文章编号:1007-9629(2022)04-0367-08

铝酸盐水泥对硫氧镁水泥强度和耐水性的影响

房 卉^{1,2}, 毕万利^{1,2,*}, 张婷婷^{2,3}, 王梓涵^{1,2}, 关 岩^{1,2}

 (1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院,辽宁 鞍山 114051; 2. 辽宁科技大学 科大峰驰镁建材研究院, 辽宁 鞍山 114051; 3. 大连理工大学 建设工程学部,辽宁 大连 116024)

摘要:为改善硫氧镁水泥(MOS)耐水性差的问题,引入了铝凝胶相(AH₃),研究了铝酸盐水泥 (CAC)掺量对MOS凝结时间、抗压强度以及水化产物相组成的影响.结果表明:CAC可明显缩短 MOS的凝结时间,并提升其抗压强度和耐水性;掺加CAC后,MOS水化产物中出现了新的水化相 CAH₁₀、镁钙矾石相(3CaO·Al₂O₃·3Mg(OH)₂·(30~32)H₂O)、AH₃和C₃AH₆;掺加5%~15%CAC 时,MOS中水化产物5·1·7相的含量增加,MgO、Mg(OH)₂含量减少;掺加10%CAC时,空气养 护28d后MOS的抗压强度提升了25.11%,5·1·7相的含量提升了36.85%;浸水养护28d后, 5·1·7相的含量提升了51.86%,耐水性最好,强度保留系数达到0.99;掺加CAC使体系中生成了 3CaO·Al₂O₃·3Mg(OH)₂·(30~32)H₂O和AH₃,促进了MgO的后期水化并消耗了体系中的Mg(OH)₂, 但是CAC掺量超过20%时会出现水榴石反应,大量CAH₁₀转化为C₃AH₆,导致强度严重倒缩. **关键词**:硫氧镁水泥;铝酸盐水泥;5·1·7相;耐水性;定量分析;镁钙矾石相 **中图分类号**:TU528.01 **文献标志码**:A **doi**:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.04.006

Effect of Calcium Aluminate Cement on Strength and Water Resistance of Magnesium Oxysulfate Cement

FANG Hui^{1,2}, BI Wanli^{1,2,*}, ZHANG Tingting^{2,3}, WANG Zihan^{1,2}, GUAN Yan^{1,2}

 (1. College of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
 2. Research Institution of Keda Fengchi Magnesium Building Materials, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 3. Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to improve the poor water resistance of magnesium oxychloride cement(MOS), aluminum gel phase(AH₃) was introduced. The effect of calcium aluminate cement(CAC) content on setting time, compressive strength and hydrate phase composition of MOS was studied. The results show that CAC can significantly shorten the setting time of MOS and improve its compressive strength and water resistance. After incorporation of CAC, new hydration phase CAH₁₀ and mvetalite phase(3CaO·Al₂O₃·3Mg(OH)₂·(30–32)H₂O), AH₃ appear in MOS hydration products. When 5%–15% CAC is added, the content of 5·1·7 phase of hydration product increases, while the content of MgO and Mg(OH)₂ decreases. When 10% CAC is added, the compressive strength and 51.86% of 5·1·7 phase increases by 25.11% and 36.85% respectively after 28 days of air curing, and 51.86% of 5·1·7 phase content increases after immersion curing for 28 days, with the best water resistance and strength retention coefficient of 0.99. The addition of CAC results in the formation of 3CaO·Al₂O₃·3Mg(OH)₂·(30–32)H₂O and AH₃ in the system, which promotes the later hydration of MgO and consumed Mg(OH)₂ in the system. However, when the

基金项目:辽宁省镁产业协同创新中心开放课题基金项目(USTLXT 201803);辽宁科技大学校基金项目(2018FW02)

第一作者:房 卉(1996—),女,辽宁葫芦岛人,辽宁科技大学硕士生.E-mail: 771829960@qq.com

通讯作者:毕万利(1963—),男,辽宁鞍山人,辽宁科技大学教授,硕士生导师,硕士.E-mail: asbwl@126.com

收稿日期:2021-01-07;修订日期:2021-01-21

content of CAC is more than 20%, there will be a reaction of garnet, and a large amount of CAH₁₀ will be transformed into C₃AH₆, which will lead to severe strength inversion.

