

文章编号:1007-9629(2021)06-1131-08

不同镁硅摩尔比下水化硅酸镁凝胶的微观结构

肖建敏, 胡亚茹

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要:利用X射线衍射技术(XRD)和 ^{29}Si 固体核磁共振(^{29}Si SSNMR)技术,对不同镁硅摩尔比下氧化镁/硅灰(MgO/SF)试样的水化产物进行了微观结构和形成机理研究.结果表明:生成的水化硅酸镁凝胶(M-S-H)聚合度较高,结构复杂,M-S-H的形成离不开氢氧化镁(MH)的形成和解离,二者在 Mg^{2+} 的争夺方面存在竞争关系;MgO/SF试样水化反应早期主要生成MH,后期主要生成M-S-H凝胶,龄期的延长有助于M-S-H的聚合,长龄期养护有利于 Q^1 向 Q^2 、 Q^2 向 Q^3 的转化;富镁条件促进了M-S-H的生成,长龄期下 Mg^{2+} 起拆网作用,支链硅氧四面体含量增多;贫镁条件下试样中剩余大量SF未参与反应,长龄期下 Mg^{2+} 起补网作用,用于构建层状硅酸盐骨架;M-S-H凝胶是以层状硅氧四面体为主体、包含端链和支链硅氧四面体的复杂非晶相无序结构.

关键词:镁硅摩尔比;水化硅酸镁凝胶;微观结构;形成机理

中图分类号:TQ172.79

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.06.002

Microstructure of Magnesium Silicate Hydrates in Different Mg/Si Molar Ratios

XIAO Jianmin, HU Yaru

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

Abstract: The microstructure and formation mechanism of hydration products of magnesia/silica fume (MgO/SF) pastes in different Mg/Si molar ratios were investigated by X-ray diffraction (XRD) and ^{29}Si solid state nuclear magnetic resonance (^{29}Si SSNMR) respectively. The results reveals that the formed magnesium silicate hydrates (M-S-H) is a complex structure with a high degree of polymerization, and the formation of M-S-H is related to the formation and decomposition of magnesium hydroxide (MH). It is inevitable that M-S-H and MH competes for the acquisition of Mg^{2+} . MH is mainly formed in the early hydration age of MgO/SF pastes while M-S-H is mainly formed in the late hydration age. The prolongation of hydration time is conducive to polymerization of M-S-H, and the long curing age is good for the conversion of Q^1 to Q^2 and Q^2 to Q^3 . The MgO/SF paste with higher Mg/Si molar ratio promotes the formation of M-S-H, and Mg^{2+} plays the role of dismantling network in long curing age, as the result, the content of chain tetrahedra increases. A large amount of unreacted SF remains in the MgO/SF pastes with lower Mg/Si molar ratio, and Mg^{2+} plays the role of network supplementation in long curing age, which is used to construct layered silicate skeleton of M-S-H. M-S-H is a complex amorphous structure with mainly layered tetrahedra and chain tetrahedra and branching chain tetrahedra.

Key words: Mg/Si molar ratio; magnesium silicate hydrates (M-S-H); microstructure; formation mechanism

水化硅酸镁(M-S-H)凝胶最早发现于海水侵蚀混凝土中^[1],后在包含硫酸镁的地下水与混凝土接触的表

收稿日期:2020-08-10; 修订日期:2020-10-15

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JQ-500);国家重点研发计划课题(2017YFB0309903-03);陕西省教育厅重点科学研究计划(20JS079);陕西省教育厅一般专项科学研究计划(20JK0727)

第一作者:肖建敏(1988—),女,陕西安康人,西安建筑科技大学工程师,硕士.E-mail:xiaomin0622@126.com

面或含镁黏土与水泥基材料接触的过渡区域被发现^[2-5]. M-S-H一度被认为是胶凝组分遭受硫酸盐侵蚀形成的二次水化产物^[5-7]. 最新研究表明, M-S-H作为一种潜在的低pH值胶凝材料广泛应用于核废料包裹领域, 其良好的表面光泽、抗冲击性以及优良的力学性能使其成为非常有前景的新型胶凝材料和墙体保温材料^[8-10].

近年来, 研究学者利用含结晶水的硅酸镁矿物典型代表(蛇纹石^[11]、海泡石^[12]和滑石^[13])来类比研究M-S-H分子结构, 发现M-S-H分子结构与天然硅酸镁相T-O型(硅氧四面体-镁氧八面体)和T-O-T型(硅氧四面体-镁氧八面体-硅氧四面体)结构类似^[14-16], 是以硅氧四面体和镁氧八面体数量2:1或1:1为典型代表的层状硅酸盐结构.

X射线衍射(XRD)图谱显示, M-S-H在5.0°、10.0°、19.7°、26.7°、35.0°、59.9°处呈现较宽的弥散峰^[15, 17-18]. 鉴于M-S-H凝胶为无定型相, 其较宽的衍射峰易被混杂的晶体结构掩盖, 故需要借助固体核磁共振、傅里叶变换红外光谱等可进行无序结构测定的表征仪器对其进行微观结构分析.

关于M-S-H的形成机理, 多数学者^[8-9, 19]认为活性MgO遇水后溶解反应生成Mg(OH)₂, 即MH, SiO₂遇水解离为SiO₄²⁻, SiO₄²⁻与MH形成M-S-H凝胶, MH为中间产物; 而李兆恒^[20]认为MH和M-S-H同时生成, 二者在Mg²⁺的争夺方面存在竞争关系.

