

氧化镁对铝酸三钙水化产物和微观形貌影响

宋 强¹, 杨佳辉¹, 周 红², 胡亚茹¹, 潘志刚³, 陈延信¹, 程福安¹(1.西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2.陕西建材科技集团股份有限公司, 西安 710018;
3.南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 水泥浆体中的镁铝水滑石(Mg-Al LDH)具有优异的阴离子结合能力, 探究高镁硅酸盐水泥中 Mg-Al LDH 的形成路径及养护温度对含镁 C₃A 水化产物影响规律, 对于降低高镁硅酸盐水泥中方镁石水化膨胀, 改善混凝土抗离子侵蚀能力有理论价值。通过无石膏条件下 C₃A-MgO 复合物的水化实验, 分析了 20 °C 和 50 °C 养护温度下水化产物组成、微观形貌及元素分布特征。结果表明: 20 °C 下, 水化 6 h 即有少量 Mg-Al LDH 形成; 提高养护温度到 50 °C 加速了方镁石 Mg²⁺ 的释放, 使 LDH 在 7 d 后成为主要水化产物, 且伴随着 Mg/Al 比从 2.77 降至 2.21。Mg²⁺ 促使 C₃AH₆ 表面溶解并生长板状/薄片状 Mg-Al LDH; 20 °C 养护形成的 LDH 呈规则六方片状(Mg/Al 比=2.77~3.16), 50 °C 下 LDH 边缘不规则且 Mg/Al 比降低。20 °C 和 50 °C 养护样品的水化产物中形成包含 Ca-Mg-Al 的新水合物, 50 °C 养护的样品中, 该水合物出现的时间更早, 其形成依赖于 C₃AH₆、Mg-Al LDH 与 Ca(OH)₂ 的共同反应。该新相具有热致可逆相变特性。能谱证实新相其表面组成接近 CaMgAl(OH)₇, 板层内部的 Ca/Mg 比存在一定的线性关系。

关键词: 氧化镁; 铝酸三钙; 水化; 镁铝水滑石; 新相

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3158-10

网络出版时间: 2025-10-17



硅酸盐水泥熟料中氧化镁(MgO)含量直接影响其烧成工艺与水化性能。适量 MgO(通常≤2%)可降低熟料煅烧时的液相黏度和最低共熔温度, 从而优化矿物形成并降低能耗^[1]。但是, 当熟料中总 MgO 含量超过 2% 时, 过量的 MgO 无法固溶至主要矿物相(C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF)中, 而是以方镁石(Periclase, MgO)的形式富集于中间相^[2-3]。方镁石的水化活性较低, 其在后期缓慢水化生成氢氧化镁(Mg(OH)₂)并伴随体积膨胀, 可能导致水泥石开裂^[2]。Mg²⁺ 的水化产物并非仅限于 Mg(OH)₂。Taylor 指出, 在特定化学环境下, Mg(OH)₂ 中的 Mg²⁺ 可被 Al³⁺ 部分取代, 形成水滑石(Hydrotalcite)^[2]。水滑石是一种 CO₃²⁻ 插层的镁铝复合金属层状氢氧化物(Mg-Al layered double hydroxide, Mg-Al LDH)。LDH 结构通式为 [Me_{1-x}²⁺Me_x³⁺(OH)₂]^{x+}[A^{m-}]_{x/m}·xH₂O, 其层间可吸附 Cl⁻、SO₄²⁻ 等阴离子, 表现出优异的离子交换能力^[4]。因此, 调控方镁石向 Mg-Al LDH 转化, 既

可缓解体积安定性问题, 又能赋予水泥基材料抗侵蚀特性^[5-9]。

C₃A 和 C₄AF 中的 Al³⁺ 和 Fe³⁺ 是 Mg-Al LDH 和 Ca-Al(Fe) LDH(AFm 相)三价阳离子的重要供给者。尽管热力学分析表明, C₃A 与 MgO 的水化反应更倾向于生成 Mg-Al LDH 而非钙矾石(AFt)或 Mg(OH)₂——因 Mg-Al LDH 溶度积(K_{sp})和吉布斯形成自由能(Δ_rG°)更低^[4, 10], 但实际水泥体系中 AFt 和/或 AFm 却大量生成。这一矛盾源于反应动力学的竞争机制: C₃A 与石膏(CaSO₄·2H₂O)的快速溶解导致 Ca²⁺, Al³⁺ 和 SO₄²⁻ 迅速达到 AFt 成核所需的过饱和度, 而方镁石的缓慢水解延迟了 Mg²⁺ 的释放, 使得动力学路径偏离热力学平衡^[11-14]。Stephan 等^[15] 的研究指出掺杂不超过 2%MgO 导致 C₃A 在无石膏情况下的前 24 h 水化热降低, 以及在有石膏情况下放热峰型的变化, 但未给出 Mg²⁺ 水化产物。Li 等^[16] 研究了 MgO 掺杂不超过 1.5% 的 C₃A 晶格

收稿日期: 2025-05-16。 修订日期: 2025-06-20。

基金项目: 陕西省科学技术研究计划(2024GX-YBXM-401, 2024GX-YBXM-370); 榆林市科技计划项目(CXY-2020-057)。

第一作者: 宋 强(1980—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 陈延信(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-05-16. Revised date: 2025-06-20.

First author: SONG Qiang (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sqxauat@126.com

Correspondent author: CHEN Yanxin (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yx_ch@126.com

结构、无石膏条件下的水化放热和微结构演变,在未给出其他元素 EDS 面扫描结果的情况下,仅通过 Mg 元素面扫描结果认为在水化 4 h 的样品中有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。Prodjosantoso 等^[17]的研究指出掺杂超过 0.9% MgO 的 C_3A ($\text{Ca}_{2.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_6$) 就可以造成 C_3A 主要水化产物从水榴石(Katoite, C_3AH_6) 转变为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 。这些研究中未发现 Mg-Al LDH 的可能原因是 MgO 含量的过低,使得水化产物中的含镁相不能被准确表征。而 Clark 等^[18]在 MgSO_4 溶液中水化 C_4AF 的实验表明,即使在有富余 SO_4^{2-} 的情况下,体系中也有单硫型硫铝酸钙($\text{SO}_3\text{-AFm}$),同时 Mg^{2+} 的出现也会导致 C_4AF 水化产物中形成 Mg-Al LDH。宋强等^[19-20]也在高镁硅酸盐水泥(无混合材掺入)体系中检测到 Mg-Al LDH 的生成。这些实验结果的差异显示了 Mg^{2+} 与 C_3A 水化产物演化路径的复杂性。

基于此,为探索高镁硅酸盐水泥水化产物中 Mg-Al LDH 形成路径,理解 Mg 离子对 C_3A 水化产物的影响规律,研究了在无石膏条件下含镁 C_3A 的水化产物及其形貌特征。

