

镁质胶凝材料相组成演化的热力学模拟研究进展

李 童, 郭培洋, 刘昌浩, 陈惠苏

(东南大学材料科学与工程学院, 重大基础设施工程材料全国重点实验室, 南京 211189)

摘 要: 热力学模拟是研究镁质胶凝材料水化反应、物相演化和耐久性能的重要方法。本文从热力学模拟的基本原理出发, 介绍了镁质胶凝材料常用活度系数模型、模拟软件及热力学数据库, 系统总结了热力学模拟在水化硅酸镁水泥、磷酸镁水泥、硫氧镁水泥、氯氧镁水泥和活性氧化镁水泥等体系中的应用进展, 重点分析和总结了配合比、改性剂和侵蚀性介质对水化产物组成及相稳定性的影响规律。现有研究表明, 热力学模拟能够有效揭示镁质胶凝材料中含镁水化产物的形成与转化机制, 为配合比优化设计和耐久性评价提供理论依据。然而, 关键水化产物热力学数据不足和无定形凝胶相难以准确描述限制了热力学模拟的准确性。未来应进一步完善镁质胶凝材料热力学数据库, 并建立“相组成-微结构-宏观力学性能”多尺度关联框架, 为镁质胶凝材料的优化设计和工程应用提供支撑。

关键词: 镁质胶凝材料; 相组成; 热力学模拟; 热力学数据库

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3530-22

网络出版时间: 2026-09-02



镁质胶凝材料是一类以氧化镁、镁盐或含镁组分为主要反应单元的低碳胶凝材料^[1, 2]。相较于传统硅酸盐水泥, 其突出优势在于凝结硬化快^[3, 4]、黏结能力强^[5]、耐火性能好^[6]以及 pH 值低^[7]。这些特性使其在核废料固化^[3, 8]、防火保温板^[9]、快速修复工程^[10]、油井水泥^[11, 12]等领域展现出独特应用价值, 被视为实现建材行业绿色转型的潜力材料之一。根据反应体系和主要水化产物的不同, 镁质胶凝材料通常可分为磷酸镁水泥(Magnesium phosphate cement, MPC)、氯氧镁水泥(Magnesium oxychloride cement, MOC)、硫氧镁水泥(Magnesium oxysulfate cement, MOS)、水化硅酸镁水泥(Magnesium silicate hydrate cement, M-S-H)和活性氧化镁水泥(Reactive magnesia cement, RMC)。其中, 氯氧镁水泥主要由轻烧 MgO 和 MgCl₂ 水溶液反应形成, 常温下典型水化产物包括 3Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O (P3) 和 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O (P5) 等; 硫氧镁水泥主要由轻烧 MgO 和 MgSO₄ 水溶液反应生成, 其主要水化产物包括 3Mg(OH)₂·MgSO₄·8H₂O (3-1-8)、5Mg(OH)₂·MgSO₄·7H₂O (5-1-7) 等碱式硫酸镁相; 磷酸镁水泥则主要通过重烧 MgO 与磷酸盐之间的酸

碱反应形成以 KMgPO₄·6H₂O 与 NH₄MgPO₄·6H₂O 等鸟粪石类为主的水化产物。水化硅酸镁水泥通常由轻烧 MgO 与高活性 SiO₂ 反应形成, 其主要产物为低结晶度的 M-S-H 凝胶, 并可能伴随未反应 MgO、Mg(OH)₂ 或少量碳酸镁类产物; 活性氧化镁水泥则主要依赖轻烧 MgO 的水化和碳化反应获得胶凝性能, 其水化阶段主要生成 Mg(OH)₂, 随后在 CO₂ 作用下进一步转化为 MgCO₃、MgCO₃·3H₂O、4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O 等水合碳酸镁相。上述不同水化产物在溶解度、体积稳定性和环境稳定性方面存在显著差异, 从而决定了不同镁质胶凝材料的力学性能、耐久性能和适用场景。

与普通硅酸盐水泥相比, 镁质胶凝材料的反应体系通常具有更高的盐浓度和更复杂的离子组成^[13, 14]。例如, 硬化 MOC 和 MOS 浆体的孔溶液中含有大量 Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 和 OH⁻ 等离子; MPC 体系中则涉及 Mg²⁺、NH₄⁺、K⁺、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 等多种离子及磷酸根形态; 在碳化、盐蚀和浸出环境下, CO₃²⁻、HCO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺ 等外源离子还会进一步进入体系并参与反应^[15-17]。这些离子不仅决定孔溶液的 pH 值和离子强度, 也直接影响镁

收稿日期: 2026-05-14。 修订日期: 2026-07-12。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52278246, 51878152)。

第一作者: 李 童(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 陈惠苏(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-05-14. Revised date: 2026-07-12.

First author: LI Tong (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 230228627@seu.edu.cn

Correspondent author: CHEN Huisu (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chenhs@seu.edu.cn

质胶凝材料中水化产物的稳定性。因此, 孔溶液化学组成与固相产物之间的耦合作用, 是理解镁质胶凝材料水硬化、相组成演化和服役劣化机制的关键。

正是由于这种固-液化学平衡关系的高度敏感性, 镁质胶凝材料的相组成演化往往表现出显著的体系依赖性和环境响应特征。一方面, MgO 活性^[18]、 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgCl}_2}$ (n 为物质的量)^[19, 20]、 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgSO}_4}$ ^[21]、磷酸盐类型^[22, 23]、水胶比^[15]和养护温度^[24]等因素会改变孔溶液组成及各固相的过饱和程度, 从而影响水化产物的生成路径; 另一方面, 硫酸盐侵蚀^[25-27]、氯盐侵蚀^[15-17]、碳化^[28, 29]以及温湿度变化^[30]等外部条件, 也会通过改变离子浓度、pH 值和气-液平衡状态, 诱导既有水化产物发生溶解、分解、重结晶或相转化。例如, MOC 中的 P5 在水环境中稳定性较差, 容易分解为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 导致抗压强度下降; MOS 中 5-1-7 的形成受改性剂和 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgSO}_4}$ 显著影响^[31, 32]; MPC 中鸟粪石类产物的形成则强烈依赖磷酸盐类型和 Mg/PO_4 ^[22, 23]。由此可见, 镁质胶凝材料的水化与劣化过程本质上是多组分孔溶液与多种含镁固相之间不断趋于平衡或重新平衡的过程, 仅依靠常规试验表征往往难以全面揭示其反应路径、相稳定区间和固-液耦合机制。

近年来, 热力学模拟作为一种重要的数值研究方法, 逐渐被应用于镁质胶凝材料的水化反应、相组成预测和耐久性分析中^[33-37]。热力学模拟能够基于原材料化学组成、反应边界条件和热力学数据库, 计算给定条件下体系中稳定固相、孔溶液组成、离子活度、pH 值及固相体积分数等信息, 从而为揭示镁质胶凝材料的水化产物演化、环境作用机制和性能变化规律提供有效手段。尤其是在配合比、混合材、温度和侵蚀性介质耦合作用体系中, 热力学模拟有助于弥补试验研究在配合比优化设计、长期相稳定性预测和多因素参数分析方面的不足。

目前, 镁质胶凝材料热力学模拟研究仍面临诸多挑战。首先, 部分关键水化产物的热力学数据仍不完善, 如 MOC 中高温水化产物 [如 $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2$]、MOS 中的高温水化产物 [如 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 以及部分 M-S-H 水化产物。其次, 镁盐体系孔溶液离子强度通常较高, 传统 Debye-Hückel 或 Extended Debye-Hückel 模型在高盐环境中的适用性有限, 而 Pitzer 模型虽然更适用于高离子强度体系, 但其参数完整性和数据库

一致性仍需进一步完善。基于此, 本文将围绕镁质胶凝材料热力学模拟研究进展展开综述。首先介绍热力学模拟的基本原理、活度系数模型和常用软件; 其次系统梳理 MOC、MOS、MPC、M-S-H 和 RMC 等典型镁质胶凝体系的相关热力学数据库; 随后总结热力学模拟在不同镁质胶凝材料水化产物预测、配合比优化、混合材改性、温度响应、侵蚀性介质作用和碳化过程中的应用进展; 最后讨论现有研究不足及未来发展方向, 以期为镁质胶凝材料相组成调控、耐久性评价和低碳化应用提供理论参考。

1 热力学模拟原理

热力学模拟通过分析化学体系的平衡状态, 为复杂化学反应过程提供了重要的理论支持。其核心求解方法主要包括吉布斯自由能最小化 (Gibbs free energy minimization, GFEM) 和质量作用定律方程 (Law of mass action, LMA) 2 种路径。吉布斯自由能最小化方法基于热力学第二定律, 通过求解体系自由能的全局最小值, 可以准确确定平衡状态下各物相的存在形式及其分布。该方法尤其适用于多组分、多相化学体系的复杂计算, 能够有效处理固-液-气多相反应及平衡分析问题。代表性的计算平台包括 GEMS (Gibbs energy minimization software)^[38]、FactSage^[39] 和 ISLEC (Integrated solution equilibrium calculator)^[40], 这 3 种软件以其高精度和广泛适用性, 在材料化学和地球化学研究中得到了广泛应用。质量作用定律方程方法则基于化学平衡方程和质量守恒关系, 通过迭代求解离子浓度与活度来确定体系的平衡状态。与 GFEM 方法相比, LMA 具有计算效率高、算法实现简便的优势, 因此在工程实际和应用地球化学领域得到了更广泛的采用。其代表性计算平台包括 PHREEQC^[41]、EQ3/6^[42]、CHESS^[43]、GWB (Geochemist's Workbench)^[44]、Reaktoro^[45]、ORCHESTRA^[46] 和 MINEQL^[47] 等。在胶凝材料研究领域, PHREEQC 和 GEMS 是应用最为普遍的 2 种模拟平台, 为分析复杂体系的热力学行为提供了可靠的工具。

在质量作用定律的描述中, 对于任意物相 A_nB_m , 其热力学平衡可表示为 $\text{A}_n\text{B}_m \rightleftharpoons n\text{A}^{m+} + m\text{B}^{n-}$, 该反应的离子活度积 (Ion activity product, IAP) 表达式如式(1)所示。

$$\text{IAP}_{\text{AB}} = \{\text{A}^{m+}\}^n \cdot \{\text{B}^{n-}\}^m = \gamma_{\text{A}^{m+}}^n \cdot [\text{A}^{m+}]^n \cdot \gamma_{\text{B}^{n-}}^m \cdot [\text{B}^{n-}]^m \quad (1)$$

其中, IAP_{AB} 是物相 A_nB_m 的离子活度积; $\{\text{A}^{m+}\}^n$ 、

$[A^{m+}]^n$ 和 $\gamma_{A^{m+}}^n$ 分别指离子 A^{m+} 的离子活度、浓度与活度系数； $\{B^{n-}\}^m$ 、 $[B^{n-}]^m$ 和 $\gamma_{B^{n-}}^m$ 分别指离子 B^{n-} 的离子活度、浓度与活度系数。

在平衡状态下，IAP 等于溶解平衡常数(K_{sp})。基于此定义，饱和度指数(Saturation index, SI)可表示为：

$$SI = \lg\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \quad (2)$$

固相从溶液中析出的可能性与体系中离子的活

度密切相关。在液相体系中，目标相的 SI 是判断固相析出或溶解的关键参数。当 $SI > 0$ 时，体系处于过饱和状态，此时可能发生固相析出；当 $SI = 0$ 时，体系处于饱和状态，固相与溶液处于动态平衡；当 $SI < 0$ 时，体系不饱和，固相将继续溶解或维持当前状态。电解质溶液中，由于离子间复杂的静电相互作用及溶剂效应，离子的真实浓度往往与其理论浓度存在显著差异。这种偏差需通过活度系数进行修正，以准确反映离子的实际化学行为。表 1 总结了常见溶液电解质模型的基本特点与适用范围，表明不同模

表 1 常见溶液电解质模型
Table 1 Aqueous electrolyte model

Models	Calculation formula of γ_i	Applicable range/(mol·L ⁻¹)
Debye-Hückel ^[48]	$\lg \gamma_i = -AZ^2\sqrt{I}$	$I < 0.005$
Davies ^[49]	$\lg \gamma_i = -AZ^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right)$	$0.100 < I < 0.500$
Extended Debye-Hückel ^[50, 51]	$\lg \gamma_i = \frac{-AZ^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$	$I < 0.1000$
B-dot equation ^[52]	$\lg \gamma_i = \frac{-AZ^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} + bI$	$0 < I < 1.000$
SIT ^[53]	$\lg \gamma_i = \frac{-A_i Z_i^2 \sqrt{I}}{1+B_i a_i \sqrt{I}} + \dot{B} I$	$0 < I < 1.000$
Meissner correlation ^[54]	$\lg \gamma_i = \frac{-AZ^2\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + \sum \varepsilon(i, k)m_k$	$I < 3.000$
Bromley model ^[55]	$\gamma_{\pm}^m = I^{- Z_C Z_A }$	$2.000 < I < 20.000$
Pitzer ^[13]	$\ln \gamma_{\pm}^m = - Z_C Z_A \left[\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C_{CA} I \right]$	$I < 6.000$
PSC model ^[56, 57]	$\ln \gamma_i = Z_M Z_X f^r + \frac{2v_M v_X}{v} m B^r + \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} m^2 C^r$	$I < 6.000$
Reaction model ^[58]	$\ln \gamma_1 = 2A_x I_x^{3/2} / (1 + \rho I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX} \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX}^1 \exp(-\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2}) +$ $x_i^2 (W_{1,MX} + (x_1 - x_i) U_{1,MX}) + 4x_i x_M x_X (2 - 3x_i) V_{1,MX}$ $\ln a_i = \ln \frac{n_i V_i}{V_i} + 1 - \frac{n_i V_i}{V_i} - \frac{A \cdot z_i^2 \cdot I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \frac{2 \cdot V_i \cdot A}{b^3} \left(b I^{1/2} + 1 - 2 \ln(1 + b I^{1/2}) - \frac{1}{1 + b I^{1/2}} \right) +$ $\frac{A \cdot z_i^2 \cdot I_{i,0}^{1/2}}{1 + b I_{i,0}^{1/2}} - \frac{2 \cdot V_i \cdot A}{b^3} \left(b I_{i,0}^{1/2} + 1 - 2 \ln(1 + b I_{i,0}^{1/2}) - \frac{1}{1 + b I_{i,0}^{1/2}} \right)$	
EOS-based models ^[59]	$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$	
UNIQUAC model ^[60]	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DH} + \ln \gamma_i^C + \gamma_i^R$	
eNRTL model ^[61]	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{PHD} + \ln \gamma_i^{lc}$	
Extended eNRTL model ^[62, 63]	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{PHD} + \ln \gamma_i^{lc} + \ln \gamma_i^{FH}$	
MSM approximation model ^[64]	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DH} + \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^{Born} + \ln \gamma_i^{BG}$	
MSE model ^[65]	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{elec} + \ln \gamma_i^{hc}$	$I < 24.400$
	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{MR} + \ln \gamma_i^{SR}$	

SIT=Specific Ion Interaction Theory, PSC=Pitzer-Simonson-Clegg, UNIQUAC=Extended universal quasichemical, EOS=equation of state, eNRTL=electrolyte Non-Random Two-Liquid, MSM=Mean Spherical Model, MSE=Mixed solvent electrolyte. For the Debye-Hückel, Davies, extended Debye-Hückel, WATEQ, and B-dot models, z_i denotes the charge number of ion i , and I represents the ionic strength. A and B are the Debye-Hückel parameters at a specified temperature and for a given solvent, a_i is the ion-size parameter, and b is an empirical or semi-empirical parameter. In the SIT model, ε is the specific ion-interaction parameter, m is the molality, and γ is the ionic activity coefficient. In the Meissner correlation model, Γ denotes the reduced activity coefficient, while Z_C and Z_A represent the charge numbers of the cation and anion, respectively. In the Bromley model, C_{CA} is the interaction parameter between cation C and anion A . In the Pitzer model, Z_M and Z_X denote the charge numbers of the cation and anion, respectively; v_M , v_X , and v represent the stoichiometric coefficients of the cation, anion, and total ions, respectively; f^r represents the long-range electrostatic contribution; B^r and C^r are ion-interaction terms. In the PSC model, A_x and I_x are the mole-fraction-based Debye-Hückel parameter and ionic strength, respectively. x_I , x_M , x_X , and x_l denote the mole fractions of the solvent, cation, anion, and total ions, respectively; B_{MX} , $B_{MX}^{(1)}$, α_{MX} , $\alpha_{MX}^{(1)}$, $W_{1,MX}$, $U_{1,MX}$, and $V_{1,MX}$ are the ion-interaction or solvent-electrolyte interaction parameters used in the PSC model. In the Reaction model, a_i , n_i , n_b , V_i , and V_i represent the activity of species i , the amount of species i , the total amount of all species in the solution, the molar volume of species i , and the total volume of the solution, respectively.