Key words: magnesium oxysulfate cement (MOS); calcium aluminate cement (CAC); 5·1·7 phase; water resistance; quantitative analysis; ettringite phase

硫氧镁水泥(MOS)是一种新型镁质胶凝材料, 具有凝结硬化快、早期强度高、耐腐蚀性能优异、无 需湿养护、生产能耗低等特点,可广泛应用于生产 建筑材料、绝缘材料和耐火材料^[1].MOS是由轻烧 氧化镁粉(MgO)和一定浓度的MgSO4·7H2O溶液 组成的 MgO·MgSO₄·H₂O 三元凝胶体系^[2]. 在 MgO·MgSO₄·H₂O体系中加入合适的外加剂,如 柠檬酸(CA)和柠檬酸盐[3-7]、酒石酸和酒石酸 盐^[8]、磷酸盐^[9-11]、酒石酸^[12]等,可以生成新的水化 产物 5Mg(OH)₂·MgSO₄·7H₂O 相(5·1·7相)^[13]. 改性剂能延长 MgO 的水化时间,降低过量的未反应 MgO和杂质的团聚效应^[14],促进5·1·7相的结晶形 成^[7,15].5·1·7相是一种以镁氧八面体为骨架,以 SO_4^{2-} 、OH⁻和H₂O分子为填充离子的层状结构^[9].通 过水化放热速率的变化特点,可将其水化过程分为5 个阶段,与硅酸盐水泥的水化规律相似[16-17].目前, MOS水化产物主要为5·1·7相、Mg(OH)₂,此外还存 在大量未反应的 MgO.MgO 滞后水化导致体积膨 胀、抗压强度和耐水性下降是 MOS 最大的 缺点[13,18-21].

铝酸盐水泥(CAC)不仅是一种水硬性水泥^[22], 还是一种难熔材料^[23].CAC具有快硬、早期强度发展 快和耐高温的特点.CAC可与普通水泥混合,用于建 筑防水、防渗漏材料、现代建筑的装修装饰、地下管 网、抗侵蚀的化学建材等^[24].本文拟利用其水化生成 的大量铝凝胶(AH₃)来填充体系的孔隙,提高体系强 度和耐水性,同时消耗 MOS体系中过量的 MgO,改 善其耐久性.

本文通过变化CAC水泥的掺量(质量分数,文



中涉及的掺量、含量等除特别说明外均为质量分数),研究了CAC和MOS复合体系的抗压强度、凝结时间、水化产物和耐水性,用X射线衍射(XRD)和定量分析等方法分析其水化过程、反应产物,以解释这一新体系的水化机理.

1 试验及原料

1.1 原料

轻烧氧化镁粉(LBM)产自辽宁海城,其活性为 65.50%;CAC产自河南登峰;柠檬酸(C₆H₈O₇•H₂O) 为天津市瑞金特化学品有限公司生产的分析纯化学 试剂.表1为LBM和CAC的化学组成.图1为LBM 和CAC的XRD图谱.由图1可见,LBM的主要矿物 组成为方镁石(MgO),并含有少量MgCO₃和SiO₂; CAC的主要矿物为铝酸一钙(CA)和铝酸二钙(CA₂).

表 1 LBM 和 CAC 的化学组成 Table 1 Chemical compositions of LBM and CAC

		7	n	,
U))		7	Ċ

Material	MgO	SiO_2	CaO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	Other
LBM	87.63	2.34	2.91	0.42	0.47	6.23
CAC		1.33	41.35	51.40	0.27	5.65

1.2 样品制备

按照 m(MgO): m(MgSO₄): m(H₂O)=8:1:20 配置原料,并加入 0.5 % 柠檬酸(以轻烧氧化镁粉质 量 计). 先将称好的 MgSO₄·7H₂O 溶于水中制备 MgSO₄溶液,溶解后加入柠檬酸搅拌直至完全溶解; 再将称好的 LBM 和 CAC 充分混合后倒入搅拌机中 搅拌 6 min;将所配制的均匀水泥料浆注入 40 mm×



图 1 LBM和CAC的XRD图谱 Fig. 1 XRD patterns of LBM and CAC

40 mm×40 mm的模具中,振实并刮平后置于(24 ± 2) ℃、相对湿度 RH=(60±5)%的养护箱中养护(24±2)h后脱模,再置于养护箱中空气养护至不同龄期.其中掺入CAC的硫氧镁水泥试块以CAC-MOS表示,空白组硫氧镁水泥试块以MOS表示.

