

高抗折硫氧镁基无机复合胶凝材料的制备及其机理

朱杰兆, 薛 涛, 巴明芳*

(宁波大学 建筑工程与环境学院 宁波 315211)

摘要: 为了制备具有高抗折性能的硫氧镁基胶凝材料, 分别研究了不同掺量硅灰取代轻烧氧化镁粉对柠檬酸改性硫氧镁(CMOS)胶凝材料性能的影响及机理。结果表明: 掺加硅灰之后, 制备的柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料抗折抗压强度均得到了提高。当硅灰取代掺量在 5%~10%质量分数时, 柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料各个龄期的力学性能最优, 其中, 28 d 抗折强度达到了 22~23 MPa 左右, 这比相同水灰比条件下普通硅酸盐水泥 P.O42.5 的抗折强度提高了 238%。研究还发现, 硅灰取代掺量在 5%~10%质量分数范围时, 所制备的硫氧镁基胶凝材料的耐水系数达到了 0.85 以上, 表明该高抗折硫氧镁基胶凝材料具有较高的耐水性, 完全适用于受水浸泡或处于潮湿环境的重要结构中。

关键词: 柠檬酸改性; 硫氧镁胶凝材料; 硅灰; 高抗折

中图分类号: TQ52

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 06-0066-07

硫氧镁水泥是用硫酸镁溶液作调和剂, 由一定浓度的 MgSO_4 溶液与轻烧 MgO 组成的 $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元胶凝体系^[1]。该水泥具有凝结硬化快、早期强度高、粘结性好、不需要湿养护、导热性低、耐火性高、耐磨性好及耐腐蚀性优异等特点, 且生产能耗低, 制备工艺简单, 可广泛应用于生产建筑轻质保温板、耐火材料、装饰装修材料及油井堵漏等工程^[2-5]。但由于其未改性前强度较低, 制约了其在土木工程领域的推广与利用。

Demediuk 等^[6]研究指出, 硫氧镁胶凝材料的硬化体中出现 4 种碱式硫氧镁晶体, 其中, 常温下只有 $3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体稳定存在。Khan 等^[7]研究发现, 掺入低钙粉煤灰能使合成材料的抗压强度达到 100 MPa 以上, 并且低钙粉煤灰能减少合成材料的孔隙率, 从而得到更致密的微观结构。邓德华^[8]提出了硫氧镁胶凝体系碱式盐生成机理, 并提出了改性硫氧镁胶凝材料体系的思路。李成栋等^[9]研究发现, 粉煤灰和硅灰的混合矿物掺和料能提高氯氧镁水泥的耐水性。

吴成友等^[10]通过掺加柠檬酸研究了硫氧镁胶凝材料的物相组成。巴明芳等^[11]研究发现, 水玻璃可以很好地提高硫氧镁胶凝材料的耐水性能。李振国等^[12]研究表明, 当粉煤灰掺量从 0%到 50%时, 硫氧镁胶凝材料在养护 1 d 后的抗压强度逐渐降低, 并且粉煤灰影响硫氧镁胶凝材料的抗压强度效果, 也与水和硫酸镁的比例有关。吴成友等^[13]研究得出, 当粉煤灰的掺量为 40%时, 硫氧镁水泥的抗压强度从 56.89 MPa 下降到 33.75 MPa。姜黎黎等^[14]的研究表明, 粉煤灰颗粒的填充孔隙作用使得硫氧镁水泥硬化体更加密实, 可提高硫氧镁水泥抗压强度。从以上研究可以看出, 针对硫氧镁材料改性研究重点一直是其抗压强度, 并将其与传统的硅酸盐胶凝材料的抗压强度进行比较^[15]; 而针对矿物掺和料对硫氧镁水泥胶凝材料性能影响的研究报道还十分有限。