本文在上述研究成果的基础上, 制备了一系列不同镁硅摩尔比 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 的活性氧化镁/硅灰(MgO/SF)试样, 并利用XRD、²⁹Si固体核磁共振(²⁹Si SSNMR)技术对凝胶微观结构进行深入分析, 进一步探讨M-S-H形成机理, 为新型镁质胶凝材料的研发和推广奠定理论基础和技术支撑, 从而实现富镁矿产资源的高效利用.

1 试验

1.1 试验原料

碱式碳酸镁, 分析纯, 分子式(MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O, 相对分子质量485.80, 天津市福晨化学试剂厂生产. 将其置于中温炉内在900℃下煅烧1 h, 制得活性MgO^[20], 其MgO含量¹⁾为98.72%, XRD图谱如图1所示. 由图1可见, 碱式碳酸镁煅烧完全形成MgO, 无其他产物生成. 硅灰(SF)取自宁夏某硅铁厂, 其化学组成见表1.

1.2 试样制备与测试方法

按照不同镁硅摩尔比制备MgO/SF试样, 试样

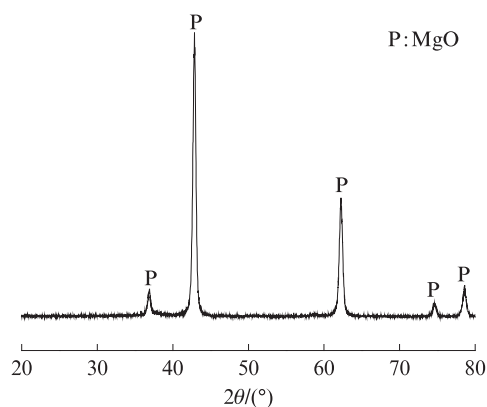


图1 活性MgO的XRD图谱
Fig. 1 XRD spectra of active MgO

表1 硅灰的化学组成
Table 1 Chemical composition of silica fume

							w/%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	F ₂ O ₃	SO ₃	IL	Total
0.08	90.72	0.42	0.85	0.12	0.66	2.28	95.13

总质量为5 g, 具体配合比见表2. 称取不同质量的MgO和SF粉末, 利用手动搅拌机对粉体进行混合, 为了加快反应进程, 保证MgO/SF试样能够完全反应, 并实时监控孔溶液pH值变化, 将水灰比确定为10^[21-22]. 先将称取好的蒸馏水加入到100 mL聚乙烯广口瓶中, 然后将混合粉体逐渐加入到蒸馏水中, 并搅拌均匀. 将加水混合均匀后的试样密封, 常温养护至3、7、28、180 d. 到达规定龄期后, 将试样倒入10 mL离心管并置于离心机中进行离心操作, 转速设定为1 000 r/min, 离心时间30 min, 离心后的液体与固体分别标记备用. 固体试样浸泡于无水乙醇中24 h, 终止水化, 然后倾倒乙醇, 将固体试样放置于蒸发皿中, 在40℃真空干燥箱中烘干至恒重.

表2 MgO/SF试样配合比
Table 2 Mix proportion of MgO/SF samples

$n(\text{Mg})/n(\text{Si})$	$m(\text{MgO})/\text{g}$	$m(\text{SF})/\text{g}$
0.6	1.45	3.55
0.8	1.75	3.25
1.0	2.00	3.00
1.2	2.20	2.80
1.5	2.50	2.50
2.0	2.85	2.15

将液体样品置于上海精科公司的雷磁pH计上进行测量, pH值测量范围为0~14.00, 温度补偿范围为0~60.0℃. 将固体试样磨成粉末状, 进行XRD和²⁹Si SSNMR分析. XRD分析采用日本理学Rigaku型X射线

1)文中涉及的含量、组成和水灰比等除特别说明外均为质量分数或质量比.

衍射仪, Cu靶 $K\alpha$ 线, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$, 步宽为 $0.02^\circ/\text{步}$. ^{29}Si SSNMR 试验使用瑞士 Bruker 公司 AVANCE 400(SB) 全数字化核磁共振谱仪, 配合 4 mm/15 kHz 固体 $^{15}\text{N} \sim ^{31}\text{P}$ 探头. 谱仪磁场强度为 9.40 T, 固体功放 300 W. 魔角调试用 KBr 标样完成. ^{29}Si 的共振频率为 79.49 MHz. ^{29}Si SSNMR 采用单脉冲序列采样, 90° 对应的脉冲宽度为 4.1 μs , 脉冲能量为 19.54 dB, 对应的弛豫时间 t_1 为 10 s, 延迟时间 $t_2 = 5t_1 = 50$ s. 转子旋转频率为 8 kHz, 扫描次数为 2 500 次. 以分析纯高岭土为 ^{29}Si 化学位移标样, 其化学位移 $\delta = -91.5$.