1.3 分析方法

按照GB/T 1346—2001《水泥标准稠度用水量、 凝结时间、安定性检验方法》测定试样的凝结时间; 使用荷兰帕纳科 X'Pert powder型 XRD 定性和定量 分析 MOS 的矿物组成,其中 λ_{cu} =0.154 18 nm,管电 压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 5°~80°,步长 0.02°,间隔5 s.

为测试 CAC-MOS 的耐水性,待水泥试块在空 气中养护 28 d(AC28 d)后,再将其浸入常温((24± 2)℃)水中养护 28 d(WC28 d),分别检测 AC28 d和 WC28 d试块的抗压强度,并以强度保留系数(R_i)表 征 CAC-MOS 的耐水性,计算公式如下:

$$R_{\rm f} = R_{28}/R_0 \tag{1}$$

式中: R_0 为水泥试块AC28d的抗压强度,MPa; R_{28} 为

水泥试块WC28d的抗压强度,MPa.

利用 Topas 6.0 软件对混合体系的矿物组成进行定量分析.通过添加内标物(15%ZnO),利用 Rietveld方法对体系中非晶相含量(A_m)进行计算, 见式(2).

$$A_{\rm cn} = \frac{1 - W_{\rm st}/R_{\rm st}}{100 - W_{\rm st}} \times 10^4 \%$$
 (2)

式中: W_{st} 为添加的ZnO质量分数; R_{st} 是按照Rietveld 方法计算出的ZnO质量分数.

2 结果与讨论

2.1 抗压强度、凝结时间与耐水性

表 2 为 CAC-MOS 组试块的强度保留系数.由表 2 可见:试块 MOS 的 R_i =0.80,试块 10% CAC-MOS 的 R_i 最高,达到了 0.99,耐水性最好;试块 15% CAC-MOS 和 20% CAC-MOS 的 R_i 分别为 0.86 和 0.87;试块 50% CAC-MOS 的 R_i 仅为 0.71,低于试块 MOS; CAC 掺量 w_{cAC} 在5%~20% 范围时, CAC-MOS 组试块的 R_i 都较 MOS 有了提高, 耐水性得到了改善.

表 2 CAC-MOS组试块的强度保留系数 Table 2 *R*, of the CAC-MOS samples

Specimen	$w_{ m CAC}/\sqrt[9]{0}$	$R_{ m f}$	Specimen	$w_{ m CAC}/\sqrt[9]{0}$	$R_{ m f}$
MOS	0	0.80	15%CAC-MOS	15	0.86
5%CAC-MOS	5	0.90	20%CAC-MOS	20	0.87
10%CAC-MOS	10	0.99	50%CAC-MOS	50	0.71

图 2为 CAC-MOS 组试块养护不同龄期的抗压 强度.由图 2可见:

(1)试块10%CAC-MOS的空气养护1d抗压强度 较试块 MOS低,CAC 掺量在5%~20%范围时, CAC-MOS组试块养护后期的抗压强度均逐渐提升;空 气养护3d后,试块10%CAC-MOS和20%CAC-MOS





的抗压强度明显提高,其中试块10%CAC-MOS的抗压 强度达到 64.93 MPa,较 MOS 提高了 34.43%,试块 20%CAC-MOS 的抗压强度达到 65.23 MPa,提高了 35.05%;空气养护7d时,试块 10%CAC-MOS 和 20%CAC-MOS的抗压强度达到了 68.20、77.23 MPa.

(2) 空气养护 28 d时,与 MOS 相比,试块 5%CAC-MOS、10%CAC-MOS、15%CAC-MOS 和 20%CAC-MOS 的抗压强度分别提升了 18.23%、 25.11%、28.91%、34.90%;试块 10%CAC-MOS 的 抗压强度达到了 69.10 MPa;试块 20%CAC-MOS 的 抗压强度提升值最大,但与养护7 d时相比,出现了 抗压强度倒缩现象,其耐水性优于试块 MOS 但低于 10%CAC-MOS,强度保留系数为 0.87;过量(50%) CAC 引入时,抗压强度降低,出现强度倒缩现象,而 且对耐水性无提升.

