文章编号:1007-9629(2025)12-1190-09

无石膏条件下含镁C_3A的早期水化特征

宋 强[1], 杨佳辉[1], 张同生[2], 胡亚茹[1], 潘志刚[3,*]
(1.西安建筑科技大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710055; 2.华南理工大学 材料科学与工程学院,广东 广州 510640; 3.南京工业大学 材料科学与工程学院,江苏 南京 210009)

摘要:为探索无石膏条件下含镁煅烧铝酸三钙(C_3A)的早期水化特征,煅烧制备了掺加16.67%、28.57%MgO的C_3A样品,并分析了样品水化过程中的物相组成演化规律和水化程度。结果表明:MgO显著促进了C_3A的水化,水化1 h后即生成镁铝双金属氢氧化物(Mg-Al LDH),且Mg-Al LDH含量随样品中MgO含量增加而显著提升。掺加28.57%MgO的样品水化2 d时C_3A水化程度达到95%,较掺加16.67%MgO的样品提高20%~30%。Mg-Al LDH的形成过程中未发现明显的$Mg(OH)_2$相,表明Mg-Al LDH并非通过$Mg(OH)_2$中间产物形成,而是由MgO直接水解产生的Mg^{2+}和C_3A水解释放的Al^{3+}在碱性条件下形成,因此Mg-Al LDH的形成也加速了MgO的水解。

关键词:MgO;C_3A;水化;Mg-Al LDH;C_3AH_6
中图分类号:TQ172 **文献标志码**:A **doi**:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.12.003

Early Hydration Characteristics of Magnesium-Doped C_3A in the Absence of Gypsum

SONG Qiang[1], *YANG Jiahui*[1], *ZHANG Tongsheng*[2], *HU Yaru*[1], *PAN Zhigang*[3,*]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: To investigate the early hydration characteristics of magnesium-doped tricalcium aluminate(C_3A) in the absence of gypsum, C_3A samples incorporating 16.67% and 28.57% MgO were prepared by calcination, and the evolution of phase composition and hydration degree during hydration were analyzed. The results demonstrate that MgO significantly promotes the hydration of C_3A, with magnesium-aluminum layered double hydroxides(Mg-Al LDH) forming within 1 h of hydration. The content of Mg-Al LDH increases markedly with higher MgO incorporation in the samples. The sample with 28.57% MgO achieves a C_3A hydration degree of 95% after 2 days, representing a 20%-30% improvement compared to the sample with 16.67% MgO. $Mg(OH)_2$ cannot be observed during the formation process of Mg-Al LDH, indicating that the formation of Mg-Al LDH does not transfer from an intermediate product of $Mg(OH)_2$ but rather through direct reaction between Mg^{2+} (from MgO hydrolysis) and Al^{3+} (from C_3A hydrolysis) under alkaline conditions. Consequently, the formation of Mg-Al LDH also accelerates the hydrolysis of MgO.

Key words: MgO; C_3A; hydration; Mg-Al LDH; C_3AH_6

水泥熟料中适量MgO(掺量小于2%)可优化熟料烧成并影响熟料矿物晶型[1],但过量MgO将导致

收稿日期:2025-03-11; 修订日期:2025-04-17
基金项目:陕西省教育厅重点科学研究计划项目(20JY040);榆林市科技计划项目(CXY-2020-057)
第一作者:宋 强(1980—),男,宁夏银川人,西安建筑科技大学副教授,硕士生导师,博士。E-mail:sqxauat@126.com
通讯作者:潘志刚(1975—),男,江苏东台人,南京工业大学副研究员,硕士生导师,博士。E-mail:panzhigang@njtech.edu.cn

水化产物体积延迟膨胀，其原因在于未固溶的游离MgO（方镁石）水化生成膨胀性水镁石（MH）[2]。值得注意的是，Mg^{2+}在水化产物中除形成MH外，还可形成镁铝水滑石。Taylor[3]基于晶体化学理论指出，镁铝水滑石的形成源于MH层板中Mg^{2+}被Al^{3+}部分取代，其形成受控于孔溶液碱度、离子浓度及养护条件等多因素[4-5]。硅酸盐水泥水化模拟研究表明，方镁石初期优先水化为MH，当可溶性硫酸盐耗尽后（约水化12 h时），MH将逐步转化为羟基水滑石[4]。以白云石、矿渣为镁源的硅酸盐体系中的Mg^{2+}同样也能生成水滑石[5]。

硅酸盐水泥水化产物中的钙矾石、单硫型硫铝酸钙以及镁铝水滑石在结构上均为层状双金属氢氧化物（LDH）[3,6]。LDH结构通式为$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}]_{x/m}\cdot xH_2O$，其中M为金属元素，$A^{m-}$为平衡电价的负一价（如$Cl^-$、$OH^-$）或负二价（如$CO_3^{2-}$、$SO_4^{2-}$）阴离子。单硫型水化硫铝酸钙（AFm）的结构基于$M(OH)_6^{4+}$层状结构（类似于MH或$Ca(OH)_2$（CH）），其中1/3的$M^{2+}$可被$M^{3+}$（如$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$）取代[6]。为平衡正三价阳离子替代导致的电价不平衡，阴离子被吸附到Mg-Al LDH层间。因而LDH具有较高的阴离子交换能力，无论是由矿渣、白云石为镁源形成的Mg-Al LDH，还是加入煅烧和未煅烧的Mg-Al LDH，都被认为具有显著的阴离子（F^-、Cl^-、Br^-、NO_3^-、I^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}）结合能力，因此被作为耐侵蚀胶凝材料的组分加以研究[7-9]。