本文主要在课题组之前对硫氧镁胶凝材料改性研究的基础上, 采用不同掺量硅灰取代轻烧氧化镁粉, 并掺加少量改性剂柠檬酸, 制备一种具有

收稿日期: 2017-01-16.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY17E080009); 住建部科技项目(2014-K1-030)。

第一作者: 朱杰兆(1992-), 男, 浙江舟山人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 高性能水泥基材料。E-mail: 554936851@qq.com

*通信作者: 巴明芳(1975-), 女, 山东滨州人, 博士/副教授, 主要研究方向: 高性能绿色建筑材料。E-mail: bamingfang@nbu.edu.cn

高抗弯强度的硫氧镁基无机胶凝材料, 将其与相同水灰比的普通硅酸盐水泥的力学性能相比较, 测定其微观物相组成变化, 最终阐释硅灰对柠檬酸改性硫氧镁基材料的影响机理。

1 实验

1.1 原材料

试验选用宁波海螺普通硅酸盐水泥 P.O42.5, 硅灰(SF)比表面积为 $20\,870\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$; $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 天津产, 工业级晶体; 营口产轻烧氧化镁粉。其中 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和轻烧 MgO 粉化学组成分别见表 1 和表 2, 可以看出, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 氧化镁质量百分数约为 83%, 轻烧 MgO 粉质量百分数约为 48%。

表 1 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的化学组成 %		
组分	质量百分数	
MgO	82.71	
SiO ₂	3.62	
CaO	5.87	
Al ₂ O ₃	5.50	
其他	2.30	

表 2 轻烧 MgO 的化学组成 %		
组分	质量百分数	
MgSO ₄	47.85	
MgCl ₂	0.50	
NaCl	0.50	
Na ₂ SO ₄	0.50	
H ₂ O	50.24	
其他	0.41	

图 1 是轻烧 MgO 粉的 XRD 物相分析结果和颗粒分布结果。由图可见, 轻烧 MgO 粉颗粒中含有部分 Al_2O_3 及 CaO 等氧化物, 而且轻烧 MgO 粉的颗粒级平均粒径 $54.65\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.2 实验方案

(1)依据国标《通用硅酸盐水泥》(GB175-2007) 和水泥强度检验标准 GB/T17671, 将水泥、标准砂和水按照规定比例(1:3:0.5)配制成胶砂, 并制成 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 试件, 脱模后在标准养护条件下, 养护一定龄期(3 d 和 28 d), 再测定其抗压强度和抗折强度。其中硫氧镁基胶凝材料中轻烧 MgO 粉与 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量比为 14:1。由于 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中含有水, 所以需要根据分子量比

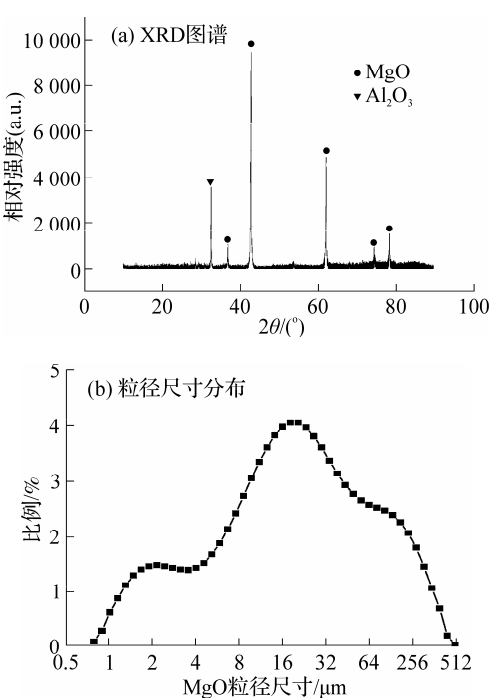


图 1 轻烧 MgO 粉 XRD 物相图谱和颗粒级配分布

例调整轻烧 MgO 粉、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和水的质量以达到与普通硅酸盐水泥相同的胶砂配比。表 3 是相同水灰比的普通硅酸盐水泥与改性硫氧镁胶凝材料的胶砂强度试验基准配合比。本文中掺加硅灰的配合比均是以表 3 为基准, 等量取代轻烧 MgO 粉而得到, 其中, 复柠檬酸改性剂占轻烧 MgO 粉质量的 0.5%。