综上所述,掺加适量(5%~20%)CAC,不仅使 CAC-MOS组试块的抗压强度大幅度提高,而且能 明显提升其耐水性.对于水泥试块WC28d而言,当 CAC掺量为10%时,其抗压强度最高,比MOS提升 了25.11%,强度保留系数达到了0.99,耐水性最好; 当CAC掺量超过15%时,抗压强度出现倒缩.

掺入CAC可以缩短MOS的初凝和终凝时间.为了 分析CAC掺量不同的CAC-MOS初凝和终凝时间的变 化规律,对其进行线性分析,结果如图3所示.由图3可见: CAC掺量与凝结时间呈较好的负相关关系,相关系数达 到0.8以上;CAC掺量越大,CAC-MOS的凝结时间越短.



图 3 不同 CAC 掺量下 CAC-MOS 的凝结时间拟合图 Fig. 3 Setting time fitting diagram of CAC-MOS with different CAC content

2.2 物相分析

从结晶化学的角度分析,由于广泛的晶体置换,钙

砚石有可能衍生出各种矿物^[24],而镁离子的存在会置换 体系中的CaSO₄^[25].图4为CAC-MOS试块在空气中养 护1、28 d的 XRD图谱.由图4(a)可见:CAC-MOS组 试块空气养护1d后生成了镁钙矾石相(E)和5·1·7 相(5);将图中2 θ =9°~10°放大发现,镁钙矾石的峰 与5·1·7相的峰十分接近,试块MOS中5·1·7相2 θ = 9.345 9°,试块10%CAC-MOS中镁钙矾石2 θ = 9.4407°,CAC组中钙矾石2 θ =9.5730°;增大CAC 的掺量,峰值发生规律性偏移,镁钙矾石相峰值 (37°)强于5·1·7相,MgO(P)的最强峰在40°,试块 5%CAC-MOS、10%CAC-MOS、15%CAC-MOS和 20%CAC-MOS的P峰均高于试块MOS.说明掺加 5%~20%CAC时,反应初期未参与反应的MgO多于 空白组,也能进一步说明掺加CAC影响了MgO的 水化.

由图4(b)可见:5%~15%CAC-MOS组试块中 MgO的峰值降低,低于MOS.说明CAC后期促进了 MgO水化.此时5·1·7相结晶较好,镁钙矾石相的峰 值相对减弱.添加超过15%CAC后,CAC-MOS组 试块在空气中养护28d后存在C₃AH₆,是导致其抗压强 度倒缩的主要原因.试块MOS在空气中养护1、28d 后,其中的MgO和5·1·7相峰值均无明显变化.



图 4 CAC-MOS组试块在空气中养护1、28 d 的 XRD 图谱 Fig. 4 XRD patterns of CAC-MOS samples at air curing 1 d and 28 d

图 5 为试块 10%CAC-MOS 在不同养护龄期 下的 XRD 图谱.由图 5 可见,试块 10%CAC-MOS 在空气中养护 1 d后,未反应的 MgO 峰值较高,水 化 3 d后未反应的 MgO 峰值均逐渐减弱,5·1·7 相 的峰值逐渐增强,水化初期便生成了镁钙矾石相. 说明 CAC 促进了 5·1·7 相的生成,并在体系中生 成了镁钙矾石相. 一般认为,钙矾石是通过液相反应形成的,以离 子形态表达的水化反应见式(3)^[26].CAC-MOS体系 中MgSO₄的含量较高,以离子形态出现在溶液中.所 以另一部分CAH₁₀能够与溶液中的MgSO₄生成镁钙 矾石相(3CaO·Al₂O₃·3MgSO₄·(30~32)H₂O)和 AH₃(式(4)).AH₃能填充在水泥浆体的空隙中^[27],使 CAC-MOS的耐水性提高.同时,AH₃含量的提高有







2.3 水化产物定量分析

为确定 CAC-MOS 中的水化产物含量,利用 Rietveld 方法对水化产物进行定量分析,以此判定体 系中 CAC 掺量对水化产物的影响.

