

改性硫氧镁胶凝材料的配制及性能研究

巴明芳¹, 王婕斐¹, 杨莹莹¹, 赵思敏¹, 唐哲宇¹, 刘佳彬²

(1. 宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 科学技术学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为确定工业级轻烧氧化镁粉与七水硫酸镁溶液配制改性硫氧镁胶凝材料的最优参数, 分别研究了不同氧化镁/七水硫酸镁摩尔比, 硫酸镁溶液浓度及水稳剂水玻璃对硫氧镁胶凝材料工作和力学性能的影响。结果表明: 随着氧化镁/硫酸镁摩尔比的提高, 硫氧镁水泥的初凝时间逐渐缩短, 流动性逐渐降低, 抗压和抗折强度逐渐提高; 随着七水硫酸镁浓度的提高, 硫氧镁水泥的抗压抗折强度也呈现增长趋势, $\text{MgO}:\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 14:1:12 时, 硫氧镁胶凝材料浆体的 28 d 抗压和抗折强度分别达到 38.3 MPa 和 7.0 MPa。耐水性研究表明, 加入氧化镁质量 2% 的水玻璃可以很好地改善硫氧镁水泥的耐水性。

关键词: 硫氧镁; 胶凝材料; 轻烧氧化镁粉; 七水硫酸镁

中图分类号: TQ52

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2014) 02-0083-05

镁质胶凝材料制备工艺简单, 生产能耗低, 具有耐火性高、导热性低、碱度低及强度高等特点, 而且与一些有机或无机骨料如锯木屑、木粉、矿石粉末和砂石等有很强的粘结力等, 是一种绿色环保建材。目前主要应用的氯氧镁胶凝材料^[1-2], 因其耐水性差、易变形、易泛霜、易使钢筋锈蚀等缺点而限制了其进一步的应用^[3-5]。硫氧镁胶凝材料也是镁质胶凝材料的一种, 在一定程度上可以克服氯氧镁胶凝材料的上述缺点, 尤其在装饰装修材料中具有更多的优点。1957 年 Demediuk 等^[6]对 30~120 °C 下的硫酸镁水溶液过量时的混合物进行了研究, 揭示出在低温下体系中有 3 种结晶相存在, 分别是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot \text{MgSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体相, 并建立了它们之间相对含量与初始组成的关系。1978 年 Beaudoin 等^[7]研究了在一定压力养护作用下硫氧镁胶凝材料强度的发展, 想借此来确定是否可以用这种方法来改善硫氧镁水泥的强度。国内朱会荣等^[8-9]以轻烧氧化镁、七水硫酸镁为主体, 再加一定的外加剂及填充料制得硫氧镁胶凝材料, 探讨了不同外加剂对硫氧镁胶凝材料性能的影响。罗建国等^[10]研究硫氧镁胶凝

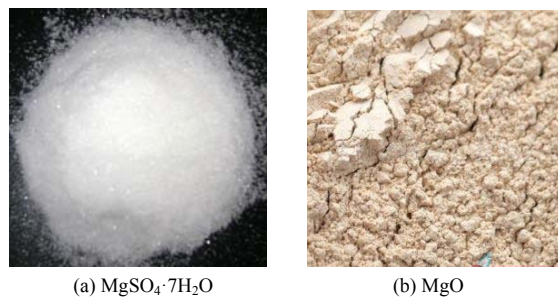
材料体系的水化动力学, 初步提出了该体系的水化动力学方程。邓德华^[11]基于碱式盐水泥的理论分析, 提出了改性硫氧镁胶凝材料的改性思路和试验, 初步制得性能有所改善的硫氧镁胶凝材料。