宋强等[10-11]在未掺加辅助胶凝材料的高镁硅酸盐水泥水化产物中观察到Mg-Al LDH的形成。高镁熟料中Mg^{2+}的这一转化具有双重效益：一方面可减少延迟性膨胀源MH的生成，另一方面可通过LDH层间阴离子捕获能力改善水泥混凝土的耐久性。然而，现有研究中铝酸三钙（C_3A）-MgO二元体系在无石膏条件下的水化路径尚不明晰，高镁熟料水化产物中Mg-Al LDH的形成原因还不明确。为此，本研究通过调整MgO在煅烧C_3A中的掺量，研究了无石膏条件下MgO对C_3A早期水化进程和水化产物的影响，以探索含镁硅酸盐熟料水化产物中Mg-Al LDH形成的可能原因。

1　试验

1.1　原料

试验用原料为分析纯碱式碳酸镁、$CaCO_3$和Al_2O_3。将碱式碳酸镁在900 ℃下煅烧30 min得到MgO。

1.2　方法

将MgO、$CaCO_3$和Al_2O_3分别使用75 μm方孔筛进行筛分。筛下料按照Ca/Al摩尔比1.5，称取$CaCO_3$和Al_2O_3。为了接近水泥熟料实际情况，将MgO与C_3A共同煅烧。按照每100 g C_3A外掺20 g（样品1）和40 g MgO（样品2）（2种样品中MgO分别占固相总质量的16.67%、28.57%），将MgO掺入到$CaCO_3$和Al_2O_3混合料中，混合均匀后进行压片。将制得的薄片放入方舟中，以10 ℃/min升温速率在高温炉中升温到1 000 ℃，再以5 ℃/min升温到1 400 ℃，保温3 h后取出，使用鼓风机对其进行急冷至室温。按照上述温度制度反复粉磨、煅烧、冷却，直至2个样品中游离氧化钙（f-CaO）的含量[1)]（甘油乙醇法测定）小于1.50%。

煅烧好的样品粉磨至小于75 μm。再将其与蒸馏水按照水固比为1∶1制得浆体，并在充入氮气的塑料瓶中养护至1 h、1 d、2 d、3 d，养护温度为25 ℃。浆体水化到规定龄期后用异丙醇终止水化，再经过抽滤、40 ℃真空干燥后密封保存待用。

1.3　表征

X射线衍射（XRD）测试采用日本理学SmartLab粉末X射线衍射仪，铜靶（40 kV，150 mA，Kβ滤片），Bragg-Brentano模式，数据采集范围为5°～90°，采集速度为2°/min。用瑞士梅特勒-托利多公司TGA/DSC1/1600同步热分析系统进行热重分析（TGA），温度准确度为±0.5 ℃。采用美国热电公司Nicolet IS50 Fourier漫反射红外光谱仪测试红外光谱（FTIR），分辨率为4 cm^{-1}，扫描累加次数为32次，光阑为20 pm×20 pm。采用德国蔡司GeminiSEM 500场发射扫描电镜（SEM）观察样品形貌，加速电压为15 kV，分辨率为10 nm。采集背散射电子图像（BSE）并进行能量色散X射线光谱（EDS）元素分析。采用瑞士Bruker公司AVANCE400（SB）全数字化核磁共振谱仪开展固体核磁共振（NMR）试验。谱仪磁场强度为9.40 T，固体功放300 W。使用KBr进行门魔角调试试验，^{27}Al的共振频率为79.49 MHz，转子旋转速度为8 kHz，扫描次数为2 500次。

2　结果与讨论

2.1　铝相矿物组成和BSE图像

图1是1 400 ℃煅烧制备的含镁C_3A样品的XRD图谱。从图1可以看出，煅烧产物主要是立方

1）文中涉及的含量均为质量分数。

C_3A,方镁石(MgO),少量七铝酸十二钙($C_{12}A_7$)和未反应的石灰(CaO),其中CaO衍射峰与C_3A在37.35°处的衍射峰重叠。Rietveld全谱拟合的定量分析结果显示:样品1中含有14.39%方镁石,81.16%C_3A,3.32%$C_{12}A_7$,0.93%石灰和0.45%方解石($CaCO_3$),其中Mg^{2+}与C_3A中Al^{3+}的摩尔比约为0.60;样品2中含有24.98%方镁石,69.70%C_3A,3.58%$C_{12}A_7$,1.50%石灰和0.24%方解石,其中Mg^{2+}与C_3A中Al^{3+}的摩尔比约为1.21。2个样品中实测MgO含量分别低于16.67%和28.57%的理论含量,这是因为熟料C_3A可固溶3%左右的MgO。

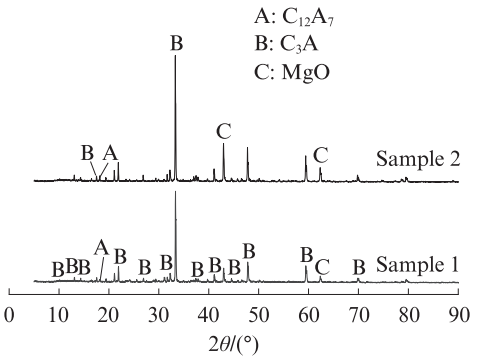
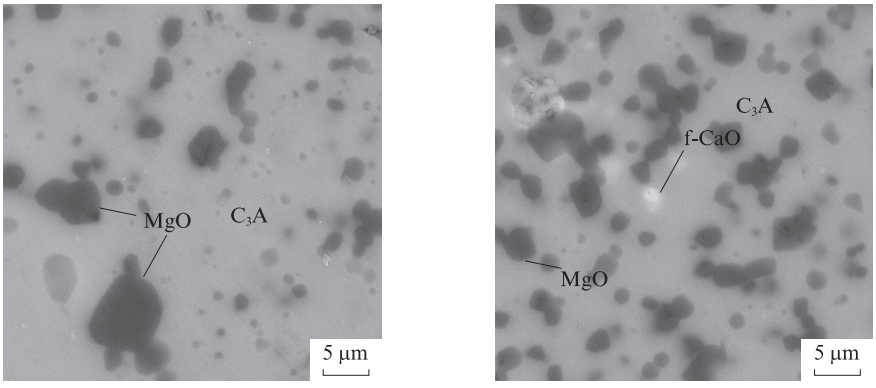