型在低离子强度和高离子强度体系中的适用性存在明显差异。

目前, GEMS 和 PHREEQC 是镁质胶凝材料热力学模拟中较常用的软件平台。GEMS 适用于复杂多组分、多相平衡体系计算, 常用于 MPC^[26, 36]、M-S-H^[28, 66]和 RMC^[67-69]等体系的相组成预测; PHREEQC 在水溶液化学、反应路径模拟以及高盐体系计算方面具有优势, 尤其适用于结合 Pitzer 模型研究 MOC^[20, 70]、MOS^[71]等高离子强度镁盐胶凝体系的相平衡和孔溶液演化。二者可根据研究对象、数据库完整性和活度系数模型适用范围进行选择。

2 镁质胶凝材料热力学数据库

活度系数模型和模拟软件决定了离子活度和 SI 的计算方式, 而热力学数据库则为相平衡计算提供基础参数。因此, 热力学模拟结果的准确性不仅取决于所采用的计算模型, 也高度依赖于数据库的完整性与可靠性。热力学数据库通常包含体系中固相、液相和气相物种的基础热力学参数, 如标准生成 Gibbs 自由能($\Delta_f G^\circ$)、标准生成焓($\Delta_f H^\circ$)、标准熵(S°)、标准热容(C_p)和标准摩尔体积(V°)等。对于镁质胶凝材料而言, 不同体系的反应介质、主要水化产物和服役环境差异显著, 所依赖的关键热力学数据也并不相同。例如, M-S-H 数据库需要重点描述 MgO-SiO₂-H₂O 体系中 M-S-H 凝胶的组成变化及其与 Mg(OH)₂、SiO₂ 之间的平衡关系; MPC 数据库需要准确表征磷酸根形态及磷酸镁盐水化产物的稳定性; MOS 和 MOC 数据库则依赖 MgO-MgSO₄-H₂O 和 MgO-MgCl₂-H₂O 体系中的固相数据及离子相互作用参数; RMC 及碳化产物数据库则需要重点覆盖 Mg(OH)₂ 碳化、水合碳酸镁相生成及不同镁质胶凝材料碳化产物转化过程。因此, 本节将按照 M-S-H、MPC、MOS、MOC 以及 RMC/镁质胶凝材料碳化产物五类体系, 分别梳理其热力学数据库研究进展及存在的问题。

2.1 M-S-H 热力学数据库

M-S-H 水泥主要由活性 MgO 与高活性 SiO₂ 反应形成, 其核心水化产物为 M-S-H 凝胶。M-S-H 凝胶通常具有低结晶度、结构无序和组成可变等特点, 其 Mg/Si 比值($n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$)、结合水含量及溶解度均会随原料组成、反应程度和养护条件发生变化^[72]。因此, M-S-H 热力学数据库建设的关键并不是简单确定某一固定化学计量式的热力学参数, 而是如何合理描述在不同 Mg/Si 比下 M-S-H 凝胶的稳定性及

其与 Mg(OH)₂、SiO₂ 和孔溶液之间的平衡关系。早期研究^[72-74]主要汇总了水合硅酸镁晶体相的热力学数据, 并基于这些数据开展相关热力学模拟, 相关晶体相热力学参数如表 2 所示。然而, 实际 M-S-H 中的主要水化产物通常为低结晶度 M-S-H 凝胶, 其结构和溶解行为与晶体水合硅酸镁存在差异。为了更好地开展 M-S-H 凝胶的热力学模拟, 已有研究通过合成不同 Mg/Si 比的 M-S-H 凝胶, 并结合低温热容测量和溶度积求解法等方法获得其热力学数据。

Roosz 等^[75]利用综合物性测量系统(PPMS)测定了 2 种不同 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ (0.6 和 1.2)的 M-S-H 凝胶在不同温度下的热容, 并以此为基础推算了相应 M-S-H 凝胶的热力学参数, 相关数据汇总于表 2。Nied 等^[76]进一步结合核磁共振(NMR)、热重分析(TG)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等手段对 M-S-H 凝胶结构进行解析, 并基于平衡溶液中 Mg 和 Si 浓度, 计算了 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}=0.75$ 和 1.50 的 M-S-H 凝胶在常温下的标准生成 Gibbs 自由能、标准生成焓和溶解平衡常数。该研究所得 M-S-H 热力学数据已被纳入 Cemdata18.1 常用水泥水化产物数据库^[37], 成为当前 M-S-H 热力学模拟中应用较广泛的数据来源之一(表 2)。在此基础上, Bernard 等^[48]延续 Nied 的计算思路, 进一步获得了 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}=0.78$ 和 1.30 的 M-S-H 凝胶在 25 °C 下的标准生成 Gibbs 自由能、标准生成焓和溶解平衡常数, 并计算了其在 50 °C 和 70 °C 下的平衡常数, 从而拓展了 M-S-H 数据库在不同温度条件下的适用范围(表 2)。

随着硅质或铝硅质混合材在镁质胶凝体系中的应用, Al 掺入可能诱导形成 M-(A)-S-H 凝胶和 Mg-Al LDH, 进而改变原有 MgO-SiO₂-H₂O 体系的相平衡关系。针对这一问题, Bernard 等^[77]通过溶解度求解方法估算了 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}=0.75$ 和 1.50、Al/Si 值($n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$)=0.1 条件下 M-(A)-S-H 凝胶的标准生成 Gibbs 自由能(表 2), 为 Al 掺入 M-S-H 凝胶的热力学描述提供了初步数据。然而, 该研究尚未进一步给出相应 M-(A)-S-H 凝胶的标准生成焓和摩尔体积, 也未系统考虑不同 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 条件下 M-(A)-S-H 凝胶热力学参数的变化, 限制了其在温度效应、体积变化及复杂环境作用模拟中的进一步应用。

上述结果表明, M-S-H 热力学数据库已经具备一定基础, 但仍需要进一步完善。首先, M-S-H 凝胶的组成范围较宽, $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 和结合水含量可随体系组成和反应条件变化, 采用少数固定组成相难以完全描述其连续组成特征。其次, 现有 M-(A)-S-H 热力

表 2 M-S-H 热力学数据库
Table 2 Thermodynamic database of M-S-H

Phase	$\Delta_f G^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$V^\circ / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Mg}_9\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2^{[74]}$	-9 062.78	-9 637.84	418.00	549.153 1	198.4
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4^{[74]}$	-2 052.75	-2 171.85	95.10	118.671 3	43.0
$\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6^{[74]}$	-6 609.65	-7 129.87	350.00	462.374 5	142.6
$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{[74]}$	-11 342.22	-12 068.59	536.00	650.276 9	263.8
$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4^{[74]}$	-8 078.47	-8 744.20	408.00	521.304 8	187.1
$\text{Mg}_{48}\text{Si}_{34}\text{O}_{85}(\text{OH})_{62}^{[74]}$	-70 622.39	-71 417.98	3 591.00	4 380.654 0	1754.8
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2^{[74]}$	-4 030.75	-4 358.46	221.30	273.696 6	227.4
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2^{[74]}$	-5 516.73	-5 896.92	260.00	323.558 4	136.3
$\text{MgO}^{[37]}$	-569.31	-601.60	26.95	37.240 0	11.3
$\text{SiO}_2, \text{amorphous}^{[37]}$	-850.36	-903.15	46.90	59.890 0	29.0
$\text{Mg}(\text{OH})_2^{[37]}$	-831.99	-924.14	59.43	77.270 0	24.6
$\text{Mg}_{0.82}\text{SiO}_{2.385}(\text{OH})_{0.87}^{[75]}$	-1 453.94	-1 560.14	80.13	66.770 0	28.8
$\text{Mg}_{1.07}\text{SiO}_{2.075}(\text{OH})_{1.99}^{[75]}$	-1 739.26	-1 895.91	75.35	72.380 0	33.7
$(\text{MgO})_{1.5}(\text{SiO}_2)_{2.0}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}^{[76]}$	-3 218.43	-3 507.52	270.00	318.000 0	95.0
$(\text{MgO})_{1.5}(\text{SiO}_2)_{1.0}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}^{[76]}$	-2 355.66	-2 594.22	216.00	250.000 0	74.0
$(\text{MgO})_{0.78}(\text{SiO}_2)_{1.00}(\text{H}_2\text{O})_{1.48}^{[48]}$	-1 682.20	-1 846.70	123.00	176.000 0	57.0
$(\text{MgO})_{1.30}(\text{SiO}_2)_{1.00}(\text{H}_2\text{O})_{1.80}^{[48]}$	-2 073.50	-2 270.40	119.00	218.000 0	71.0
$(\text{MgO})_{0.75}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{SiO}_2)_{1.00}(\text{H}_2\text{O})_{2.15}^{[66]}$	-1 985.24				58.0
$(\text{MgO})_{1.50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{SiO}_2)_{1.00}(\text{H}_2\text{O})_{3.32}^{[66]}$	-2 684.16				75.0
$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_3^{[78]}$	-6 358.00	-7 160.00	549.00	648.000 0	219.0
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_3^{[78]}$	-8 023.00	-9 007.00	675.00	803.000 0	305.0
$\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{22}(\text{H}_2\text{O})_3^{[78]}$	-9 687.00	-10 853.00	801.00	958.000 0	392.0

学数据仍较为有限, 尤其缺乏不同 Al/Si 比、Mg/Si 比和温度条件下的系统参数。因此, 未来 M-S-H 数据库应进一步结合溶解度实验、NMR、XRD、TG 和 SEM/EDS 等表征手段, 建立能够反映 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 比变化、铝掺入效应和温度影响的热力学数据库。

2.2 MPC 热力学数据库

与 M-S-H 水泥中低结晶度凝胶相的热力学描述不同, MPC 通常由 MgO 与磷酸盐溶液发生酸碱反应形成, 具有凝结硬化快、早期强度高和反应放热集中的特点。其水化过程不仅涉及 MgO 溶解和 Mg^{2+} 释放, 还受磷酸根形态分布、pH 值演化、Mg/PO₄ 比、磷酸盐类型及温度等因素控制。因此, MPC 热力学数据库不仅需要包含固相磷酸镁盐水化物的热力学参数, 还应准确描述 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 等水溶液物种之间的酸碱平衡和络合反应。根据磷酸盐类型的不同, MPC 通常可分为磷酸钾镁水泥(Magnesium potassium phosphate cement, MKPC)、磷酸铵镁水泥(Magnesium ammonium phosphate cement, MAPC)、磷酸钠镁水泥(Magnesium sodium phosphate cement, MSPC)和磷酸钙镁水泥(Magnesium calcium phosphate cement, MCPC)等体系^[79]。Zhang^[23, 80]分别对 MKPC

和 MAPC 体系相关热力学数据进行了汇总和计算。其中, MKPC 体系主要包括 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 及其他钾镁磷酸盐水化物; MAPC 体系主要包括 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等铵镁磷酸盐水化产物, 相关数据汇总于表 3。Lothenbach 等^[36]进一步通过溶度积求解的方法, 计算了 MKPC 主要水化产物在 25、38 °C 和 50 °C 下的平衡常数, 从而拓展了 MKPC 数据库在不同温度条件下的适用范围。对于 MAPC 体系, 数据库建设则需要重点考虑 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 平衡及铵镁磷酸盐水化产物的稳定性。为阐明硼酸和硼砂对 MPC 的改性机理, 韩唯伟^[24]通过基团贡献法^[81, 82]计算了 $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热力学数据, 并结合物相组成测试验证了所建立数据的可靠性。此外, 韩唯伟^[24]还基于基团贡献法计算了 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 平衡常数随温度变化的温度系数, 为 MAPC 在不同温度条件下的相平衡模拟提供了参数基础。与 MKPC 和 MAPC 相比, MSPC 及 MCPC 相关热力学数据仍较为有限。已有试验研究报道了 MSPC 中磷酸钠镁盐水化产物以及 MCPC 中含钙磷酸盐或钙

镁磷酸盐水化产物的形成, 表明 Na^+ 和 Ca^{2+} 可参与 MPC 水化反应并改变磷酸盐水化产物组成^[79, 83]。然而, 这些产物的热力学数据目前仍缺乏系统报道,

尤其是标准生成 Gibbs 自由能、标准生成焓、热容、摩尔体积及温度依赖性参数尚不完善, 因而限制了 MSPC 和 MCPC 体系相平衡模拟地开展。

表 3 MPC 热力学数据库
Table 3 Thermodynamic database of MPC

Phase	$\Delta_f G^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$V^\circ / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[36]}$	-2 054.800	-2 245.800	141.300		142.500
$\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[24]}$	-7 994.920	-7 725.920	902.230	636.83	
$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[23]}$	-3 241.000	-3 724.300			156.500
$\text{MgKH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}^{[23]}$	-6 969.890	-8 142.330			293.000
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4^{[24]}$	-1 210.560	-1 445.100			
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[36]}$	-2 286.500	-2 600.600	195.900		82.200
$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{[24]}$	-3 238.390	-3 794.090			142.830
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[24]}$	-3 051.100	-3 681.920			143.430
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[84]}$	-1 865.900	-2 126.200			72.250
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[84]}$	-3 821.050	-4 466.120			177.270
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[84]}$	-7 886.940	-9 083.880			313.800
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2^{[85]}$	-3 550.129	-3 792.110	189.200	213.44	95.250
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[36]}$	-4 482.100	-4 864.900	650.000		140.700
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-5 458.100	-6 199.380	223.100		185.420
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}^{[36]}$	-8 748.700	-10 265.100	1 046.600		401.900
$\text{B}(\text{OH})_3^{[85]}$	-968.763	-1 072.326	162.297	86.06	39.601
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{[22]}$	-5 516.600	-6 298.600	586.000		220.450

