

文章编号:1007-9629(2022)05-0441-06

柠檬酸和柠檬酸铵对氯氧镁水泥水稳定性的改善机理

顾康, 陈兵*

(上海交通大学 上海市公共建筑和基础设施数字化运维重点实验室, 上海 200240)

摘要:以轻烧 MgO 和 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 为主要原料,同时掺加少量柠檬酸或柠檬酸铵,制备了氯氧镁水泥(MOC),研究了柠檬酸和柠檬酸铵对 MOC 水稳定性的改善作用及其作用机理.结果表明:柠檬酸根离子与 $MgOH^+$ 结合形成了有机镁络合层,在阻碍 $Mg(OH)_2$ 产生的同时,促进了 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (5-1-8相)的生成,提高了 MOC 试件各龄期的抗压强度和体积稳定性;引入柠檬酸和柠檬酸铵没有生成新相,但柠檬酸根离子吸附在 5-1-8 相表面,显著提高了 MOC 的水稳定性,并且柠檬酸对 MOC 水稳定性的改善效果要优于柠檬酸铵.

关键词:氯氧镁水泥;柠檬酸;柠檬酸铵;水稳定性

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.05.001

Mechanism of Citric Acid and Ammonium Citrate Tribasic on Improving Water Stability of Magnesium Oxychloride Cement

GU Kang, CHEN Bing*

(Shanghai Key Laboratory for Digital Maintenance of Buildings and Infrastructure, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Magnesium oxychloride cement was prepared by the reaction between light-burned MgO and $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in presence of citric acid and ammonium citrate tribasic. Effects of citric acid and ammonium citrate tribasic on improving the water stability of magnesium oxychloride cement and its mechanism were studied. The results show that the citrate combines with $MgOH^+$ to form a stable complex, hindering the precipitation of $Mg(OH)_2$ and promoting the generation of $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (5-1-8 phase), which improves the compressive strength and volume stability of magnesium oxychloride cement at all ages. The addition of citric acid and ammonium citrate tribasic induces none of new phase, but significantly enhances the water stability of magnesium oxychloride cement due to the adsorption of citrate onto the surface of 5-1-8 phase. The improvement of water stability by citric acid is better than that by ammonium citrate tribasic.

Key words: magnesium oxychloride cement(MOC); citric acid; ammonium citrate tribasic; water stability

氯氧镁水泥(MOC)是一种由轻烧 MgO 和 $MgCl_2$ 溶液制备而成的气硬性胶凝材料^[1],具有良好的耐火性能、优异的黏结强度和抗压强度,可用于制备保温隔热材料.轻烧 MgO 的煅烧温度比硅酸盐水泥熟料低,且 MOC 的力学性能更为优异,因此采用

MOC 代替普通硅酸盐水泥更符合绿色建材的发展需求.但是,MOC 的耐水性较差,限制了其在土木工程中的进一步推广应用^[2].

MOC 的力学性能与其水化产物组成密切相关.在空气养护条件下, $MgO-MgCl_2-H_2O$ 体系中由活性

收稿日期:2021-02-03; 修订日期:2021-02-23

基金项目:上海市 2020 年度“科技创新行动计划”“一带一路”国际合作项目(20520741200)

第一作者:顾康(1994—),男,江苏苏州人,上海交通大学博士生. E-mail: gukang@sjtu.edu.cn

通讯作者:陈兵(1973—),男,安徽安庆人,上海交通大学教授,博士生导师,博士. E-mail: hntchen@sjtu.edu.cn

MgO产生的 $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ 与溶液中的 Mg^{2+} 和 Cl^- 结合形成了MOC相^[3].该体系中主要的水化产物为2种: $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5-1-8相)和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3-1-8相)^[4-5].5-1-8相和3-1-8相在水中不稳定,易分解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,导致强度急剧降低.有研究指出^[6-8],磷酸及磷酸盐的掺入能够有效改善MOC的耐水性.磷酸盐自由基阴离子降低了形成MOC相所需的最低 Mg^{2+} 浓度,提高了物相的水稳定性.柠檬酸作为另一种常用的有机酸外加剂,能够有效调节镁质水泥的凝结时间^[9].这是因为柠檬酸根离子会与 $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ 形成稳定的螯合物,阻碍水镁石的生成.Runčevski等^[10]将柠檬酸引入 $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,发现有新相 $(5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 生成.Wen等^[11]利用柠檬酸对热分解的MOC进行改性,降低了水泥的水化热,同时强度有所提高,但并未对其耐水性作进一步研究.在以往的研究当中,关于柠檬酸盐改性MOC的研究仍然较少.