图1 1 400 ℃煅烧制备的含镁C_3A样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of Mg-doped C_3A prepared at 1 400 ℃

图2是样品的BSE照片。从图2可以看出:煅烧产物C_3A形成连续、均质相;方镁石颗粒分布其间,一些方镁石颗粒连生在一起,形成的方镁石颗粒尺寸可达5 μm;个别区域有粒径1~2 μm的f-CaO。



(a) Sample 1 (b) Sample 2

图2 1 400 ℃制备的含镁C_3A样品的BSE照片

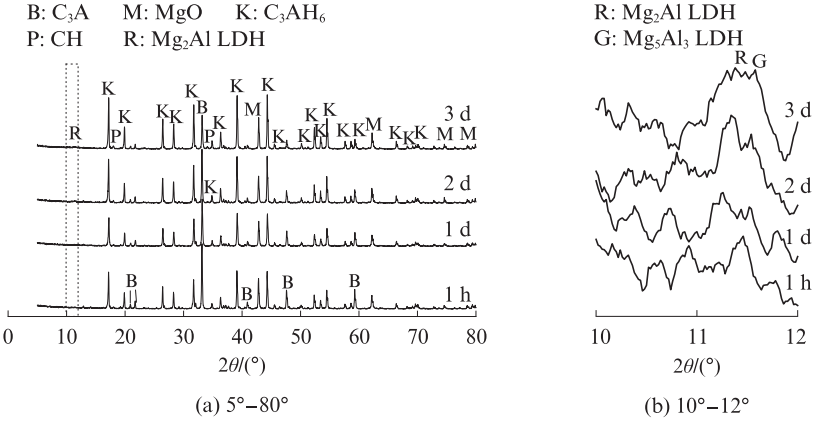
Fig. 2 BSE images of Mg-doped C_3A prepared at 1 400 ℃

2.2 水化产物分析

2.2.1 XRD分析

图3是样品1水化不同时间后的XRD图谱。由图3可见:水化1 h后,C_3A与水反应形成加藤石($Ca_3Al_2(OH)_{12}$,C_3AH_6)和少量的羟钙石CH;水化3 d后的样品中仍存在一定量未水化的C_3A;在2θ=11.5°左右出现了较弱的衍射峰,该峰来自于$Mg_2Al(OH)_7$、$Mg_5Al_3(OH)_{19}\cdot 4(H_2O)$这2种Mg-Al LDH。

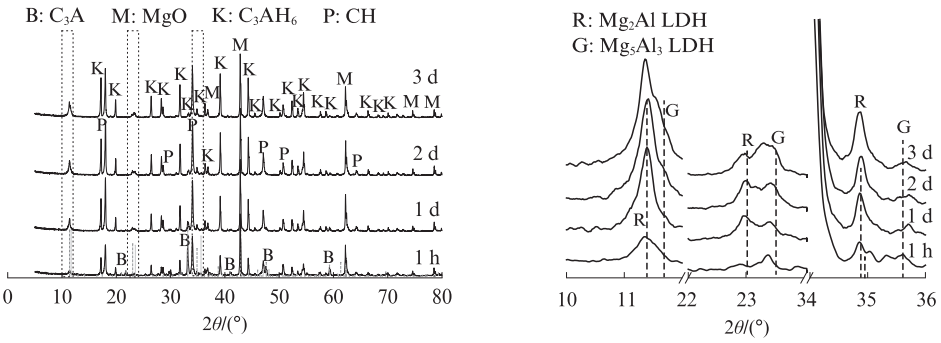
图4是样品2水化不同时间后的XRD图谱。由图4可见:样品2水化1 h后,主要的水化产物也是C_3AH_6和CH;但是相比于样品1,样品2在各个龄期下的CH衍射峰更高;2θ=11.5°处的衍射峰也比样品



(a) 5°–80° (b) 10°–12°

图3 样品1水化不同时间后的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of sample 1 after hydration for different ages



(a) XRD patterns in the range of 5°–80°　　(b) Zoomed-in patterns of the area in the dashed line box

图4　样品2水化不同时间后的XRD图谱

Fig. 4　XRD patterns of sample 2 after hydration for different ages

1更加明显。结合23°和36°处的衍射峰，可推断样品2的水化产物中形成了$Mg_2Al(OH)_7$、$Mg_5Al_3(OH)_{19}\cdot 4(H_2O)$这2种Mg-Al LDH，且以$Mg_2Al(OH)_7$为主。

尽管图3、4中几乎观察不到MH的衍射峰，但是也不能排除MgO水化后形成MH可能性，因此在定量分析时也加入MH进行计算。Mg-Al LDH中的Mg^{2+}可能通过2种途径获得：第1种是MgO水解出Mg^{2+}；第2种是MgO水化形成MH，MH再溶解出Mg^{2+}。这2种途径对应的Mg-Al LDH形成方程式见式(1)～(4)。

$$Ca_3Al_2O_6 + 10H_2O + 4MgO = 2Mg_2Al(OH)_7 + 3Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$3Ca_3Al_2O_6 + 36H_2O + 10MgO = 2Mg_5Al_3(OH)_{19}\cdot 4(H_2O) + 9Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O + 4Mg(OH)_2 = 2Mg_2Al(OH)_7 + 3Ca(OH)_2 \quad (3)$$

$$3Ca_3Al_2O_6 + 26H_2O + 10Mg(OH)_2 = 2Mg_5Al_3(OH)_{19}\cdot 4(H_2O) + 9Ca(OH)_2 \quad (4)$$