总体来看, MPC 热力学数据库已初步覆盖 MKPC 和 MAPC 中主要磷酸镁盐水化产物, 能够支持不同 Mg/PO_4 、磷酸盐类型和温度条件下的相组成平衡模拟; 相比之下, MSPC 和 MCPC 虽然已有部分水化产物的试验报道, 但相关热力学数据仍明显不足。现有数据仍主要集中于纯 MKPC 和 MAPC 体系, 对混合材引入后可能形成的硅酸盐、铝酸盐、钙磷酸盐、铁磷酸盐及固溶体相的热力学数据收录不足; 同时, 缓凝剂相关络合物及其对 Mg^{2+} 活度、pH 演化和磷酸镁盐稳定性的影响仍缺乏系统热力学描述。因此, 未来应进一步完善 MSPC、MCPC、复合 MPC 体系和改性剂作用下的热力学数据, 以提高数据库在配合比优化设计和耐久性评价中的适用性。

2.3 MOS 热力学数据库

MOS 的水化产物主要包括 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgSO_4 水合物以及多种碱式硫酸镁相。因此, MOS 热力学数据库建设的核心在于准确描述 $\text{MgO}-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及碱式硫酸镁相之间的稳定关系。Li^[34] 采用 CALPHAD 方法建立了 $\text{MgO}-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学模型, 给出了 6 种碱式硫酸镁水合物的热力学数据, 包括

$\text{Mg}_6\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、3-1-8 和 5-1-7, 并确定了其热力学性质随温度变化的关系(表 4)。这些数据为 MOS 水化产物稳定区间预测提供了重要基础。此外, 改性剂也是影响 MOS 水化产物组成的重要因素^[21]。为阐明柠檬酸、酒石酸等改性剂对 MOS 的调控机制, 郑宇浩^[53] 将相关改性剂的热力学数据扩充到 MOS 数据库中, 并通过物相表征验证了数据库的可靠性。该项研究表明, 将改性剂相关水溶液物种和络合反应纳入数据库, 有助于解释改性剂对 Mg^{2+} 活度、pH 值以及 5-1-7 生成的影响。尽管 MOS 热力学数据库已初步涵盖 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及部分碱式硫酸镁相, 但 3-1-8、5-1-7 等关键水化产物在不同温度下的热力学参数仍不完善。随着混合材和工业固废的引入^[86], MOS 体系逐渐扩展为 $\text{Mg}-\text{S}-\text{Si}-\text{Al}-\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}$ 多组分体系, 可能形成 M-S-H、M-(A)-S-H、水滑石类相及含钙硫酸盐相等次生产物。因此, 未来应进一步补充碱式硫酸镁相及混合材反应产物的热力学数据, 并完善多组分体系中的水溶液物种和离子相互作用参数, 以提高 MOS 数据库在复合改性和耐久性模拟中的适用性。

表 4 MOS 热力学数据库

Table 4 Thermodynamic database of MOS

Phase	$\Delta_f G^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$V^\circ / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Mg}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[34]}$	-5 608.450	-6 450.250	600.890	676.010	285.110 0
$\text{Mg}_6\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{[34]}$	-7 031.060	-7 998.610	674.320	786.930	234.380 8
$\text{Mg}_6\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[34]}$	-5 871.720	-6 556.790	471.040	569.430	195.110 0
$\text{Mg}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[34]}$	-3 223.120	-3 712.540	362.620	391.090	155.670 0
$\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[34]}$	-3 942.930	-4 444.300	327.830	400.480	160.710 0
$\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[34]}$	-3 704.220	-4 149.640	282.200	356.980	142.710 0
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 870.093	-3 388.141	370.280	372.790	146.800 0
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 631.583	-3 086.695	348.110	357.610	132.830 0
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 392.388	-2 791.303	303.340		109.600 0
$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 153.021	-2 495.630	258.936		81.860 0
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-1 437.205	-1 610.706	126.360	138.910	54.040 0
$\text{MgSO}_4^{[85]}$	-1 147.411	-1 261.790	91.400	96.230	41.080 0
$\text{H}_3\text{Citric}^{[21, 53]}$		-1 543.800	252.100		
$\text{B}(\text{OH})_3^{[21, 53]}$	-968.760	-1 072.330			
$\text{HAEDTA}^{[21, 53]}$		-1 761.700			
$\text{H}_2\text{Malonate}^{[21, 53]}$		-891.100			

2.4 MOC 热力学数据库

目前, MOC 数据库中相对明确的数据主要集中在 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 水合物以及 P3 和 P5 等典型水化产物。Zhou^[52]整理了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、P3 和 P5 的热力学数据, 并在此基础上引入了 NaH_2PO_4 相关热力学数据(表 5), 用于分析磷酸盐改性对 MOC 相组成的影响。Liu 等^[33]和 Han 等^[20]进一步研究了 25~60 °C 条件下 P3 和 P5 平衡常数随温度变化的关系, 其中 Han 等^[87]还将 KH_2PO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等改性剂的热力学数据纳入 MOC 数据库(表 5), 并通过物相表征验证了数据库的可靠性。随后, Knight 等^[88]将温度范围扩展至 25~120 °C, 并补充了 $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等高温水化产物的热力学数据, 如表 5 所示。此外, 针对氯盐和硫酸盐侵蚀条件下 MOC 相组成的演化, Li^[17]将 NaCl 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 和 MgSO_4 相关热力学数据整合至 MgO – MgCl_2 – H_2O 数据库中(表 5), 为模拟侵蚀性介质作用下 P3、P5 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的稳定性变化提供了基础。

基于上述数据, 热力学模拟已能够较好地描述 MgO – MgCl_2 – H_2O 体系中 P3、P5 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的稳定区间, 并用于分析 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 、 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 、温度和侵蚀性介质对 MOC 相组成的影响。然而, 随着混合材在 MOC 改性中的应用, MOC 体系逐渐由单一 MgO – MgCl_2 – H_2O 体系扩展为 Mg – Cl – Si – Al – Ca – H_2O 多组分体系。硅灰、粉煤灰、矿渣和偏高岭土等混合材会引入 Si、Al 和 Ca 等组分, 并可能诱导形成水合氯氧钙、M–S–H、M–(A)–S–H、水滑石类相

及其他含钙/含铝次生相^[89–91], 从而改变 P3、P5 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间的相平衡关系。特别是对于 CaO 含量较高的矿物掺合料, Ca^{2+} 可能与 Cl^- 反应生成 $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等产物, 进而降低 MgCl_2 的有效浓度并影响 P3 和 P5 的稳定性。基于上述背景, 未来应进一步补充 MOC 高温水化产物、混合材诱导生成的凝胶相和含钙/含铝次生相, 以及 Mg – Cl – Si – Al – Ca – H_2O 多组分体系中的水溶液物种和离子相互作用参数, 以提高数据库对复合改性、温度变化和侵蚀性介质作用下 MOC 相组成预测的适用性。

2.5 RMC 及镁质胶凝材料碳化产物热力学数据库

除水化产物外, 碳化产物也是镁质胶凝材料热力学数据库中不可忽视的重要组成部分。对于 RMC 而言, 其强度发展和长期稳定性与 MgO 水化–碳化过程中形成的水合碳酸镁相密切相关。常见的水合碳酸镁相主要包括 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以及 MgCO_3 等, 其热力学数据汇总于表 6。除上述典型水合碳酸镁相外, 部分研究还补充了与镁质胶凝材料碳化过程相关的特殊碳化产物数据。German 等^[67]基于 MgO – $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合体系中观察到的含水碳酸盐型水镁石, 提出了一个假设性的含水碳酸盐型水镁石相, 其初步组成可表示为 $\text{MgCO}_3 \cdot 35\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并给出了相应的热力学数据(表 6)。Nguyen^[92]发现在 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系中会形成一种含有乙酸根的新型水合碳酸镁相 $[\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_{3.25}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{1.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 并计算了该相的热力学数据

(表 6)。Bernard 等^[77]发现 CO_3^{2-} 可进入 Mg-Al LDH 结构中形成碳酸盐型水滑石(CO_3 -hydrotalcite), 并计算了其热力学参数(表 6)。此外, 在 MOC 受到

CO_2 侵蚀时, 体系中可能生成 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCO}_3\cdot\text{MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等含氯碳酸镁相, 相关热力学数据也被纳入表 6。

表 5 MOC 热力学数据库
Table 5 Thermodynamic database of MOC

Phase	$\Delta_f G^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_P/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$V^\circ/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[70, 87]}$	-2 551.004	-2 944.573	292.744	295.967 076	111.369
$\text{Mg}_3\text{Cl}(\text{OH})_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[70, 87]}$	-3 385.000	-3 898.000	394.000	372.130 000	139.144
$\text{MgCl}_2^{[70, 87]}$	-592.091	-641.620	89.630	71.380 000	40.810
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[70, 87]}$	-2 115.196	-2 507.430	339.727	245.770 000	129.500
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}^{[87]}$	-2 507.752	-3 012.600	409.200	394.500 000	469.500
$\text{KH}_2\text{PO}_4^{[87]}$	-1 418.076	-1 570.700	116.570	116.570 000	60.809
$\text{NaH}_2\text{PO}_4^{[85]}$	-1 385.974	-1 536.800	127.500	116.860 000	
$\text{MgCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-1 623.770	-1 910.100	264.000	255.440 000	98.330
$\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-1 118.300	-1 290.500	179.900		69.570
$\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[88]}$	-3 306.055	-3 762.785	393.890	362.080 000	157.432
$\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[88]}$	-2 815.800	-3 158.670	309.170	299.840 000	123.186
$\text{Mg}_{10}\text{Cl}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[88]}$	-9 136.206	-10 228.288	842.430	885.060 000	338.927
$\text{KMgCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 529.666	-2 944.700	439.476		
$(\text{KCl})(\text{MgCl}_2)\cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 529.323				
$\text{KMgClSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 325.613	-2 640.100	296.222		

表 6 RMC 及镁质胶凝材料碳化产物热力学数据库
Table 6 Thermodynamic database of RMC and carbonation products of magnesia cements

Phase	$\Delta_f G^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_P/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$V^\circ/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-1 723.781	-1 977.300	195.600	239.350	74.790
$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-5 870.184	-6 516.000	520.000	571.310	208.800
$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[69]}$	-6 081.700	-6 777.400	585.900		225.900
$\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 568.352	-2 920.612	232.923	296.050	96.900
$\text{MgCO}_3^{[85]}$	-1 029.509	-1 113.300	65.100	76.090	28.018
$\text{MgCO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[85]}$	-2 197.737	-2 574.270	249.520		101.988
$\text{MgCO}_3\cdot 35\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot \text{H}_2\text{O}^{[49]}$	-844.310	-936.800	64.000	78.000	25.220
$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_{3.25}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{1.5}\cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[92]}$	-6 229.200	-7 069.600	484.000	525.000	208.000
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2^{[92]}$			18.500	20.000	9.300
$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[77]}$	-6 827.750	-7 670.920	621.000	727.000	222.000
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[77]}$	-8 729.470	-9 805.530	810.000	953.000	301.000
$\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}(\text{CO}_3)_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[77]}$	-10 631.000	-11 933.190	1 022.000	1 200.000	380.000
$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13.8}(\text{CO}_3)_{0.1}\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[77]}$	-6 681.160	-7 467.820	619.000	723.000	224.000
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{17.8}(\text{CO}_3)_{0.1}\cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[77]}$	-8 519.680	-9 600.100	815.000	959.000	303.000
$\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{21.8}(\text{CO}_3)_{0.1}\cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[77]}$	-10 421.200	-11 727.310	1 029.000	1 209.000	382.000
$\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[87]}$	-2 497.010	-2 760.180	-270.129		115.043
$\text{MgCO}_3\cdot\text{MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}^{[87]}$	-3 386.256	-3 918.114	449.594		179.780

尽管 RMC 及镁质胶凝材料碳化产物热力学数据库包含了较多的热力学数据, 但仍存在较大不确定性。首先, 水合碳酸镁相种类较多, 不同产物相之

间存在复杂的转化关系, 其形成受 CO_2 分压、相对湿度、温度和碳化龄期等因素共同控制。因此, 热力学平衡结果未必能够完全反映短期碳化过程中观察

到的阶段性产物。其次,部分水合碳酸镁相的标准生成 Gibbs 自由能、标准生成焓、热容、摩尔体积和温度依赖性数据仍不够系统,不同数据库采用的热力学参数也可能存在差异。因此,未来 RMC 及镁质胶凝材料碳化产物数据库应重点从以下方面完善:1) 继续补充 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等水合碳酸镁相以及 MgCO_3 在不同温度、 CO_2 分压和水活度条件下的热力学参数;2) 建立能够描述湿度响应和碳化阶段性产物演化的热力学模型;3) 进一步完善含氯碳酸镁相、碳酸盐型水滑石及其他多组分碳化产物的热力学数据,以提高数据库对 RMC、MOC、MOS、MPC 和 M-S-H 等镁质胶凝材料碳化过程的适用性。

上述研究进展表明,现有镁质胶凝材料热力学数据库已能够支持 M-S-H、MPC、MOS、MOC 和 RMC 等典型镁质胶凝材料的基本相平衡模拟,但在关键水化产物和碳化产物的标准生成 Gibbs 自由能、标准生成焓、热容、摩尔体积及温度依赖性参数方面仍不完善。同时,混合材、改性剂和侵蚀性介质的引入使体系由简单 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系扩展为含 Si、Al、Ca、Fe、Na、K、Cl、S 和 C 的多组分体系,对水溶液物种、离子相互作用参数和次生相数据提出了更高要求。因此,未来应重点补充含镁水化产物、低结晶度凝胶相和水合碳酸镁相的热力学参数,完善多离子体系中的 Pitzer 参数,并加强数据库预测结果与 XRD、TG、NMR、FTIR、SEM/EDS 和 ICP-OES 等试验表征结果的交叉验证,从而提高热力学模拟在镁质胶凝材料相组成预测、配合比优化、改性机制阐明和耐久性评价中的可靠性。

3 镁质胶凝材料的热力学模拟研究

随着热力学数据库和活度系数模型的不断完善,热力学模拟已逐渐应用于不同类型镁质胶凝材料的水化反应、相组成预测、配合比优化和环境稳定性分析。与传统试验方法相比,热力学模拟能够在给定原材料组成、温度、液固比、气相分压和溶液边界的条件下,定量预测体系中稳定固相、孔溶液组成、离子饱和状态以及相组成随外界条件变化的演化规律。因此,该方法不仅可用于解释已有试验现象,还可用于建立配合比-相组成-宏观性能之间的内在联系。结合本文研究内容,本节将重点探讨热力学模拟在镁质胶凝材料中的应用,将按照不