图 6 为试块 10% CAC-MOS 和 MOS 的 Rietveld 拟合结果.由图 6 可见:试块 MOS 的水化产物有



Fig. 6 Fitting results of 10%CAC-MOS and MOS samples by Rietveld method

701/6

701/0/

5·1·7 相、Mg (OH) 2 以及未反应的 MgO; 试块 10%CAC-MOS 的水化相中增加了镁钙矾石相、 Al(OH) 3、CAH 10和C3AH6; 未反应的 MgO 相峰值减弱,出现了没有参与水化的CA2.

表3为CAC-MOS组试块在空气中养护1d后水 化产物中各组分的含量.由表3可见:试块MOS、 10%CAC-MOS、15%CAC-MOS和50%CAC-MOS 中5·1·7相的含量分别为17.10%、13.63%、11.01% 和5.11%,掺加CAC后5·1·7相的含量减少,所以其 1d抗压强度有所下降.

表4为CAC-MOS组试块在空气中养护28d 后水化物中各组分的含量.由表4可见:MgO含量 比空气养护1d时大量减少,试块MOS中仍含有 7.50%MgO,10%CAC-MOS、15%CAC-MOS 和 50%CAC-MOS 中 MgO 仅剩 5.51%、3.56% 和 2.87%;在空气中养护28d后,5·1·7相的含量增多, 试块 MOS、10%CAC-MOS、15%CAC-MOS 和 50%CAC-MOS的MgO含量比在空气中养护1d时 分别提高了3.72%、15.00%、14.29%和9.25%.

此时, MOS的Mg(OH)₂相含量增多了4.95%,

说明未反应 MgO 在 MOS 体系后期会继续水化生成 少量 5·1·7 相和大部分 Mg (OH)₂相.试块 10%CAC-MOS 在空气中养护 28 d后, MgO 含量大 幅度减少, 5·1·7 相含量最多, CA₂、镁钙矾石相和 C₃AH₆含量变化幅度较小, 无定型物质含量减少.所 以试块 10%CAC-MOS 在空气中养护 28 d后, 未反 应的 MgO 在后期会继续水化生成大量 5·1·7 相和少 量的 Mg(OH)₂相.但不同的是, 试块 50%CAC-MOS 在空气中养护 28 d后发现 CAH₁₀相含量下降 5.08%、 C₃AH₆相增多, 发生了水榴石反应.因此, 掺加过量 CAC 会导致后期强度倒缩.

表5为CAC-MOS组试块在空气中养护28d+ 水养护28d水化产物中各组分的含量.由表5可见: MOS浸水后,其中的5·1·7相含量略有下降,无定形 物质的含量增多11.47%,未反应的MgO相减少,这 是浸水后MOS的强度下降,耐水性差的主要原因; 试块10%CAC-MOS浸水后,其中的5·1·7相含量增 多到31.36%,CAH₁₀相含量下降到4.83%,镁钙矾石 相含量增多了1.54%;C₃AH₆相和无定形物质的含量 无明显变化;试块15%CAC-MOS和50%CAC-MO

表 3 CAC-MOS组试块在空气中养护 1 d 后水化产物中各组分的含量 Table 3 Proportion of mineralogical composition in CAC-MOS samples at air curing 1 d

										w/%
$w_{ m CAC}/\sqrt[9]{0}$	5•1•7 phase	Brucite Mg(OH) ₂	MgO	CA_2	CAH_{10}	Bayerite Al(OH) ₃	Ettringite	C_3AH_6	Amorphous	$R_{ m wp}$
0	17.10	15.63	28.06	0	0	0	0	0	39.21	12.589
10	13.63	17.91	16.21	2.32	12.15	0.91	6.87	0.93	29.07	8.365
15	11.01	23.34	14.15	4.42	14.28	2.29	13.36	1.08	16.07	9.045
50	5.11	7.11	5.72	12.07	17.52	3.27	19.00	1.29	28.91	7.354

表4 CAC-MOS组试块在空气中养护28d后水化产物中各组分的含量

 Table 4
 Proportion of mineralogical composition in CAC-MOS samples at air curing 28 d