1 实验

1.1 原料

采用分析纯试剂碳酸钙(CaCO_3),氧化铝(Al_2O_3)及碱式碳酸镁($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)制备含镁 C_3A 。原料预处理流程如下:1) 将 CaCO_3 、 Al_2O_3 及碱式碳酸镁经 200 目(孔径 0.075 mm)方孔筛筛分得到筛下料;2) 按 C_3A 理论化学计量式计算 Ca/Al 摩尔比(3:2),精确称量 CaCO_3 与 Al_2O_3 进行预混;3) 将碱式碳酸镁在 900 °C 恒温煅烧 2 h 制备 MgO,经 200 目筛分后按每 100 g C_3A 掺加 40 g MgO 掺入预混料,得到待煅烧混合料。

1.2 C_3A -MgO 复合物的制备

混合料混合均匀后压成薄片,薄片干燥 24 h,放入刚玉方舟中以 10 °C/min 升温至 1000 °C,再以 5 °C/min 升温至 1450 °C,在 1450 °C 保温 3 h 后使用鼓风机急冷至室温。将煅烧好的样品使用振动磨样机(ZHM-1A,北京众合创业科技发展有限公司)粉磨 10 s。

1.3 C_3A -MgO 复合物的水化

去离子水和粉磨后的 C_3A -MgO 复合物按照水固比 10:1 在聚乙烯醇酯塑料瓶中制得悬浊液。塑料瓶中充氮气排出空气并密封后,将其置于 20 °C、

50 °C 的恒温水浴箱养护至多个龄期。养护到规定龄期的样品使用异丙醇终止水化,并经抽滤得到含水浆体。浆体置于培养皿中,放入 40 °C 真空干燥箱干燥 24 h。

1.4 表征方法

采用日本理学 Rigaku 型 X 射线衍射仪(XRD)测定矿物相,测试参数为 Cu 靶 K_α 线,管压 40 kV,管流 30 mA,连续扫描方式,扫描速率为 3(°)/min。采用 Rietveld 定量分析方法对水化产物中物相定量。原位 X 射线衍射仪高温附件为 ANTON PAAR(HTK 1600),测试加热过程中 50 °C 水化 56 d 的样品物相变化。样品从 25~200 °C 每隔 25 °C 采集数据 1 次,加热速率 20 °C/min,保温时间 1 min。衍射仪工作条件,光管电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速率 5(°)/min,扫描范围 5°~70°。采用聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM, Thermo Scientific Helios 5 UC DualBeam)观察样品刻蚀前后的表面形貌和内部结构,离子束电压 30 kV,束流强度 9.3 nA,工作距离 4 mm。电子显微镜配备的 Oxford 的 UltimMax65 能谱仪(EDS)进行元素含量分析。

2 结果与讨论

2.1 水化产物的 XRD

图 1 是煅烧样品的 XRD 谱。由图 1 可见,煅烧后主要反应产物为立方 C_3A ^[17] 和方镁石,由于 MgO 对 C_{12}A_7 有稳定作用^[21],使得样品含有少量的 f- CaO 和 C_{12}A_7 。

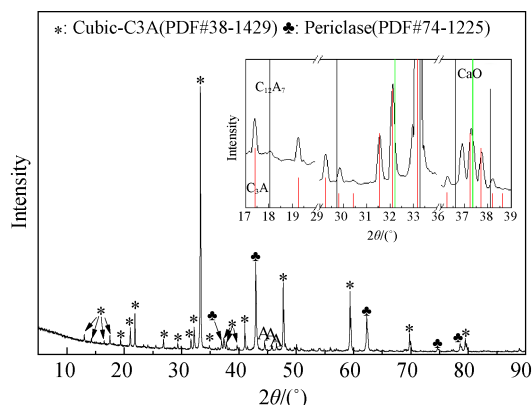


图 1 含镁 C_3A 煅烧产物的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of calcined product of C_3A containing magnesium

Rietveld 全谱拟合的定量分析结果显示:煅烧样品中含有 25.09% MgO, 69.70% C_3A , 3.58% C_{12}A_7 , 1.63% CaO , 样品中 MgO 含量低于 28.57% 的理论含

量,这是由于熟料 C_3A 可固溶 3%左右的 MgO 。1.63%的 CaO 质量大于 3.58% $C_{12}A_7$ 化合形成 C_3A 所需理论 CaO 质量(1.3%),这是 Mg^{2+} 替代 C_3A 晶格的 Ca^{2+} 导致 Ca^{2+} 轻微过量所致^[15]。

图 2 是样品在 20 °C 水化不同龄期的 XRD 谱。图 3 是对图 2 谱线 Rietveld 物相定量分析结果。

从图 3 可以看出,水化 1 h 时 C_3AH_6 即占固相总量的 50%左右。由于 $C_{12}A_7$ 的水化速度相比

于 C_3A 较慢且含量较低,如果忽略 $C_{12}A_7$ 的水化,将 C_3AH_6 近似全部视为 C_3A 的水化产物,此时 C_3A 的水化程度达到 62%左右。水化 3 d 后, C_3A 全部水化形成的 C_3AH_6 约占固相质量的 73%,此后随龄期逐渐下降。水化 6 h 后在水化产物中出现 $Mg-Al$ LDH, 此后随着养护时间延长, $Mg-Al$ LDH 含量逐渐增加。水化 1 d 后,出现少量的 $Ca(OH)_2(CH)$ 。

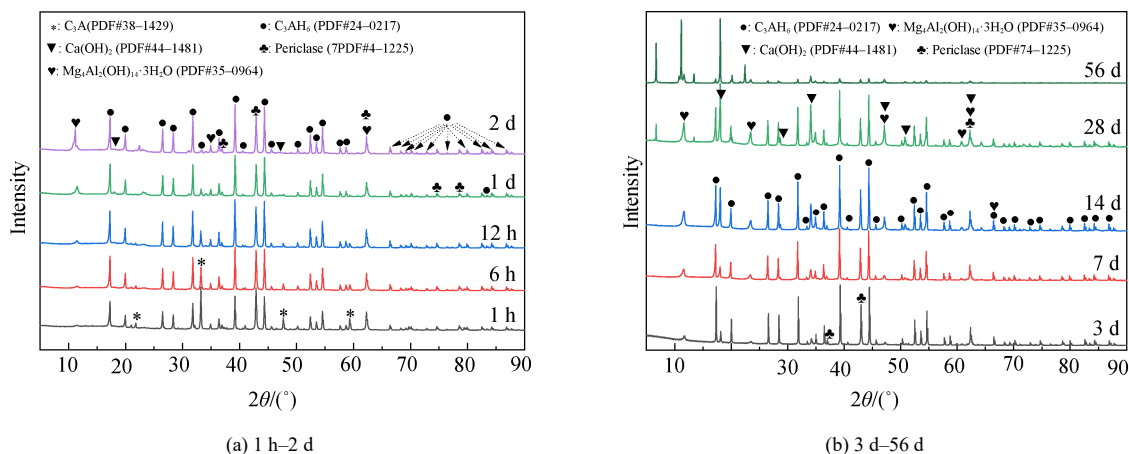


图 2 20 °C 养护样品不同养护龄期的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples cured at 20 °C at different ages