表 3 硅酸盐水泥和硫氧镁水泥的基准配比 g						
项目	水	标准砂	P.O42.5	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	MgO	改性剂
MO	142	1 350	-	162	371	1.9
PO	225	1 350	450	-	-	-

(2)为了测定系列改性硫氧镁基胶凝材料的耐水性, 在 14 d 龄期时, 从不同配合比试件中各取出 2 组试件放置于相同温度条件的室内水池中进行浸泡, 至 28 d 龄期时, 测定其浸水抗压强度, 并将其与相应室温状态下未浸水试件 28 d 试件抗压强度进行对比, 从而计算出表征其耐水性的耐水系数。图 2 是部分室内标准养护和室内浸泡的试件。

(3)从以上不同系列配合比试件中分别取样制备微观测试样品, 进行 XRD 物相衍射分析和 TG 热重分析, 以确定不同掺量的硅灰对柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料性能的影响机理, 为高抗折硫氧镁基无机复合胶凝材料的制备提供理论基础。



图2 标准养护和浸水条件的样品试件

(4)为测定试件孔隙结构的演化特征,分别成型硅灰掺加量为0%、0.5%、10%、15%4个系列,且尺寸为30 mm×30 mm×50 mm的试件,并且同时成型同水灰比的P.O42.5普通硅酸盐水泥净浆试件.在3 d和7 d龄期时,将试件在完全饱水后,放置于105 °C的烘箱内烘干至恒重.即可根据下列公式求得各试件的总孔隙率^[16].

$$P = V_{H_2O} / V_{test} [(M_0 - M_i) \rho_{test}] / [M_0 \rho_{H_2O}], \quad (1)$$

其中, P 为试件孔隙率; M_0 为试件完全饱水时的质量; M_i 为试件失水后的质量; ρ_{test} 为试块的密度^[15].

2 结果与讨论

2.1 硅灰对柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料孔隙率的影响

在测得试块各个状态下的质量后,将各数据代入(1)式后即可得到不同掺量硅灰试件的总孔隙率.图3是不同掺量硅灰的试件总孔隙率.从图中可见,在3 d和7 d龄期时,掺入不同掺量硅灰的硫氧镁胶凝试件的总孔隙率均比同水灰比的硅酸盐水泥要低.需值得注意的是,由于试块总孔隙率的测定是在早龄期进行,试块浸水对内部的水化影响较大,由此得出的总孔隙率可能总体偏大.此外,与对比组相比,掺入5%和10%质量分数的硅灰可以降低体系的总孔隙率,但是当硅灰掺量提高到15%时,总孔隙率反而有所增加.这与以下力学性能和微观实验的结果相一致.

2.2 柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料与普通硅酸盐水泥材料力学性能的对比分析

为了对比分析柠檬酸硫氧镁胶凝材料与普通硅酸盐水泥力学性能,分别制作成型了同水灰比标准胶砂试件.图4分别为在标准养护条件下,2种胶凝材料试件在3 d、7 d及28 d的抗折强度结果.由图可见,相较于同水灰比的普通硅酸盐水泥 P.O

