 尺寸整体粗大; 随着 NaOH 添加量的增加, 短棒状钙矾石减少, 并趋向于细小的针棒状, 沿平行于 c 轴方向具有一定的弯曲。这可能是因为在溶液过饱和状态下, OH^- 浓度增加使 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 迅速形成, 导致钙矾石的成核速率加快, 晶体尺寸变小^[15]。同时体系中 Na^+ 与 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 或 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 的氧原子结合, 形成了稳定配位并存在于钙矾石结构中^[33–34], 从而改变了晶体的形貌。这种形貌特征的变化可能是钙矾石在高温环境下分解的重要原因。

根据 X 射线衍射数据对 3 组的钙矾石样品进行结构精修, 不同氢氧化钠添加量下合成的钙矾石晶胞尺寸如表 1 所示。

表 1 不同 NaOH 添加量下钙矾石样品的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of ettringite samples synthesized at different NaOH content

Phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Cell volume/ $\text{\AA}^3$
N-0	11.228	21.452	2342
N-3	11.228	21.447	2342
N-5	11.227	21.448	2341

$a=b \neq c$ ($\text{\AA}$, angstroms), $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

从表 1 可以看出, N-0、N-3 与 N-5 钙矾石晶胞参数 c 分别为 21.452、21.447 $\text{\AA}$ 和 21.448 $\text{\AA}$, 这表明添加 NaOH 使钙矾石晶胞参数 c 和晶胞体积变小, 这可能是由于 Na^+ 与 Ca^{2+} 的半径相近导致其取代 Ca^{2+} 格位引起的晶体结构参数变化。

为进一步探究 Na^+ 在钙矾石晶体结构中的存在形式, 利用 Materials Studio 软件建立钙矾石晶体结构模型, 依据密度泛函理论(DFT), 利用 Castep

模块进行晶体结构的优化和电子结构性质的计算。本文仅考虑取代缺陷而不考虑间隙, 将 Na 原子分别替换钙矾石晶体结构中的 Ca1、Ca2、Al1 及 Al2 格位, 通过计算相应的缺陷形成能(E_f)来衡量结构的稳定程度, 计算公式为: $E_f = E - E_0 + \mu_{\text{Na}} - \mu_{\text{X}}$ 。其中, E 及 E_0 分别为原始晶体结构及 Na 掺杂晶体结构的能量, μ_{Na} 及 μ_{X} 分别代表 Na 原子及被替代原子的化学势。4 种构型的缺陷形成能如图 3 所示。

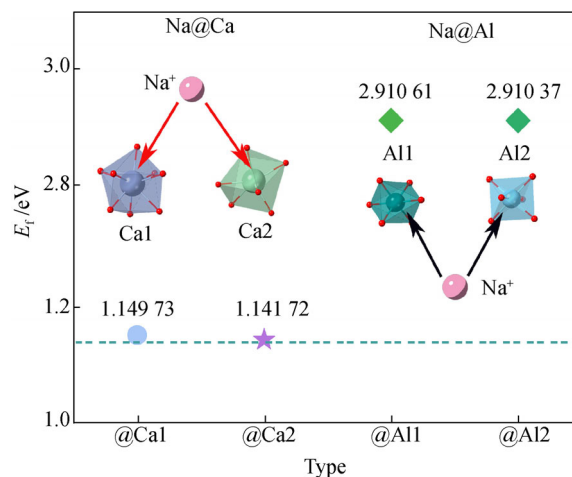


图 3 Na 取代不同离子格位的缺陷形成能

Fig. 3 Formation energies of configurations with Na replacing different types of atoms in ettringite

图 3 为 Na^+ 替代钙矾石晶体结构中 Ca1、Ca2、Al1 及 Al2 格位的缺陷形成能。从图 3 可以看到, Al1 和 Al2、Ca1 及 Ca2 的缺陷形成能较为相近, 其从大到小依次为 $\text{Na}@Al1$ 、 $\text{Na}@Al2$ 、 $\text{Na}@Ca1$ 、 $\text{Na}@Ca2$ 。根据缺陷形成能越小结构稳定性越高的理论, 可以得出 $\text{Na}@Ca2$ 为最稳定的晶体构型, 这表明 Na^+ 更倾向于取代 Ca2 的格位。