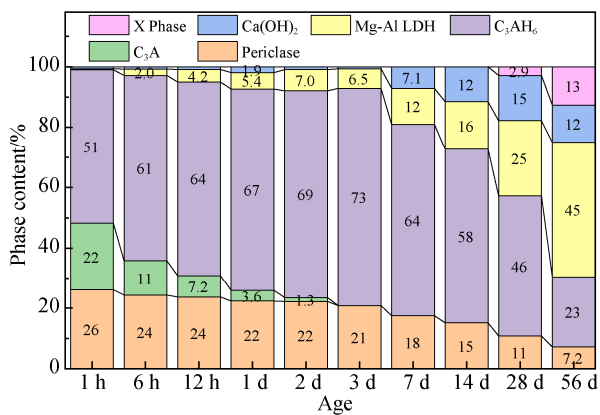


图 3 20 °C 养护不同龄期的相组成

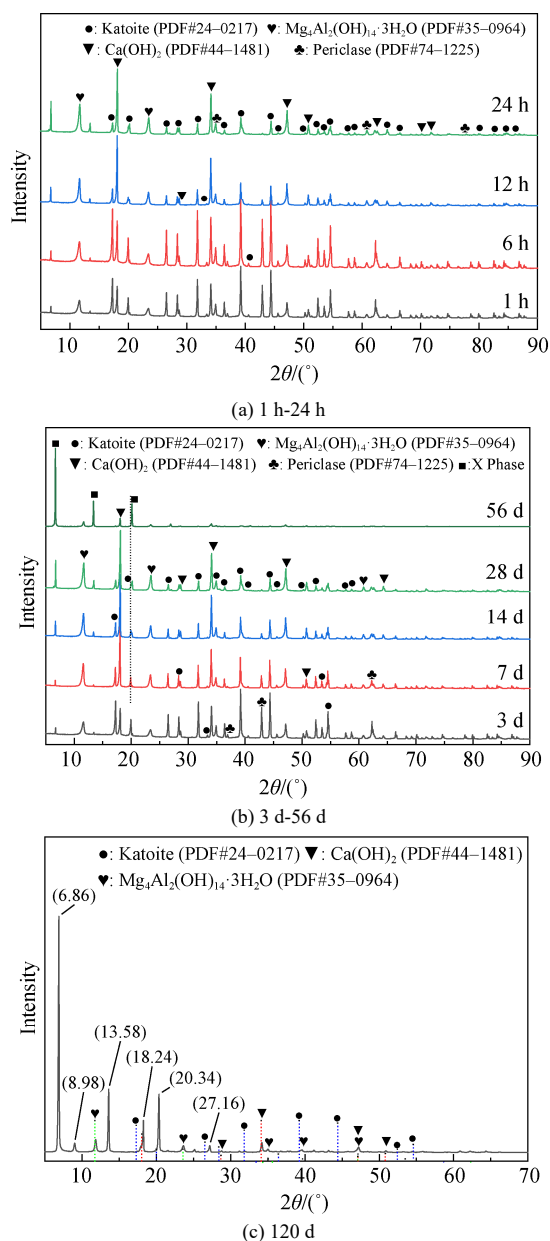
Fig. 3 Phase assemblage of samples cured at 20 °C for different ages

20 °C 养护 56 d 后样品中方镁石仍残留约 7%, $Mg-Al$ LDH 的生成较慢,水化 6 h 即可观察到其衍射峰,水化 56 d 达到约 45%,这反映出 20 °C 下 Mg^{2+} 溶出速度限制着 $Mg-Al$ LDH 形成。 $Mg-Al$ LDH 衍射峰较宽,这是由于其 MgO_6 和 AlO_6 八面体构成的主层中 Mg/Al 比在 2~4 之间变化,从而导致其诸如 (003) 等晶面间距发生变化,从而在峰型上表现为较宽的衍射峰。

由于整个水化过程中未见 $Mg(OH)_2$ 和其他含 Mg^{2+} 固相水化产物,当 C_3A 在 3 d 后耗尽(即不再由 C_3A 提供 Al^{3+}),且 C_3AH_6 持续减少,则 $Mg-Al$ LDH 含量持续增加必然是由 C_3AH_6 溶解提供 Al^{3+} 。

在水化 28 d 时,在 2θ 在 6.70°、13.38° 等位置出现新的显著的衍射峰(经与国际衍射数据中心确认,现有数据库中未能找到对应的晶体),该物相以下简称“X 相”。

图 4 是样品在 50 °C 水化不同龄期的 XRD 谱。图 5 是对图 4 谱线 Rietveld 物相定量分析结果。从图 5 可以看出,当温度升至 50 °C 时,方镁石 28 d 即完全耗尽,同样在整个水化期间未见到 $Mg(OH)_2$ 。 C_3A 的水化反应在 1 d 内完成。随着 MgO 溶解出 Mg^{2+} , $Mg-Al$ LDH 开始通过共沉淀机制占据主导地位,水化 7 d 已经超过 C_3AH_6 ,56 d 时 $Mg-Al$ LDH 占比达 54% 左右。这一转变表明,50 °C 条件通过降低 $Mg-O$ 键断裂的活化能,加速了 Mg^{2+} 的溶出,同时促进 C_3AH_6 的溶解以释放 Al^{3+} 和 Ca^{2+} ,从而满足 $Mg-Al$ LDH 成核的化学计量需求。此外,CH 的含量在 50 °C 下持续增长至 28 d 的 20% 左右,此后则有所下降。X 相含量则随养护时间延长而持续增加。



X is a new phase and a hydrate containing Ca, Mg, and Al.

图 4 50 °C 养护样品不同养护龄期的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples cured at 50 °C at different ages

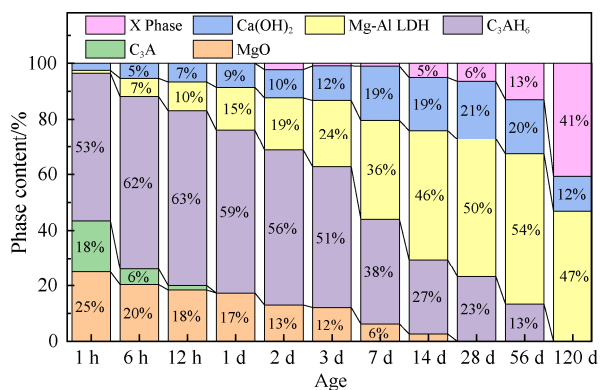


图 5 50 °C 养护不同龄期的样品相组成

Fig. 5 Phase assemblage of samples cured at 50 °C for different ages

一般而言 C_3A 在温度高于 20 °C 时按照反应公式(1)发生水化反应, 在 C_3A 未完全水化时形成的 Mg-Al LDH 则可能是通过式(2)或式(3)形成, 而当 C_3A 水化耗尽后, Mg-Al LDH 含量的逐渐增加则是按照式(3)进行的。X 相在方镁石 28 d 水化耗尽后持续增加, C_3AH_6 、CH 和 Mg-Al LDH 在 120 d 时含量很低或没有(图 4c), 说明 X 相的形成是 C_3AH_6 、Mg-Al LDH 和 CH 共同反应的结果, 因此 X 相应该是含 Ca、Mg、Al 的水合物[式(4)], 其主要衍射峰处在 $2\theta=6.86^\circ$ 、 13.58° 、 18.24° 等位置。与 20 °C 水化样品中 X 相衍射峰位置差异, 可能表明该相组成和结构上并不固定。