同镁质胶凝材料体系,对相关热力学模拟研究进展进行综述。

3.1 M-S-H 水泥的热力学模拟研究

已有研究表明^[15], $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 是控制 M-S-H 水泥物相组成和抗压强度的关键因素之一。通常情况下,当体系 Mg/Si 比较低时,M-S-H 凝胶中 Si 含量较高,M-S-H 体系更容易形成富硅的 M-S-H 凝胶,并可能伴随剩余 SiO_2 ^[72];随着 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 升高,M-S-H 凝胶中 Mg 含量增加,体系逐渐趋向生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[66]。Nied^[76]基于其建立的 M-S-H 的热力学数据库,开展了 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 对 M-S-H 相组成影响的热力学模拟,预测结果如图 1a 所示。从图中可以看到低 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 下 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_5)$ 和 SiO_2 共存;随着 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 增加, $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_3)$ 开始生成,并与 $\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_5$ 共存;当 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 进一步升高时, $\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_5$ 完全消失, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开始出现。该预测结果与李兆恒^[72]的试验结果相吻合,说明热力学模拟能够较好地描述 M-S-H 体系中 M-S-H 凝胶、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 之间的平衡关系,为 M-S-H 的配合比优化设计提供了理论基础。除基本 M-S-H 体系外,热力学模拟还被用于分析铝硅质混合材对 M-S-H 体系物相组成的影响。例如, Bernard 等^[28]研究了偏高岭土掺入后 M-S-H 体系的相组成变化(图 1b)。模拟结果表明,偏高岭土引入 Al 后,体系中除 M-S-H 凝胶外,还可能生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、M-(A)-S-H 凝胶和水滑石等产物。这说明 Al 并非简单作为惰性组分存在,而是会参与体系反应,并改变 Mg、Si 和 Al 在不同固相之间的分配关系。Sreenivasan 等^[93]进一步将偏高岭土与碳酸钠复合引入 M-S-H 体系,探讨了偏高岭土与碳酸钠复合改性对 M-S-H 凝胶体系物相组成的影响(图 1c)。模拟结果显示,随着偏高岭土替代量的增加,M-(A)-S-H 凝胶和 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的含量逐渐减少,而水滑石相、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和沸石的含量则逐渐增加。

在侵蚀性介质耐久性研究方面, Li 等^[15]系统研究了氯盐(NaCl 和 CaCl_2)和硫酸盐侵蚀(Na_2SO_4 和 MgSO_4)对 M-S-H 体系相组成的影响。预测结果(图 1d)显示,在低 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}(\leq 1.5)$ 条件下,硬化水泥浆体主要由 M-S-H 凝胶组成,由于 M-S-H 凝胶具有较好的化学稳定性,因此表现出较强的抗盐侵蚀能力。在高 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}(> 1.5)$ 条件下,体系形成 M-S-H+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组合,其中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在盐侵蚀下会不可逆地转化为碱式氯化镁或碱式硫酸镁相,如 P5、P3、5-1-7 或 3-1-8。这表明, M-S-H 水泥的抗盐侵蚀能

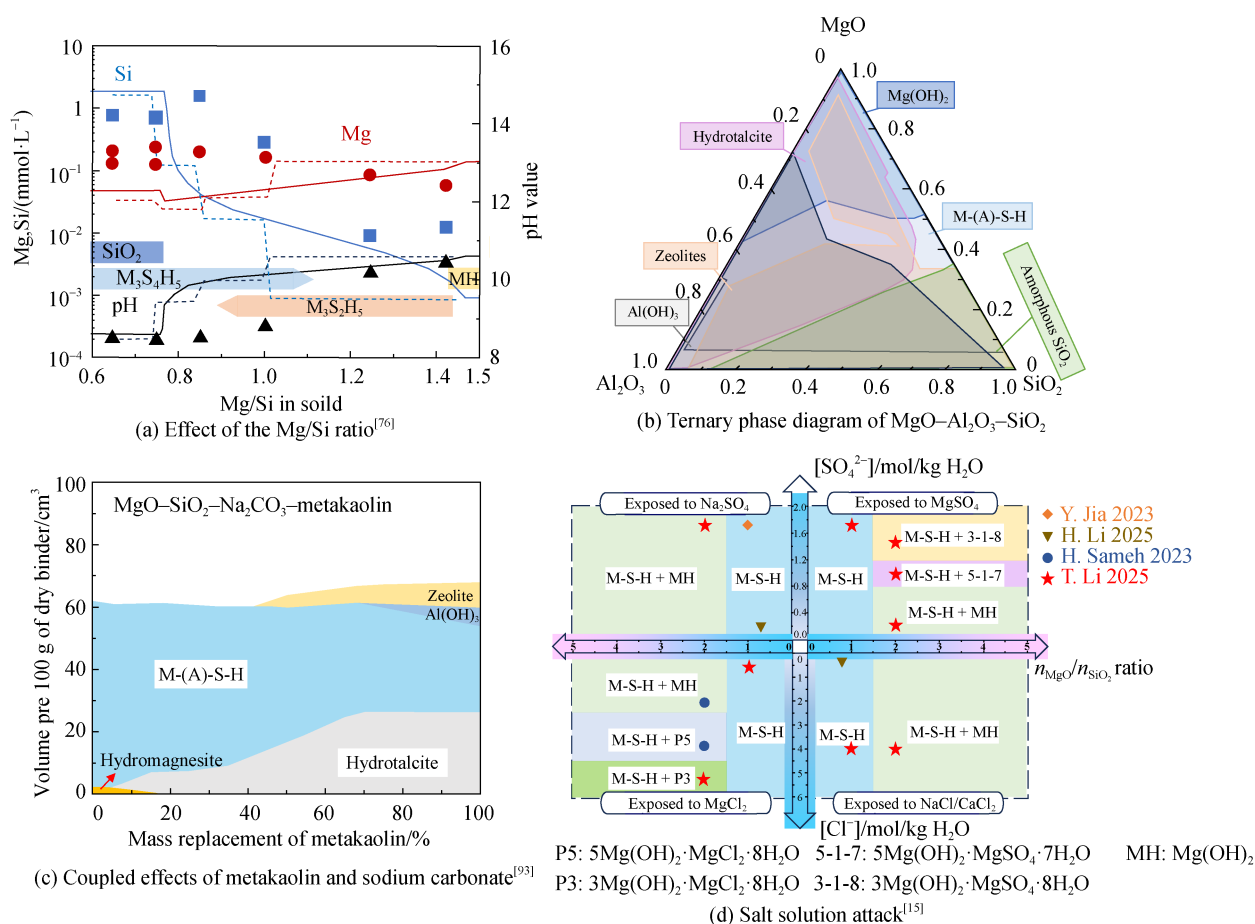


图 1 M-S-H 体系热力学模拟研究进展
 Fig. 1 Advances in thermodynamic modeling of M-S-H systems

力不仅取决于 M-S-H 凝胶本身的稳定性, 还与体系中是否存在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 密切相关。M-S-H 水泥热力学模拟研究已经从基本 M-S-H 体系逐渐拓展到含 Al^{3+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等多组分体系, 且热力学模拟结果与试验结果具有较好的一致性。相关研究表明, $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 主要控制 M-S-H 凝胶、 SiO_2 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间的平衡关系; 铝硅质混合材和碳酸盐改性剂会诱导 M-(A)-S-H 凝胶、水滑石、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和沸石等次生相生成; 而在盐侵蚀条件下, 体系中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的存在会显著降低其耐久性。然而, 为进一步降低需水量并提高 M-S-H 水泥抗压强度, 已有研究^[94, 95]引入了不同类型的改性剂, 但目前相关改性剂作用下 M-S-H 体系的热力学数据库仍不完善, 使得改性剂对 M-S-H 相组成影响的热力学机制尚不明确。因此, M-S-H 热力学模型及其参数仍需更多系统试验数据加以补充和验证。

3.2 MPC 的热力学模拟研究

在 MPC 原材料配合比影响方面, Mg/PO_4 比是决定 MPC 水化产物组成的关键因素。对于 MKPC 体系, 热力学模拟主要关注 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、

$\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等水化产物在不同 Mg/PO_4 比和 pH 值下的稳定性。Zhang 等^[23]通过热力学模拟发现, 随着 Mg/PO_4 比增加, MKPC 体系中主要水化产物由 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 逐渐转变为 $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, 并进一步转变为 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (图 2a)。这一结果表明, 随着体系中 MgO 含量增加和 pH 值升高, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的稳定性降低, 而 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的稳定性增强。Cau Dit Coumes 等^[96]则指出, 在 MKPC 体系中可能生成的是 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, 而并非 $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 。两者结果的差异可能与所采用的热力学数据库、边界条件、可允许生成相以及反应路径设置不同有关。Han 等^[22]进一步对 MKPC 和 MAPC 的水化产物组成进行了验证, 并建立了 MAPC 热力学相图(图 2b), 证实 Mg/PO_4 比对磷酸镁水泥水化产物类型具有显著调控作用。在混合材改性 MPC 方面, Xu 等^[97]发现硅灰石(CaSiO_3)的引入会改变 MKPC 中 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的稳定性, 并促使体系生成 M-(C)-S-H 和 $\text{CaK}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$ 等物相。Zhang 等^[98]提出铜渣改性 MPC 体系中可形成 M-S-H、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等反应产物。

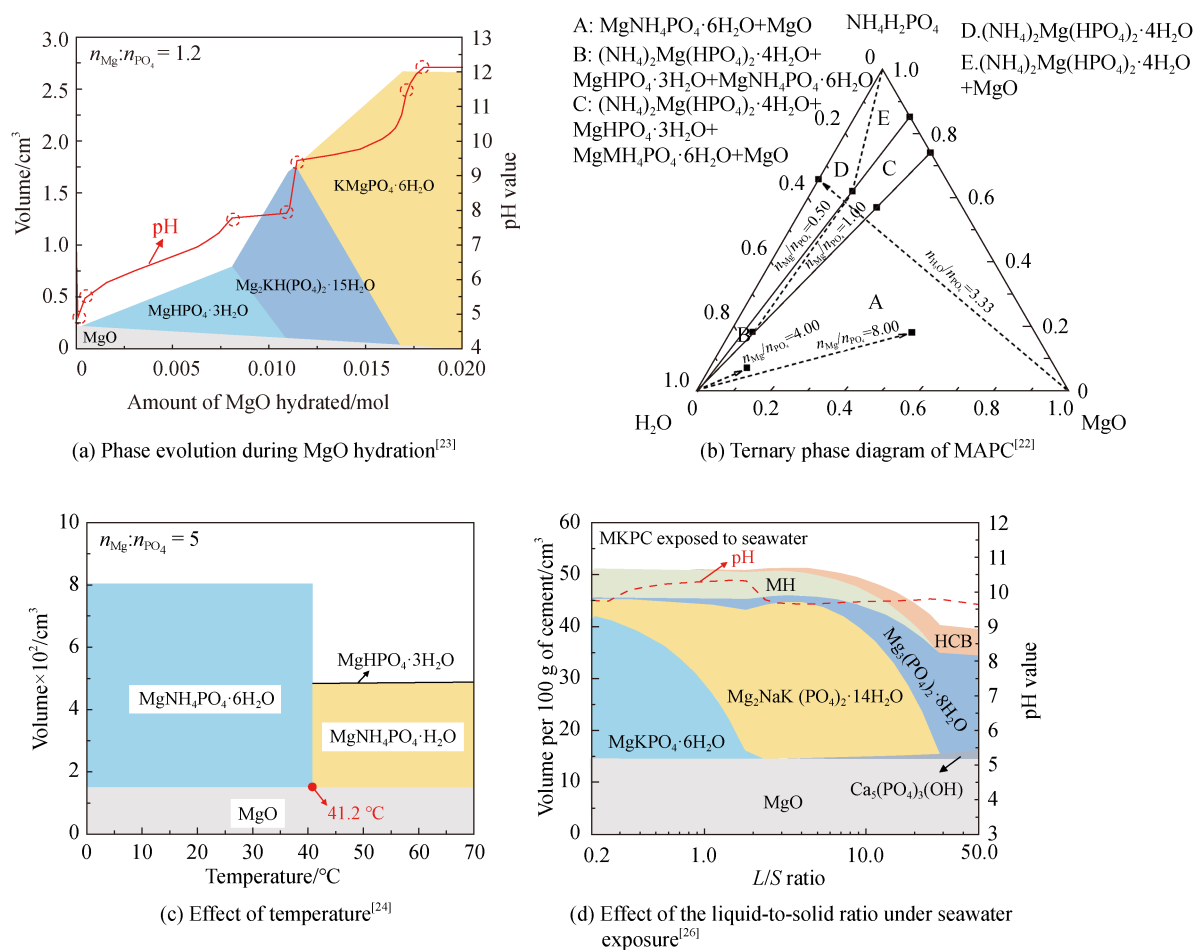


图2 MPC 热力学模拟研究进展
Fig. 2 Advances in thermodynamic modeling of MPC

Lu 等^[99]进一步指出,富镁镍铁渣中的 Mg_2SiO_4 等矿物相可参与反应生成 M-(A)-S-H 凝胶。这表明含钙、含铁铝硅酸盐或铝铁硅酸盐组分的引入,不仅可能影响 MgO 溶解、磷酸盐反应和孔溶液化学环境,还可能诱导生成磷酸钙盐、含铁磷酸盐、M-(A)-S-H 等次生反应产物,从而使 MPC 体系的相组成演化更加复杂。

温度是影响 MPC 水化产物稳定性的另一重要因素。Lothenbach 等^[36]和 Xu 等^[97]的研究表明, MKPC 中 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在较低温度条件下稳定,而在高温条件下可能转化为 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等低含水量磷酸镁盐水化物。韩唯伟^[24]针对 MAPC 体系的模拟结果进一步表明, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在低于 41.2°C 时稳定,而温度升高后则倾向于转化为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (图 2c)。在侵蚀性介质和服役环境影响方面,热力学模拟可用于分析 MPC 水化产物在碳化、氯盐、硫酸盐和海水环境中的转化行为。研究^[24, 27]表明,在氯盐侵蚀条件下, MKPC 中可能生成 $\text{NaKMg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$;而在 MgSO_4 侵蚀条件下,未

反应的 MgO 可与硫酸根反应生成 5-1-7 和 3-1-8。Xu^[26]进一步发现,海水侵蚀会促使 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,表明海水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子会共同改变 MKPC 体系中磷酸盐水化产物的稳定性(图 2d)。由此可见, MPC 在复杂侵蚀环境中的相组成演化并非单纯由磷酸镁盐水化物控制,而是受到外源离子与未反应 MgO 、磷酸根及原有水化产物之间多重反应的共同影响。

上述热力学模拟结果表明, MPC 热力学模拟研究已经从基本水化产物预测拓展到配合比调控、混合材及工业副产物改性、温度响应和侵蚀环境下相转化分析。其中, Mg/PO_4 比控制酸式磷酸镁盐、中间相和稳定磷酸镁盐之间的转化;混合材和冶金固废中的 Ca、Si、Al、Fe 等组分可通过参与多组分耦合反应,诱导形成含钙磷酸盐、含铁磷酸盐、M-(A)-S-H 及含铁水滑石等次生产物;温度变化会改变磷酸镁盐水化物的稳定区间;氯盐、硫酸盐和海水侵蚀则可能引发磷酸盐水化产物分解、重组或形成新的稳定相。然而, MPC 早期水化反应速率快,