为了探究 NaOH 对合成钙矾石热稳定性的差异, 对 N-0 和 N-5 样品的钙矾石进行了综合热分析,

2 种样品的 DSC-TG 谱如图 4 所示。

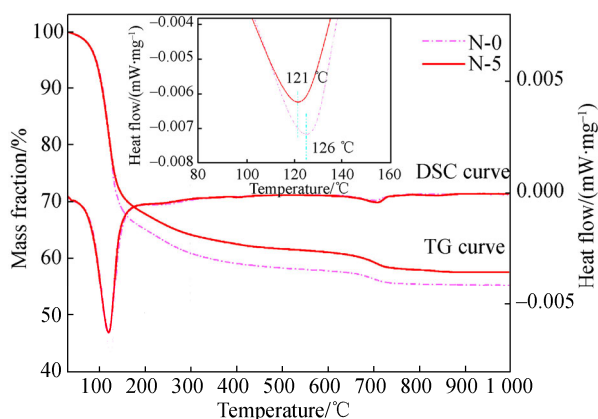


图 4 不同 NaOH 添加量下钙矾石的 DSC-TG 曲线

Fig. 4 DSC-TG curves of ettringite at different NaOH content

从图 4 可以看出, N-0 与 N-5 组样品钙矾石脱去铝氧柱间的水分子分别为 126 °C 与 121 °C, 可观察到 TG 曲线均出现了明显的失重, 同时可以观察到 N-5 组样品在 121 °C 左右出现的吸热峰更低, 这表明相较于未添加 NaOH 的 N-0 样品, 在有 NaOH 环境中合成的小尺寸钙矾石分解温度更低, 样品的稳定性相对较弱。2 组样品在 200~400 °C 可以观察到较低的持续性吸热峰, TG 曲线也表现出 8%(质量分数)左右的质量损失, 这主要是由于铝氧八面体中羟基铝脱羟基生成的水导致的^[35]。在 700 °C 附近出现了吸热峰, 这可能是由于样品碳化所导致的碳酸钙分解^[36-37], 这也与前文中 XRD 分析得出的结论相一致。

2.2 NaOH 和高温环境对钙矾石向 AFm 转变的影响

2.2.1 NaOH 和高温环境对钙矾石转化的影响

为了探究 NaOH 对溶液合成钙矾石转变的影响, 不同 NaOH 添加量 N-0、N-1、N-3 和 N-5 样品经 105 °C 保温 24 h 后的 XRD 谱如图 5 所示。

从图 5 可以看出, N-0 样品的组成为主相钙矾石和少量 AFm。然而, 在 N-1 和 N-3 样品中, 产物组成则发生明显变化, 主要为 AFm 和少量钙矾石, 且在 N-5 样品中, 产物的衍射峰和 AFm 相完全吻合, 样品为单相 AFm, 未发现钙矾石衍射峰, 与在高 pH 值条件下钙矾石易转变为 AFm 的结论相一致^[28]。未添加 NaOH 的 N-0 样品虽经 105 °C 高温养护 24 h, 大部分钙矾石仍能稳定存在, 只有少部分发生转变。

上述结果证实了 NaOH 对钙矾石向 AFm 转变的影响尤为显著。添加少量 NaOH 条件下溶液法合成的钙矾石向 AFm 演变, 是直接转变, 还是存在中间相? 目前就 NaOH 对钙矾石的具体转变过程尚不

明确。

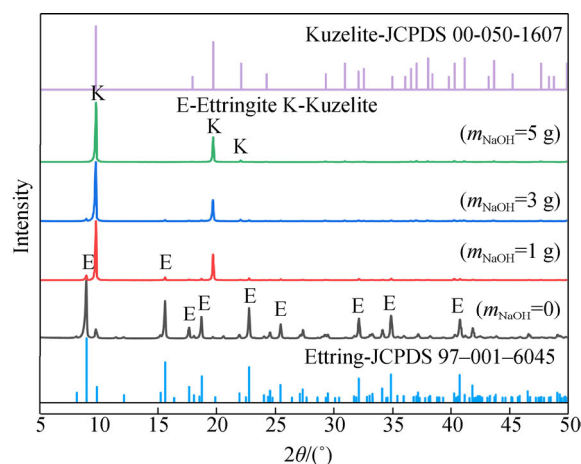


图 5 不同 NaOH 添加量 105 °C 保温 24 h 后样品的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of ettringite different NaOH content after holding at 105 °C for 24 h

2.2.2 钙矾石向 AFm 演变过程的讨论

为了探明 NaOH 对溶液法合成钙矾石转化的具体演变过程, 分别选取在 105 °C 保温 0.5、1.0、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、16.0 h 和 24.0 h 的 N-5 样品进行 XRD 和 SEM-EDS 测试, 不同保温时间 N-5 样品的 XRD 谱和 SEM 图片如图 6 和图 7 所示。

从图 6a 与图 6b 可以看出: 在保温时间为 0.5 h 和 1 h 时样品的物相组成基本相同, 为钙矾石相, XRD 谱与钙矾石的标准卡片比对良好; 表明保温 1 h 时钙矾石未出现分解和转变; 随着时间的延长, 当保温时间为 3 h 时, 钙矾石的衍射峰强度明显降低, AFm 的特征衍射峰强度升高, 说明此时样品中的钙矾石出现了大量的分解, 转变成 AFm 相。