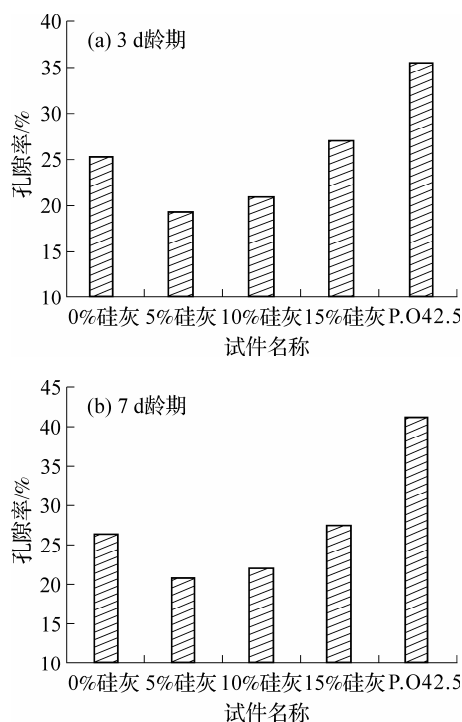


图3 不同试件的孔隙率

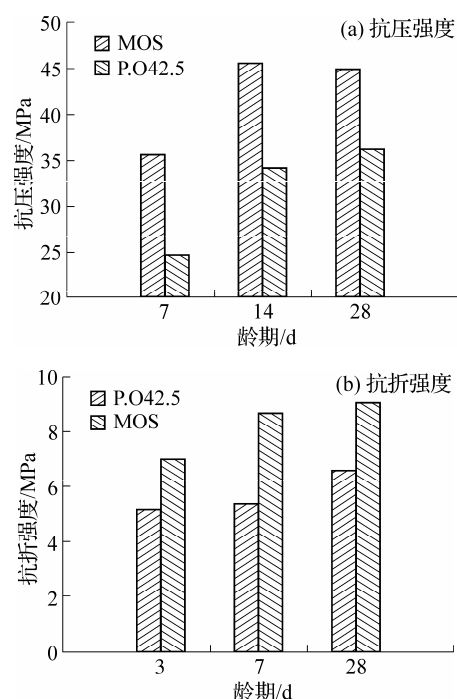


图4 P.O42.5水泥与同水灰比硫氧镁水泥力学性能对比

42.5, 柠檬酸改性后的硫氧镁胶凝材料在各个龄期时的抗折强度和抗压强度都有明显提高,而且随着龄期的增长,强度差值越大.从图4(b)也可以看出,改性硫氧镁胶凝材料在7 d和28 d龄期时抗折

强度较高,已经分别达到8.7 MPa和9.1 MPa,因此利用柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料与硅灰配制一种无机高抗弯胶凝材料是可行的。

2.3 不同掺量硅灰对改性硫氧镁胶凝材料性能的影响

不同掺量硅灰对硫氧镁改性材料力学性能的影响结果如图5所示。由图可见,不同掺量硅灰明显提高了柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料的抗折强度和抗压强度,并且硅灰掺量5%~10%质量分数范围时的改性硫氧镁胶凝材料力学性能最优,其中,28 d最高抗折强度达到了23 MPa,最高抗压强度达到了83 MPa。需要说明的是,硅灰在掺量5%~10%质量分数范围时,最高抗折强度远远地超过了现行水泥胶砂抗折试验机11.7 MPa的最大量程,其具体抗折强度均是在100 t万能试验机采用三点弯曲抗弯夹具进行测量而得到。