当前热力学模拟难以直接反映 MgO 溶解和成核生长等动力学过程; 同时, 不同数据库和边界条件可能导致中间相预测存在差异, 混合材、缓凝剂和侵蚀介质耦合作用下的 MPC 水化产物演变机制尚不明确。特别是对于冶金固废改性 MPC 体系, M-(A)-S-H、含铁水滑石、含铁磷酸盐及含钙磷酸盐等产物的热力学数据仍不完善, 限制了此类体系相平衡模拟的进一步开展。未来应加强数据库完善、试验验证和动力学耦合, 以提高 MPC 热力学模拟在配合比优化、混合材改性和耐久性评价中的适用性。

3.3 MOS 的热力学模拟研究

MOS 的热力学模拟主要围绕 $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中碱式硫酸镁相的形成、稳定性及环境作用下的相转化展开。Li 等^[34]采用基团贡献法建立了 MOS 体系热力学数据库, 并绘制了改性条件下 $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元相图(图 3a), 但其预测结果与试验结果仍存在一定偏差。随后, 郑宇浩^[71]进一步完善了 MOS 热力学数据库, 获得了改进后的 MOS 相平衡图(图 3b), 并通过 XRD 试验验证了预测结果的可靠性。在配合比影响方面, 郑宇浩^[71]基于 MOS 热力学相图系统分析了 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgSO}_4}$ 和 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgSO}_4}$ 对 MOS 物相组成和力学性能的影响。结果表明, 随着 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgSO}_4}$ 增大, 5-1-7 含量和抗压强度均呈现先升高后降低的趋势; 而 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgSO}_4}$ 增加会降低 5-1-7 含量。这说明 MOS 相组成对配合比高度敏感, 过量 MgO 或过高水胶比均可能抑制 5-1-7 的形成, 从而削弱其宏观力学性能。在改性剂影响方面, 热力学模拟为理解不同化学改性剂对 5-1-7 形成的调控作用提供了重要依据。Li 等^[21]比较了多种常见改性剂对 MOS 水化产物组成的影响, 发现不同改性剂均可在一定程度上促进 5-1-7 生成, 但其调控效果存在一定差异, 整体表现为: 柠檬酸 $\geq$ 酒石酸 $>$ EDTA $>$ 磷酸 $>$ 醋酸(图 3c)。然而, 现有 MOS 热力学数据库主要侧重于碱式硫酸镁及相关无机物种的热力学描述, 对柠檬酸镁、酒石酸镁等有机络合物或中间产物^[100, 101]的热力学数据仍旧缺失, 这可能导致 Mg^{2+} 活度、 MgO 溶解平衡以及 5-1-7 生成量的预测存在一定偏差。因此, 后续仍需进一步补充有机酸改性 MOS 体系相关热力学数据。在侵蚀性介质作用方面, Li 等^[16]还发现不同氯盐介质对 MOS 物相组成的影响存在显著差异。高浓度或长龄期 KCl 和 NaCl 侵蚀会导致 5-1-7 分解并转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (图 3d), 从而引起力学性能下降。 MgCl_2 溶液在低侵蚀程度下则可能提高 MOS 中 5-1-7 含

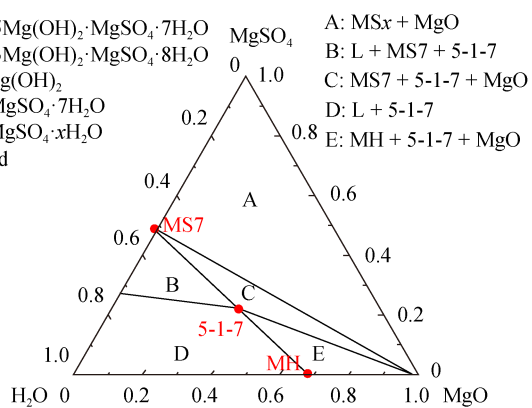
量, 并在一定程度上提升硬化浆体抗压强度(图 3e)。相比之下, CaCl_2 溶液会促进 5-1-7 分解, 并生成 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (图 3f)。由此可见, 氯盐侵蚀对 MOS 的影响并不只取决于 Cl^- 本身, 还与阳离子类型密切相关。在混合材改性 MOS 的产物组成模拟方面, 本研究进一步模拟了硅灰和矿渣对 MOS 物相组成的影响。结果表明, 硅灰和矿渣可通过提供活性 Si/Al 组分促进 M-S-H 和 M-(A)-S-H 凝胶生成(图 3g 和图 3h); 而矿渣由于引入 Ca 组分, 还可能诱导 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 生成, 进而改变 5-1-7 和 3-1-8 的稳定区间。这说明, 混合材不仅通过稀释效应影响 MOS 体系, 而且可通过参与反应改变碱式硫酸镁相与凝胶相之间的相平衡关系。

当前 MOS 热力学模拟研究已从基础 $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相平衡分析, 逐步拓展到配合比调控、化学改性剂作用、混合材改性及侵蚀性介质影响等方面。现有研究表明, $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgSO}_4}$ 和 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgSO}_4}$ 是控制 5-1-7 和 3-1-8 生成的重要因素, 适宜配合比有利于提高 5-1-7 含量并改善力学性能; 柠檬酸、酒石酸等改性剂可通过调节 Mg^{2+} 活度和 pH 值来促进 5-1-7 形成; 硅灰、粉煤灰和矿渣等混合材可诱导 M-S-H、M-(A)-S-H 及 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 生成, 从而改变 5-1-7 的稳定区间; 氯盐和硫酸盐侵蚀则会引起 5-1-7 分解或转变为碱式氯化镁, 进而影响 MOS 的长期稳定性。但目前 MOS 热力学模拟仍存在诸多不足: 1) 部分碱式硫酸镁相、混合材反应产物及有机镁络合物的热力学数据仍不完善, 限制了多组分体系模拟的准确性; 2) 现有研究多集中于单一因素影响, 对有机酸络合反应、混合材、温度和侵蚀性介质耦合作用下 MOS 相组成演化机制的研究仍不充分。未来应进一步完善 $\text{Mg-SO}_4\text{-Si-Al-Ca-Cl-H}_2\text{O}$ 多组分数据库, 并结合试验表征和性能测试, 建立相组成演化与力学性能、耐久性之间的关联。

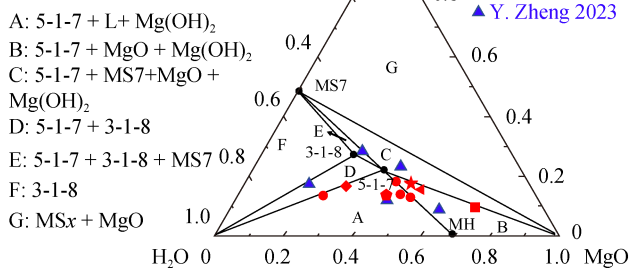
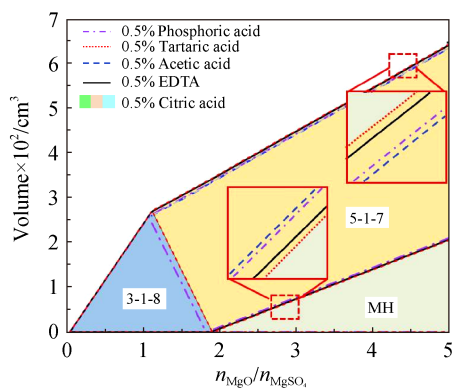
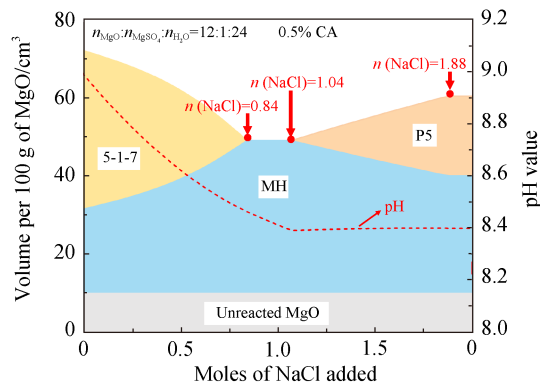
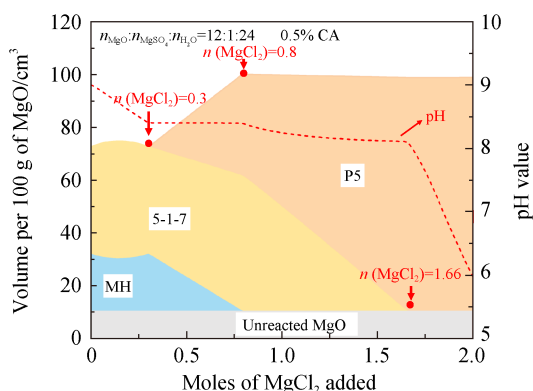
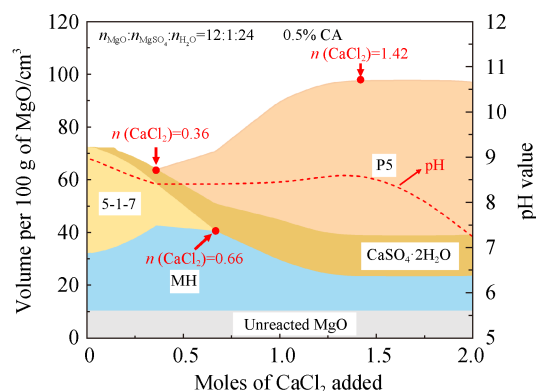
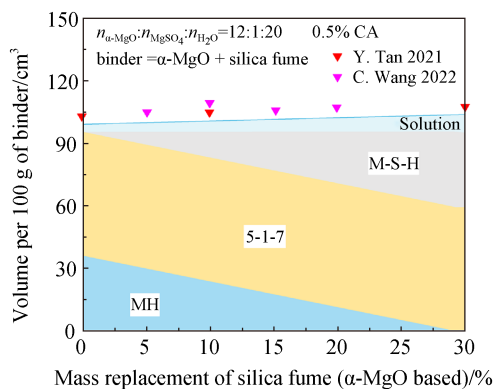
3.4 MOC 的热力学模拟研究

现有 MOC 热力学模拟研究首先从 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 基础体系的相平衡出发, 逐步拓展到改性剂、温度和侵蚀性介质作用下水化产物稳定性的预测。其中, P3、P5 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间的稳定区间及相互转化关系, 是理解 MOC 水化产物形成与相组成演变的关键。在配合比影响方面, Liu 等^[33]揭示了 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 对 MOC 水化产物稳定区间的影响。模拟结果表明(图 4a), 当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2} \leq 11$ 时, P3 与 MgO 共存; 当 $11 \leq n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2} \leq 12$ 时, P3 与 P5 共存; 随

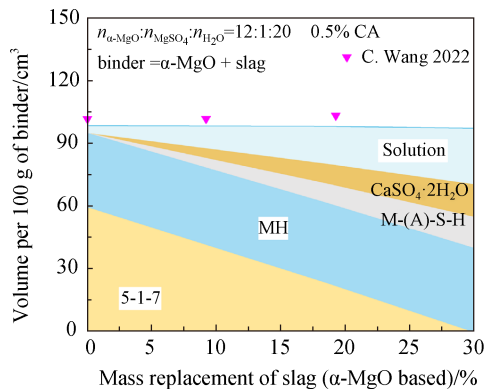
5-1-7: $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 3-1-8: $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 MH: $\text{Mg}(\text{OH})_2$
 MS7: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 MSx: $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
 L: liquid

(a) Ternary phase diagram of MOS^[34]

Modified MOS with 0.5% (mass fraction) CA
 5-1-7: $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 3-1-8: $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 MSx: $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
 L: liquid

(b) Modified ternary phase diagram of MOS^[53](c) Effect of chemical modifiers^[21](d) Effect of NaCl attack^[16](e) Effect of MgCl_2 attack^[16](f) Effect of CaCl_2 attack^[16]

(g) Effect of silica fume



(h) Effect of slag

图3 MOS热力学模拟研究进展

Fig. 3 Advances in thermodynamic modeling of MOS

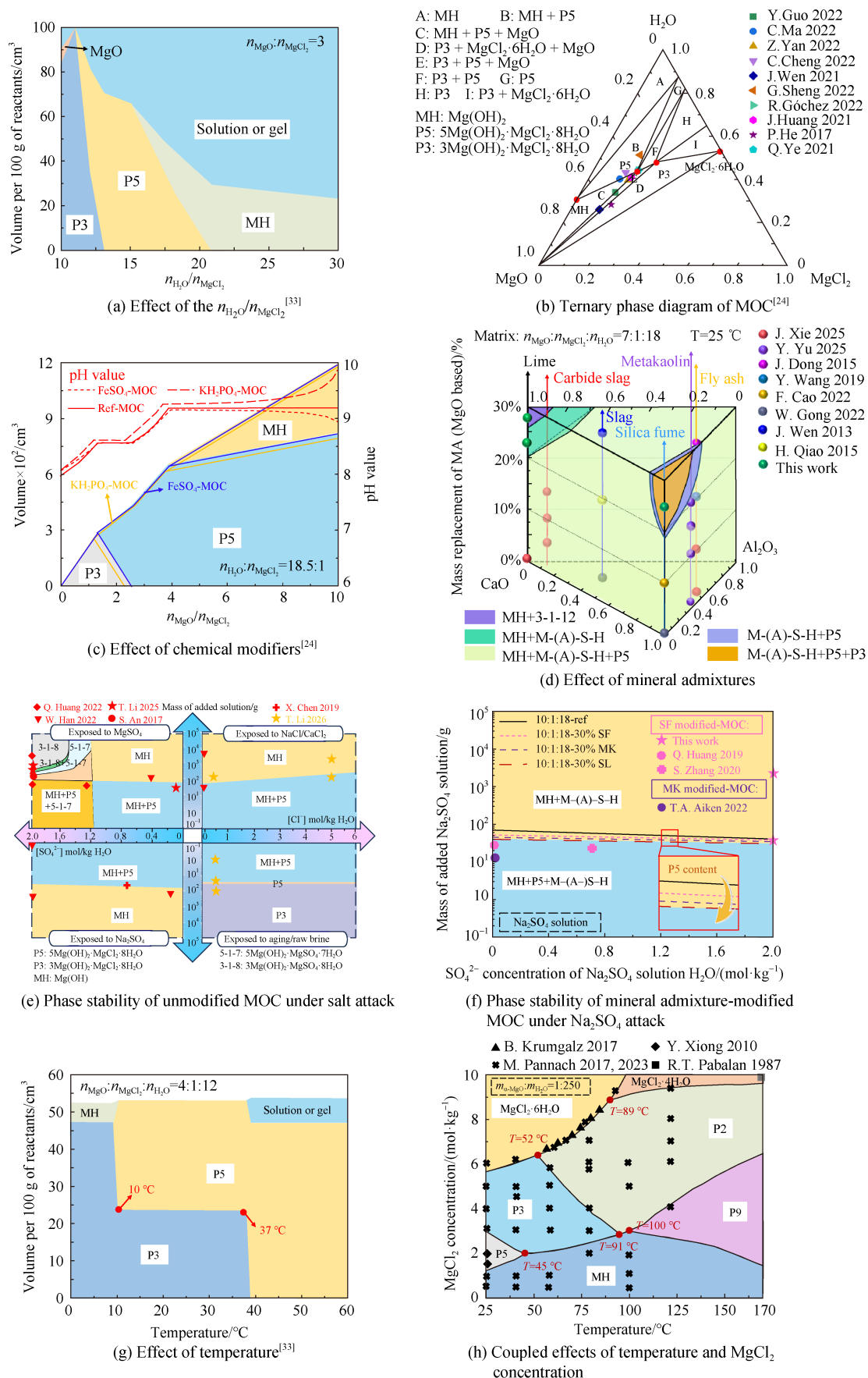


图 4 MOC 热力学模拟研究进展
Fig. 4 Advances in thermodynamic modeling of MOC

着 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 进一步增加, P5 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共存; 而在高 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 条件下, 体系最终主要生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。Zhou 等^[70]和韩唯伟等^[24]进一步研究发现, 在 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 固定时, 随着 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 增加, P3 逐渐向 P5 转化, $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 继续增大时则生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 而在 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 固定时, 随着 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 增加, 体系物相组成也表现出由 P3 向 P5 转变并最终生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的趋势(图 4b)。这些结果表明, 适宜的 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 和 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 有利于 P5 稳定生成, 而过量 MgO 或过高用水量均可能促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形成。需要指出的是, 目前高 MgCl_2 含量区域(>47%)的物相组成还不明确, 仍需进一步探究。