2 结果与讨论

2.1 孔溶液 pH 值

20 $^\circ\text{C}$ 下 MgO/SF 试样孔溶液 pH 值如表 3 所示. MgO/SF 试样孔溶液 pH 值的变化可间接反映其水化反应进程. 影响其 pH 值变化的主要因素有 2 个: MgO 水化过程中电离产生 OH^- , 以及 SiO_2 溶解过程中消耗溶液中的 OH^- . 随着 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 的增加, 体系的 pH 值在各个龄期均呈现逐渐增加趋势, 这主要是由于浆

表 3 20 $^\circ\text{C}$ 下 MgO/SF 试样孔溶液 pH 值

Table 3 pH values of MgO/SF paste at 20 $^\circ\text{C}$

$n(\text{Mg})/n(\text{Si})$	3 d	7 d	28 d	180 d
0.6	9.30	9.65	9.68	9.28
0.8	9.35	9.60	9.72	9.33
1.0	9.38	9.63	9.71	9.33
1.2	9.38	9.72	9.69	9.35
1.5	9.39	9.72	9.75	9.38
2.0	9.55	9.84	9.87	9.38

体中 MgO 含量增多, 水解产生的 Mg^{2+} 浓度增大, 形成的 MH 增多, 水溶液中电离产生的 OH^- 增多, 溶液碱性增强, pH 值升高. 而相同 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 下, 随着反应龄期的增长, MgO/SF 试样孔溶液的 pH 值先升高后降低, 在水化 28 d 时达到最高值. 由此可知早期主要是 MgO 与 H_2O 反应生成 MH, 随着时间的推移, SiO_2 溶解过程中会消耗溶液中相当多的 OH^- , 进而导致 pH 值下降. 与文献[16-17]相比, 浆体水化早期的 pH 值略低, 这可能与硅灰本身性质及来源相关, 硅灰抑制 MH 电离, 造成浆体孔溶液 pH 值较低. 因此可利用该方法制备水化硅酸镁凝胶材料, 应用于核废料固封等领域.

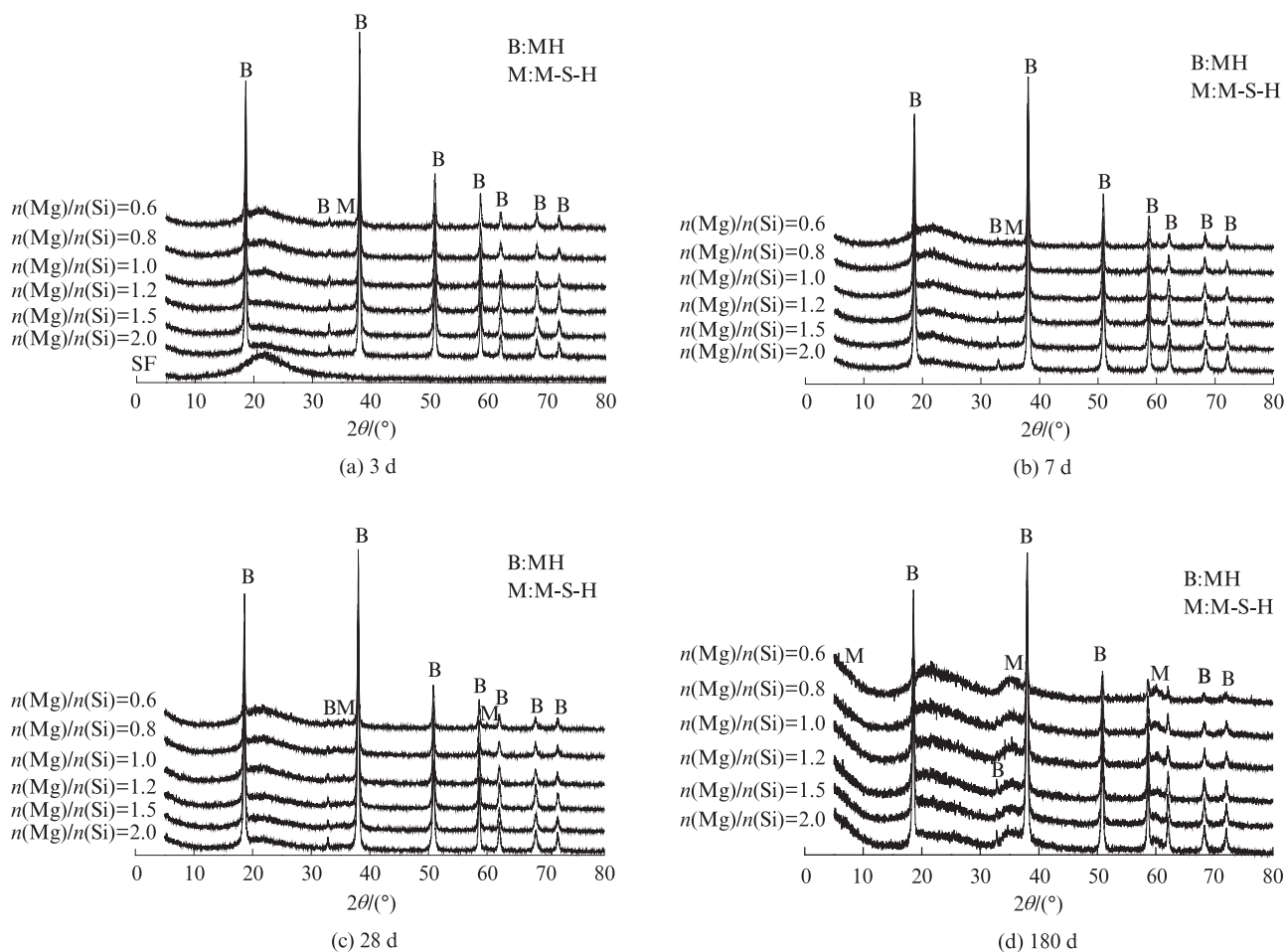


图 2 SF 和 MgO/SF 试样的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of SF and MgO/SF pastes