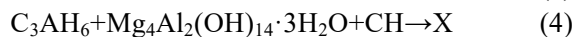
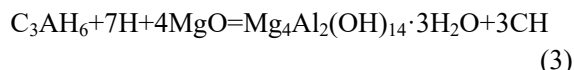
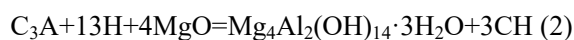


图 6 为 50 °C 水化 56 d 样品的高温 XRD 谱(样品中加入 Pt 作为标样)。由图 6 可见, 随着温度升高到 200 °C, Mg-Al LDH、 C_3AH_6 和 CH 衍射峰峰型和高度变化不明显。温度升高到 50 °C, X 相的衍射峰高度下降, 同时在 2θ 为 8.82° 出现新的衍射峰, 该衍射峰相对高度在约 75 °C 时达到最大(图 6 中未给出谱线), 该衍射峰在温度达到 200 °C 时下降为弱峰。温度升高到 100 °C 时, 在 2θ 为 10.64° 出现新的衍射峰并随温度升高而显著增强。温度达到 200 °C 后, $2\theta=6.86^\circ$ 、 13.58° 、 18.24° 等位置的 X 相的衍射峰消失。将测试高温 XRD 测试前后的样品的 XRD 曲线绘于图 7, 对比 2 条曲线, 可以发现 2 条曲线没有明显的差别, 表明 X 相具有热致可逆相变特性。

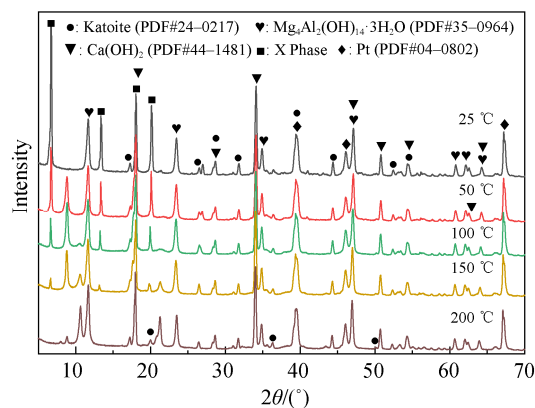


图 6 50 °C 养护 56 d 样品的高温 XRD 谱

Fig. 6 High temperature XRD pattern of samples after curing at 50 °C for 56 d

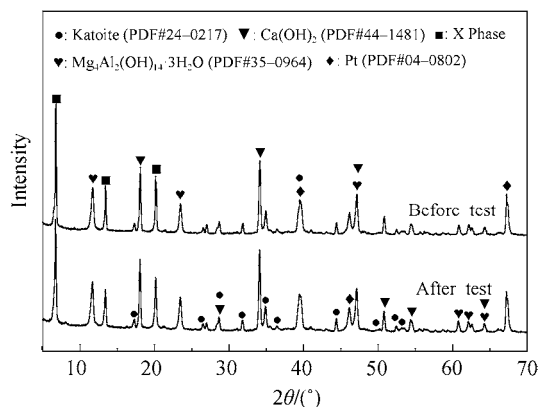


图7 高温 XRD 实验前后的 50 °C 养护 56 d 的样品的 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of samples cured at 50 °C for 56 days before and after the high-temperature XRD experiment

2.2 水化产物微观形貌和 EDS 分析

图 8 是 20 °C 养护 28 d 的水化产物 SEM 照片。从图 8 可以观察到尺寸 1~2 μm 的菱形多面体 C_3AH_6 表面光滑平整(图 8a)^[22-23]。花瓣状的薄片团簇(图 8b)包裹着 C_3AH_6 。多个点扫描能谱数据显示, 规则的六边形薄片(图 8c)和粒度更细小薄片(图 8d)的 Mg 与

Al 的物质的量比(Mg/Al 比)平均值分别为 2.77 和 3.16。这是由于 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 六配位的离子半径相近, 其形成的 Mg-Al LDH 主层的理论 Mg/Al 比介于 2~4, MgO_6 八面体和 AlO_6 八面体形成的主层为长程无序结构。Mg-Al LDH 的形成表明 Mg^{2+} 参与到 C_3A 水化过程, 且形成的 LDH 形貌和组成上的多样, 也印证了 XRD 谱上其较宽的衍射峰。这些薄片附着在 LDH 表面的现象显示出 C_3AH_6 在 Mg^{2+} 作用下溶解, 继而为 Mg-Al LDH 形成提供 Al^{3+} 的可能性。

图 9 是 50 °C 养护 28 d 的水化产物 SEM 照片。这些薄片与图 8 中薄片最显著的区别在于其边缘的不规则。薄片上 10 个点能谱数据显示, 这些薄片的 Mg/Al 比=2.21±0.11, 明显低于 20 °C 养护样品。由于 50 °C 养护 28 d 时, 样品中方镁石和 C_3A 已经耗尽, 作为反应物的方镁石和 C_3A 已经无法为 Mg-Al LDH 提供 Mg^{2+} 和 Al^{3+} , 因此 50 °C 样品中形成的 Mg-Al LDH 的 Mg/Al 比更低的现象只能解释为 C_3AH_6 溶解出的 Al^{3+} 参与到 Mg-Al LDH 结构中, 从而形成了较低 Mg/Al 比的 LDH。

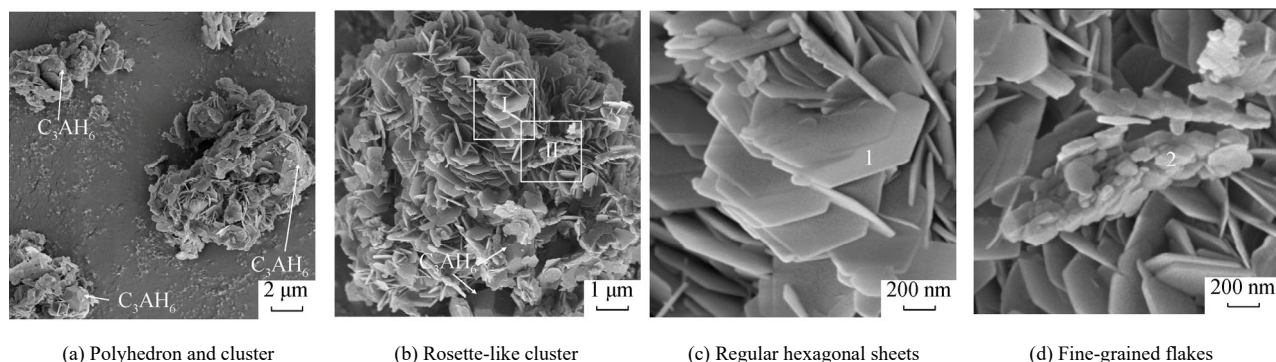


图 8 20 °C 水化 28 d 的水化产物 SEM 照片
Fig. 8 SEM photos of hydration products after hydration at 20 °C for 28 d