当保温时间为 4 h 时, 从图 6a 可以看出样品的主要组成仍为 AFm 相, 并含有少量钙矾石, 表明此时钙矾石已基本上全部转变成了 AFm; 然而在 105 °C 保温 5 h 时, 从图 6a 和图 6c 可观察到 AFm 的特征衍射峰几乎消失, 主衍射峰与 U-Phase 的标准卡片(JCPDS 00-042-0272)比对较好。这表明在 4~5 h 时间段, 体系中的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 开始嵌入 AFm 相中反应形成 U-Phase, 这也与已报道的文献在高碱体系的水泥基材料中观察到了 U-Phase 存在相一致^[8, 11, 26, 38-39]; 另外, 在此阶段 XRD 谱中又发现了 AFt 相, 这表明液相中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 重新形成了钙矾石。从图 6c 还可以看出, 当保温时间为 6 h 时, 主相 U-Phase 的衍射峰相较于 5 h 变化不大, 然而钙矾石的特征衍射峰又几乎消失, 取而代之的是较强 AFm 特征衍射峰, 这表明此阶段钙矾石又发生了分解, 并转变成了 AFm 相。

当保温时间为 8 h 时, 从 XRD 谱中可见, 此时的主要产物为 AFm 和少量 U-phase, 这表明在 6 h 到 8 h 时保温阶段, U-phase 开始大量分解, 其层间结构中 Na^+ 和 SO_4^{2-} 又进入液相, 重新形成了 AFm

相; 当保温时间达到 16 h 和 24 h 时, 此时样品的 XRD 谱中杂峰基本消失, 所有衍射峰与 AFm 标准卡片吻合良好, 表明高碱体系中钙矾石向 AFm 的转变过程结束。

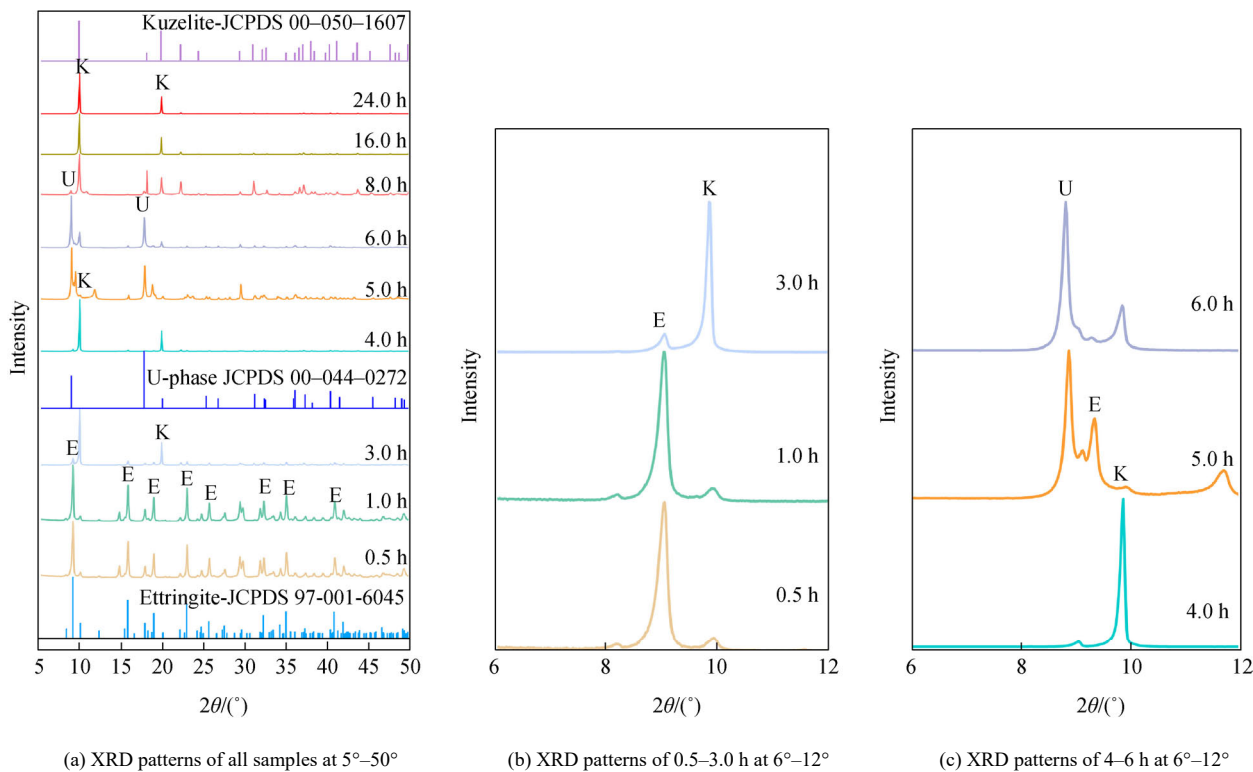


图 6 N-5 组 105 °C 不同保温时间的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of N-5 at 105 °C for different curing time