基于此,本文探究了柠檬酸和柠檬酸铵对MOC的改性作用,考察了MOC净浆浸水前后抗压强度、砂浆浸水前后体积稳定性以及吸水率的变化情况,并结合X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM),从微观角度揭示了柠檬酸和柠檬酸铵改善MOC水稳定性的作用机理.

1 试验

1.1 原材料与配比

轻烧MgO产自辽宁鞍山,通过水合法^[12-13]测得其中活性MgO含量(质量分数,文中涉及的吸水率、含量、掺量等除特别说明外均为质量分数)为62.2%,化学组成见表1.氯化镁采用分析纯 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,由柯灵斯公司生产.柠檬酸和柠檬酸铵均为分析纯,分别由天津市北辰方正试剂厂和科密欧化学试剂有限公司生产.砂子为河砂,通过筛分法得到其粒径分布为0.16~0.63 mm.拌和水为自来水.

表1 轻烧MgO的化学组成

Table 1 Chemical composition of light-burned MgO

w/%						
MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	IL
87.17	8.29	3.09	0.56	0.49	0.14	0.26

制备MOC净浆时,采用 $n(\text{MgO})/n(\text{MgCl}_2)=9$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MgCl}_2)=10$,柠檬酸和柠檬酸铵的掺量均为MgO质量的1%.制备MOC砂浆采用的砂胶比为1.5.在本文中,将未掺加外加剂的试件作为对照组(净浆编号P0,砂浆编号M0),掺加了柠檬

酸、柠檬酸铵的试件作为试验组(净浆编号PC、PA,砂浆编号MC、MA).

1.2 试件制作与养护

MOC净浆制备:首先,将氯化镁晶体溶于规定质量的水后,加入到搅拌机中,试验组则再将柠檬酸或柠檬酸铵掺加到搅拌机中,快速搅拌1 min,使其与氯化镁溶液混合均匀;然后,加入轻烧MgO粉末继续搅拌3 min,待浆体搅拌均匀后,浇模成型.

MOC砂浆制备:在上述步骤完成后,再加入砂子快速搅拌3 min左右,待砂浆搅拌均匀后浇模成型.试件成型后置于 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(60 \pm 10)\%$ 的环境中养护24 h后拆模,并继续养护至规定龄期进行相关试验.

1.3 试验方法

MOC净浆的流动度根据GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》进行测试,凝结时间参照GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测试,抗压强度根据GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行测试.砂浆试件的长度变化参照JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩试验方法》进行测试.养护至28 d龄期的砂浆试件需要烘干后浸水,以进行吸水率测试.

从压坏的净浆试件中取薄片状及块状试样,浸泡在无水乙醇中48 h以停止水化,之后将试样取出并充分干燥.对薄片状试样进行喷金并采用Quanta FEG型SEM观察其微观结构形貌.采用研钵将块状试样研磨成粉末并过 $45 \mu\text{m}$ 筛,借助D8 ADVANCE Da Vinci型XRD进行扫描,扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,通过High Score Plus软件进行物相分析.

2 结果与讨论

2.1 流动度和凝结时间

图1为新拌MOC净浆的凝结时间和流动度.由图1可见:柠檬酸和柠檬酸铵的掺入使得MOC净浆的流动度增大,凝结时间延长;与未掺加外加剂的净浆P0相比,PC、PA的流动度均增大了17.5%,初凝时间分别延长了33.3%和44.4%,终凝时间分别延长了30.8%和38.5%.Amaral等^[9]研究发现,MgO与水接触后表面会发生质子化作用,产生带正电的 MgOH^+ .同时, OH^- 进入溶液中使得溶液pH值升高,进一步与 MgOH^+ 反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀.柠檬酸和柠檬酸铵加入后,会电离出带负电的柠檬酸根离子,与 MgOH^+ 产生中和反应,在MgO表面形成稳定的有机镁络合层,降低了MgO的Zeta电位值,延缓了水化进程,在一定程度上减少了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀

的生成,从而使得MOC的凝结时间变长,流动度增大.