综上所述, 当前国内外对硫氧镁水泥合理配制及性能特征研究非常有限, 笔者旨在采用工业级原材料配制新型硫氧镁胶凝材料, 并对其工作和力学性能特征进行研究。

1 试验

1.1 原材料

采用天津产工业级七水硫酸镁, 山东产轻烧氧化镁粉, 样品外观见图 1 所示, 其化学组成的质



(a) $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

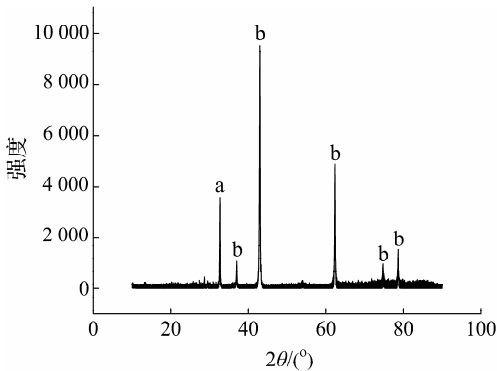
(b) MgO

图 1 工业级七水硫酸镁与轻烧氧化镁粉

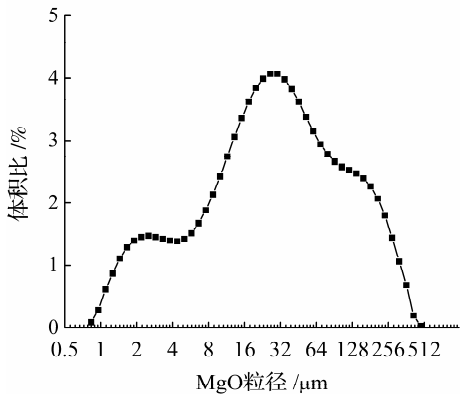
量百分数见表 1。从表 1 可以看出,轻烧氧化镁粉的氧化镁质量含量为 83%,七水硫酸镁的质量分数为 48%。

表 1 七水硫酸镁与轻烧氧化镁粉化学组成

七水硫酸镁		轻烧氧化镁	
化合物	含量/%	化合物	含量/%
MgSO ₄	47.85	MgO	82.71
MgCl ₂	0.50	Fe ₂ O ₃	1.82
NaCl	0.50	SiO ₂	1.80
Na ₂ SO ₄	0.50	CaO	5.87
H ₂ O	50.24	Al ₂ O ₃	5.50
其他	0.41	其他	2.51



(a) XRD 图谱, 其中 a 为 MgO, b 为 Al₂O₃



(b) 粒度分布图

图 2 轻烧氧化镁粉的 XRD 物相图谱和颗粒级配分布

采用 X-ray 衍射仪和激光粒度仪分别对轻烧氧化镁粉的物相组成及粒度分布进行分析,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,轻烧氧化镁粉颗粒中含有部分三氧化铝及氧化钙等氧化物,而且轻烧氧化镁粉的颗粒体积平均粒径为 54.65 μm。

1.2 试验方案

(1) 在相同浓度硫酸镁溶液中加入不同掺量

轻烧氧化镁粉,拌制成硫氧镁水泥浆体,测定其工作性能,并成型 40 mm×40 mm×160 mm 净浆试件,拆模后放在室内(20±2)℃进行养护,分别测定至其各个龄期的 28 d 力学性能。7 d 龄期时将一组试件浸泡水中,待 28 d 龄期时测定其抗压强度,并计算其相应龄期的软化系数。表 2 为相应硫氧镁胶凝材料的配制参数。

表 2 MgSO₄ 浓度相同条件下硫氧镁胶凝材料配制参数

MgO:MgSO ₄ :H ₂ O	MgO/g	MgSO ₄ ·7H ₂ O/g	H ₂ O/g
8:1:19	544	411	367
9:1:19	612	418	367
10:1:19	680	417	367
12:1:19	480	246	216
14:1:19	560	246	216
15:1:19	600	246	216
16:1:19	640	246	216

(2) 氧化镁粉掺量不变条件下,分别掺加不同浓度硫酸镁溶液拌制硫氧镁胶凝材料浆体,按方案(1)成型浆体试件,并分别测定其各个龄期力学性能及耐水性能。表 3 为相应配合比参数。

表 3 MgO 掺量不变条件下硫氧镁胶凝材料配合比参数

MgO:MgSO ₄ :H ₂ O	MgO/g	MgSO ₄ ·7H ₂ O/g	H ₂ O/g
14:1:12	840	369	324
14:1:15	840	369	405
14:1:16	840	369	432
14:1:18	840	369	486
14:1:20	840	369	540
14:1:24	840	369	648

(3) 固定 MgO:MgSO₄:H₂O 摩尔比条件下,分别掺加占氧化镁质量 0.5%、1%、2%及 3%的模数为 2.7 的工业水玻璃,拌制改性硫氧镁胶凝材料浆体,并按方案(1)成型浆体试件,在 7 d 龄期时将试件分别侵入水中和大气中氧化,待 28 d 龄期分别测定其抗压强度,并计算其相应的软化系数。