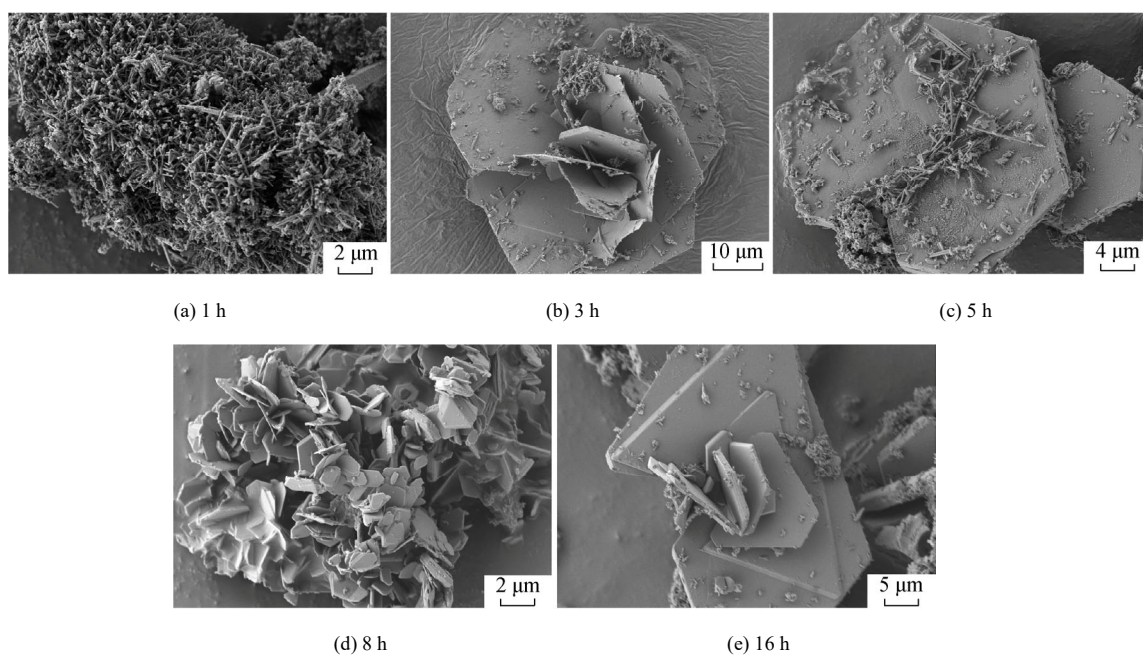


图 7 N-5 组 105 °C 不同保温时间的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of N-5 at 105 °C for different holding time

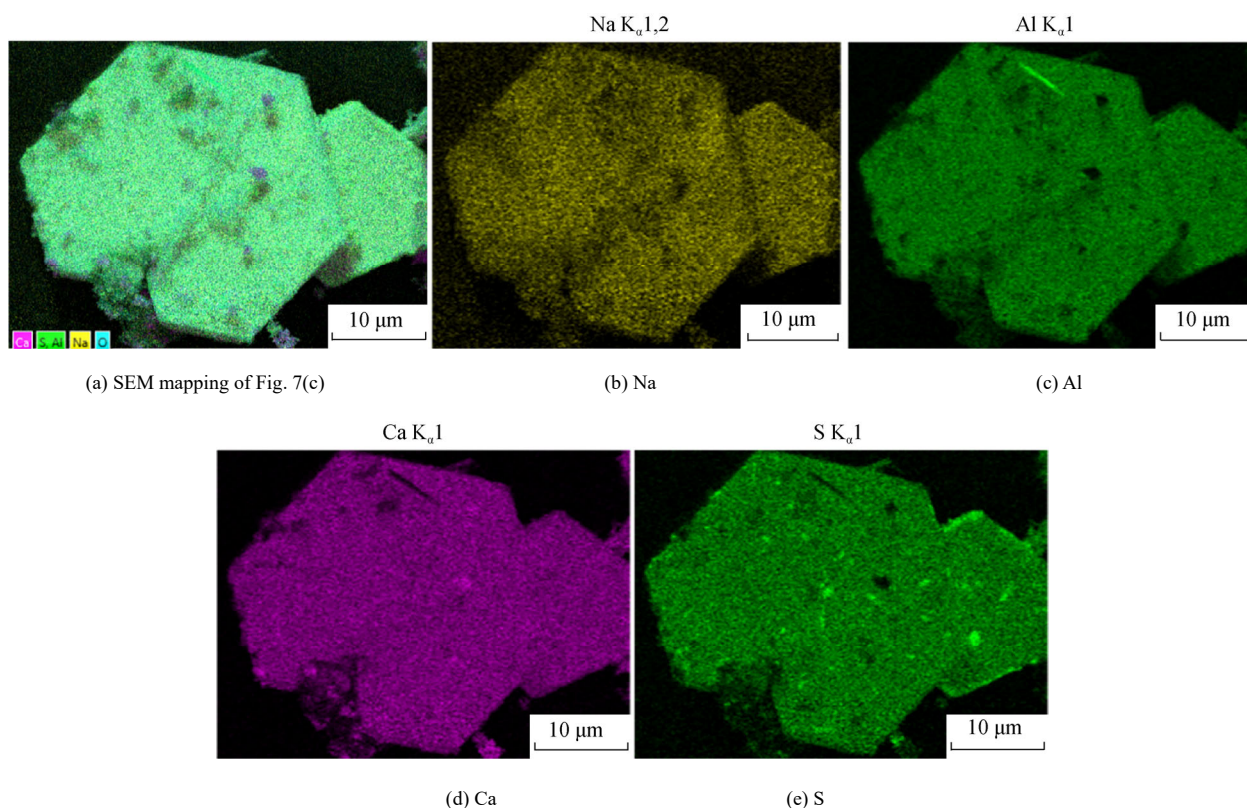


图 8 保温 5 h 样品 SEM 面扫元素分布
Fig. 8 Mapping of the sample with heat preservation for 5 h