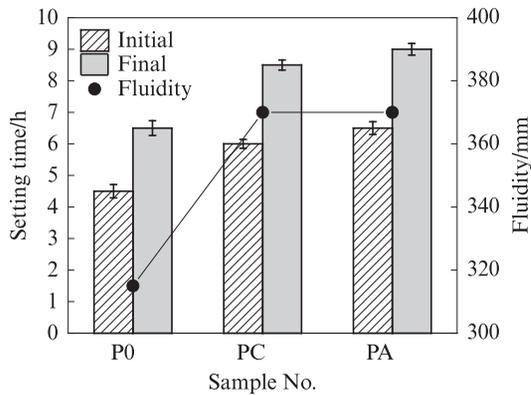


图1 新拌MOC净浆的凝结时间和流动度
Fig. 1 Fluidity and setting time of the fresh MOC paste

2.2 抗压强度

表2为空气养护条件下MOC净浆试件的抗压强度.由表2可见:各试件的抗压强度均随着龄期的延长而增加,试件PC、PA在各龄期下的抗压强度均高于试件P0;与试件P0相比,试件PC的3、7、28 d抗压强度分别提高了2.9%、10.7%和5.0%,试件PA的3、7、28 d抗压强度分别提高了3.6%、16.5%和16.3%.由此可见,柠檬酸和柠檬酸铵的掺入均有利于提高MOC的抗压强度.在相同的掺量下,柠檬酸铵对MOC强度的提高效果要优于柠檬酸,其28 d抗压强度高达108.2 MPa.

表2 空气养护条件下各MOC净浆试件的抗压强度
Table 2 Compressive strength of MOC paste with air curing
MPa

Sample No.	3 d	7 d	28 d
P0	57.8±1.0	79.8±0.8	93.0±1.1
PC	59.5±0.5	88.4±1.7	97.7±0.8
PA	59.9±0.9	93.0±2.7	108.2±2.4

将在空气中养护至28 d龄期的MOC试件浸水,然后测得其抗压强度随浸水时间的变化,结果见表3.由表3可见:试件P0的抗压强度随着浸水时间的延长急剧下降,浸水28 d后抗压强度仅剩4.5 MPa;试

表3 浸水条件下各MOC净浆试件抗压强度的变化
Table 3 Compressive strength variation of MOC paste after water immersion
MPa

Sample No.	Immersion time/d		
	3	7	28
P0	55.2±2.6	21.5±0.7	4.5±0.1
PC	87.4±2.1	86.4±2.7	86.2±2.8
PA	83.2±2.0	70.2±1.3	68.2±2.0

件PC和PA在浸水初期的抗压强度也有所下降,但在浸水7 d后趋于稳定,浸水28 d试件的抗压强度分别为86.2、68.2 MPa;试件P0浸水28 d后的强度保留率仅为4.8%,试件PC和PA浸水28 d后的强度保留率分别为88.2%、63.1%.由此可见,柠檬酸和柠檬酸都能够显著改善MOC的水稳定性,且柠檬酸对MOC水稳定性的改善效果要优于柠檬酸铵.

2.3 体积稳定性

表4为空气养护条件下MOC砂浆试件的长度变化率.由表4可见:各MOC砂浆试件在养护过程中均发生了体积膨胀,且试件的体积膨胀主要发生在水化反应的前期,之后试件的膨胀率随着养护龄期的延长而逐渐趋于稳定;试件M0养护28 d后的长度变化率为0.353%,试件MC、MA养护28 d后的长度变化率在0.240%左右,与试件M0相比降低了31.4%.由此可见,柠檬酸和柠檬酸铵的掺入能够显著降低试件的体积膨胀,提高了其在空气养护过程中的体积稳定性.