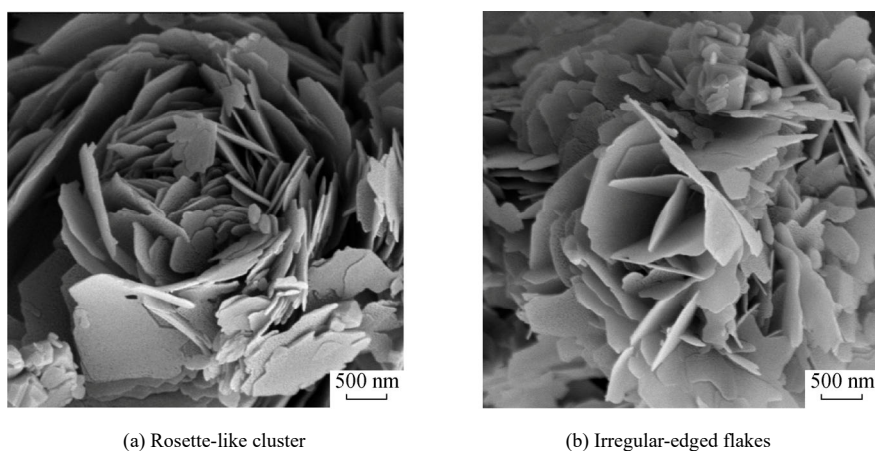


图 9 50 °C 水化 28 d 的水化产物 SEM 照片
Fig. 9 SEM photos of hydration products after hydration at 50 °C for 28 d

20 ℃水化 56 d 的水化产物中,可以观察到薄片构成的球状颗粒,板状颗粒和多面体颗粒(图 10a 和图 10b)。与图 8 相比,56 d 的样品中多面体颗粒表面更加粗糙,表面附着或生长出厚度 200 nm 左右的薄片(图 10c)。这些多面体表面 Ca/Mg/Al 比约为 1 : 1 : 1, 显示出 Mg^{2+} 对图 8 中表面光滑的 C_3AH_6 的“侵蚀”作用,在 C_3AH_6 表面形成了 Mg-Al LDHs。

六方板状颗粒形貌类似于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 而点扫描

能谱数据显示 Ca/Mg/Al 比为(3.5~5.0) : 2.0 : 1.0。结合 XRD 数据, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 50 ℃水化 56 d 后含量降低的结果,板状颗粒表面形成的细小六方片状颗粒应该是形成于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面的 Mg-Al LDHs。

薄片状 Mg-Al LDHs 形貌类似于 50 ℃养护 28 d 的样品。这些 LDH 的 Mg/Al 比为 1.97, 接近 Mg-Al LDHs 理论最低 Mg/Al 比(2.00), 明显低于 50 ℃养护 28 d 的样品。

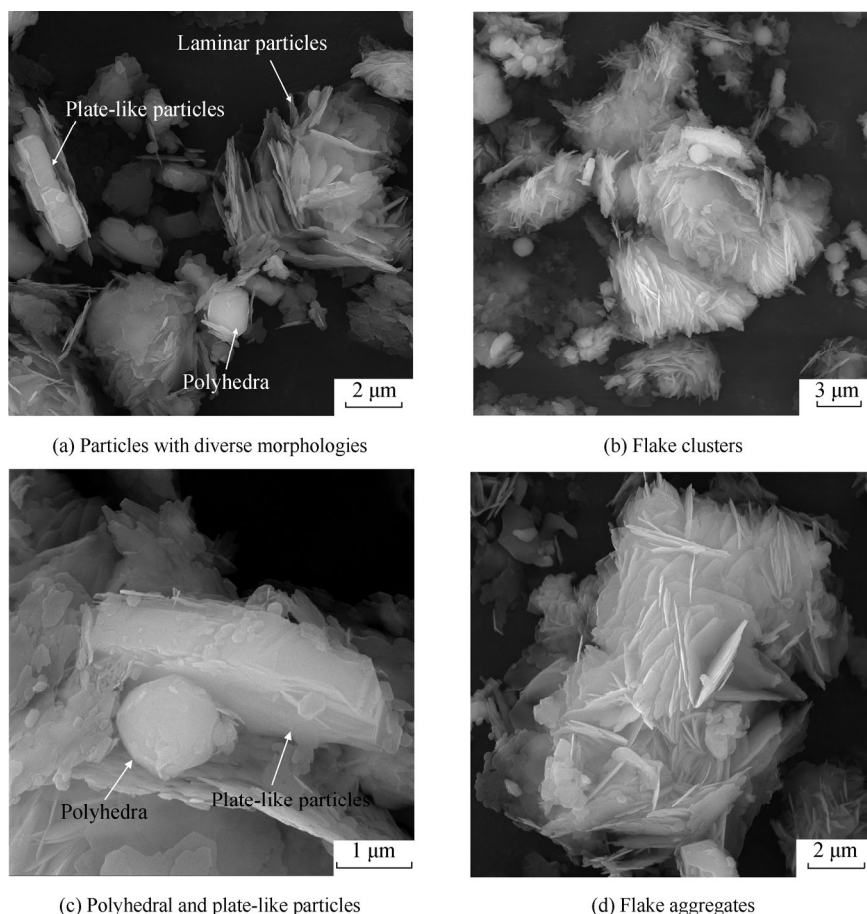


图 10 20 ℃水化 56 d 的水化产物 SEM 照片
Fig. 10 SEM photos of hydration products after hydration at 20 ℃ for 56 d

由图 11 可见,50 ℃水化 56 d, 水化产物中由许多薄片交错堆积而成球状团簇比图 8~图 10 球状颗粒更加密实。点扫描能谱数据显示,这些薄片的阳离子除小于 3%(摩尔分数)的 Ca^{2+} 之外,主要是 Mg^{2+} 、 Al^{3+} , 且 Mg/Al 比约为 2。对比 28 d 水化产物中片状 LDH (图 9) 的 Mg/Al 比,50 ℃样品中 LDH 的 Mg/Al 比降低。由于水化 28 d 时方镁石已经耗尽,28~56 d, 由于高 Mg/Al 比的 LDH(28 d)中 Mg^{2+} 部分被 Al^{3+} 同晶置换,从而降低了 LDH 的 Mg/Al 比。同时,28~56 d, 体系中的 Al^{3+} 只能由 C_3AH_6 提供,因此,必然伴随着

C_3AH_6 的减少, XRD 定量结果也印证了这一结果。

板状颗粒表面由六方片状晶体沿着其厚度方向堆叠生长而成(图 11c 和图 11d)。多点能谱数据结果为 Ca/Mg/Al 比约为 3 : 2 : 3, 组成上可视为摩尔比 1 : 1 的 C_3AH_6 和 $\text{Mg}_2\text{Al LDHs}$ 的复合“晶体”。

50 ℃水化 120 d 样品中的团簇状 Mg-Al LDH 相明显减少(图 12a), 对该相(图 12b 左下)27 个点能谱数据显示 Mg/Al 比仍然保持为 2 : 1。板状颗粒尺寸达到 20 μm, 厚度超过 2 μm(图 12c), 并且是由厚度约 100 nm 薄层堆叠形成(图 12d)。