$w_{ m CAC}/\%$	5•1•7 phase	Brucite Mg(OH) ₂	MgO	CA_2	CAH ₁₀	Bayerite Al(OH) ₃	Ettringite	C_3AH_6	Amorphous	$R_{ m wp}$
0	20.92	20.58	7.50	0	0	0	0	0	51.00	13.404
10	28.63	18.61	5.51	2.27	11.15	1.56	7.37	1.02	23.88	9.356
15	26.30	22.05	3.56	3.96	13.78	2.90	14.89	1.67	10.89	11.270
50	14.36	5.31	2.87	10.12	12.44	3.70	20.25	3.19	27.76	7.853

表 5 CAC-MOS组试块在空气中养护 28 d+水养护 28 d 水化产物中各组分的含量 Table 5 Proportion of mineralogical composition in CAC-MOS samples at air curing 28 d plus water curing 28 d

										<i>uc</i> //0
$w_{ m CAC}/\%$	5•1•7 phase	Brucite Mg(OH) ₂	MgO	CA_2	CAH ₁₀	Bayerite Al(OH) ₃	Ettringite	C_3AH_6	Amorphous	$R_{ m wp}$
0	20.65	22.94	5.73	0	0	0	0	0	50.68	13.403
10	31.36	20.00	3.30	2.48	4.83	2.43	8.91	1.81	24.88	9.870
15	24.79	21.09	3.02	3.82	4.09	3.57	22.66	1.67	15.29	11.531
50	23.87	5.89	2.07	10.60	11.52	1.13	12.24	3.03	29.65	8.016

在浸水后,CAH₁₀相的含量下降,无定形物质的含量 明显增多.

3 结论

(1) 掺加 CAC 提高了 MOS 的抗压强度,促进了 MOS 中 5·1·7 相的结晶.当 CAC 掺量为 5%、10%、 15%、20% 时,CAC-MOS 试块在空气中养护 28 d 后 的抗压强度分别提升了 18.23%、25.11%、28.91%、 34.90%,当CAC 掺量超过 20% 时,抗压强度无提升.

(2)掺加 CAC 后,在 CAC-MOS 体系中生成了 3CaO·Al₂O₃·3Mg(OH)₂·(30~32)H₂O相,消耗了体 系中剩余的 MgO,同时水化产物又引入了铝凝胶相, 使体系耐水性提高.CAC 掺量为10%时,MOS 水泥 的耐水性最佳,在空气中养护28d 再浸水养护28d 后的强度保留系数为0.99.

(3) 掺加 CAC 后,减少了水化产物 Mg(OH)₂的 最终生成,有效改善了 MOS 强度倒缩的现象.当 CAC 掺量超过 15% 时,水化生成的 C₃AH₆相会使抗 压强度倒缩,因此 CAC 的最优掺量为 10%.

参考文献:

- [1] 柳俊哲,孙武,巴明芳,等.碳化对水泥石中硫元素分布的影响
 [J].建筑材料学报,2015,18(3):477-481.
 LIU Junzhe, SUN Wu, BA Mingfang, et al. Influence of carbonation on sulfur distribution in hardened cement paste[J].
 Journal of Building Materials, 2015, 18(3):477-481.(in Chinese)
- [2] URWONGSE L, SORRELL C A. Phase mlationships in magnesium oxysulfate cements [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63(9/10):523-526.
- [3] MA J, YU Z Q, NI C X, et al. Effects of limestone powder on the hydration and microstructure development of calcium sulphoaluminate cement under long-term curing[J]. Construction and Building Materials, 2019, 199:688-695.
- [4] LIUHT, YUYJ, LIUHM, et al. Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement [J]. Construction and Building Materials, 2018, 191:311-319.
- [5] ZHANG H, FENG P, LI L, et al. Effects of starch-type polysaccharide on cement hydration and its mechanism [J]. Thermochimica Acta, 2019, 678:178307.
- [6] NGUYEN T T, WALDMANN D, BUI T Q. Phase field simulation of early-age fracture in cement-based materials [J]. International Journal of Solids and Structures, 2020, 191/192: 157-172.
- WANG N, YU H F, BI W L, et al. Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. Construction and Building Materials, 2018, 169:697-704.
- [8] YUAN Q, ZHOU D J, HUANG H, et al. Structural build-up,

hydration and strength development of cement-based materials with accelerators[J]. Construction and Building Materials, 2020, 259:259775.