表4 空气养护条件下MOC砂浆试件的长度变化率
Table 4 Length change ratio of MOC mortar with air curing
%

Sample No.	3 d	7 d	14 d	28 d
M0	0.302±0.007	0.319±0.008	0.336±0.006	0.353±0.006
MC	0.158±0.006	0.194±0.007	0.230±0.008	0.242±0.009
MA	0.168±0.001	0.197±0.004	0.228±0.001	0.240±0.002

将在空气中养护28 d的砂浆试件浸水之后测试其长度随浸水时间的变化,结果见图2.由图2可见:试件浸水后继续发生体积膨胀,且膨胀率随着浸水时间的延长继续增长;试件M0浸水28 d后长度变化率为0.076%,试件MC、MA浸水28 d后的长度变化率分别为0.064%、0.071%,相较于试件M0分别降低了16.4%、6.6%,柠檬酸和柠檬酸铵对于浸水后试件的体积稳定性都有所改善,且柠檬酸的效果更好.

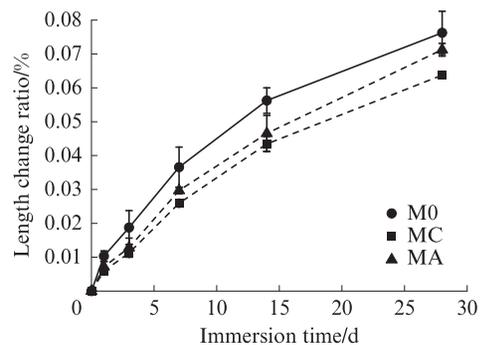


图2 浸水条件下砂浆试件的长度变化率
Fig. 2 Length change ratio of MOC mortar after water immersion

2.4 吸水率

图3为柠檬酸和柠檬酸铵对MOC砂浆吸水率的影响.由图3可见:浸水后的前10 min内,试件吸水率迅速上升,随着浸水时间的延长,试件M0的吸水率继续增长,试件MC、MA的吸水率逐渐变缓;在浸水3 h后,试件M0的吸水率达到0.79%,试件MC、MA的吸水率分别为0.53%、0.56%,相较于试件M0分别降低了33.0%、28.9%.由此可见,柠檬酸和柠檬酸铵的掺入能够有效降低MOC砂浆的吸水率并提高其在水中的稳定性,且柠檬酸对吸水率的降低效果要优于柠檬酸铵.

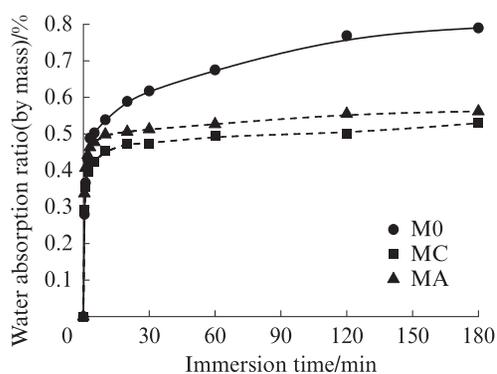


图3 柠檬酸和柠檬酸铵对MOC砂浆吸水率的影响

Fig. 3 Effects of citric acid and ammonium citrate tribasic on the water absorption ratio of MOC mortar

2.5 微观机理分析

图4为空气养护条件下MOC水化产物的物相组成(其中5表示5-1-8相,P表示MgO,B表示Mg(OH)₂,M表示MgCO₃,Q表示SiO₂).由图4可见:在该配合比条件下制备的MOC,经过28 d空气养护后主要的水化产物是5-1-8相.表2中MOC净浆的强度发展规律也与MgO-MgCl₂-H₂O三相体系反应生成5-1-8相的水化进程密切相关.5-1-8相是一种针状晶体,其微观形貌如图5所示.该晶体是MOC的主要强度来源^[6],5-1-8相的生长能够填充浆体内部孔隙结构,使得结构更加密实.试样PC、