从图 7 样品的 SEM 照片中也可以看出, 在 105 °C 保温 1 h 时, 此时 N-5 样品的组成主要为棒状的钙矾石, 这表明此时钙矾石在高温下仍稳定存在。此外从图 7 还可以看出, 在棒状钙矾石两端出现不同程度的劈裂, 这可能是其分解的迹象。当保温时间为 3 h 时, 此时样品的形貌主要为薄片状, 平均尺寸约 40 μm, 结合前述的 XRD 分析其为片状 AFm 相, 另外, 还有少部分小针棒状钙矾石晶体附着在片状结构表面, 这说明此时大部分钙矾石已转变为 AFm, 这与 XRD 所得出的结论相一致。

从图 7c 可以看出, 其形貌主要为规则的六方片状, 厚度较 AFm 相更厚, 平均尺寸约为 20 μm, 且其表面同样附着有小的针棒状钙矾石。对 105 °C 保温 5 h 的 N-5 样品进行面扫, 其元素分布如图 8 所示。从图 8 可见, 厚片状样品中 Al、Ca、S 元素分布较多, 除此之外 Na 元素在六方片状形貌之中富集程度明显多于针棒状样品, 再次证明了 Na^+ 和 SO_4^{2-} 进入 AFm 层间反应形成了 U-phase。当保温时间为 8 h 时, 样品的形貌主要为片状结构 AFm 相, 尺寸在 2~4 μm, 未发现棒状钙矾石, 随着保温时间继续延长为 16 h 时, AFm 晶体尺寸变大, 尺寸为 5~10 μm, 表明在 8 h 后, 样品的组成逐渐

稳定, AFm 相开始稳定生长。

为了探究 Na^+ 和 SO_4^{2-} 嵌入 AFm 层间后生成 U-phase 的晶体结构变化, 对 N-5 组保温 6 h 和 24 h 的样品进行结构精修, AFm 和 U-phase 晶体结构分别如图 9a 和图 9b 所示。

从图 9 可以看出, AFm 与 U-phase 的晶体结构均为层状结构。对 2 种矿物的晶体结构进行解析发现, U-phase 的层间距相较于 AFm 更大, 其层间距分别为 9.44 Å 和 8.95 Å, 这可能是 Na^+ 和 SO_4^{2-} 共同嵌入 AFm 结构层间所致。U-phase 的层间通道更宽有利于离子嵌入和溶出, 这也有可能是其进一步分解成 AFm 的重要原因。

综上所述, NaOH 对高温环境下钙矾石向 AFm 演变过程是复杂多变的。基于上述结果的分析讨论, 含 NaOH 合成的钙矾石在高温环境下向 AFm 随时间的转变过程可归纳为 3 个阶段, 其转变示意图如图 10 所示。第 1 阶段, 液相体系主要为大部分钙矾石转变为 AFm 相; 第 2 阶段体系中发生 2 个反应: 一是 Na^+ 和 SO_4^{2-} 进入 AFm 层间生成了中间相 U-phase, 同时液相中的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 再次和 AFm 反应形成钙矾石, 并迅速转变成了中间相 U-phase; 第 3 阶段形成的 U-phase 开始逐渐转变成尺寸较大的 AFm 稳定相。