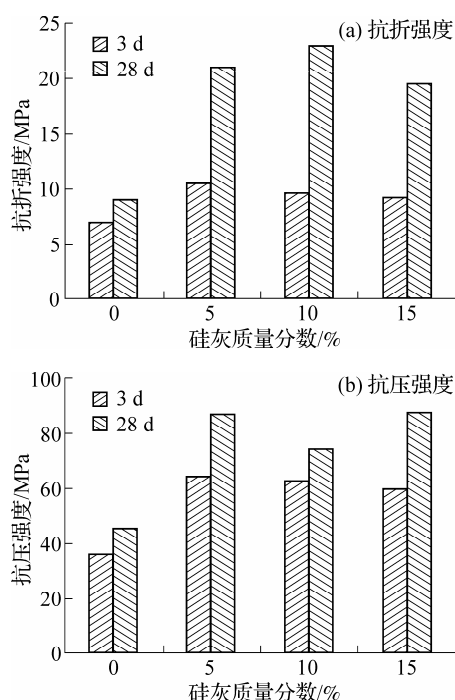


图5 硅灰对硫氧镁胶凝材料力学性能的影响

不同掺量硅灰对柠檬酸改性硫氧镁改性材料耐水性能的影响如图6所示。由图可见,柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料的耐水系数随着硅灰掺量的增加呈现出先增加后降低的变化趋势,其中,硅灰掺量为5%~10%质量分数时其耐水系数最大,均达到了0.85左右。而一般而言,受水浸泡或处于潮湿环境的重要结构材料,均要求其耐水系数不低于0.85。

因此,硅灰取代轻烧氧化镁粉质量5%~10%后,制备的柠檬酸改性硫氧镁基胶凝材料具有良好的耐水性。

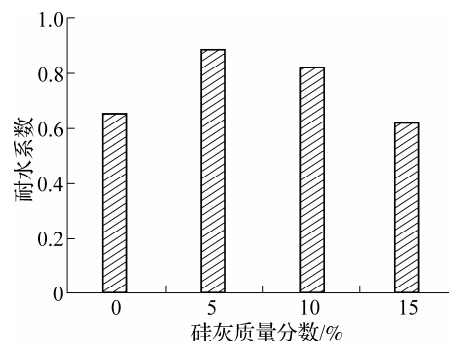


图6 硅灰对硫氧镁胶凝材料耐水系数的影响

因此,综合硅灰对柠檬酸改性硫氧镁材料力学性能和耐水性的影响结果,可以确定采用取代氧化镁粉掺量5%~10%质量分数的硅灰与柠檬酸改性胶凝材料,制备成硫氧镁基高抗折无机胶凝材料。

2.4 硅灰对柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料性能的影响机理

为了明确硅灰对柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料硬化体系性能的影响机理,对其养护至水化后期60 d时的试样进行XRD物相分析和热重分析。首先分析掺加柠檬酸改性剂的硫氧镁胶凝材料标养和浸水条件下的物相特征,图7则是相应的XRD物相图。

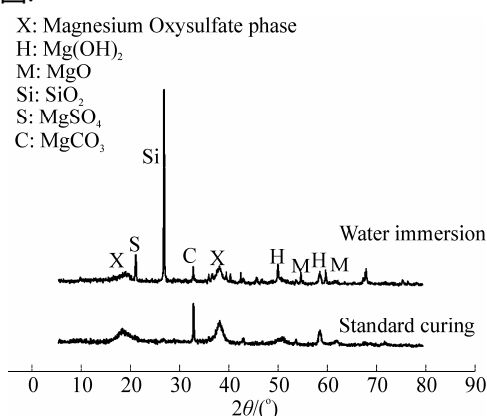


图7 柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料的XRD物相图

由图7可见,浸水养护样品中水化产物碱式硫酸镁X相明显低于标准养护试件,这是因为在浸水过程中有部分水化产物发生分解所致。而且浸水后的试件样品中出现 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 的物相峰值出现。

图 8 是相应样品的热重分析图, 从图中可见, 标养样品在温度为 350~450 °C 和 450~750 °C 区间, 质量损失率要高于浸水样品的质量损失率. 而这 2 个温度区间是硫氧镁胶凝材料中主要水化产物的分解温度区间, 表明改性硫氧镁胶凝材料中有些水化产物不稳定, 在浸水期间发生分解, 此点与 XRD 物相分析结果是一致的.