对样品1和样品2的XRD图谱进行Rietveld全谱拟合定量分析，结果见表1(其中：R_{wp}为加权轮廓因子，表示计算出的衍射谱与实测衍射谱之间的吻合程度；χ^2即卡方，是R_{wp}与期望因子R_{exp}比值的平方；GoF为拟合优度，即R_{wp}/R_{exp})。由表1可见：与样品1相比，样品2中Mg-Al LDH和CH的形成量显著增加。CH含量在水化1 h后的生成量达到了21.43%，如此高含量的CH显然不可能用f-CaO和$C_{12}A_7$的水化来解释，只可能由C_3A水化形成。尽管式(1)～(4)中均生成CH，但是这4个反应形成的CH质量均低于Mg-Al LDH的形成量，而检测到的CH含量却高于Mg-Al LDH含量。在C_3A与H_2O二元系统中，生成的水化产物视环境温度、水灰比等因素变化，可能包括八水合铝酸二钙(C_2AH_8)、十三水合铝酸四钙(C_4AH_{13})、C_3AH_6等[12]，但均不产生CH。本次试验生

表1　不同水化龄期的样品Rietveld物相含量

Table 1　Rietveld phase contents (by mass) of samples at different hydration ages

Unit：%

Mineral	Sample 1				Sample 2			
	1 h	1 d	2 d	3 d	1 h	1 d	2 d	3 d
C_3A	31.38	27.07	21.53	14.37	12.85	3.53	1.05	0.57
$C_{12}A_7$	1.09	0.93	0.97	1.01	5.81	3.14	1.85	1.21
MH	0.43	0.84	0.36	0.06	0.61	0.04	0	0.06
C_3AH_6	51.50	55.66	61.92	68.83	24.07	37.23	42.59	43.84
MgO	15.09	14.63	13.28	13.58	29.02	27.45	24.63	22.10
CH	0.03	0.07	0.45	0.86	21.43	21.83	20.94	19.09
$Mg_2Al(OH)_7$	0.40	0.74	1.29	1.23	2.73	4.19	6.22	10.41
$Mg_5Al_3(OH)_{19}\cdot 4(H_2O)$	0	0	0	0	1.95	1.67	2.48	2.32
R_{wp}/%	16.44	17.62	16.56	16.31	18.72	17.14	17.43	16.94
χ^2	1.31	1.39	1.40	1.40	1.95	1.74	1.85	1.74
GoF	1.15	1.18	1.18	1.18	1.39	1.32	1.36	1.32

成如此高含量的CH,说明C_3A水化产物中应该还存在其他形式的Al^{3+}。

扫描电镜能谱分析显示,水化产物中有无定型或纳米晶$Al(OH)_3$(AH_3)形成。从热力学角度来看,C_3A与MgO的水化反应形成LDH的溶度积和吉布斯自由能低于形成MH的,因此C_3A与MgO水化更倾向于生成LDH而非MH,图4中也未见明显的MH衍射峰。Mg-Al LDH的形成从动力学角度来看应该按照反应式(1)、(2)进行,即MgO水解形成的Mg^{2+}直接参与Mg-Al LDH的形成,此时Mg-Al LDH的形成受到MgO水解速率的控制。至于CH含量在水化2 d后轻微降低的现象,可以解释为$Mg_2Al(OH)_7$和C_3AH_6的形成稀释了水化产物中CH含量。尽管$C_{12}A_7$在20 ℃水化时产物也包括C_3AH_6,但其反应速率很慢[13],同时其含量在煅烧料中很低。因此在忽略$C_{12}A_7$水化反应的情况下,按照以下2种方法计算C_3A水化程度:(1)C_3A平衡法。由于煅烧所得样品中的各种矿物只与水反应,因此扣除表1中各反应产物中的水分,计算出未反应C_3A的占比,再除以煅烧料中的C_3A含量,即可得到C_3A的水化程度。(2)CaO平衡法。计算水化产物中所有含钙水化产物的CaO含量,将其与体系中全部CaO含量进行比较得到水化程度。这2种方法的计算结果基本一致,见图5。

从图5可以看出:加水1 h后,样品1中的C_3A水化程度达到了55%,水化3 d的水化程度达到75%以上,各龄期数据均处在文献[14]报道的无石膏条件下水固比0.5和1.0的C_3A水化程度之间;样品2水化1 h时C_3A水化程度即可接近样品1水化3 d时的水化程度,2 d时水化程度即可达到95%,较掺加16.67%MgO的样品1提高30.57%。说明加入MgO后能够促进C_3A的水化,这是因为Mg-Al LDH的形成需要消耗C_3A供给的Al^{3+},从而加速了C_3A和MgO的水化。样品1的水化程度和所形成Mg-Al LDH的量比样品2要低,该原因需要进一步研究。

2.2.2 SEM和EDS分析

样品1和样品2不同水化龄期的SEM照片和EDS谱见图6。从图6可以看出:(1)样品1水化1 h即形成大量粒径约5 μm的多面体C_3AH_6晶体;C_3AH_6晶体之间存在少量薄片状晶体(点1),EDS测试结果表明其主要是Mg、Al元素,且Mg/Al摩尔比约为2,推测为反应形成的Mg-Al LDH;在C_3AH_6表面还附着少量细小颗粒(点2),EDS测试结果表明该颗粒是纳米级AH_3;水化1 d后,Mg-Al LDH晶体变厚,棱角更加分明。(2)相比于样品1,样品2水化1 h形成的C_3AH_6晶体尺寸更大,Mg-Al LDH更多,分布更广;水化1 d后,这些Mg-Al LDH晶体变厚、长大。