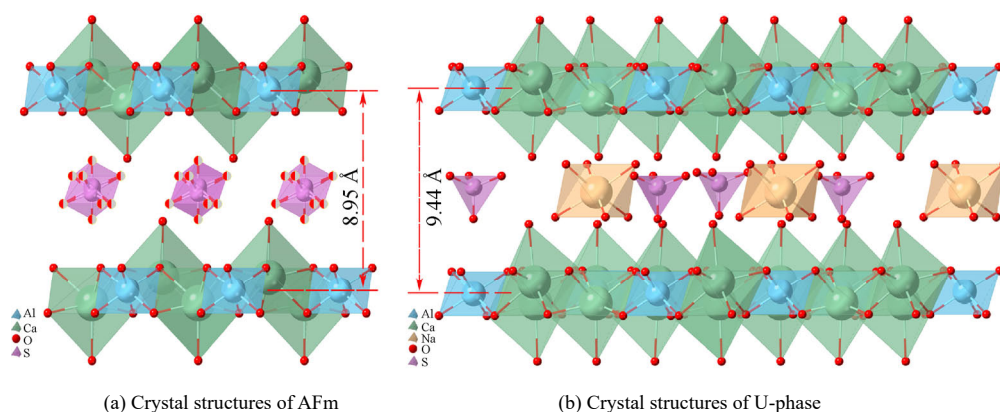


图9 AFm 与 U-phase 的晶体结构图

Fig. 9 Crystal structures of AFm and U-phase

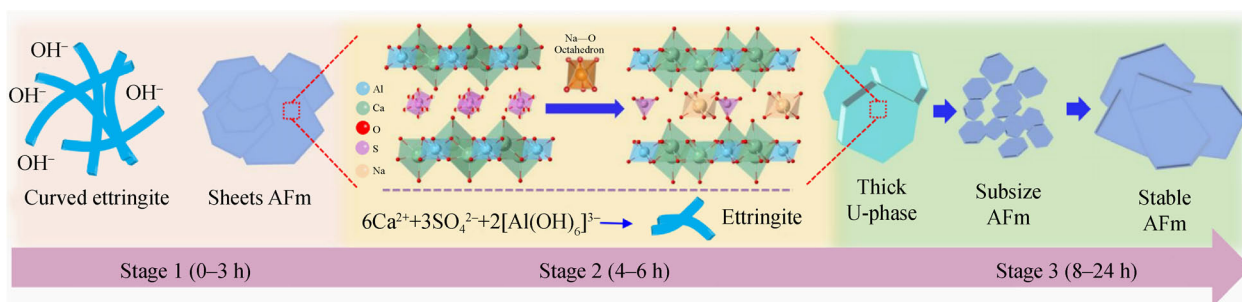


图10 高温环境下钙矾石向 AFm 演变过程的示意图

Fig. 10 Schematic representation of the evolution of ettringite toward AFm at high temperature

3 结论

1) 室温条件下添加少量 NaOH 合成的钙矾石样品较纯杂质较少, 晶胞参数减小, 且 Na 离子易取代钙矾石中部分 Ca^{2+} 格位; 随着 NaOH 添加量的增加, 合成的钙矾石形貌由粗棒状向弯曲的针棒状转变, 且钙矾石的热稳定性下降。

2) 添加少量 NaOH 合成的钙矾石, 高温环境下向 AFm 转变过程中存在中间相 U-Phase, 高温 105°C 保温 24 h 后全部转变成了 AFm 相; 然而未添加 NaOH 的钙矾石样品几乎没有发生转变。

3) 在 NaOH 和高温环境下钙矾石向 AFm 转变过程可分为 3 个阶段。第 1 阶段(3 h 以内): 此阶段大部分钙矾石直接转变为 AFm 相; 第 2 阶段(4–6 h): 体系中发生 2 个反应, 一是 Na^+ 和 SO_4^{2-} 与 AFm 反应生成层间距更大的中间相 U-phase, 同时液相中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 再次和 AFm 反应形成钙矾石, 随后其又分解成中间相 U-phase; 第 3 阶段(8–24 h): U-phase 开始逐渐转变成尺寸较大的 AFm 稳定相。

参考文献:

- [1] 朱哲誉, 王中平, 周玥, 等. 硅酸盐水泥水化产物微纳结构的原位研究[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(8): 1699–1705.
ZHU Zheyu, WANG Zhongping, ZHOU Yue, et al. J Chin Ceram Soc,

2021, 49(8): 1699–1705.

- [2] SAKAI E, NIKAIIDO Y, ITOH T, et al. Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1669–1673.
- [3] BIZZOZERO J, GOSSELIN C, SCRIVENER K L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate[J]. Cem Concr Res, 2014, 56: 190–202.
- [4] MOORE A, TAYLOR H F W. Crystal structure of ettringite[J]. Nature, 1968, 218: 1048–1049.
- [5] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [6] 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.
- [7] COLLIN M, PRENTICE D P, ARNOLD R A, et al. Solubility behavior and thermodynamic modeling of sodium monosulfoaluminate (“U-phase”) in cementitious systems[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(10): 6330–6341.
- [8] LI G, LE BESCOP P, MORANVILLE M. Expansion mechanism associated with the secondary formation of the U phase in cement-based systems containing high amounts of Na_2SO_4 [J]. Cem Concr Res, 1996, 26(2): 195–201.
- [9] LI G, LE BESCOP P, MORANVILLE-REGOURD M. Synthesis of the U phase ($4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(1): 7–13.
- [10] URUSHIHARA D, ASAKA T, HARADA M, et al. Synthesis and structural characterization of U-phase, $[\text{3Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ layered double hydroxide[J]. J Solid State Chem, 2022, 306: 122730.
- [11] ELAKNESWARAN Y, LI C, KAJIO T, et al. Durability of slag-blended cement due to U-phase instability in sulphate environment[J]. Mater