2.2 XRD分析

图2为SF和MgO/SF试样的XRD图谱.由图2可以看出:15°~30°处的宽化衍射峰为硅灰中无定型SiO₂的信号峰;M-S-H凝胶由位于5°~10°、32°~38°、58°~62°处的3个漫衍射峰构成;不同 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 下MgO/SF胶凝体系中均未发现未反应的原料MgO,SF与反应产物MH的衍射信号明显;3 d龄期下各试样几乎未见M-S-H的信号峰,水化反应生成大量MH;28 d时, $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 为0.6、0.8、1.0的试样在37.0°、62.0°处出现微弱的小包峰,在19.7°、26.7°处的宽化馒头峰被未反应SF的无定型信号掩盖;180 d时各试样M-S-H的衍射峰信号明显, $n(\text{Mg})/n(\text{Si})=0.6$ 的浆体中MH含量最低.

在水化早期,MgO反应较完全,以生成MH为主,随 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 增大,SF信号峰越来越弱,而MH的含量增多,M-S-H的衍射峰被高强度的MH衍射峰掩盖,无法判断其含量的变化情况,需要进一步借助其他表征手段来分析.水化后期,MH逐渐与SF反应生成较多的M-S-H凝胶; $n(\text{Mg})/n(\text{Si})=0.6$ 时,试样中SF掺量最大,早期生成的MH会解离与SF反应生成M-S-H凝胶,导致MH的含量最低,但残留的SiO₂最多;随着 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 增至1.0,反应产物中MH的含量不断增加,MH解离后与SF反应生成的M-S-H增多; $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 增至2.0时,未反应的SF含量很低,大部分SF与解离后的MH反应生成M-S-H凝胶,但由于MgO过量,水化产物中MH残余量仍最大.

对比相同 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$,不同龄期的试样,以 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})=1.0$ 为例:养护3 d时,水化生成MH;养护7 d时,MH含量略微降低,有少量M-S-H生成;龄期延长至28 d时,M-S-H衍射峰较明显,MH含量明显降低;养护180 d时,MH含量降至最低,大量M-S-H凝胶生成.这表明随龄期延长MH逐渐解离与SF反应生成M-S-H凝胶.

2.3 NMR分析

图3是不同龄期下MgO/SF试样的²⁹Si SSNMR图谱.图4是180 d时 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 为0.6、1.0、2.0的MgO/SF试样²⁹Si SSNMR分峰拟合后的图谱.分峰拟合后MgO/SF试样中各Qⁿ结构的相对含量 $I(\text{Q}^n)$ 计算结果见表4.

由图3(a)可知: $n(\text{Mg})/n(\text{Si})=0.6$ 的试样在化学位移 δ 为-76.5、-80.8处的峰归属为Q¹硅氧四面体中的2种结构(Q^{1A}和Q^{1B}),-86.0处的峰对应Q²硅氧四面体,-93.5处的峰归属为Q³硅氧四面体,其中180 d时Q³分为2个峰(Q^{3A}和Q^{3B}),对应的化学位移

分别为-93.5、-98.6,以上硅形态化学位移范围为-75.0~-100.0,归属于MgO/SF试样水化产物M-S-H;-110.9处的强峰和-102.1处的弱峰为未反应SF中三维网状结构Q⁴_{silica}和层状结构Q³_{silica}的SiO₂,其硅氧四面体分子结构分别为(SiO)₄Si*和(SiO)₃Si*-OH.由图3(a)~(f)可见,随着 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 的增大,各硅形态峰数量保持不变,化学位移的偏差在±0.8之间,表明 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 对M-S-H结构影响不大,M-S-H硅骨架均由端链硅氧四面体Q¹、支链硅氧四面体Q²和层状硅氧四面体Q³构成.

以 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})=1.0$ 为例,比较相同 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 、不同龄期下试样各化学位移处的峰强度和面积(见图3(c)):在水化早期,M-S-H的形成趋势不明显,Q¹、Q²和Q³峰强度均很弱,SF几乎未参与反应,水化3、7 d时未反应的SF与原料峰面积几乎相等;水化28 d后,Q^{1A}和Q^{1B}峰面积与龄期7 d时相比增幅不大,Q²和Q³相对含量变化也不明显.由表4可见:未反应的SF相对含量为56.2%,其中层状SiO₂结构Q^{3A}_{silica}相对含量为4.3%;180 d时,Q²和Q³峰面积较28 d时增幅很大,Q³相对含量由28 d时的16.2%增至45.2%($I(\text{Q}^{3A})+I(\text{Q}^{3B})$),未反应的SF相对含量则降至25.8%($I(\text{Q}^{4}_{\text{silica}})$),且层状SiO₂结构Q^{3A}_{silica}消失.上述结果表明,M-S-H相对含量随着龄期的延长而增多,未反应的SF中Q⁴_{silica}相对含量随着龄期的延长而降低.在M-S-H的形成过程中,Q²和Q³的形成速度大于Q¹,而在水化早期(3~28 d),Q²的形成速度明显高于Q³;水化后期,Q³形成速度加快,延长水化时间更利于Q¹向Q²、Q²向Q³转化,尤其促进了层状硅氧四面体Q³的形成,龄期越长,M-S-H硅氧四面体聚合度越高.180 d时M-S-H结构中Q³表现为类蛇纹型(Q^{3A})和类滑石型(Q^{3B})的亚纳米结构,分别表示每个硅氧四面体层之间相互连接的Si配位和硅氧四面体层内部的Si配位,层状硅氧四面体结构的多样性证明了长龄期养护更容易形成层状硅酸镁结构;而SF中层状SiO₂结构Q^{3A}_{silica}的消失,表明在长龄期养护下层状SiO₂更易与活性MgO结合生成M-S-H.