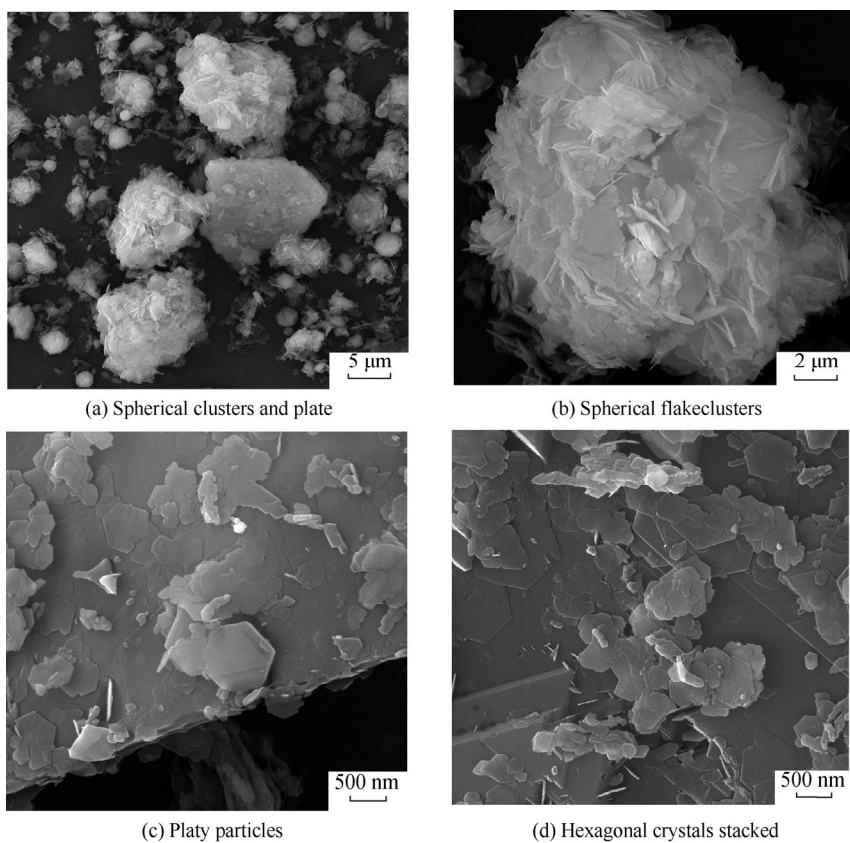


图 11 50 °C 水化 56 d 的水化产物 SEM 照片

Fig. 11 SEM photos of hydration products after hydration at 50 °C for 56 d

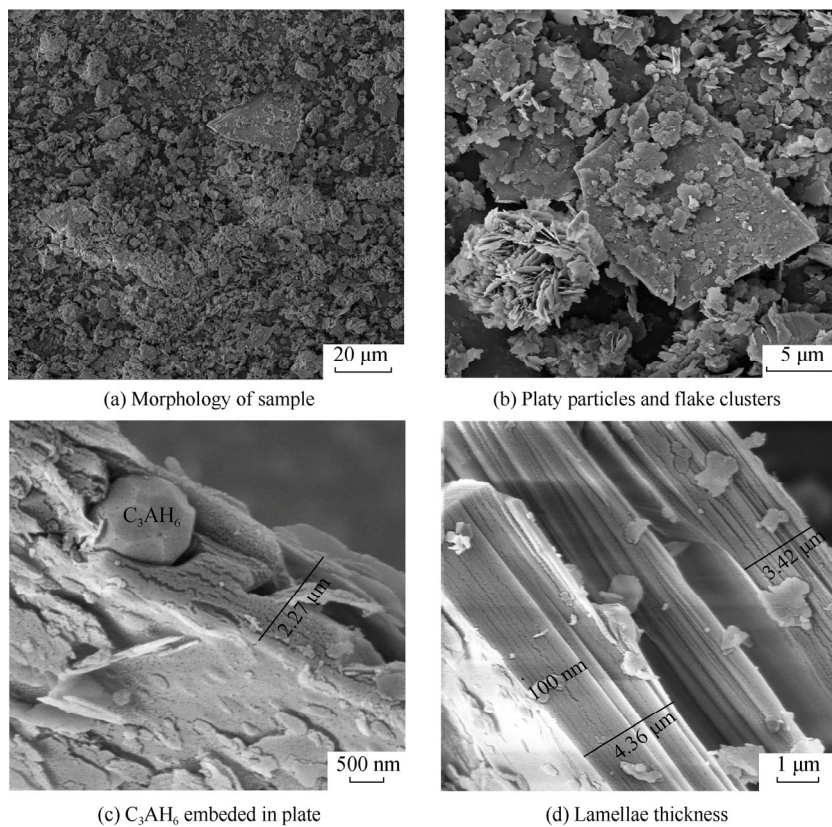


图 12 50 °C 水化 120 d 的水化产物 SEM 照片

Fig. 12 SEM photos of hydration products after hydration at 50 °C for 120 d

图 12c 显示, 该板内部包裹有 C_3AH_6 , 结合图 8 和图 9a 中的 C_3AH_6 , 以及 XRD 结果, 可以证明 C_3AH_6 参与了该板的形成。该板很可能是 C_3AH_6 在镁离子作用下发生溶解, 并与 Mg 结合形成含有 Ca-Mg-Al 的水化物。能谱数据显示, 该水化物表面多点的化学式接近 $CaMgAl(OH)_7$ (图 13)。

由于图 12 中板状颗粒表面和端面元素组成存在差异(图 13)。对于图 12 中的板状颗粒, 采用离子束刻蚀的方法分析颗粒内部的结构和组成。沿着垂直于图 14a 中板面方向刻蚀 500 nm、1 μm 和 2 μm , 得到图 14b 和图 14c。可以看出, 该板中存在 2 μm 左右孔隙。对多点能谱数据分析(图 15), 发现该板内部元素比例并非恒定, Ca/Mg 比似乎存在一定的线性关系。拟合直线的斜率-0.46 可能代表着每 2 个 Mg 离子能够替代 1 个 Ca 离子。

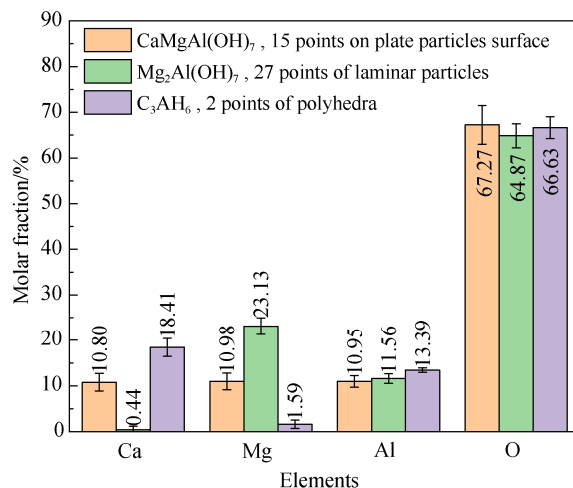


图 13 50 $^{\circ}C$ 水化 120 d 的水化产物各相的元素平均含量
Fig. 13 Average elemental contents of each hydrate phase after hydration at 50 $^{\circ}C$ for 120 d