- Struct, 2020, 53(6): 146.
- [12] LAWRENCE C D. Mortar expansions due to delayed ettringite formation. Effects of curing period and temperature[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(4): 903–914.
- [13] BARBARULO R, PEYCELON H, PRENÉ S, et al. Delayed ettringite formation symptoms on mortars induced by high temperature due to cement heat of hydration or late thermal cycle[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(1): 125–131.
- [14] 杨南如, 钟白茜, 董攀, 等. 钙矾石的形成和稳定条件[J]. 硅酸盐学报, 1984, 12(2): 155–165.
YANG Nanru, ZHONG Baiqian, DONG Pan, et al. J Chin Ceram Soc, 1984, 12(2): 155–165.
- [15] 彭家惠, 楼宗汉. 钙矾石形成机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6): 511–515.
PENG Jiahui, LOU Zonghan. J Chin Ceram Soc, 2000, 28(6): 511–515.
- [16] ZHANG T, TAN H B, NI J, et al. Effect of Barium ion on the stability and chloride ion binding of ettringite[J]. J Build Eng, 2023, 79: 107803.
- [17] CAI Y M, TAO Y, XUAN D X, et al. Effect of seawater on the morphology, structure, and properties of synthetic ettringite[J]. Cem Concr Res, 2023, 163: 107034.
- [18] HÖGLUND L O. Some notes of ettringite formation in cementitious materials; Influence of hydration and thermodynamic constraints for durability[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(2/3): 217–228.
- [19] MEHTA P K. Stability of ettringite on heating[J]. J Am Ceram Soc, 1972, 55(1): 55–57.
- [20] KAUFMANN J, WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Stability of ettringite in CSA cement at elevated temperatures[J]. Adv Cem Res, 2016, 28(4): 251–261.
- [21] ŠATAVA V, VEPŘEK O. Thermal decomposition of ettringite under hydrothermal conditions[J]. J Am Ceram Soc, 1975, 58(7/8): 357–359.
- [22] ZHOU Q, GLASSER F P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120 °C[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(9): 1333–1339.
- [23] 张文生, 张金山, 叶家元, 等. 合成条件对钙矾石形貌的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 631–638.
ZHANG Wensheng, ZHANG Jinshan, YE Jiayuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(5): 631–638.
- [24] DAMIDOT D, GLASSER F P. Thermodynamic investigation of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 50 °C and 85 °C[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(6): 1179–1191.
- [25] CHRYSOCHOOU M, DERMATAS D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study[J]. J Hazard Mater, 2006, 136(1): 20–33.
- [26] CLARK B A, BROWN P W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part I[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(12): 1943–1948.
- [27] CLARK B A, BROWN P W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part II[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(2): 233–240.
- [28] SHIMADA Y, YOUNG J F. Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80 °C[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(12): 2261–2268.
- [29] DOSCH W, ZUR STRASSEN H. An alkali-containing calcium aluminate sulfate hydrate[J]. Zem-Kalk-Gips, 1967, 20: 392–401.
- [30] GABRISOVÁ A, HAVLICA J, SAHU S. Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values[J]. Cem Concr Res, 1991, 21(6): 1023–1027.
- [31] KISHAR E A. Hydration reaction of tricalciumaluminate in different systems[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(8): 1638–1640.
- [32] 马惠珠, 邓敏. 碱对钙矾石结晶及溶解性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2007, 29(5): 37–40.
MA Huizhu, DENG Min. J Nanjing Univ Technol Nat Sci Ed, 2007, 29(5): 37–40.
- [33] TARARUSHKIN E V, PISAREV V V, KALINICHEV A G. Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: Structure and properties revisited with the modified ClayFF force field[J]. Cem Concr Res, 2022, 156: 106759.
- [34] HOU D S, LI T, HAN Q H, et al. Insight on the sodium and chloride ions adsorption mechanism on the ettringite crystal: Structure, dynamics and interfacial interaction[J]. Comput Mater Sci, 2018, 153: 479–492.
- [35] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials[M]. CRC Press, 2018.
- [36] LUO L, ZHANG Y M, BAO S X, et al. Utilization of iron ore tailings as raw material for Portland cement clinker production[J]. Adv Mater Sci Eng, 2016, 2016: 1596047.
- [37] AL-DHAMRI H, MELGHIT K. Use of alumina spent catalyst and RFCC wastes from petroleum refinery to substitute bauxite in the preparation of Portland clinker[J]. J Hazard Mater, 2010, 179(1–3): 852–859.
- [38] TAMBARA L U D Jr, CHERIAF M, ROCHA J C, et al. Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2020, 128: 105953.
- [39] LEE J K, CHU Y S, KWON C W. The effects of alkali sulfate on the hydration of a $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ system[J]. J Korean Ceram Soc, 2007, 44(9): 471–476.