在180 d时,比较不同 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 的试样²⁹Si SSNMR图谱和分峰拟合后各结构相对含量(见表4)可知: $n(\text{Mg})/n(\text{Si})<1.0$ 时,Q¹相对含量变化不明显,Q²相对含量降低,而层状硅氧四面体Q³相对含量增加,这表明M-S-H凝胶聚合度提高,M-S-H主体为层状硅酸盐结构,此时Mg²⁺起到了补网作用^[23],用于构建层状硅酸盐骨架;1.0≤ $n(\text{Mg})/n(\text{Si})<2.0$ 时,随着 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 的增大,Q¹相对含量降低,Q²相对

含量增加, Q^3 相对含量降低, 说明在 Mg^{2+} 含量较大的情况下, 层状硅酸盐骨架易被破坏, 形成链状硅氧四面体, 此时 Mg^{2+} 起到了拆网作用^[23]。

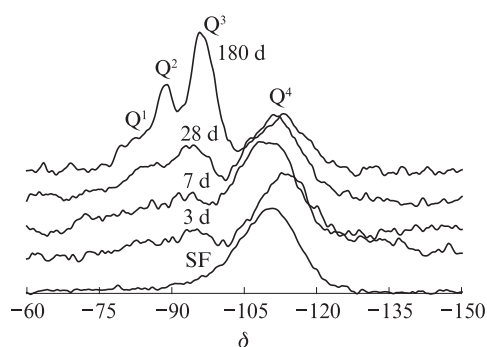
利用 ^{29}Si SSNMR 谱图分峰拟合后 Q^3 和 Q^2 相对含量的比值 $I(Q^3)/I(Q^2)$ 可衡量 M-S-H 凝胶的聚合度和有序度, 并确定 M-S-H 的结构特征。通过文献研究得出^[16]: 滑石和叶蛇纹石作为典型的层状硅酸盐矿物, 其 $I(Q^3)/I(Q^2) \gg 1.0$; 三链状硅氧四面体形态的镁川石的 $I(Q^3)/I(Q^2) = 2.0$; 而硬硅钙石 $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ 的 $I(Q^3)/I(Q^2) = 0.5$, 其硅酸盐骨架结构为双链, 且每 2 个支链位点 $Si-O-Si$ 有断键。由表 4 可见: 180 d 时不同 $n(Mg)/n(Si)$ 的试样 $I(Q^3)/I(Q^2)$ 呈现先增大再减小再增大的趋势; $n(Mg)/n(Si) = 0.8$ 时 $I(Q^3)/I(Q^2)$ 值

最高, 为 3.6, 且各 $n(Mg)/n(Si)$ 下 $2.0 < I(Q^3)/I(Q^2) < 4.0$ 。该结果表明 M-S-H 凝胶并非高度有序结构, 其聚合度较高, 且结构复杂, 是以层状硅氧四面体为主体、包含端链和支链硅氧四面体的复杂非晶相结构, 其硅酸盐骨架中夹杂离子空缺以及支链位点。

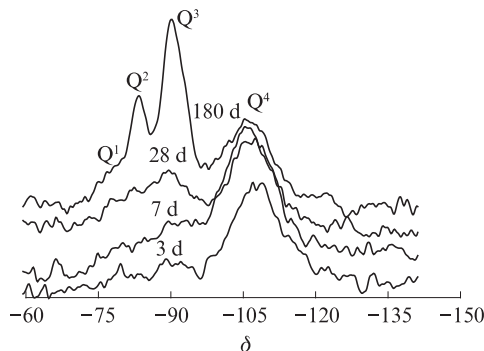
为了进一步定量描述 MgO/SF 试样水化反应机理和水化产物特征, 按下式计算 M-S-H 凝胶聚合度 CD 和相对反应程度 RD^[24], 结果列于表 4。

$$CD = \frac{3I(Q^3) + 2I(Q^2) + I(Q^1)}{3 \times [I(Q^3) + I(Q^2) + I(Q^1)]} \times 100\% \quad (1)$$

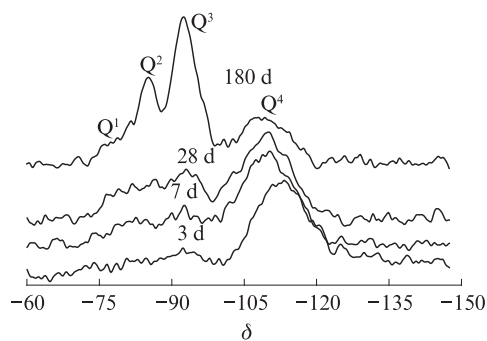
$$RD = \frac{I(Q^1) + I(Q^2) + I(Q^3)}{I(Q^1) + I(Q^2) + I(Q^3) + I(Q^3_{\text{silica}}) + I(Q^4_{\text{silica}})} \times 100\% \quad (2)$$