在改性剂影响方面, 热力学模拟可用于分析化学改性剂对 MOC 水化产物稳定性的调控作用。韩唯伟^[24]发现不同改性剂对 P5 形成的影响存在明显差异, 其中 KH_2PO_4 对 P5 生成具有抑制作用, 而 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可促进 P5 生成(图 4c)。这说明改性剂并非简单改变体系离子浓度, 而是可通过调节 pH 值、 Mg^{2+} 和 Cl^- 活度, 改变 P3、P5 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间的稳定关系。由此可见, 合理选择改性剂有助于优化 MOC 的水化产物组成, 并为提升其力学性能和耐久性提供热力学依据。在混合材改性 MOC 的物相组成模拟方面, 本团队的热力学模拟结果表明, 硅灰、偏高岭土和矿渣可通过提供活性 Si/Al 组分促进 M-S-H 和 M-(A)-S-H 凝胶生成; 其中, 矿渣还会引入 Ca 组分, 并通过消耗 MgCl_2 来降低 P5 含量。这说明, 混合材对 MOC 体系的作用并非单纯的稀释效应, 而是可通过参与反应改变 P5、P3、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及凝胶相之间的稳定关系(图 4d)。在侵蚀性介质影响方面, 本团队进一步采用热力学模拟方法, 考察了盐溶液作用下未改性和混合材改性 MOC 的物相演变规律(图 4e 和图 4f)。结果表明, 混合材的引入并不能从根本上改变 P5 耐水性差的特征; 硬化 MOC 浆体中的 P5 失稳主要受浸出效应主导, 而非单纯由化学侵蚀控制。其中, NaCl 、 CaCl_2 和 Na_2SO_4 溶液主要促进 P5 水解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; MgSO_4 溶液则可进一步诱导 P5 向 5-1-7 和 3-1-8 转化。温度对 MOC 水化产物稳定性的影响同样显著, 但不同研究结果之间仍存在一定差异。Liu 等^[33]的模拟结果表明, P3 在低温条件下较为稳定; 当温度升至约 10 °C 时, P5 开始进入稳定物相组合, 并与 P3 共存; 温度进一步升至约 37 °C 时, P3 消失, P5 成为主要稳定相(图 4g)。相比之下, 本团队构建的温度- MgCl_2 浓度相图进一步揭示了二者对 MOC 物相稳定性的

耦合作用(图 4h)。在较低 MgCl_2 浓度下, P5 仅在低温区域稳定, 并在约 45 °C 时失稳; 当 MgCl_2 浓度较高时, P2 可在约 52 °C 以上时进入稳定区, 而 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在约 89 °C 时转变为 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在中低 MgCl_2 浓度范围内, P3、P2 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的稳定区边界在约 91 °C 相交, P9 则在约 100 °C 以上时进入稳定区。Knight 等^[88]考察了 25~120 °C 范围内 MOC 的物相演变, 获得了与本工作基本一致的变化趋势, 但未明确给出各物相转变的临界温度。这些结果说明, MOC 的物相转变不仅受温度控制, 还与 MgCl_2 浓度密切相关, 后续仍需结合温度依赖的热力学数据和系统试验进一步验证。

上述 MOC 热力学模拟研究表明, MOC 水化产物组成对 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 和 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$ 的比例较为敏感; P5 的稳定性与体系中 Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度密切相关, 在浸出条件下易向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化。这为解释 MOC 耐水性不足提供了一定的热力学依据。此外, 不同改性剂和混合材会通过改变孔溶液组成或引入新的反应组分, 影响 P3、P5、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及次生相之间的稳定关系。盐溶液侵蚀模拟结果显示, 混合材掺入虽然能够调节初始相组成, 但无法避免 P5 在溶蚀环境下发生分解。然而, 现有 MOC 热力学模拟仍存在许多不足。首先, 相关研究多集中于 MgO - MgCl_2 - H_2O 基本体系或单一影响因素, 对混合材、盐溶液、温湿度和碳化等多因素耦合作用下的相组成演化研究仍较少。其次, 高温碱式氯化镁相、混合材反应产物及含钙/含铝次生相的热力学数据仍不完善, 限制了复杂 MOC 体系模拟结果的可靠性。未来研究应进一步完善多组分热力学数据库, 并结合 XRD、TG、SEM/EDS、孔溶液分析和力学性能测试, 对模拟结果进行验证, 从而提高热力学模拟在 MOC 配合比设计和耐久性评价中的适用性。

3.5 RMC 及镁质胶凝材料碳化过程的热力学模拟研究

与水化反应相比, 镁质胶凝材料碳化产物组成对 CO_2 浓度、环境湿度、温度和反应时间更加敏感, 实际产物往往受动力学过程控制。完全平衡计算通常会优先预测热力学稳定性更高的碳酸镁相, 难以反映短期碳化过程中形成的水合碳酸镁产物。因此, 现有研究^[102]常通过抑制部分稳定相开展平衡模拟, 以逼近实际碳化产物的阶段性演化过程。Hänchen 等^[103]在 MgO - CO_2 - H_2O 体系中设置了 4 种计算情形(图 5a~图 5d): 未抑制任何固相时, 体系主要反映 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 MgCO_3 之间的稳定平衡; 抑制 MgCO_3 后, 计算结

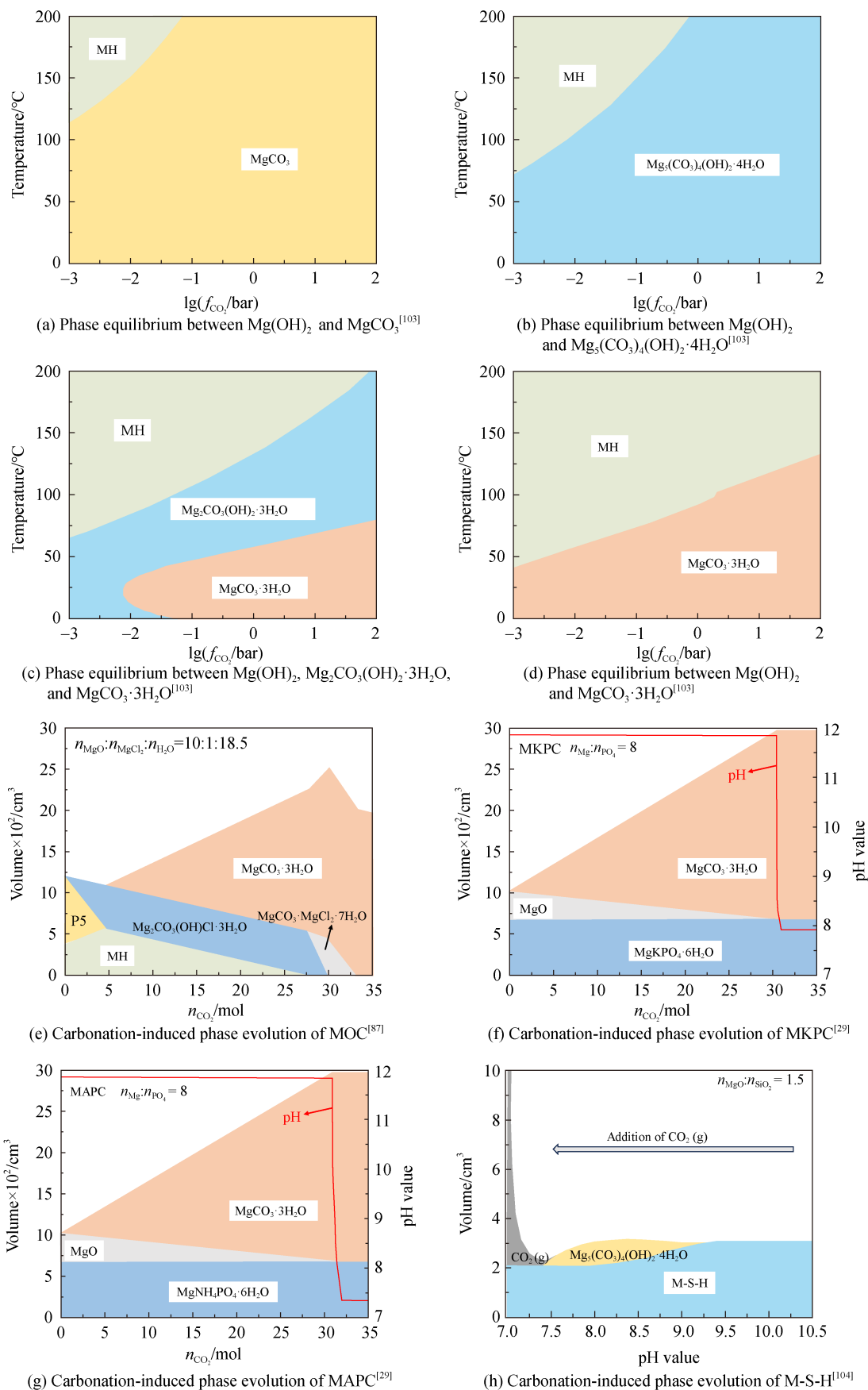


图 5 RMC 及镁质胶凝材料碳化的热力学模拟研究进展

Fig. 5 Advances in thermodynamic modeling of carbonation in RMC and other magnesia cements

果转变为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之间的平衡；进一步抑制 MgCO_3 和 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 后，体系转向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之间的平衡；当 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 MgCO_3 和 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 均被抑制时，则主要反映 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之间的平衡。该研究表明，不同碳酸镁相的热力学稳定性大致表现为 $\text{MgCO}_3 > \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。由此可见，实际碳化过程中常见的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 并非最终热力学最稳定相，而多为受湿度、 CO_2 浓度和反应动力学共同控制的阶段性产物。

稳定相抑制方法也被用于 MOC、MPC 和 M-S-H 等镁质胶凝材料的碳化模拟。Han 等^[29, 87]在 MOC 和 MPC 碳化模拟中抑制了 MgCO_3 和 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等稳定相，以分析实际碳化过程中可能形成的水合碳酸镁产物。对于 MOC 体系，模拟结果表明，其碳化过程可能经历由含氯碳酸镁相向水合碳酸镁相转化的过程，产物演变顺序为 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (图 5e)。对于 MPC 体系，残留的重烧 MgO 可与 CO_2 和 H_2O 部分反应生成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ；而 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相对稳定，不易与 CO_2 反应生成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (图 5f 和图 5g)。Bernard 等^[104]则通过抑制 MgCO_3 ，分析了 CO_2 作用下不同 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 的 M-S-H 相组成演化。结果表明，低 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 的 M-S-H 具有较好的抗碳化能力，高 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 比的 M-S-H 凝胶会释放部分 Mg^{2+} ，并趋向形成更稳定的低 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ M-S-H，释放出的 Mg^{2+} 则可能溶解于孔溶液或进一步生成 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (图 5h)。这说明 M-S-H 的抗碳化能力与其 Mg/Si 比密切相关，高 $n_{\text{MgO}}/n_{\text{SiO}_2}$ 体系中富余 Mg 组分更易参与碳酸盐化反应。此外，混合材改性 MOC、MOS 和 MPC 的碳化过程可能受到 Si 、 Al 、 Ca 等外源组分的影响，涉及 M-(A)-S-H 凝胶、水滑石类相、碱式镁盐相、磷酸盐相及水合碳酸镁相之间的复杂平衡。然而，目前相关热力学模拟研究仍较少，多组分碳化产物及次生相的热力学数据也不够完善。因此，混合材改性镁质胶凝体系碳化过程的热力学模拟仍有待进一步开展。

总体而言，RMC 及镁质胶凝材料碳化过程的热力学模拟能够揭示 CO_2 浓度、湿度和初始相组成对碳化产物类型的影响。尽管稳定相抑制方法可更接近实际短期碳化过程中的阶段性产物，但仍具有一定人为性。因此，未来应进一步完善水合碳酸镁相、

含氯碳酸镁相及其他碳化产物的热力学数据，并将热力学模拟与碳化动力学、气液传质模型、湿度控制模型以及混合材改性体系相结合，以提高对 RMC、M-S-H、MOC、MOS 和 MPC 碳化行为的预测能力。

4 结论

本文围绕镁质胶凝材料热力学模拟研究进展，从热力学模拟基本原理、活度系数模型、热力学数据库以及不同镁质胶凝体系中的模拟应用等方面进行了系统综述。主要结论如下：

1) 热力学模拟是揭示镁质胶凝材料相组成演化的重要工具。镁质胶凝材料包括 M-S-H、MPC、MOS、MOC 和 RMC 等多个体系，涉及 M-S-H 凝胶、磷酸镁盐、碱式硫酸镁相、碱式氯化镁相和水合碳酸镁相等多类产物，其稳定性受配合比、改性剂、温度、孔溶液组成、 CO_2 浓度、湿度及侵蚀性介质等因素共同影响。热力学模拟能够在给定边界条件下预测固相组成、孔溶液化学和相稳定区间，为阐明镁质胶凝材料水化机理和劣化机制提供了有效手段。

2) 热力学数据库的完整性和可靠性是决定模拟精度的核心基础。不同镁质胶凝体系对热力学数据的需求存在明显差异：M-S-H 体系的关键在于低结晶度 M-S-H 凝胶及 M-(A)-S-H 凝胶的热力学描述；MPC 体系的关键在于磷酸根形态、磷酸镁盐水化产物及 NH_4^+/K^+ 相关水溶液物种热力学参数的获取；MOS 和 MOC 体系则分别依赖碱式硫酸镁相、碱式氯化镁相的热力学参数及盐溶液中的 Pitzer 离子相互作用参数；而 RMC 及镁质胶凝材料碳化过程模拟则需要完善水合碳酸镁相、含氯碳酸镁相等碳化产物的热力学数据。现有数据库虽已能够支持部分体系的相平衡计算，但对多组分复合体系、低结晶度产物及温度依赖性参数的收录仍不充分，限制了热力学模拟在复杂服役环境下的预测精度。