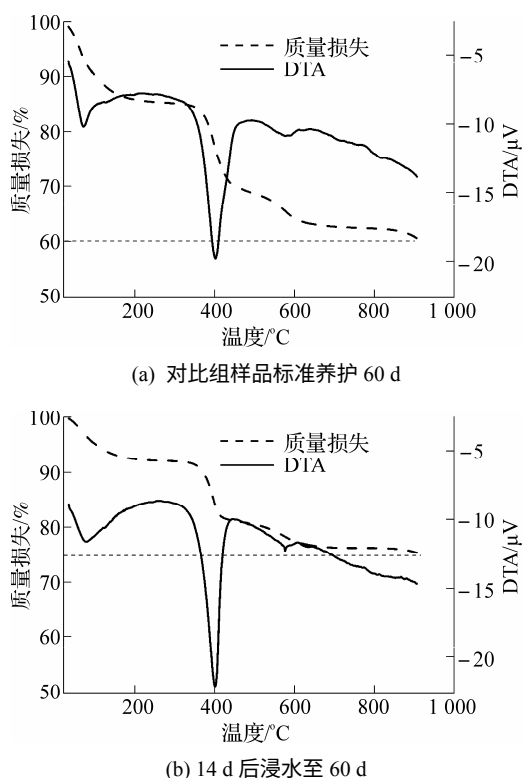


图 8 柠檬酸改硫氧镁胶凝材料 60 d 时的热分析图

图 9 是 10% 硅灰取代氧化镁粉制备的样品与对比组样品均在标养条件下的 XRD 物相分析图. 由图可见, 加入硅灰之后的样品中, 其主要水化产物种类基本一致, 说明硅灰的加入并没有增加新品种的水化产物. 从图还可以看出, 加入硅灰的样品中, 碱式硫酸镁相 X 和氢氧化镁相峰值均明显降低, 说明硅灰取代氧化镁后的相应水化产物生成量有所降低, 而硅灰取代氧化镁后的样品抗折强度的提高与水化物品种及生成量关系不大.

图 10 是相应 2 种样品的热重分析图. 从图 10 可以看出, 硅灰取代 10% 氧化镁粉样品和对比组样品在加热分解到最后的质量损失值都是 60% 左右, 不过图中差热曲线表明, 掺加硅灰的样品在 75~450 °C 温度区间, 水化产物分解的吸热峰值明

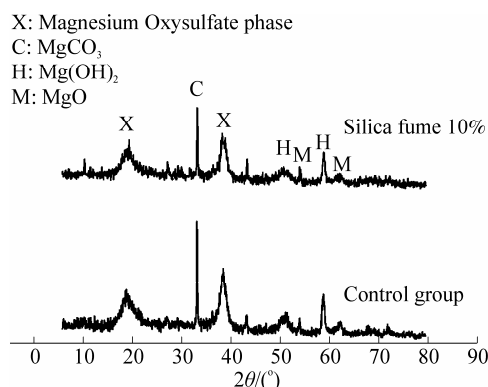


图 9 硅灰掺量 10% 样品与对比组标养下的 XRD 图

显高于对比组样品, 说明掺加硅灰后样品中虽然水化产物品种和数量与对比组样品相差不多, 但由于其内部结构致密性较高的原因, 导致其产生分解需要吸收更多的热量.