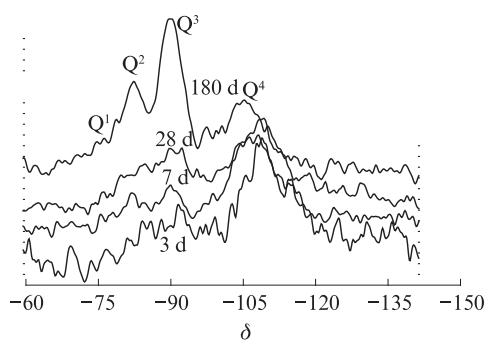
(a) $n(Mg)/n(Si) = 0.6$



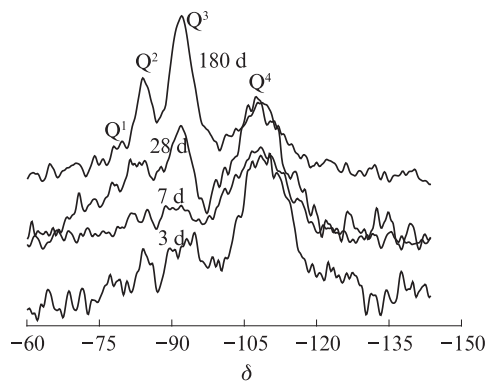
(b) $n(Mg)/n(Si) = 0.8$



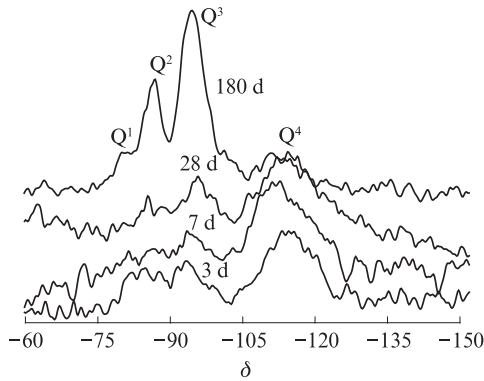
(c) $n(Mg)/n(Si) = 1.0$



(d) $n(Mg)/n(Si) = 1.2$



(e) $n(Mg)/n(Si) = 1.5$



(f) $n(Mg)/n(Si) = 2.0$

图3 不同龄期下 MgO/SF 试样的 ^{29}Si SSNMR 图谱

Fig. 3 ^{29}Si SSNMR spectra of MgO/SF pastes under different ages

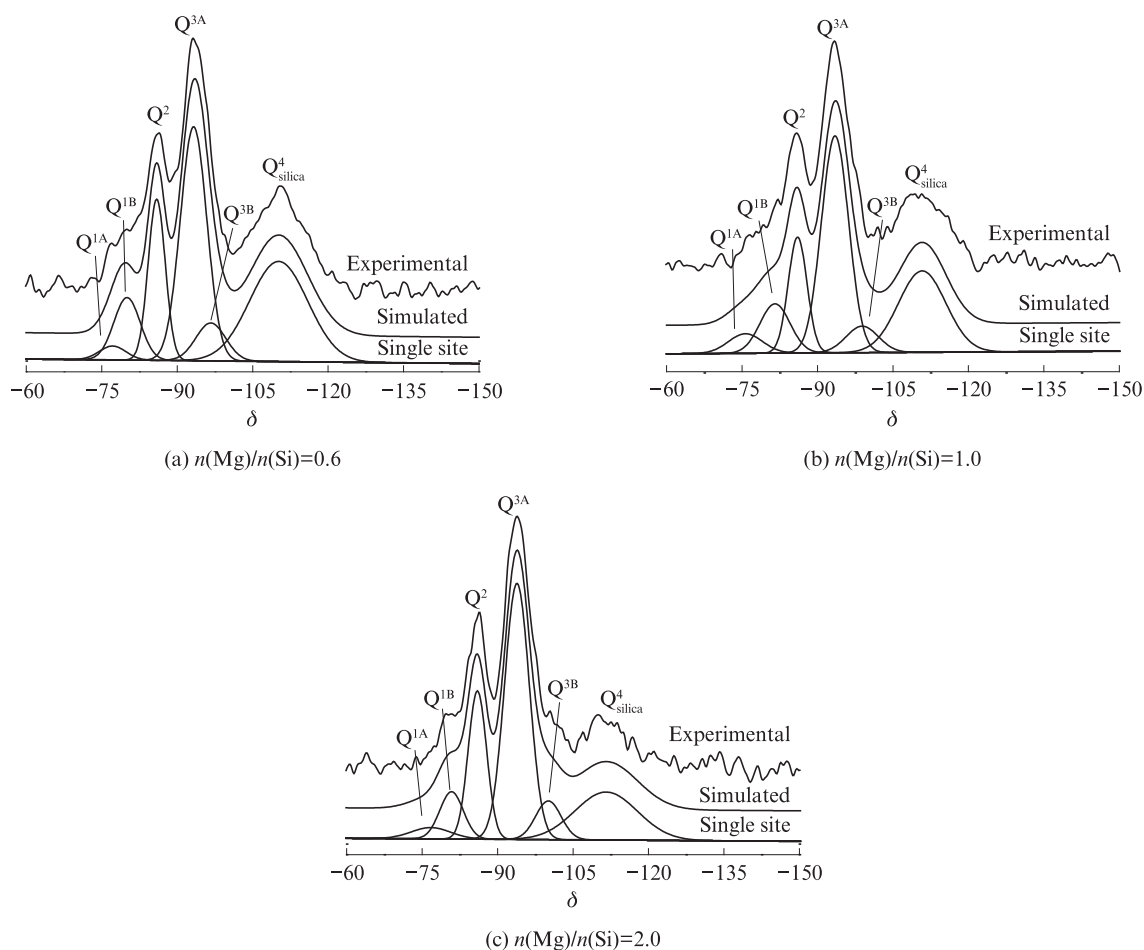


图4 180 d时 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 为 0.6、1.0、2.0 的 MgO/SF 试样 ^{29}Si SSNMR 分峰拟合后的图谱

Fig. 4 Deconvolution demonstration of ^{29}Si SSNMR spectra for MgO/SF pastes with $n(\text{Mg})/n(\text{Si})=0.6, 1.0, 2.0$ at 180 d

表4 分峰拟合后 MgO/SF 试样中各 Q^n 结构的相对含量

Table 4 Relative content of different silicon sites of MgO/SF pastes obtained from deconvolution demonstration of ^{29}Si SSNMR spectra

Age/d	$n(\text{Mg})/n(\text{Si})$	M-S-H				Unreacted silica		$I(\text{Q}^3)/I(\text{Q}^2)$	CD/%	RD/%
		$I(\text{Q}^{1A})/\%$	$I(\text{Q}^{1B})/\%$	$I(\text{Q}^2)/\%$	$I(\text{Q}^3)/\%$	$I(\text{Q}^{3\text{silica}})/\%$	$I(\text{Q}^{4\text{silica}})/\%$			
28	0.6	3.9	4.1	12.3	23.4	0.3	55.9	1.9	78.4	43.7
	0.8	3.0	6.9	12.4	23.2	2.8	51.8	1.9	76.4	45.5
	1.0	5.4	6.8	15.3	16.2	4.3	51.9	1.1	69.7	43.7
	1.2	5.0	4.6	21.3	17.2	14.0	38.0	0.8	71.9	48.1