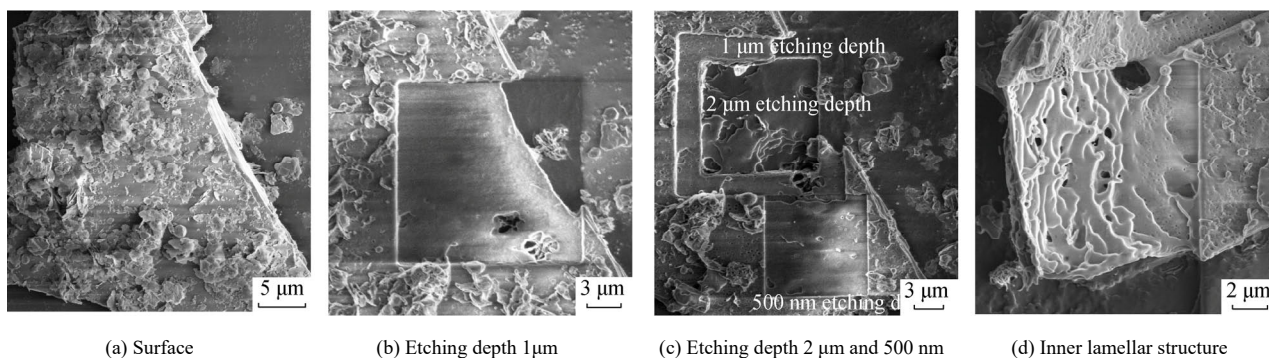


图 14 板状颗粒表面 SEM 照片和等离子表面刻蚀后的内部层状结构
Fig. 14 SEM photos of the platy particles surface and inner lamellar structure after plasma surface etching

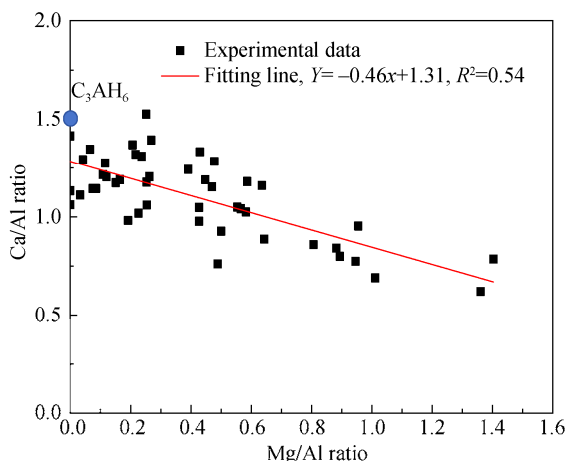


图 15 板状颗粒内部层状结构 EDS 点扫描元素比例
Fig. 15 EDS element ratios of the internal lamellar structure of platy particles

3 结论

1) 20 $^{\circ}C$ 下, 方镁石水解缓慢, 尽管 Mg^{2+} 与 Al^{3+}

在水化 6 h 即可达到 Mg-Al LDH 成核临界摩尔比 (2 : 1), 但形成量有限; 提高养护温度到 50 $^{\circ}C$ 加速了方镁石的 Mg^{2+} 释放, 使 LDH 在 7 d 后即超过 C_3AH_6 成为主要水化产物, 且 Mg/Al 比随温度升高从 2.77 降至 2.21。 Mg^{2+} 促使 C_3AH_6 表面溶解并生长板状/薄片状 LDH, 20 $^{\circ}C$ 下 LDH 呈规则六方片状 (Mg/Al 比=2.77~3.16), 50 $^{\circ}C$ 下 LDH 边缘不规则且 Mg/Al 比降低。

2) 20 $^{\circ}C$ 养护 28 d 的样品中形成了 Ca-Mg-Al 复合水合物的新相, 而 50 $^{\circ}C$ 养护的样品仅需水化 1 h 即可出现该相。该相是 C_3AH_6 、Mg-Al LDH 与 $Ca(OH)_2$ 的共同反应的结果。高温 XRD 显示该相具有热致可逆相变特性。该相形成的板状颗粒内部包裹 C_3AH_6 , 能谱证实其表面组成接近 $CaMgAl(OH)_7$, 板层内部的 Ca/Mg 比存在一定的线性关系, 表明 Mg^{2+} 参与了 C_3A 水化产物的二次重构。

致谢: 感谢国际衍射数据中心(美国)北京代表

处及徐春华博士在本研究的 XRD 物相分析工作中提供的技术支持。

参考文献:

- [1] 任雪红, 姚燕, 张文生, 等. MgO 对熟料烧成及性能的影响机理[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1137–1142.
REN Xuehong, YAO Yan, ZHANG Wensheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1137–1142.
- [2] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. Second Edition. London: Thomas telford, 1997: 49–148.
- [3] CAMPBELL D H. Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker[M]. Health Affair, 1999, 21(3): 81–169.
- [4] BERNARD E, ZUCHA W J, LOTHENBACH B, et al. Stability of hydrotalcite (Mg–Al layered double hydroxide) in presence of different anions[J]. Cem Concr Res, 2022, 152: 106674.
- [5] GUO M L, WANG Z W, XIAO J, et al. The role of hydrotalcite in the chloride binding of hydrated C₃A pastes containing dolomite[J]. Constr Build Mater, 2023, 402: 132975.
- [6] YANG H, XIONG C S, LIU X Y, et al. Application of layered double hydroxides (LDHs) in corrosion resistance of reinforced concrete-state of the art[J]. Constr Build Mater, 2021, 307: 124991.
- [7] LIU H C, LU H, HU H. CO₂ capture and mineral storage: State of the art and future challenges[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2024, 189: 113908.
- [8] BHATTA L K G, SUBRAMANYAM S, CHENGALA M D, et al. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: A review[J]. J Clean Prod, 2015, 103: 171–196.
- [9] OTHMAN M R, RASID N M, FERNANDO W J N. Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and Sol–gel synthesized (Mg–Al) hydrotalcites[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 93(1–3): 23–28.
- [10] DAMIDOT D, LOTHENBACH B, HERFORT D, et al. Thermodynamics and cement science[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(7): 679–695.
- [11] BREVAL E. C₃A hydration[J]. Cem Concr Res, 1976, 6(1): 129–137.
- [12] POURCHET S, REGNAUD L, PEREZ J P, et al. Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(11): 989–996.
- [13] ANDRADE NETO J S, DE MATOS P R, DE LA TORRE A G, et al. The role of sodium and sulfate sources on the rheology and hydration of C₃A polymorphs[J]. Cem Concr Res, 2022, 151: 106639.
- [14] ANDRADE NETO J S, DE MATOS P R, DE LA TORRE A G, et al. Hydration and interactions between pure and doped C₃S and C₃A in the presence of different calcium sulfates[J]. Cem Concr Res, 2022, 159: 106893.
- [15] STEPHAN D, WISTUBA S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(11): 2011–2020.
- [16] LI S, WEI Y W, LI B R, et al. Effect of MgO on microstructure evolution and exothermic characteristics of tricalcium aluminate during hydration[J]. Ceram Int, 2024, 50(1): 2055–2061.
- [17] PRODJOSANTOSO A K, KENNEDY B J. Heavy metals in cement phases: On the solubility of Mg, Cd, Pb and Ba in Ca₃Al₂O₆[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(7): 1077–1084.
- [18] CLARK B A, BROWN P W. Phases formed from the hydration of tetracalcium aluminoferrite and magnesium sulfate[J]. Adv Cem Res, 1999, 11(3): 133–137.
- [19] 宋强, 邓洋, 胡亚茹, 等. 熟料和水泥水化产物中 Mg²⁺赋存状态显微分析[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 1016–1023.
SONG Qiang, DENG Yang, HU Yaru, et al. J Build Mater, 2020, 23(5): 1016–1023.
- [20] SONG Q, HU Y R, CHEN Y X. Crystallization characteristic of periclase in clinker and effect of Mg²⁺ on hydrate of cement pastes[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, 2019, 34(6): 1384–1395.
- [21] 宋强, 聂娇, 陈延信, 等. 氧化镁掺杂对铝酸盐形成和水化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 2855–2867.
SONG Qiang, NIE Jiao, CHEN Yanxin, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(11): 2855–2867.
- [22] HUANG X, HU S G, WANG F Z, et al. Enhanced sulfate resistance: The importance of iron in aluminate hydrates[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(7): 6792–6801.
- [23] 宋强, 杨佳辉, 张同生, 等. 无石膏条件下含镁 C₃A 早期水化特征[J/OL]. 建筑材料学报, 2025: 1–9. (2025–05–06). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20250506.1502.005.html>.
SONG Qiang, YANG Jiahui, ZHANG Tongsheng, et al. J Build Mater, 2025: 1–9. (2025–05–06). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20250506.1502.005.html>.