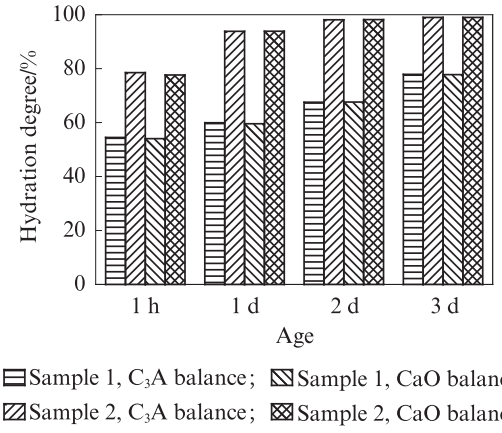


图5 按照C_3A平衡法和CaO平衡法计算的C_3A水化程度

Fig. 5 Hydration degree of C_3A calculated according to C_3A balance and CaO balance

2.2.3 FTIR光谱分析

样品1和样品2水化不同时间后的FTIR光谱见图7。从图7可以看出:(1)水化1 h的样品1中仍有未水化C_3A的吸收谱带,如波数742,803,864,897 cm^{-1}处的吸收峰代表C_3A中AlO_4四面体的吸收谱带[15-17]。且随着水化时间的延长,这些谱带的强度进一步减低。到水化3 d时,这些谱带转变为肩带或消失。(2)出现在525 cm^{-1}处的吸收带是C_3A中520 cm^{-1}处AlO_6八面体吸收带[15-16]与C_3AH_6中530 cm^{-1}处Al—O弯曲振动吸收带的混合谱带[17]。该谱带强度随着水化时间的延长而增强,与XRD图谱中C_3AH_6含量逐渐增加的结果一致。由于样品1中C_3AH_6的含量明显高于样品2(见表1),因此在样品1的FTIR光谱上,该谱带的强度也明显高于样品2。(3)波数3 661、1 640 cm^{-1}附近的强吸收带分别归属于C_3AH_6[17]、氢氧化铝AH_3[18]中的羟基,以3 462 cm^{-1}为中心的3 400~3 500 cm^{-1}的宽带可归因于H_2O分子的对称拉伸振动[19]。2、3 d龄期样品的FTIR光谱中,波数3 640 cm^{-1}附近的弱吸收带是CH中羟基伸缩振动造成的[20],1 400 cm^{-1}处的吸收带被认为是—OH弯曲振动造成的[21]。

由于样品2水化形成20%左右的CaH(见表1),FTIR光谱上形成了以波数3 642 cm^{-1}为中心的较尖锐的吸收带[19-20]。在波数785 cm^{-1}处的吸收带随着养护时间延长而逐渐增强,该吸收谱带归属于Mg-Al LDH中Mg—O伸缩振动产生的响应峰值[22-23]。

2.2.4 热重分析

图8是样品1水化不同时间后的热重(TG)和微商热重(DTG)曲线。从图8可以看出:养护1 h后的样品在220~370 ℃之间出现1个失重谷,最大失重速

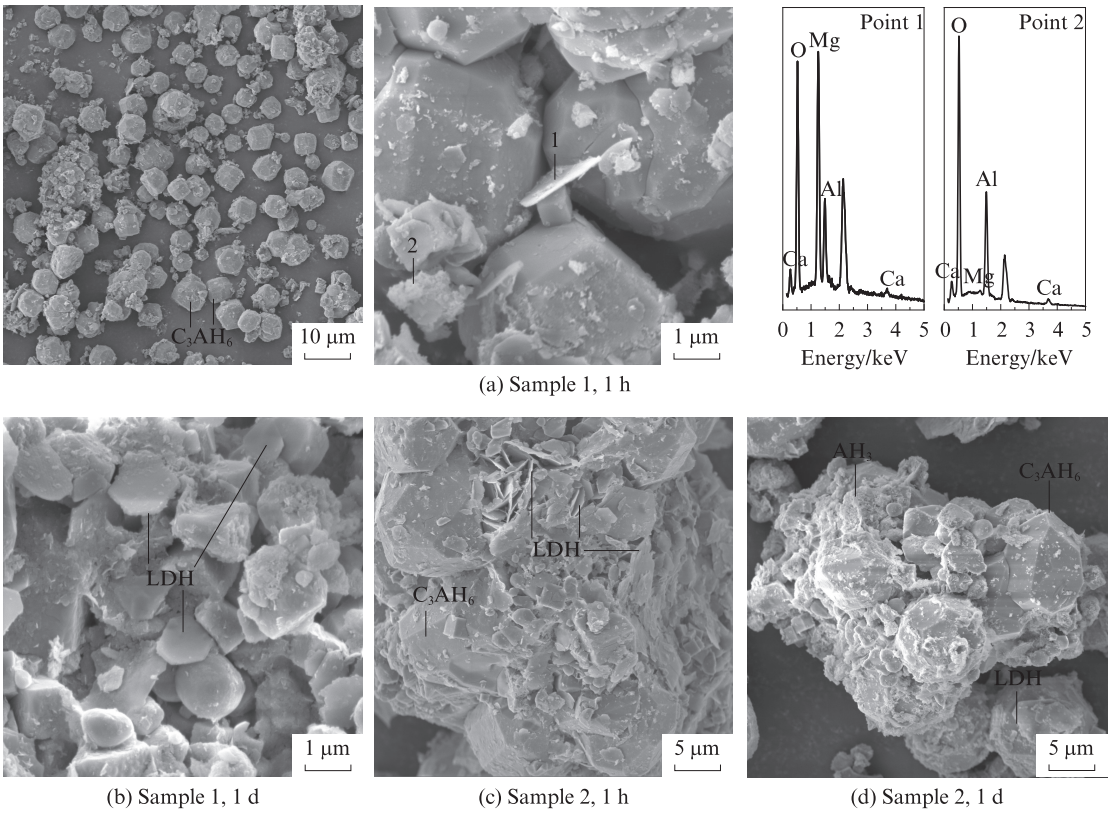


图6　样品不同水化龄期的SEM照片和EDS谱

Fig. 6　SEM images and EDS spectra of the hydrated samples at different hydration ages