	1.5	7.5	4.0	20.3	18.3	9.2	40.6	0.9	71.2	50.2
	2.0	0	7.7	6.7	28.0	1.8	54.0	4.2	82.6	43.2
180	0.6	2.1	9.2	15.4	34.6(Q^{3A}), 6.3(Q^{3B})		32.5	2.7	81.3	67.5
	0.8	5.2	6.0	11.7	31.6(Q^{3A}), 10.0(Q^{3B})		35.4	3.6	82.4	64.6
	1.0	4.4	9.9	14.6	39.5(Q^{3A}), 5.7(Q^{3B})		25.8	3.1	80.6	74.2
	1.2	3.6	5.8	18.9	35.8(Q^{3A}), 7.8(Q^{3B})		28.1	2.3	82.5	71.9
	1.5	4.7	2.9	18.7	31.3(Q^{3A}), 7.8(Q^{3B})		32.2	2.1	82.7	67.0
	2.0	3.0	7.6	18.7	43.5(Q^{3A}), 6.7(Q^{3B})		20.5	2.7	83.3	79.5

由表4可见:28 d时 M-S-H 凝胶聚合度 CD 随 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 增大呈先降低后增加的趋势,与 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})=0.6$ 的试样相比,其他试样 CD 均有所下降($n(\text{Mg})/n(\text{Si})=2.0$ 时除外),这表明水化早期活

性 MgO 含量富余,利于端链和支链硅氧四面体的形成而阻碍层状硅氧四面体的形成,CD 下降;180 d 时 CD 随 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 增大变化趋势规律性不强,但各试样 CD 均大于 80%,表明长龄期下

M-S-H凝胶已高度聚合,层状硅氧四面体仍为其主体结构;相同 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 下,CD随龄期延长而增大,表明龄期的延长有助于M-S-H的聚合,长龄期养护有利于 Q^1 向 Q^2 、 Q^2 向 Q^3 的转化;在长龄期下,富镁条件($1.0 \leq n(\text{Mg})/n(\text{Si}) < 2.0$)比贫镁条件($n(\text{Mg})/n(\text{Si}) < 1.0$)下试样的相对反应程度RD要高,表明富镁条件促进了M-S-H的生成,SF参与反应的程度提高,贫镁条件下SF除参与反应生成M-S-H凝胶外,还有大量无定型 SiO_2 残余;相同 $n(\text{Mg})/n(\text{Si})$ 下RD随着龄期的延长而增大,表明水化早期主要生成MH,M-S-H凝胶含量较少,大量SF残余,水化后期M-S-H凝胶的含量不断增加,这与XRD分析得出的结论一致。