2 结果与讨论

2.1 MgO/MgSO₄ 摩尔比对硫氧镁胶凝材料性能的影响

2.1.1 对工作性能的影响

图 3 是 MgO/MgSO₄ 摩尔比对硫氧镁胶凝材料

初凝时间的影响结果。从图3可以看出,硫酸镁溶液浓度一定时,随着 MgO/MgSO_4 摩尔比的增大,硫氧镁胶凝材料浆体的初凝时间逐渐降低,但和普通硅酸水泥相比,其初凝时间普遍较长。

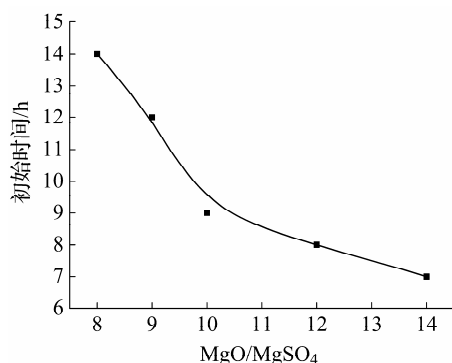


图3 MgO/MgSO_4 摩尔比对硫氧镁水泥初凝时间的影响

2.1.2 对力学性能的影响

图4是 MgO/MgSO_4 摩尔比对各个龄期硫氧镁胶凝材料硬化浆体强度的影响结果。

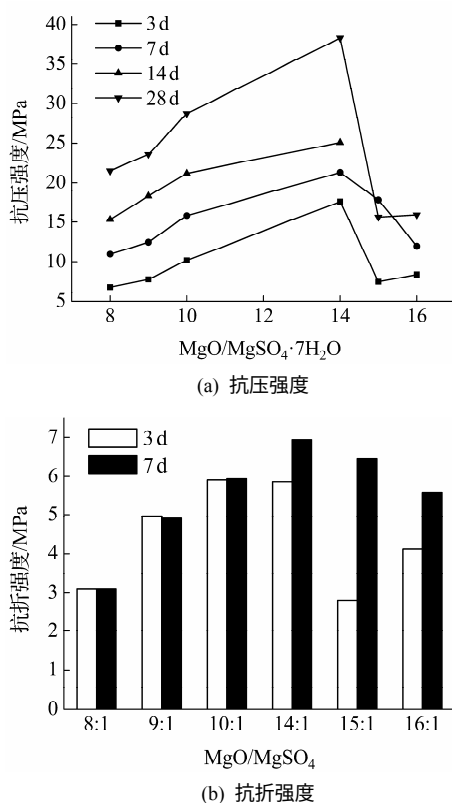


图4 MgO/MgSO_4 摩尔比对硫氧镁水泥力学性能的影响

从图4(a)可以看出,随着 MgO/MgSO_4 摩尔比的增加,硫氧镁水泥的抗压强度也随之增加;随着龄期的延长,硫氧镁胶凝材料的抗压强度呈现增

长趋势。

从图4(b)可以看出,随着 MgO/MgSO_4 摩尔比的提高,硫氧镁凝胶材料浆体的抗折强度也随之增加,随着龄期的延长,其早期抗折强度也呈现增长趋势;同时还可以看出,与硅酸盐水泥相比,硫氧镁胶凝材料浆体的早期强度较高,比如 MgO/MgSO_4 摩尔比为14:1时,其3d和7d的抗折强度分别为5.86 MPa和6.94 MPa。

2.2 MgSO_4 溶液浓度对硫氧镁胶凝材料性能的影响

2.2.1 对工作性能的影响

图5是轻烧氧化镁掺量不变,不同水/硫酸镁摩尔比对硫氧镁胶凝材料初凝时间的影响结果。

从图5可以看出,随着硫酸镁溶液浓度的降低,其初凝时间随之延长。检测中发现,所配制硫氧镁水泥均具有较好的流动性和粘聚性,但水/硫酸镁摩尔比超过20后,硫氧镁胶凝材料的新拌浆体呈现轻微泌水现象。