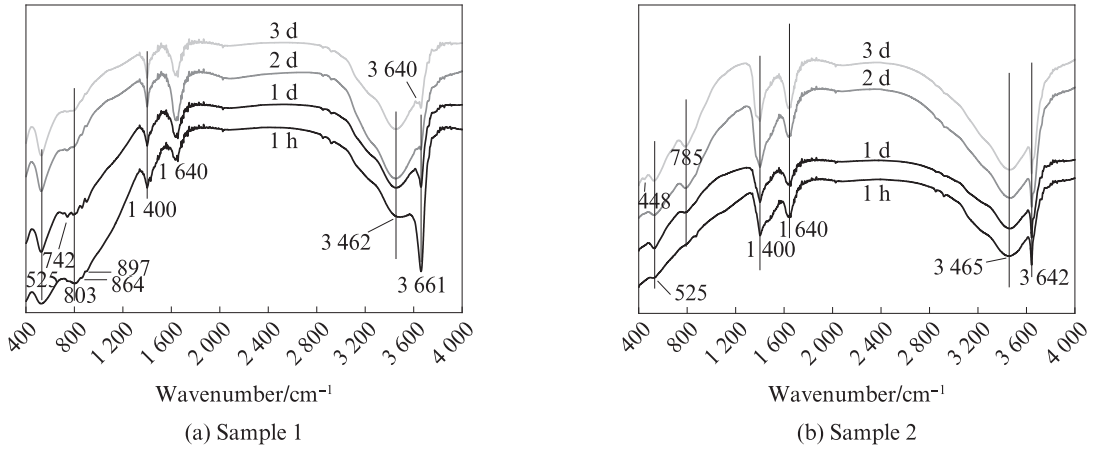


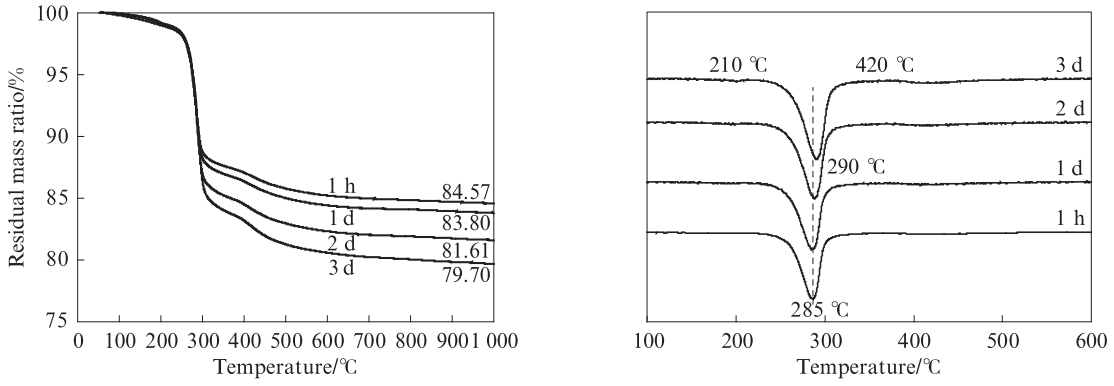
图7　样品水化不同时间后的FTIR光谱

Fig. 7　FTIR spectra of samples after hydration for different ages

率在285 ℃左右，这是由于AH_3和C_3AH_6发生脱羟基所致[24-26]；随着养护时间的延长，该失重谷向高温方向移动且失重率增加，同时在210、420 ℃附近出现微弱的失重谷。

图9是样品2水化不同时间后的TG和DTG曲线。从图9可以看出，相比于样品1，样品2在210、420 ℃附近存在2个代表LDH脱羟基的失重谷[27-30]。420 ℃比通常情况下CH的脱羟基失重谷的温度(450～480 ℃)低一些[24]，结合XRD数据，420 ℃处的失重应该是CH脱羟基和Mg-Al LDH脱羟基共同作用的结果。与水化1 h时相比，水化3 d后样品2的这个失重谷朝着高温方向轻微移动，说明Mg-Al LDH的热稳定性有所改善[31]。样品2在125 ℃附近的失重谷则由Mg-Al LDH脱除层间水所致。

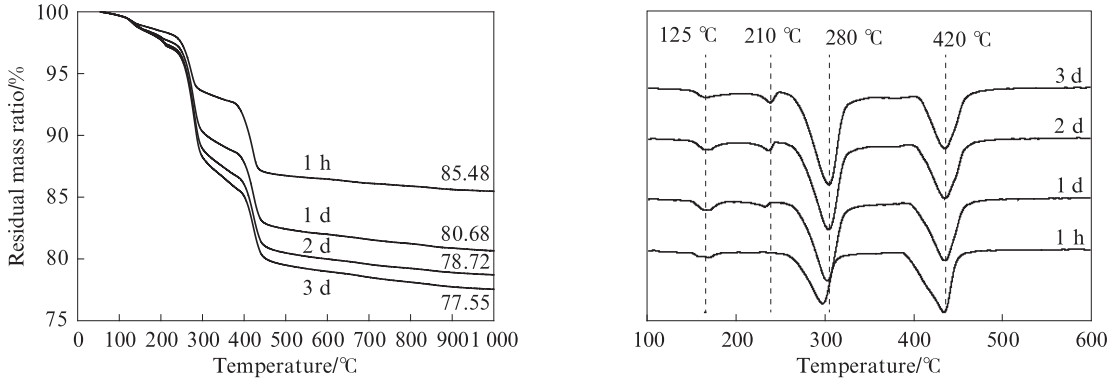
水化样品在各温度区间的失重率和水化程度见表2。由表2可以看出：样品2在190 ℃以内的失重高于样品1，这是由于其形成的Mg-Al LDH含量更高，层间吸附水含量也更高；样品2在190～220 ℃范围代表的Mg-Al LDH脱羟基失重也普遍高于样品1；样品2在370～460 ℃范围的失重明显高于样品1，其原