综上,根据XRD物相分析与 ^{29}Si SSNMR结构分析结果可知,M-S-H的形成过程是由MgO的溶解、MH的形成、MH的解离与SF的反应等步骤构成,MH是M-S-H形成的中间产物,也是富镁硅酸盐水泥的水化产物,M-S-H的形成离不开MH的形成和解离,且二者在 Mg^{2+} 的争夺方面存在竞争关系,M-S-H凝胶含量随着水化反应进程发展逐渐增多,M-S-H凝胶聚合度较高,但结构复杂,是以层状硅氧四面体为主体的复杂非晶相无序结构。

3 结论

(1)MgO/SF试样孔溶液pH值随龄期延长而先升高再降低,相同龄期下随镁硅摩尔比增加而增大,pH值越大,水溶液中电离产生的 OH^- 越多,MH含量越高。

(2)MgO/SF试样水化反应早期主要生成MH,M-S-H凝胶含量较少;后期MH含量减少,M-S-H凝胶含量不断增大.水化龄期的延长有助于M-S-H的聚合,长龄期养护有利于 Q^1 向 Q^2 、 Q^2 向 Q^3 的转化。

(3)富镁条件促进了M-S-H的生成,SF参与反应的程度提高,长龄期下 Mg^{2+} 起到拆网作用,支链硅氧四面体含量增多;贫镁条件下试样在生成M-S-H凝胶的同时还剩余大量SF, Mg^{2+} 起到了补网作用,用于构建层状硅酸盐骨架。

(4)M-S-H凝胶聚合度较高,是以层状硅氧四面体为主体、包含端链和支链硅氧四面体的复杂非晶相无序结构。

参考文献:

[1] COLE W F. A crystalline hydrated magnesium silicate formed in the breakdown of a concrete sea-wall[J]. Nature, 1953,

171:354-355.

- [2] GARCIA CALVO J L, HIDALGO A, ALONSO C, et al. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories. Resistance against ground waters aggression[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(8):1290-1297.
- [3] JENN A, MÄDER U, LEROUGE C, et al. In situ interaction between different concretes and opalinus clay[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2014, 70/71:71-83.
- [4] DAUZERES A, ACHIEDO G, NIED D, et al. Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—Solid characterizations and modeling[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 79:137-150.
- [5] DE WEERDT K, JUSTNES H. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 55:215-222.
- [6] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look - Part 1: Summary of experimental results[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(6):915-921.
- [7] 宋强, 胡亚茹, 王倩, 等. 水化硅酸镁凝胶材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11):1642-1651.
SONG Qiang, HU Yaru, WANG Qian, et al. Research development of magnesium silicate hydrate cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(11):1642-1651. (in Chinese)
- [8] ZHANG T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate(M-S-H)[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(4):439-442.
- [9] FEI J, AL-TABBAA A. Strength and hydration products of reactive MgO-silica pastes[J]. Cement and Concrete Research Composites, 2014, 52:27-33.
- [10] WEI J X, YU Q J, ZHANG W S, et al. Reaction products of MgO and microsilica cementitious materials at different temperatures[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2011, 26(4):745-748.
- [11] D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE J B, KERMAREC M, CLAUSE O. ^{29}Si NMR observation of an amorphous magnesium silicate formed during impregnation of silica with Mg(II) in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(47):17273-17281.
- [12] BREW D R M, GLASSER F P. Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35:85-98.
- [13] 徐嘉欣. 高分散型六角片状氢氧化镁的制备与表征[D]. 上海:华东师范大学, 2018.
XU Jiabin. Preparation and characterization of high dispersion hexagonal magnesium hydroxide [D]. Shanghai: East China Normal University, 2018. (in Chinese)
- [14] BERNARD E, LOTHENBACH B, CHLIQUE C, et al. Characterization of magnesium silicate hydrate (M-S-H) [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 116:309-330.
- [15] ROOSE C, GRANGEON S, BLANC P, et al. Crystal struc-

- ture of magnesium silicate hydrates (MSH): The relation with 2:1 Mg-Si phyllosilicates[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 73:228-237.
- [16] NIED D, ENEMARK-RASMUSSEN K, L'HOPITAL E, et al. Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H)[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 79:323-332.
- [17] BERNARD E, LOTHENBACH B, RENTSCH D, et al. Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H)[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2017, 99, 142-157.
- [18] WALLING S A, KINOSHITA H, BERNAL S A, et al. Structure and properties of binder gels formed in the system $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ for immobilisation of magnox sludge[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(17):8126-8137.
- [19] SZCZERBA J, PROROK R, ŚNIEZEK E, et al. Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system[J]. Thermochimica Acta, 2013, 567: 57-64.
- [20] 李兆恒. $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 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 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ cementitious system [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015. (in Chinese)
- [21] ZHANG T T, VANDEPERRE L J, CHEESEMAN C R. Formation of magnesium silicate hydrate (M-S-H) cement pastes using sodium hexametaphosphate[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 65:8-14.
- [22] ZHANG T T, LIANG X M, LI C M, et al. Control of drying shrinkage in magnesium silicate hydrate (M-S-H) gel mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88:36-42.
- [23] 贾援. $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝体系在 Na-HMP 和 CaO 作用下的反应机理研究[D]. 大连:大连理工大学, 2017.
- JIA Yuan. Effect of Na-HMP and CaO on the reaction mechanism of $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [24] MARTINI F, TONELLI M, GEPI M, et al. Hydration of MgO/SiO_2 and Portland cement mixtures: A structural investigation of the hydrated phases by means of X-ray diffraction and solid state NMR spectroscopy [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 102:60-67.