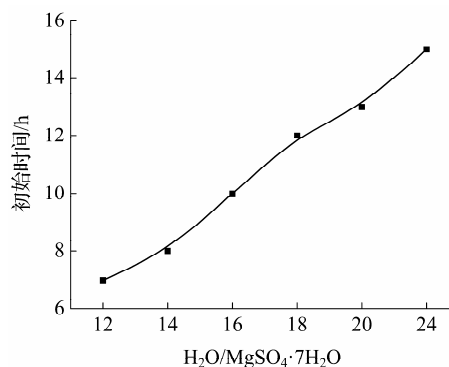


图5 硫酸镁溶液浓度对硫氧镁水泥初凝时间的影响

2.2.2 对力学性能的影响

图6是不同硫酸镁溶液浓度对硫氧镁水泥抗压强度的影响结果。

从图6(a)可以看出,在氧化镁粉的掺量保持不变的情况下,随着硫酸镁溶液浓度的降低,硫氧镁水泥的抗压强度呈现降低趋势;当水与七水硫酸镁摩尔比达到24后,所配制的硫氧镁水泥的3d抗压强度仅有2.5 MPa。从图6还可以看出,随着龄期的增长,硫氧镁水泥的抗压强度逐步增长,并且早期增长速度要高于后期增长速度。

图6(b)是不同硫酸镁溶液浓度对硫氧镁水泥抗折强度的影响结果。从图6(b)可以看出,随着硫酸镁溶液浓度的降低,硫氧镁水泥的抗折强度也随之降低。同时还可以看出,高浓度硫酸镁溶液早期

的抗折强度变化对硫酸镁溶液浓度的变化更敏感。

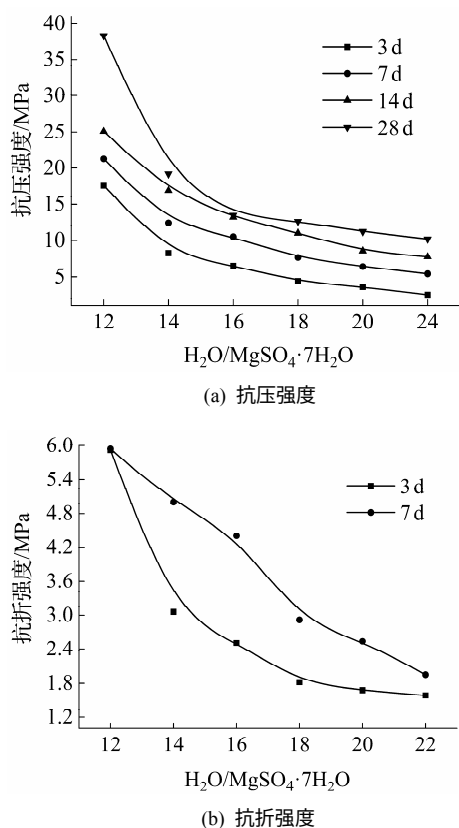


图6 $H_2O/MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 摩尔比对硫氧镁水泥力学性能的影响

2.3 水玻璃对硫氧镁胶凝材料耐水性的影响

材料长期在饱和水作用下如果不破坏, 而且其强度也不显著降低的性质称为耐水性。但材料会因含水会减弱其内部的结合力, 因此其强度会有不同程度的降低。耐水性指标用软化系数来表示, 其计算公式如下:

$$K_s = f_w / f_d \quad (1)$$

式中: K_s 为材料的软化系数; f_w 为材料在饱水状态下的抗压强度, MPa; f_d 为材料在干燥状态下的抗压强度, MPa。

一般而言, 软化系数越大, 表明材料的耐水性越好, 因此软化系数的大小可以作为选择材料的依据。根据公式(1)可以计算所研究硫氧镁胶凝材料的耐水性。

图7 是不同水玻璃掺量对硫氧镁胶凝材料耐水性的影响结果。从图7 可以看出, 在加入水玻璃后硫氧镁胶凝材料的软化系数大大提高, 并且均达到了90%以上; 同时还可以看出, 在一定的掺量

范围内随着水玻璃掺量的提高硫氧镁胶凝材料的软化系数呈现明显的降低趋势, 直至水玻璃掺量超过2%之后, 其软化系数又开始有所提高。因此, 水玻璃掺量在2%左右时, 对硫氧镁胶凝材料的耐水性的改善效果最好。