3) 混合材、改性剂和环境介质显著拓展了镁质胶凝材料热力学模拟的研究边界。硅灰、粉煤灰、矿渣、偏高岭土等混合材会引入 Si 、 Al 、 Ca 、 Fe 等组分，并诱导形成 M-S-H、M-(A)-S-H、水滑石类相、C-S-H 或钙磷酸盐，从而改变原有含镁水化产物的稳定关系。改性剂则可通过调节 Mg^{2+} 活度和 pH 值来影响相组成。氯盐、硫酸盐、海水、盐卤和碳化环境会进一步诱导水化产物分解、重组或转化为水合碳酸镁、碱式硫酸镁相或其他次生相，因此

多组分环境耦合模拟是未来研究的重要方向。

4) 当前镁质胶凝材料热力学模拟仍存在一定局限。首先, 热力学模拟主要反映平衡态或准平衡态结果, 难以直接描述 MgO 溶解速率、成核生长、传质扩散和早期水化动力学过程。其次, MOC、MOS 及盐蚀环境中的镁质胶凝材料通常具有较高离子强度, 若活度系数模型或离子相互作用参数选择不当, 可能影响孔溶液活度、饱和度指数和相稳定区间的预测结果。此外, M-S-H/M-(A)-S-H 凝胶、水合碳酸镁相、亚稳态中间产物以及部分水化产物的温度依赖性热力学参数仍不完善, 限制了复杂体系相组成预测的准确性。最后, 现有热力学模拟多集中于相组成和孔溶液化学预测, 与抗压强度、收缩变形等宏观性能之间尚缺乏直接关联, 难以单独用于评价材料强度发展和服役性能。因此, 未来应进一步加强镁质胶凝材料热力学数据库建设, 完善高离子强度体系活度系数模型及离子相互作用参数。同时, 还应建立“相组成-微结构-宏观力学性能”关联框架, 将热力学模拟结果与孔结构演化、凝胶生成、强度发展和耐久性指标相联系, 以提高其对镁质胶凝材料水化反应、环境劣化和长期稳定性的预测能力。

总体而言, 热力学模拟为镁质胶凝材料水化硬化、相组成演化、环境劣化和低碳化设计提供了重要理论工具。随着关键水化产物热力学参数、复杂盐溶液体系离子相互作用参数及多组分复合体系数据库的不断完善, 热力学模拟将在镁质胶凝材料配合比优化、耐久性评价和工程应用推广中发挥更加重要的作用。

(第二十八届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] WALLING S A, PROVVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [2] 曾田, 陈啸洋, 王南, 等. 镁质胶凝材料综述: 研究进展与低碳路径探讨[J]. *材料导报*, 2024, 38(17): 58–72.
ZENG Tian, CHEN Xiaoyang, WANG Nan, et al. *Mater Rep*, 2024, 38(17): 58–72.
- [3] 赖振宇. 磷酸镁水泥固化中低放射性废物研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
LAI Zhenyu. Immobilization of medium and low level radioactive wastes by magnesium phosphate cement[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [4] LIU Z Z, WANG S, HUANG J, et al. Experimental investigation on the properties and microstructure of magnesium oxychloride cement prepared with caustic magnesite and dolomite[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 85: 247–255.
- [5] 范英儒. 磷酸镁水泥基材料的修补粘结性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
FAN Yingru. Study on bond properties of magnesium phosphate cement based materials[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [6] MONTLE J F, MAYHAN K G. The role of magnesium oxychloride as a fire-resistive material[J]. *Fire Technol*, 1974, 10(3): 201–210.
- [7] ZHANG T T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(4): 439–442.
- [8] ZHANG T T, LI T, ZOU J, et al. Immobilization of radionuclide ^{137}Cs by magnesium silicate hydrate cement[J]. *Materials*, 2020, 13(1): 146.
- [9] YU W M, YU H F, MA H Y, et al. Durability of magnesium oxychloride cement in application: Phase composition transition and microstructure characteristics[J]. *J Mater Civ Eng*, 2024, 36: 04023536.
- [10] DABARERA A, FERNÁNDEZ R, PROVVIS J L. A systematic review of engineering properties of magnesium potassium phosphate cement as a repair material[J]. *Front Mater*, 2024, 11: 1451079.
- [11] YAN L L, PANG S C, DONG H Y, et al. Magnesium oxychloride and magnesium oxysulfate cements as temporary plugging agents in geothermal drilling[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(2): 2696–2706.
- [12] 徐梦冉. 适于蒸汽- CO_2 驱稠油热采井固井的氯氧镁水泥体系探究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2022.
XU Mengran. Investigation on magnesium oxychloride cement system for well cementing in steam- CO_2 flooding of heavy oil thermal recovery wells[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2022.
- [13] PITZER K S, MAYORGA G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent[J]. *J Phys Chem*, 1973, 77(19): 2300–2308.
- [14] LI D D, ZENG D W, YIN X, et al. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2+\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}$ systems[J]. *Calphad*, 2016, 53: 78–89.
- [15] LI T, CHEN H S. Thermodynamic insights into the stability of M-S-H cement in chloride- and sulfate-bearing environments: The critical role of Mg/Si molar ratio and cation chemistry[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 492: 143000.
- [16] LI T, ZHENG Y H, CHEN H S, et al. Thermodynamic effects of chloride's type and dosage on phase composition of magnesium oxysulfate cement and its impact on macro-properties[J]. *Cem Concr Compos*, 2025, 160: 106032.
- [17] LI T, CHEN H S, ZHANG T T. Thermodynamic insights into phase stability of magnesium oxychloride cement under chloride, sulfate, and brine attacks[J]. *J Am Ceram Soc*, 2026, 109: e70431.
- [18] SHAND M A, AL-TABBAA A, QIAN J S, et al. Magnesia cements: From formulation to application[M]. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [19] LI Z J, CHAU C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(6): 866–870.
- [20] HAN W W, CHEN H S, LI X Y. Thermodynamic modeling of the influence of temperature on the hydrate phase assemblage in MOC[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 335: 127531.
- [21] LI T, ZHENG Y H, CHEN H S, et al. Thermodynamic mechanisms on the effects of mix proportion, and type and dosage of chemical modifier on phase assemblage of magnesium oxysulfate cement[J]. *Compos Part B Eng*, 2024, 278: 111438.
- [22] HAN W W, CHEN H S, LI X Y, et al. Thermodynamic modeling of magnesium ammonium phosphate cement and stability of its hydration products[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 138: 106223.
- [23] ZHANG T, CHEN H S, LI X Y, et al. Hydration behavior of

- magnesium potassium phosphate cement and stability analysis of its hydration products through thermodynamic modeling[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 98: 101–110.
- [24] 韩唯伟. 改性剂、温度及侵蚀性介质对镁质胶凝材料产物组成影响的热力学机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2022.
- HAN Weiwei. Thermodynamic modeling of modifiers, temperature and aggressive media on phase assemblages in magnesia-based cements[D]. Nanjing: Southeast University, 2022.
- [25] JIA Y, ZOU X, JIANG Y, ZOU Y, et al. Study on the stability of low-carbon magnesium cementitious materials in sulfate erosion environments[J]. *Materials*, 2023, 16(11): 4042.
- [26] XU B W, LOTHENBACH B. Effect of seawater on hydration of magnesium potassium phosphate cements[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 152: 105639.
- [27] HAN W W, CHEN H S, SONG S M. Thermodynamical analysis of the impact of chloride-rich environment on the paste mineralogy of magnesium phosphate cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2025, 160: 106061.
- [28] BERNARD E, LOTHENBACH B, GERMAN A, et al. Effect of aluminate and carbonate in magnesia silicate cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 139: 105010.
- [29] HAN W W, CHEN H S, SONG S M. Thermodynamic study on the phase assemblage of MPC exposed to natural and accelerated carbonation conditions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2025, 108(3): e20247.
- [30] XU B W, MA H Y, HU C L, et al. Influence of curing regimes on mechanical properties of magnesium oxychloride cement-based composites[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 102: 613–619.
- [31] WANG A G, HUANG M, CHU Y J, et al. Optimization of mix proportion of basic magnesium sulfate cement-based high-strength coral concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 341: 127709.
- [32] WU C Y, YU H F, ZHANG H F, et al. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement[J]. *Mater Struct*, 2015, 48(4): 907–917.
- [33] LIU Z Z, BALONIS M, HUANG J, et al. The influence of composition and temperature on hydrated phase assemblages in magnesium oxychloride cements[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(7): 3246–3261.
- [34] LI D D, GAO D D, DONG Y P, et al. Modeling of phase relations and thermodynamics in the $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ system with implications on magnesium hydroxide sulfate cement[J]. *Calphad*, 2019, 67: 101675.
- [35] HUANG J S, LI W W, HUANG D S, et al. Fractal analysis on pore structure and hydration of magnesium oxysulfate cements by first principle, thermodynamic and microstructure-based methods[J]. *Fractal Fract*, 2021, 5(4): 164.
- [36] LOTHENBACH B, XU B W, WINNEFELD F. Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates[J]. *Appl Geochem*, 2019, 111: 104450.
- [37] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 472–506.
- [38] KULIK D A, WAGNER T, DMYTRIEVA S V, et al. GEM-Selektor geochemical modeling package: Revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes[J]. *Comput Geosci*, 2013, 17(1): 1–24.
- [39] BALE C W, BÉLISLE E, CHARTRAND P, et al. FactSage thermochemical software and databases: Recent developments[J]. *Calphad*, 2009, 33(2): 295–311.
- [40] LI D C, YUAN J S, LI F, et al. Solid–liquid stable equilibrium of the quaternary system $\text{NaCl–KCl–CaCl}_2\text{–H}_2\text{O}$ at 303.15 K[J]. *J Chem Eng Data*, 2015, 60(6): 1886–1891.
- [41] PARKHURST D L, APPELO C A J. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[R]. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43. Reston: U.S. Geological Survey, 2013.
- [42] WOLERY T J. EQ3/6: A Software Package for Geochemical Modeling[CP/OL]. Version 8.0a. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 2010[2024–09–04]. <https://doi.org/10.11578/dc.20210416.44>.
- [43] VAN DER LEE J, DE WINDT L. CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0[R]. LHM/RD/00/13. Fontainebleau: École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
- [44] CLEVERLEY J S, BASTRAKOV E N. K2GWB: Utility for generating thermodynamic data files for The Geochemist's Workbench® at 0–1000 °C and 1–5000bar from UT2K and the UNITERM database[J]. *Comput Geosci*, 2005, 31(6): 756–767.
- [45] LEAL A M M, TAMBACH T, VOLPATTO D, et al. Using Reaktoro for mineral and gas solubility calculations with the Extended UNIQUAC model[J]. *Appl Geochem*, 2025, 180: 106274.
- [46] PRASIANAKIS N I, LALOY E, JACQUES D, et al. Geochemistry and machine learning: Methods and benchmarking[J]. *Environ Earth Sci*, 2025, 84(5): 121.
- [47] SCHECHER W D, MCAVOY D C. MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modeling[J]. *Comput Environ Urban Syst*, 1992, 16(1): 65–76.
- [48] COSTA REIS M. Ion activity models: The Debye–Hückel equation and its extensions[J]. *ChemTexts*, 2021, 7(2): 9.
- [49] DAVIES. Ion association[M]. London: Butterworths, 1962.
- [50] BETHKE C M. Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling[M]. 2nd Ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007.
- [51] HELGESON H C, KIRKHAM D H, FLOWERS G C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb[J]. *Am J Sci*, 1981, 281(10): 1249–1516.
- [52] LU P, ZHANG G R, APPS J, et al. Comparison of thermodynamic data files for PHREEQC[J]. *Earth Sci Rev*, 2022, 225: 103888.
- [53] PLYASUNOV A V, POPOVA E S. Temperature dependence of the parameter of the SIT model for activity coefficients of 1:1 electrolytes[J]. *J Solution Chem*, 2013, 42(6): 1320–1335.
- [54] MEISSNER H P, TESTER J W. Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions[J]. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1972, 11(1): 128–133.
- [55] GUGGENHEIM E A. L. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes[J]. *Lond Edinb Dublin Philos Mag J Sci*, 1935, 19(127): 588–643.
- [56] CLEGG S L, PITZER K S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: Generalized equations for symmetrical electrolytes[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(8): 3513–3520.
- [57] PITZER K S, SIMONSON J M. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: Theory and equations[J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(13): 3005–3009.
- [58] ZHOU Q B, ZENG D W, VOIGT W. Thermodynamic modeling of salt-water systems up to saturation concentrations based on solute speciation: $\text{CuCl}_2\text{–MCl}_n\text{–H}_2\text{O}$ at 298K (M=Li, Mg, Ca)[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 322: 30–40.
- [59] FÜRST W, RENON H. Representation of excess properties of