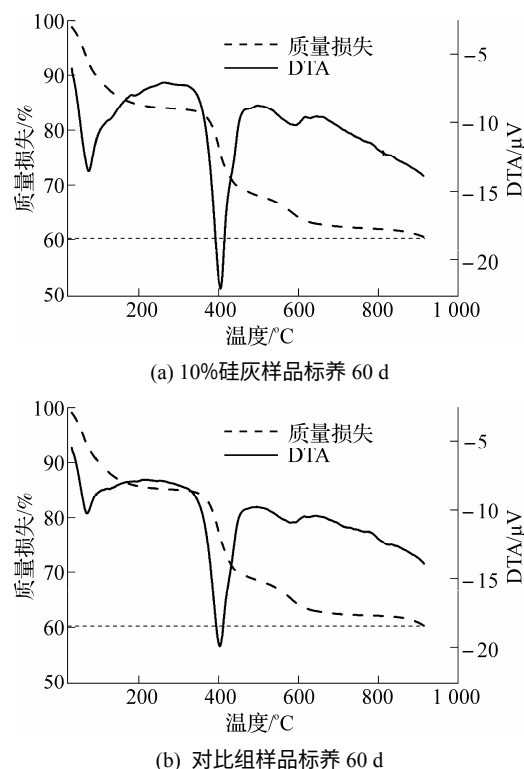


图 10 硅灰取代 10% 氧化镁粉样品与对比组样品的热重分析图

图 11 是硅灰取代 10% 氧化镁样品与对比样品浸水至 60 d 时的 XRD 物相分析图, 从该图可以看出, 浸水之后, 2 种样品中水化产物种类及峰值强度高低均十分相近, 这也证明硅灰加入后没有新物相生成.

图 12 是 2 种样品的热重分析图. 由图可见, 掺

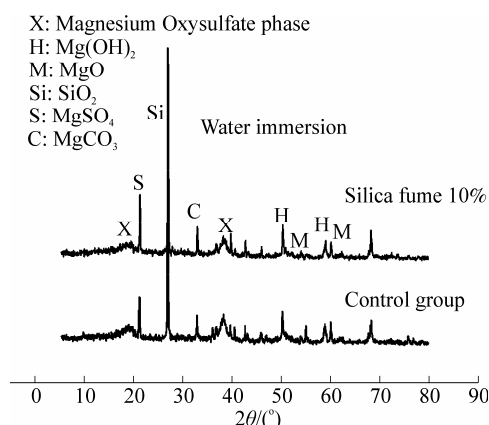


图 11 硅灰取代 10%氧化镁样品与对比样品浸水至 60 d 时的 XRD 物相分析图

加硅灰样品最后失重率要高于对比组样品, 说明在浸水过程中, 掺加硅灰后的样品在水中不稳定, 水化产物的量要低于对比组样品, 这也进一步说明硅灰取代 10%氧化镁样品的耐水性要相对较高一些。

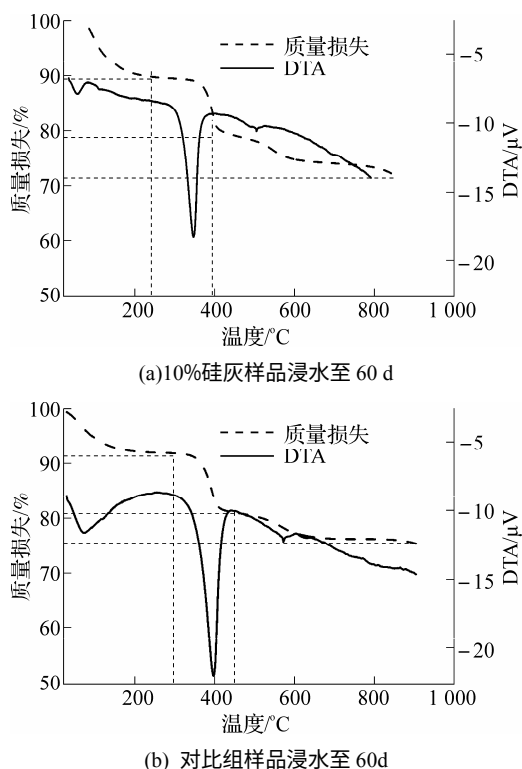


图 12 硅灰取代 10%氧化镁样品与对比样品浸水至 60 d 时的热重分析图

3 结论

(1)总孔隙率实验证明, 5%~10%质量分数的硅

灰能降低硫氧镁胶凝材料的总孔隙率, 但是过大掺量的硅灰对降低总孔隙率的效果不好。

(2)随着硅灰掺量的增加, 柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料的抗折强度和耐水性均呈现先增加后降低的变化趋势。其中, 硅灰掺量为 5%时, 3 d 龄期试件抗折强度达到 11.2 MPa 最大值; 而且在硅灰掺量为 5%~10%质量分数时, 28 d 龄期试件抗折强度分别达到 23 MPa 最大值, 比相同水灰比普通硅酸盐水泥的抗折强度高出 238%, 而且所制备样品的相应耐水系数达到了 0.85 左右。