(a) TG (b) DTG

图8 样品1水化不同时间后的TG和DTG曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of sample 1 after hydration for different ages



(a) TG (b) DTG

图9 样品2水化不同时间后的TG和DTG曲线

Fig. 9 TG and DTG curves of sample 2 after hydration for different ages

因是水化形成的CH同样在这个区间失重;样品2比样品1在220～370 ℃范围的失重更低,原因可能是更高的MgO含量稀释了AH_3和C_3AH_6在浆体中的含量。

将2个水化样品在1 000 ℃煅烧后的残余质量作为不含水分的"绝干"氧化物组成,这个组成与未水化样品相同。按照这个组成计算MgO,C_3A,$C_{12}A_7$和f-CaO完全水化所需水的质量,记为m_1。再将水化样品在1 000 ℃煅烧后的总失水量(图9)扣除190 ℃以内的失重(吸附水)[27],即为m_2。m_2/m_1即为水化样品整体的水化程度。样品2比样品1的C_3A含量更低,加上MgO较低的水化速率,导致样品2的1 h水化速度低于样品1。但是随着水化时间的延长,C_3A和MgO对彼此水化的促进作用导致样品2在1 d后的水化程度即超过样品1。这说明Mg-Al LDH的形成也加速了MgO的水解。

2.2.5 ^{27}Al NMR分析

图10为样品2水化不同时间后的^{27}Al NMR谱。由图10可见,水化1 h的样品的^{27}Al化学位移δ分布在30～－5和90～70之间,90～70之间的特征峰对应未水化C_3A和$C_{12}A_7$中四配位的AlO_4四面体结构,而30～－5处的特征峰对应水化产物中六配位的AlO_6八面体结构[14,32-34]。从图10还可以看出:随着养护时间的延长,在δ=10附近出现肩峰,这对应Mg-Al LDH的特征峰[35-36];随着养护时间的延长,这个肩峰的强度逐渐增强,表明Mg-Al LDH生成量增加。

表2 水化样品在各温度区间的失重率和水化程度

Table 2 Mass loss ratio at different temperatures and corresponding hydration degree of samples

Sample	Age	Mass loss ratio/%				Hydration degree/%
		<190 ℃	190–220 ℃	220–370 ℃	370–460 ℃	
1	1 h	0.92	0.30	11.36	1.25	44.80
	1 d	0.73	0.32	12.20	1.33	49.00
	2 d	0.71	0.37	13.95	1.58	55.32
	3 d	0.68	0.42	15.18	1.93	62.53
2	1 h	1.44	0.30	5.53	5.78	41.40
	1 d	1.83	0.53	8.85	6.05	52.85
	2 d	2.00	0.70	10.34	6.10	65.90
	3 d	2.03	0.83	11.13	6.15	70.57

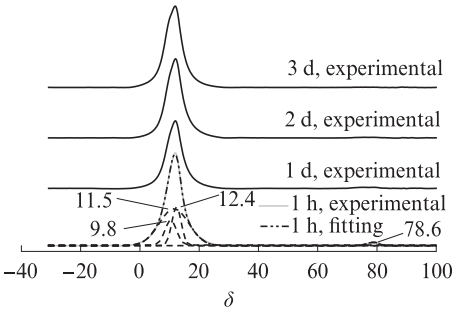


图10　样品2水化不同时间后的^{27}Al MAS NMR谱

Fig. 10　^{27}Al MAS NMR spectra of sample 2 after hydration for different ages

3　结论

（1）在无石膏条件下，MgO的掺入显著促进了C_3A的水化，并在水化1 h内形成镁铝层状双氢氧化物Mg-Al LDH，其含量随MgO掺量增加而显著提升。当MgO掺量为28.57%时，C_3A的2 d水化程度达95%，较16.67%MgO掺量下提高了20%～30%。

（2）高掺量MgO体系中未观察到明显的MH相，Mg-Al LDH的形成主要依赖于MgO水解产生的Mg^{2+}，而非通过MH中间产物，且该过程加速了MgO的水解反应。高掺量MgO体系中CH含量显著增加，表明Mg-Al LDH的形成同时也改变了C_3A的水化历程。

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. Influence mechanisms of magnesium oxide on formation and properties of clinker[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(8): 1137-1142. (in Chinese)

[2] 楼宗汉，叶青，陈胡星，等. 水泥熟料中氧化镁的水化和膨胀性能[J]. 硅酸盐学报，1998，26(4)：430-436.
LOU Zonghan, YE Qing, CHEN Huxing, et al. Hydration of MgO in clinker and its expansion property[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(4): 430-436. (in Chinese)

[3] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997: 184-185.

[4] MACHNER A, ZAJAC M, BEN HAHA M, et al. Chloride-binding capacity of hydrotalcite in cement pastes containing dolomite and metakaolin[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 107: 163-181.

[5] LOTHENBACH B, WINNEFELD F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(2): 209-226.

[6] MATSCHEI T, LOTHENBACH B, GLASSER F P. The AFm phase in Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(2): 118-130.

[7] GUO M L, WANG Z W, XIAO J, et al. The role of hydrotalcite in the chloride binding of hydrated C_3A pastes containing dolomite[J]. Construction and Building Materials, 2023, 402: 132975.

[8] 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]. Construction and Building Materials, 2021, 307: 124991.

[9] LIU H C, LU H, HU H. CO_2 capture and mineral storage: State of the art and future challenges[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 189: 113908.