- electrolyte solutions using a new equation of state[J]. *AIChE J*, 1993, 39(2): 335–343.
- [60] THOMSEN K. Modeling electrolyte solutions with the extended universal quasichemical (UNIQUAC) model[J]. *Pure Appl Chem*, 2005, 77(3): 531–542.
- [61] CHEN C C, BRITT H I, BOSTON J F, et al. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems[J]. *AIChE J*, 1982, 28(4): 588–596.
- [62] VAN BOCHOVE G H, KROOSHOF G J P, DE LOOS T W. Modelling of liquid–liquid equilibria of mixed solvent electrolyte systems using the extended electrolyte NRTL[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2000, 171(1–2): 45–58.
- [63] CHEN C C, BOKIS C P, MATHIAS P. Segment-based excess Gibbs energy model for aqueous organic electrolytes[J]. *AIChE J*, 2001, 47(11): 2593–2602.
- [64] WU J Z, LU J F, LI Y G. A new perturbation method for electrolyte solutions based on MSA[J]. *Fluid Phase Equilib*, 1994, 101: 121–136.
- [65] WANG P M, ANDERKO A, YOUNG R D. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2002, 203(1–2): 141–176.
- [66] BERNARD E, LOTHENBACH B, RENTSCH D, et al. Formation of magnesium silicate hydrates (M–S–H)[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2017, 99: 142–157.
- [67] GERMAN A, WINNEFELD F, LURA P, et al. Hydrous carbonate-containing brucite (HCB) in MgO/hydromagnesite blends[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 173: 107304.
- [68] KUENZEL C, ZHANG F, FERRÁNDIZ-MAS V, et al. The mechanism of hydration of MgO–hydromagnesite blends[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 103: 123–129.
- [69] WINNEFELD F, EPIFANIA E, MONTAGNARO F, et al. Further studies of the hydration of MgO–hydromagnesite blends[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 126: 105912.
- [70] ZHOU Z, CHEN H S, LI Z J, et al. Simulation of the properties of MgO–MgFCl₂–H₂O system by thermodynamic method[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68: 105–111.
- [71] 郑宇浩. 硫氧镁水泥改性及耐久性的热力学机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2023.
- ZHENG Yuhao. Thermodynamic study on mechanisms of modification and durability of magnesium oxysulfate cement[D]. Nanjing: Southeast University, 2023.
- [72] 李兆恒. MgO–SiO₂–H₂O 胶凝体系的反应机制及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- LI Zhaoheng. Reaction mechanisms and application study of MgO–SiO₂–H₂O cementitious system[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [73] 孙延杰. 硅灰改性氯氧镁水泥的性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- SUN Yanjie. Research on the performances of magnesium oxychloride cement modified by silica fume[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [74] HOLLAND T J B, POWELL R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest[J]. *J Metamorph Geol*, 1998, 16(3): 309–343.
- [75] ROOSZ C, VIEILLARD P, BLANC P, et al. Thermodynamic properties of C–S–H, C–A–S–H and M–S–H phases: Results from direct measurements and predictive modelling[J]. *Appl Geochem*, 2018, 92: 140–156.
- [76] NIED D, ENEMARK-RASMUSSEN K, L'HOPITAL E, et al. Properties of magnesium silicate hydrates (M–S–H)[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 323–332.
- [77] BERNARD E, LOTHENBACH B, CAU-DIT-COUMES C, et al. Aluminum incorporation into magnesium silicate hydrate (M–S–H)[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 128: 105931.
- [78] MYERS R J, LOTHENBACH B, BERNAL S A, et al. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements[J]. *Appl Geochem*, 2015, 61: 233–247.
- [79] LI L Y, YU H F, DONG J M, et al. Optimal selection of magnesium phosphate cement systems for lunar soil concrete: Potassium, ammonium, calcium, and sodium magnesium phosphate cements[J]. *Adv Space Res*, 2025, 75(6): 5205–5226.
- [80] 张涛. 磷酸镁水泥水化行为及水化产物稳定性的热力学模拟[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- ZHANG Tao. Thermodynamic modeling of hydration behavior and stability of hydration products for magnesium phosphate cement system[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [81] MOSTAFA A T M G, EAKMAN J M, YARBRO S L. Prediction of standard heats and Gibbs free energies of formation of solid inorganic salts from group contributions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34(12): 4577–4582.
- [82] 李军, 李冰, 高世扬. 基团贡献法计算水合磷酸盐的热力学性质[J]. *盐湖研究*, 1998, 6(4): 13–19.
- LI Jun, LI Bing, GAO Shiyang. J Salt Lake Res, 1998, 6(4): 13–19.
- [83] MESTRES G, ABDOLHOSSEINI M, BOWLES W, et al. Antimicrobial properties and dentin bonding strength of magnesium phosphate cements[J]. *Acta Biomater*, 2013, 9(9): 8384–8393.
- [84] LA IGLESIA A. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units[J]. *Estud Geol-Madrid*, 2009, 65(2): 109–119.
- [85] BLANC P, LASSIN A, PIAZONE P, et al. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials[J]. *Appl Geochem*, 2012, 27(10): 2107–2116.
- [86] ZHANG N, YU H F, TAN Y S, et al. Effects of fly ash and slag on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. *Emerg Mater Res*, 2019, 8(3): 472–482.
- [87] HAN W W, CHEN H S, SONG S M. Thermodynamical analysis of the effects of modifiers and carbonation on the phase assemblages of magnesium oxychloride cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 143: 105274.
- [88] KNIGHT A W, BRYAN C R, JOVÉ-COLÓN C F. Development of a consistent geochemical model of the Mg(OH)₂–MgCl₂–H₂O system from 25 °C to 120°C[J]. *Appl Geochem*, 2024, 169: 106032.
- [89] AIKEN T A, KWASNY J, RUSSELL M, et al. Effect of partial MgO replacement on the properties of magnesium oxychloride cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104791.
- [90] LI T, CHEN H S, ZHANG T T, et al. Thermodynamic study on phase composition of hardened Portland cement paste exposed to CaCl₂ solution: Effects of temperature, CaCl₂ concentration, and type and dosage of supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 178: 107437.
- [91] LI T, CHEN H S, LIU L. Thermodynamic analysis of phase evolution in Portland cement paste exposed to NaCl and MgCl₂ solutions: Concentration-dependent behavior and SCMs mitigation mechanism[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 496: 143838.
- [92] NGUYEN H, BERNARD E, WINNEFELD F, et al. Synthesis and thermodynamic data of acetate-containing giorgiosite—a novel hydrated magnesium carbonate[J]. *Cem Concr Res*, 2025, 195: 107902.
- [93] SREENIVASAN H, BERNARD E, SANTOS H S, et al. A critical

- review of magnesium silicate hydrate (M-S-H) phases for binder applications[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 178: 107462.
- [94] JIA Y, WANG B M, WU Z L, et al. Role of sodium hexametaphosphate in MgO/SiO₂ cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 89: 63–71.
- [95] TONELLI M, MARTINI F, MILANESI A, et al. Effect of phosphate additives on the hydration process of magnesium silicate cements: Thermal and spectroscopic characterization[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2019, 138(5): 3311–3321.
- [96] CAU DIT COUMES C, ROUSSELET A, XU B W, et al. Investigation of aluminum nitrate as a set retarder of magnesium potassium phosphate cement: Mechanisms involved in diluted suspension[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 150: 106608.
- [97] XU B W, WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Effect of temperature curing on properties and hydration of wollastonite blended magnesium potassium phosphate cements[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 142: 106370.
- [98] ZHANG Z Q, WANG Q, HUANG Z X. Value-added utilization of copper slag to enhance the performance of magnesium potassium phosphate cement[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2022, 180: 106212.
- [99] LU J M, YUAN H K, WANG D Q. Understanding the improvement of Mg-rich electrical ferronickel slag on magnesium potassium phosphate cement's performance[J]. *J Build Eng*, 2023, 75: 106893.
- [100] KAM K C, YOUNG K L M, CHEETHAM A K. Chemical and structural diversity in chiral magnesium tartrates and their racemic and Meso analogues[J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(8): 1522–1532.
- [101] DEY B K, KARMAKAR A, BARUAH J B. Characterisation of magnesium carboxylates and their catalytic C–C bond formation reactions[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2009, 303(1–2): 137–140.
- [102] KÖNIGSBERGER E, KÖNIGSBERGER L C, GAMSJÄGER H. Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃–MgCO₃–CaCO₃–H₂O[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(19–20): 3105–3119.
- [103] HÄNCHEN M, PRIGIOBBE V, BACIOCCHI R, et al. Precipitation in the Mg-carbonate system: Effects of temperature and CO₂ pressure[J]. *Chem Eng Sci*, 2008, 63(4): 1012–1028.
- [104] BERNARD E, NGUYEN H. Magnesium silicate hydrate (M–S–H) stability under carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 178: 107459.

作者贡献声明:

李 童: 论文构思、调查研究、分析/综合数据并推导结论、撰写初稿
 郭培洋: 验证、绘制图表
 刘昌浩: 验证、绘制图表
 陈惠苏: 论文构思、提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

Thermodynamic Modeling of Phase Assemblage Evolution in Magnesia Cements: A Review

LI Tong, GUO Peiyang, LIU Changhao, CHEN Huisu

(State Key Laboratory of Engineering Materials for Major Infrastructure, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Magnesia cements have attracted increasing attention as low-carbon and functional binders because of their diverse reaction pathways, rapid hardening characteristics, and potential applications in rapid repair, fire-resistant boards, waste immobilization, carbon sequestration, and specialized engineering environments. Typical magnesia cement systems include magnesium silicate hydrate cement (M-S-H), magnesium phosphate cement (MPC), magnesium oxysulfate cement (MOS), magnesium oxychloride cement (MOC), and reactive magnesia cement (RMC). These systems involve complex reactions among MgO, soluble salts, siliceous or aluminosilicate components, water, and CO₂, leading to the formation of various hydration and carbonation products, such as M-S-H/M-(A)-S-H gels, 3Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O, 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O, 3Mg(OH)₂·MgSO₄·8H₂O, 5Mg(OH)₂·MgSO₄·7H₂O, and KMgPO₄·6H₂O. Because these products are often highly sensitive to mix proportion, temperature, pore solution chemistry, relative humidity, CO₂ concentration, and aggressive ions, it remains difficult to fully elucidate their phase assemblage evolution and long-term durability using experimental characterization alone. Thermodynamic modeling provides an effective approach to predict stable phase assemblages, pore solution composition, saturation indices, and phase stability boundaries under defined boundary conditions and has thus become an important tool for understanding the hydration, modification, degradation, and carbonation mechanisms of magnesia cements.

This review summarizes recent progress in thermodynamic modeling of phase assemblage evolution in magnesia cements. First, the basic principles of thermodynamic modeling are introduced, including the role of ion activity, saturation index, chemical equilibrium, Gibbs free energy minimization, and mass action law. Particular attention is paid to the selection of activity coefficient models, because magnesia cement systems, especially MOC, MOS, and salt-exposed systems, commonly contain highly concentrated electrolyte solutions. Second, this review collects and summarizes the thermodynamic databases currently available for magnesia cements and further discusses their main limitations. The reviewed databases cover M-S-H, MPC, MOS, MOC, and carbonation-related systems, including poorly crystalline M-S-H/M-(A)-S-H gels, magnesium phosphate hydrates, basic magnesium sulfate phases, magnesium oxychloride hydrate phases, and magnesium carbonate hydrates. These data provide the basis for thermodynamic modeling of hydration, modification, salt attack, leaching, and carbonation processes. Nevertheless, important gaps remain in the existing databases. For M-S-H-based systems, thermodynamic data are still insufficient to describe the continuous variation of Mg/Si and Al/Si ratios in M-S-H and M-(A)-S-H gels. For MPC, the thermodynamic data for intermediate phosphate hydrates and retarder-related complexes remain incomplete. For MOS and MOC, more reliable thermodynamic parameters are needed

for magnesium sulfate/chloride phases, especially under variable temperature and high-salinity conditions. In addition, the incorporation of silica fume, fly ash, slag, metakaolin, and other industrial by-products introduces Si, Al, Ca, and Fe into magnesium-based systems, potentially leading to M-S-H, M-(A)-S-H, C-S-H, hydrotalcite-like phases, calcium phosphate phases, and other secondary products; however, thermodynamic data for these multicomponent reaction products are still insufficient. For carbonation thermodynamic modeling, further improvement is needed in the thermodynamic data of metastable magnesium carbonate hydrate phases, as well as in the ion interaction parameters for multicomponent $\text{Mg}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca}-\text{K}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ systems. Therefore, future database development should move from the compilation of individual phase data toward internally consistent multicomponent databases that can better represent the complex reaction environments of magnesia cements.

Third, the applications of thermodynamic modeling in different magnesia cement systems are reviewed. For M-S-H, modeling studies show that the Mg/Si ratio strongly controls the equilibrium among M-S-H gel, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and SiO_2 . Low Mg/Si systems tend to form silica-rich M-S-H with better chemical stability, whereas high Mg/Si systems are more likely to generate $\text{Mg}(\text{OH})_2$, which may reduce resistance to salt attack and carbonation. The introduction of metakaolin, sodium carbonate, or other aluminosilicate components can further induce M-(A)-S-H gel, hydrotalcite-like phases, $\text{Al}(\text{OH})_3$, and zeolite-type phases. For MPC, thermodynamic modeling reveals that the Mg/ PO_4 ratio, pH, phosphate type, and temperature govern the transition from acidic magnesium phosphate phases to intermediate phases and ultimately to more stable struvite-type products. Modeling has also been applied to assess the effects of wollastonite, carbonation, chloride attack, sulfate attack, and seawater exposure on MPC phase assemblages. For MOS, modeling studies indicate that $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgSO}_4}$ and $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgSO}_4}$ ratios strongly affect the formation of 5-1-7, which is closely associated with compressive strength and water resistance. Chemical modifiers, especially citric acid and tartrate species, can alter Mg^{2+} activity and promote the formation of 5-1-7. For MOC, thermodynamic modeling has been widely used to clarify the stability of P3, P5, and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as functions of $n_{\text{MgO}}/n_{\text{MgCl}_2}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MgCl}_2}$, temperature, modifiers, carbonation, chloride attack, and sulfate attack. These studies explain why P5 can provide high early strength but tends to decompose into $\text{Mg}(\text{OH})_2$ under leaching or dilution conditions. Finally, carbonation modeling of RMC and other magnesia cements is discussed. The phase composition of magnesium carbonate hydrates is highly sensitive to CO_2 concentration, humidity, temperature, and reaction time. Because full-equilibrium calculations tend to overpredict thermodynamically stable phases such as MgCO_3 or $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, metastable equilibrium modeling is often performed by suppressing selected stable phases to better reproduce experimentally observed intermediate products. This approach has been applied to RMC, M-S-H, MPC, and MOC carbonation, revealing the importance of kinetic limitations and environmental boundary conditions.

Overall, thermodynamic modeling has provided important insights into the hydration, modification, salt attack, leaching, carbonation, and durability of magnesia cements. Nevertheless, several limitations remain, including incomplete thermodynamic data for key hydrates and carbonates, insufficient ion interaction parameters for high-salinity multicomponent systems, simplified descriptions of low-crystalline gels and metastable phases, and limited coupling with kinetic processes. Future studies should further improve thermodynamic databases, validate predictions using XRD, TG, NMR, FTIR, SEM/EDS, ICP-OES, and pore solution analysis, and integrate thermodynamic modeling with kinetic, transport, humidity-controlled, and performance models. Such advances will enhance the predictive capability of thermodynamic modeling and support the rational design, durability assessment, and low-carbon applications of magnesia cements.

Summary and Prospects Thermodynamic modeling has become a useful tool for understanding hydration, phase evolution, modification mechanisms, and the durability of magnesia cements. It can predict stable phases, pore solution chemistry, saturation indices, and phase stability boundaries under defined conditions, providing theoretical support for mix proportion design and performance optimization. Existing thermodynamic modeling studies have investigated the effects of raw-material mix proportions, temperature, modifiers, carbonation, and aggressive ions on the phase assemblages of M-S-H, MPC, MOS, MOC, and RMC systems, and considerable progress has been made in understanding the formation and transformation of M-S-H/M-(A)-S-H gels, magnesium phosphate hydrates, basic magnesium sulfate and chloride hydrate phases, and magnesium carbonate hydrates. However, several limitations remain. Thermodynamic data for M-S-H/M-(A)-S-H gels, magnesium carbonate hydrates, metastable intermediate products, and the temperature-dependent parameters of some hydration products are still incomplete. In addition, high-ionic-strength pore solutions require appropriate activity coefficient models, but Pitzer parameters for multicomponent systems remain insufficient. Moreover, thermodynamic modeling mainly reflects equilibrium or quasi-equilibrium states and cannot directly describe MgO dissolution, nucleation, growth, transport, or early hydration kinetics. Future work should focus on improving thermodynamic databases, refining activity models for high-salinity systems, and coupling thermodynamic modeling with experimental characterization, kinetic modeling, and transport simulations. This will enhance its reliability in guiding material design, durability assessment, and low-carbon applications.

Keywords magnesia cements; phase assemblage; thermodynamic modeling; thermodynamic databases