- [9] WUCY, YUHF, ZHANGHF, et al. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement [J]. Materials and Structures, 2015, 48(4):907-917.
- [10] MARTINI F, BORSACCHI S, GEPPI M, et al. Monitoring the hydration of MgO-based cement and its mixtures with Portland cement by ¹H NMR relaxometry[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 269:26-30.
- [11] HUSAIN A, KUPWADE-PATIL K, AL-AIBANI A F, et al. In situ electrochemical impedance characterization of cement paste with volcanic ash to examine early stage of hydration [J]. Construction and Building Materials, 2017, 133:107-117.
- [12] WU C Y, CHEN W H, ZHANG H F, et al. The hydration mechanism and performance of modified magnesium oxysulfate cement by tartaric acid[J]. Construction and Building Materials, 2017, 144:516-524.
- WUCY, YUHF, ZHANGHF, et al. Effects of material ratio, fly ash, and citric acid on magnesium oxysulfate cement [J]. Materials Journal, 2014, 111(3):291-298.
- [14] LIZ, LIW. Contactless, transformer-based measurement of the resistivity of materials: US 6639401[P]. 2003-10-21.
- [15] SALOMÃO R, PANDOLFELLI V C. Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables [J]. Ceramics International, 2011, 37(6):1839-1842.
- [16] MOSTAFA N Y, BROWN P W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry[J]. Thermochimica Acta, 2005, 435(2):162-167.
- [17] LANGAN B W, WENG K, WARD M A. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(7):1045-1051.
- [18] WALLING S A, PROVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future?[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(7):4170-4204.
- [19] RUNČEVSKI T, WU C Y, YU H F, et al. Structural characterization of a new magnesium oxysulfate hydrate cement phase and its surface reactions with atmospheric carbon dioxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(11): 3609-3616.
- [20] WUCY, YUHF, ZHANGHF, et al. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement [J]. Materials and Structures, 2015, 48:907-917.
- [21] ZHOU X M, LI Z J. Light-weight wood-magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion [J]. Construction and Building Materials, 2012, 27:382-389.
- [22] SHI C J, YANG J M, YANG N, et al. Effect of water glass on water stability of potassium magnesium phosphate cement paste [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 53:83-87.
- [23] 毛敏,王智,贾兴文.磷酸镁水泥耐水性能改善的研究[J].非 金属矿,2012,35(6):1-3.
 MAO Min, WANG Zhi, JIA Xingwen. Researshing on of water resistance improvement of magnesium phosphate cement [J].

Non-Metallic Mines, 2012, 35(6):1-3. (in Chinese)

[24] 刘崇熙.钙矾石晶体结构剖析[J].长江科学院院报,1989(1): 45-58.

LIU Congxi .Crystal structure analysis of ettringite[J]. Journal of Changjiang Academy of Sciences, 1989(1):45-58. (in Chinese)

[25] 赵顺增,游宝坤.钙矾石及其稳定性探讨[J].膨胀剂与膨胀混 凝土,2017(2):1-6.

ZHAO Shunzheng, YOU Baokun. Discussion on ettringite and stability[J]. Expansive Agents & Expansive Concrete, 2017(2): 1-6. (in Chinese)

[26] 韩建国, 阎培渝, 侯维红. C₄A₃\$-CaSO₄-CaO体系在硅酸盐水

泥浆体中的膨胀机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11):1543-1551. HAN Jianguo, YAN Peiyu, HOU Weihong. Expansion mechanism of C₄A₃\$-CaSO₄-CaO in Portland cement paste[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44 (11): 1543-1551. (in Chinese)

[27] 常钧,张洋洋,尚小朋,等.AH₃及水化程度对硫铝酸盐水泥强度的影响[J].建筑材料学报,2016,19(6):1028-1032.
CHANG Jun, ZHANG Yangyang, SHANG Xiaopeng, et al. Effects of AH₃ and hydration degree on the strength of calcium sulphoaluminate cement[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(6):1028-1032. (in Chinese)