(3)微观物相分析表明, 硅灰的加入并没有生成新的物相, 也没有促进某一物相的增多, 而是提高了柠檬酸改性硫氧镁胶凝材料的微细观结构致密性, 从而使其抗折强度大大提高, 并且使所制备的材料温度稳定性和耐水性均得到了一定程度的提高。

参考文献:

- [1] URWONGSE L, SORRELL C A. Phase relationships in magnesium oxysulfate cements[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63(9/10):523-526.
- [2] 李颖, 余红发, 董金关, 等. 氯氧镁胶凝材料吸潮返卤泛霜的研究进展[J]. 硅酸盐报, 2010, 29(4):858-865.
- [3] 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.
- [4] ZHOU X, LI Z. Light-weight wood-magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion[J]. Construction and Building Materials, 2012, 27(1):382-389.
- [5] 李振国, 吉泽升, 李一珩. 氯氧镁水泥制品变形及开裂的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(2):1-5.
- [6] DEMEDIUK T, COLE W F. Study of magnesium oxysulphate[J]. Australian Journal of Chemistry, 1957, 10(3):287-294.
- [7] KHAN M Z N, SHAIKH F U A, HAO Y, et al. Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash[J]. Construction and Building Materials, 2016, 125:809-820.
- [8] 邓德华. 提高镁式碱式盐水泥性能的理论与应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [9] LI C D, YU H F. Influence of fly ash and silica fume on water-resistant property of magnesium oxychloride cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology

- (Materials Science Edition), 2010, 25(4):721-724.
- [10] 吴成友, 余红发, 文静, 等. 改性硫氧镁水泥物相组成及性能研究[J]. 新型建筑材料, 2013(5):68-72.
- [11] 巴明芳, 王婕斐, 杨莹莹, 等. 改性硫氧镁胶凝材料的配制及性能研究[J]. 宁波大学学报(理工版), 2014, 27(2):83-87.
- [12] LI Z G, CHEN S P, LI J Z. Influences of fly ash on the compressive strength and hydration products of magnesium oxysulfate cement[J]. Future Generation Communication and Networking, 2014, 41:139-141.
- [13] WU C, YU H F, DONG J, et al. Effects of material ratio, fly ash, and citric acid on magnesium oxysulfate cement [J]. ACI Materials, 2014, 111(3):291-297.
- [14] 姜黎黎, 陈逸敏, 许可, 等. 粉煤灰对硫氧镁水泥抗压强度的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(5):1427-1430.
- [15] CHAU C K, CHAN J, LI Z. Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(4):250-254.
- [16] METHA P K, MONTERIO P J M. Concrete: Structure, Properties and Materials[M]. New Jersey: Prentice Hall, 1993.

Preparation and mechanism of magnesium oxysulfate based inorganic cementitious material with high flexural strength

ZHU Jie-zhao, XUE Tao, BA Ming-fang*

(Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In order to prepare magnesium oxysulfate cementitious material with high flexural properties, the effects of different amount of silica fume instead of light burned magnesia powder on citri-acid-modified magnesium oxysulfate (CMOs) cementitious materials were investigated. The results show that the compressive strength of CMOs materials is improved by adding silica fume. When the dosage of silica fume is 5%-10%, the optimum mechanical properties of CMOs cemented materials are obtained at different ages. At age of 28 days, its flexural strength reaches 22-23MPa which increases by 238% comparing with ordinary Portland cement P.O42.5 under the same water cement ratio condition. The results also shows that when replacement content is 5%-10%, the softening coefficient of the prepared CMOs cementing material is more than 0.85, which indicates that prepared CMOs cemented materials has much higher water resistance and it could be adopted in some key structures soaking in water or in wet environment.

Key words: citric acid modification; magnesium oxysulfate; silica fume; high flexural strength

(责任编辑 章践立)