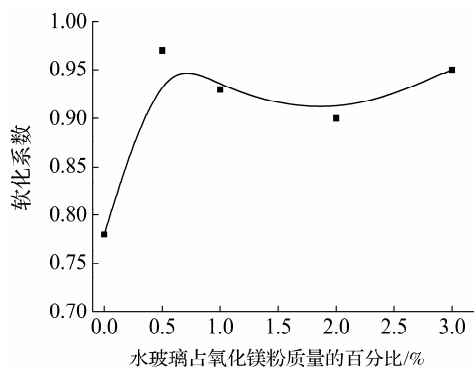


图7 不同水玻璃掺量对硫氧镁胶凝材料耐水性的影响

3 结论

(1) 固定七水硫酸镁溶液浓度, 随着氧化镁粉掺量的增加, 硫氧镁胶凝材料的抗折和抗压强度呈现明显增加趋势, 而且硫氧镁胶凝材料的强度随着龄期的延长呈现明显的增长趋势。

(2) 在固定轻烧氧化镁粉掺量的条件下, 硫氧镁胶凝材料的初凝时间随着硫酸镁溶液浓度的提高而降低, 而力学性能却呈现增长的趋势。

(3) 所研究轻烧氧化镁粉与七水硫酸镁及水的摩尔比为14:1:12时, 硫氧镁胶凝材料浆体的28 d 抗压强度和抗折强度分别可以达到38.3 MPa和7.0 MPa。以此为配方基准, 氧化镁粉质量2%的水玻璃可以用来很好地提高硫氧镁胶凝材料的耐水性能。

参考文献:

- [1] 严育通, 景燕, 马军. 氯氧镁水泥的研究进展[J]. 盐湖研究, 2008, 16(1):61-66.
- [2] 张勇, 朱永昌, 李俊, 等. 废玻璃改性氯氧镁水泥的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(10):54-56.
- [3] 金育辉, 肖力光, 赵彦迪. 外加剂对氯氧镁水泥抗水性能的影响[J]. 吉林建材, 2000, 82(2):11-13.
- [4] 李早元, 靳东旭, 周超, 等. 镁氧水泥用于油井堵漏及暂闭的室内研究[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2011, 33(5):152-156.
- [5] 余红发. 新型抗水抓氧镁水泥的研究[J]. 硅酸盐学报, 1992, 20(4):374-380.

- [6] Demediuk T, Cole W F A. Study of magnesium oxy-sulphates[J]. Australian Journal of Chemistry, 1957, 10(2):287-294.
- [7] Beaudoin J J, Ramachandran V S. Strength development in magnesium oxy-sulfate cement[J]. Cement and Concrete Research, 1978, 8(1):103-112.
- [8] 朱会荣. 硫氧镁胶凝材料性能的研究[D]. 长春: 吉林建筑工程学院, 2010.
- [9] 阮炯正, 朱会荣, 梁锐, 等. 硫氧镁胶凝材料性能与研究[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2009, 26(4):17-25.
- [10] 罗建国, 姚吉升, 孙建鄂. MgO-MgSO₄-H₂O 胶凝体系水化动力学研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 6(2):157-161.
- [11] 邓德华. 提高镁质碱式盐水泥性能的理论与应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.

Preparation and Property of Modified Magnesium Oxy-sulfate Materials

BA Ming-fang¹, WANG Jie-fei¹, YANG Ying-ying¹, ZHAO Si-min¹, TANG Zhe-yu¹, LIU Jia-bin²

(1.Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.College of Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In order to determine the best preparing parameter of the modified sulfur-oxygen magnesium cementitious materials mixed with industrial-grade MgO powder with average particle size of 54.65 μm and MgSO₄·7H₂O solution, the effects of MgO/MgSO₄ molar ratio, the concentration level of solution MgSO₄·7H₂O and water glass on the working and mechanical properties on sulfur-oxygen magnesium cement are investigated. Results show that the initial setting time and workability of sulfur-oxygen magnesium cemented material gradually decreases along with corresponding strength increasing with the rise of MgO/MgSO₄ molar ratio; When MgO/MgSO₄·7H₂O/H₂O molar ratio reaches 14:1:12, the working performance and mechanical properties of sulfur-oxygen magnesium cemented material are found to be the best with 38.3 MPa 28 d compressive strength and 7.0 MPa 28 d flexural strength. Also found is that the water resistance of sulfur-oxygen magnesium cemented materials can be further improved by adding 2% water glass.

Key words: sulfur-oxygen magnesium; cemented materials; lightly calcined magnesia powder; MgSO₄·7H₂O

(责任编辑 史小丽)