[10] 宋强，邓洋，胡亚茹，等. 熟料和水泥水化产物中Mg^{2+}赋存状态显微分析[J]. 建筑材料学报，2020，23(5)：1016-1023，1029.
SONG Qiang, DENG Yang, HU Yaru, et al. Microanalysis on occurrence state of Mg^{2+} in clinker and cement hydrates[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5): 1016-1023, 1029. (in Chinese)

[11] SONG Q, HU Y R, CHEN Y X. Crystallization characteristic of periclase in clinker and effect of Mg^{2+} on hydrate of cement pastes[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2019, 34(6): 1384-1395.

[12] BREVAL E. C_3A hydration[J]. Cement and Concrete Research, 1976, 6(1): 129-137.

[13] EDMONDS R N, MAJUMDAR A J. The hydration of $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ at different temperatures[J]. Cement and Concrete Research, 1988, 18(3): 473-478.

[14] JOSEPH S, SKIBSTED J, CIZER Ö. A quantitative study of the C_3A hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 115: 145-159.

[15] SOLANKI A, SINGH L P, KARADE S R, et al. Functionality of silica nanoparticles on hydration mechanism and microstructure of tricalcium aluminate[J]. Construction and Building Materials, 2021, 299: 124238.

[16] GHOSH S N, CHATTERJEE A K. Absorption and reflection infra-red spectra of major cement minerals, clinkers and cements[J]. Journal of Materials Science, 1974, 9(10): 1577-1584.

[17] SCHROEDER R A, LYONS L L. Infra-red spectra of the crystalline inorganic aluminates[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1966, 28(5): 1155-1163.

[18] JURADO-DAVILA V, SCHNEIDER I A H, FÉRIS L A. Synthesis of Ca-Mg-Al layered double hydroxide from dolomite with ultrasound-assisted method. Application in phosphate removal[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 159: 111829.

[19] PLANK J, ZHANG-PREßE M, IVLEVA N P, et al. Stability of single phase C_3A hydrates against pressurized CO_2[J]. Construction and Building Materials, 2016, 122: 426-434.

[20] HORGNIES M, CHEN J J, BOUILLON C. Overview about the use of Fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials[J]. WIT Transactions on Engineering Sciences, 2013, 77: 251-262.

[21] GISMERA-DIEZ S, MANCHOBAS-PANTOJA B, CARMONA-QUIROGA P M, et al. Effect of $BaCO_3$ on C_3A

hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 73:70-78.

[22] 王启豪,刘国明,涂晨,等. MgAl-LDHs磁性颗粒对镉污染农田土壤的减量修复研究[J]. 土壤, 2023, 55(6):1297-1305.
WANG Qihao, LIU Guoming, TU Chen, et al. Reduced remediation of cadmium contaminated farmland soil by Mg-Al-layered double hydroxide magnetic particles[J]. Soils, 2023, 55(6):1297-1305. (in Chinese)

[23] WEI M, XU X Y, HE J, et al. Preparation and thermal decomposition studies of L-tyrosine intercalated MgAl, NiAl and ZnAl layered double hydroxides[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(7):1469-1476.

[24] COLLIER N C. Transition and decomposition temperatures of cement phases - A collection of thermal analysis data[J]. Ceramics-Silikáty, 2016, 60(4):338-343.

[25] MACKENZIE K J D, TEMUUJIN J, OKADA K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite [J]. Thermochimica Acta, 1999, 327(1/2):103-108.

[26] CHANG J, ZHANG Y Y, SHANG X P, et al. Effects of amorphous AH_3 phase on mechanical properties and hydration process of $C_4A_3\bar{S}$-$C\bar{S}H_2$-CH-H_2O system[J]. Construction and Building Materials, 2017, 133:314-322.

[27] KE X Y, BERNAL S A, PROVIS J L. Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100:1-13.

[28] CAI W X, XU Z P, ZHANG Z M, et al. Chloride binding behavior of synthesized reaction products in alkali-activated slag [J]. Composites Part B:Engineering, 2022, 238:109919.

[29] SHI Z G, GEIKER M R, DE WEERDT K, et al. Role of calcium on chloride binding in hydrated Portland cement-metakaolin-limestone blends[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 95:205-216.

[30] WEI X F, SU J X, XIE G B, et al. Supported highly dispersed molybdenum nitride derived from molybdate-intercalated Mg-Al hydrotalcite-like compounds as a catalyst for ammonia decomposition[J]. Molecular Catalysis, 2024, 562:114201.

[31] MACHNER A, ZAJAC M, BEN HAHA M, et al. Limitations of the hydrotalcite formation in Portland composite cement pastes containing dolomite and metakaolin[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 105:1-17.

[32] SKIBSTED J, BILDSOE H, JAKOBSEN H. High-speed spinning versus high magnetic field in MAS NMR of quadrupolar nuclei. ^{27}A1 MAS NMR of $3CaO\cdot A1_2O_3$[J]. Journal of Magnetic Resonance, 1991, 92(3):669-676.

[33] SKIBSTED J, HENDERSON E, JAKOBSEN H. Characterization of calcium aluminate phases in cements by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy[J]. Inorganic Chemistry, 1993:32:1013-1027.

[34] MÜLLER D, GESSNER W, SAMOSON A, et al. Solid-state ^{27}Al NMR studies on polycrystalline aluminates of the system $CaO\text{-}Al_2O_3$[J]. Polyhedron, 1986, 5(3):779-785.

[35] ARAMENDIA M A, AVILÉS Y, BENITEZ J A, et al. Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 29 (3):319-328.

[36] BÉRES A, PÁLINKÓ I, BERTRAND J C, et al. Dehydration-rehydration behaviour of layered double hydroxides: A study by X-ray diffractometry and MAS NMR spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 1997, 410-411:13-16.