Effect of MgO on Hydration Products and Micro-Morphology of C₃A

SONG Qiang¹, YANG Jiahui¹, ZHOU Hong², HU Yaru¹, PAN Zhigang³, CHEN Yanxin¹, CHENG Fuan¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Building Materials Technology Group Co., Ltd., Xi'an 710018, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Extended Abstract

Introduction Magnesium oxide (MgO) content in Portland cement clinker critically influences clinkering and long-term soundness. Limited MgO (≤2%, mass fraction) optimizes mineral formation by reducing liquid-phase viscosity during sintering, but excessive MgO forms low-reactivity periclase. Delayed hydration of periclase to brucite (Mg(OH)₂) causes destructive expansion. Thermodynamically, Mg²⁺ can react with Al³⁺ from C₃A/C₄AF to form magnesium-aluminum layered double hydroxide (Mg–Al LDH), which offers superior anion binding capacity. However, kinetic competition with formation of AFt(ettringite)/AFm(monosulfate) phases in sulfate-rich systems often suppresses LDH formation. This study investigates the

formation pathway of Mg-Al LDH and the role of temperature in MgO-doped C₃A hydration (without sulfate), revealing novel Ca-Mg-Al hydrates(X-phase) and microstructural evolution mechanisms.

Methods MgO was obtained by calcining basic magnesium carbonate (900 °C, 2 h). C₃A–MgO composites (40 g MgO to 100 g C₃A) were synthesized from CaCO₃/Al₂O₃ mixtures (Ca/Al=3 : 2), sintered at 1450 °C for 3 h, and air-quenched. XRD-Rietveld analysis quantified phases: 69.70% cubic C₃A, 25.09% periclase, 3.58% C₁₂A₇, and 1.63% free CaO. Hydration suspensions (w/s = 10 : 1, under N₂ atmosphere) were cured at 20 °C and 50 °C for 1 h–120 d. Hydration was stopped with isopropanol; solids were filtered, vacuum-dried (40 °C), and characterized. Phase evolution was analyzed via XRD (Rietveld refinement) and in-situ high-temperature XRD (25–200 °C). Morphology and elemental distribution were examined using FIB-SEM (Helios 5 UC) and EDS (Oxford UltimMax65). Platy particles were cross-sectioned by FIB etching (500 nm–2 µm depths) for compositional profiling.

Results and Discussion At 20 °C, C₃AH₆ forms rapidly, constituting 50% of solids within 1 h, and C₃A is fully consumed by 3 d. Mg-Al LDH emerges after 6 h, grows gradually to 45% and with approximately 7% periclase residue at 56 d. XRD analysis reveals a novel X-phase at 28 d, characterized by distinct diffraction peaks at 6.70° and 13.38° 2θ. In contrast, at 50 °C, accelerated dissolution of periclase enables complete hydrolysis of MgO by 28 d. Mg-Al LDH dominates the system after 7 d, reaching 54% at 56 d and replacing C₃AH₆ as the primary phase. The X-phase forms within just 1 h and consistently increases with prolonged curing.

The morphology and composition of Mg-Al LDH exhibit significant temperature dependence. At 20 °C, LDH crystallizes as well-defined hexagonal sheet with Mg/Al ratios ranging from 2.77 to 3.16 (EDS data). SEM images and EDS confirmed C₃AH₆ dissolution is driven by Mg²⁺, and Al³⁺ originated from C₃AH₆ supports Al³⁺ for LDH growth. At 50 °C, however, LDH shows irregularly shaped flake with a lower, more homogeneous Mg/Al ratio (2.21 ± 0.11). This decrease of Mg/Al ratio suggests enhanced Al³⁺ availability from C₃AH₆ at elevated temperatures.

The formation pathway of the X-phase involves a three-component reaction: C₃AH₆+Mg₄Al₂(OH)₁₄·3H₂O+CH→X. X-phase early appearance at 50 °C (1 h vs. 28 d at 20 °C) confirms temperature-dependent kinetics. In situ high-temperature XRD indicates its structural reversibility: heating above 50 °C induces peak shifts (*e.g.*, new peaks at 8.82° and 10.64° 2θ), yet cooling restores the original pattern, confirming thermally reversible structure. EDS of X-phase surface identifies composition of CaMgAl(OH)₇. FIB-EDS cross-sectional profiling exposes a linear Ca/Mg ratio within X-phase inner lamellae (slope = −0.46), implying continuous Mg²⁺ substitution for Ca²⁺ during maturation. Under curing at 50 °C for 120 d, platy X-phase particles evolve into stacked lamellar up to 20 µm width and 2 µm thickness. These particles encapsulate residual C₃AH₆, demonstrating the role of C₃AH₆ as reactants.

Conclusions Elevating curing temperature from 20 °C to 50 °C accelerates periclase dissolution, enabling Mg-Al LDH to dominate C₃A hydration after 7 d and reducing its Mg/Al ratio from 2.77 to 2.21. Mg²⁺ etches C₃AH₆ surfaces, facilitating LDH growth by the release of Al³⁺. A novel Ca-Mg-Al hydrate (X-phase) forms through reactions of C₃AH₆, Mg-Al LDH, and Ca(OH)₂, exhibiting thermally reversible phase transitions and a composition of this phase surface near CaMgAl(OH)₇. Internal Ca/Mg ratio within X-phase lamellar particles suggests ion exchange during maturation.

Keywords magnesium oxide; tricalcium aluminate; hydration; Mg-Al layered double hydroxide; new phase