Effect of NaOH on Synthesis and Transformation of Ettringite Under High Temperature Environment

ZHANG Xiang^{1,2}, LU Xiaolei^{1,2}, SONG Jianguo^{1,2}, JIA Jian^{1,2}, YANG Qingchun^{1,2}, DU Peng^{1,2}, CHENG Xin^{1,2}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Extended Abstract

Introduction Ettringite plays an important role in the early strength and volume stability of cement. In a high-concentration sodium sulfate solution, Na^+ and SO_4^{2-} will be embedded between the structural layers of AFm to form a sodium-substituted AFm

phase(U-phase). Therefore, the stability of ettringite and AFm under high temperatures and alkaline environments requires attention. Ettringite will not only transform into AFm but also form U-phase in a high-temperature and alkaline environment. However, the specific process of the mutual transformation of ettringite and AFm under the combined action of high temperature and alkalinity is still unclear. The phase transition of hydration products is bound to affect the performance of cement-based materials in high-temperature and high-alkalinity environments. Therefore, it is important and necessary to clarify the transformation process of Ettringite to AFm. Based on this, ettringite was first synthesized by adding a small amount of NaOH to the solution system, and the effect of NaOH on the synthesis and transformation of ettringite was explored, especially the effect on the evolution of the above-mentioned synthesized ettringite to AFm in an environment of 105 °C. A detailed discussion was conducted, which provided new understanding of the stability of ettringite in high-alkali and high-temperature environments and also provided theoretical support for the performance degradation of cement-based materials under such conditions.

Methods The raw materials $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ were used to synthesize the ettringite sample by solution method, and the alkaline environment was adjusted by NaOH. Samples were taken at high temperature at designed time intervals to explore the transformation process of ettringite and washed with deionized water and anhydrous ethanol in turn, dried in a vacuum drying oven at 40 °C, and ground into powder. The phase composition of all samples was tested by the D8 ADVANCE X-ray diffractometer, and the structure of the samples was analyzed by TOPAS V6 software. ZEISS Gemini 360 FE-SEMs was used to observe the microscopic morphology of the samples. The thermal stability of the samples was tested by a NETZSCH STA449F3 synchronous thermal analyzer. Based on density functional theory (DFT), the Castep module in Materials Studio was used to optimize the crystal structure and calculate the electronic structure properties.

Results and discussion The addition of NaOH is beneficial to the formation of ettringite and has an inhibitory effect on the formation of dihydrate gypsum. Under certain alkalinity conditions, the formation of ettringite is favorable. With the increase of NaOH addition, the short rod-shaped ettringite decreases and tends to be fine needle-shaped, with a certain curvature parallel to the c-axis. The increase in OH^- ion concentration causes $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ to form rapidly, resulting in an accelerated nucleation rate of ettringite and a smaller crystal size. In addition, the addition of NaOH reduces the crystal cell parameter c and the crystal cell volume of ettringite. The defect formation energy of Na^+ replacing Ca1, Ca2, Al1 and Al2 sites in the ettringite crystal structure is $\text{Na}@Al1 > \text{Na}@Al2 > \text{Na}@Ca1 > \text{Na}@Ca2$ from large to small, it can be concluded that $\text{Na}@Ca2$ is the most stable crystal configuration, which indicates that Na^+ is more inclined to replace the Ca2 site. Compared with the N-0 sample without NaOH added, the decomposition temperature of the small-sized ettringite synthesized in the NaOH environment is lower, and the stability of the sample is relatively weak.

NaOH has a particularly significant effect on the transformation of ettringite to AFm. The intermediate phase U phase exists in the transformation of ettringite to AFm. The rod-shaped ettringite first split to varying degrees at both ends to form a flaky AFm phase. In addition, there are a small number of small needle-shaped rod-shaped ettringite crystals attached to the surface of AFm and transform from AFm into a thicker hexagonal flaky U phase, and finally form a stable AFm phase. Na^+ and SO_4^{2-} are co-embedded between the layers of the AFm structure, resulting in a larger interlayer spacing of U-phase compared to AFm.

Conclusions The ettringite samples synthesized by adding a small amount of NaOH at room temperature have fewer impurities than pure ones, the unit cell parameters are reduced, and Na ions easily replace some Ca2 sites in ettringite. With the increase in NaOH addition, the morphology of the synthesized ettringite changes from thick rods to curved needle rods, and the thermal stability of the ettringite decreases. The ettringite synthesized by adding a small amount of NaOH has an intermediate phase U-phase during the transformation to AFm under a high temperature environment, and all of them are transformed into the AFm phase after being kept at a high temperature of 105 °C for 24 h; however, the ettringite samples without NaOH almost do not undergo transformation. The transformation process of ettringite to AFm under NaOH and a high-temperature environment can be divided into three stages. Stage 1 (within 3 h): In this stage, most of the calcium sulfoxide directly transforms into the AFm phase. Stage 2 (4–6 h): Two reactions occur in the system. One is that Na^+ and SO_4^{2-} ions react with AFm to form the intermediate phase U-phase with a larger interlayer spacing. At the same time, Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions in the liquid phase react with AFm again to form calcium sulfoxide, which then decomposes into the intermediate phase U-phase; Stage 3 (8–24 h): The U-phase begins to gradually transform into the larger AFm stable phase.

Keywords sodium hydroxide; high temperature; ettringite; monosulfoaluminate; transformation