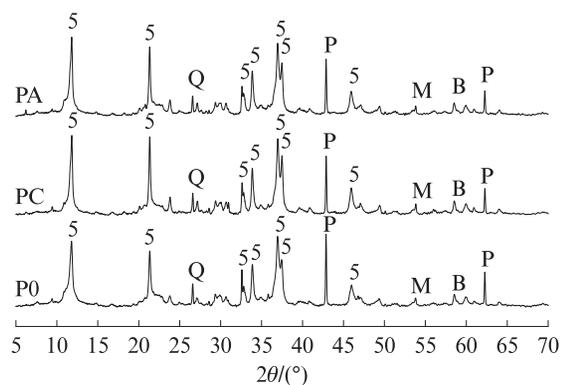
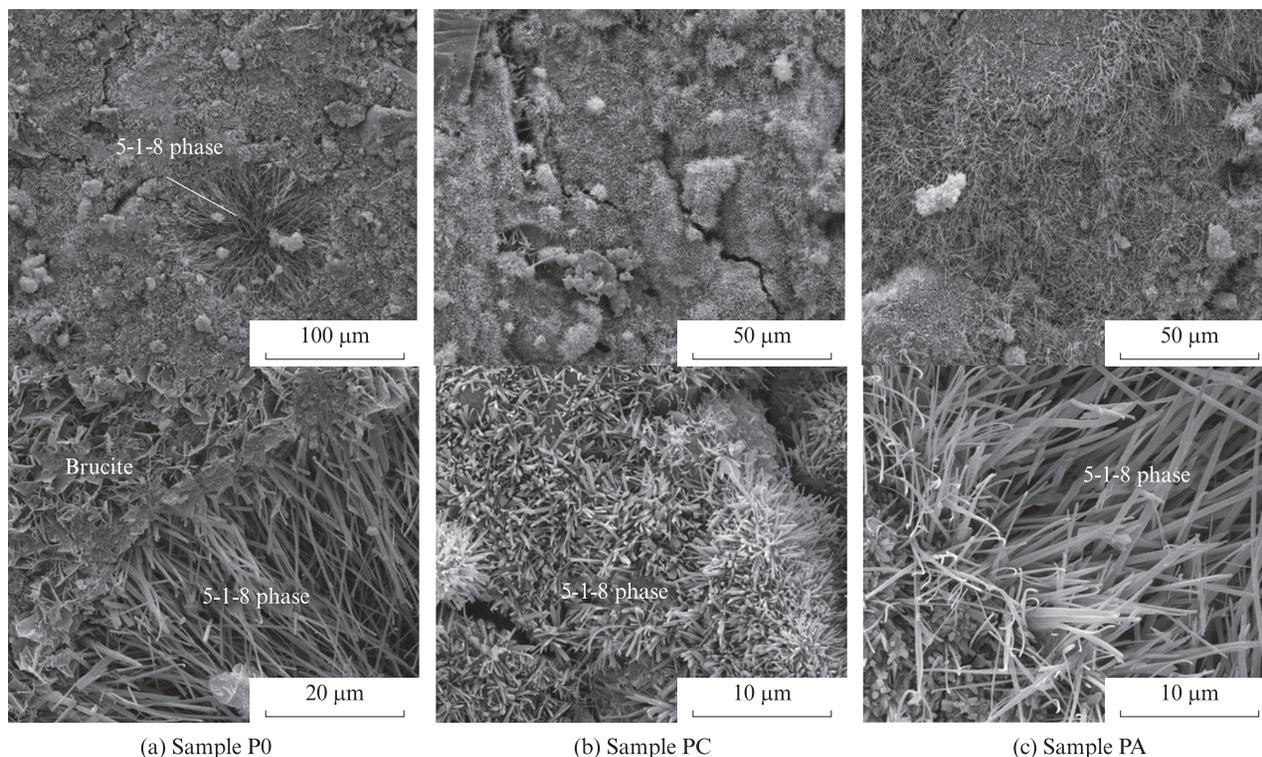


图4 空气养护条件下MOC水化产物的物相组成

Fig. 4 Phase compositions of MOC hydration products with air curing



(a) Sample P0

(b) Sample PC

(c) Sample PA

图5 空气养护条件下MOC水化产物中5-1-8相的微观结构

Fig. 5 Microstructure of 5-1-8 phase of MOC hydration products with air curing

PA的XRD图谱中并未观察到新的物相衍射峰,这说明柠檬酸和柠檬酸铵的掺入并不会引起新相的生成.

由表2可以看出,柠檬酸和柠檬酸铵的加入均使MOC的抗压强度有所提高,这是因为前面提到的柠檬酸根离子与 $MgOH^+$ 结合形成了有机镁络合层,减缓了 $MgOH^+$ 与 OH^- 结合形成 $Mg(OH)_2$ 的速率,促使活性MgO更多地参与水化反应生成5-1-8相,从而提高了MOC的强度.同时,从图4还可以观察到有 $Mg(OH)_2$ 的衍射峰,说明在MOC水化过程中仍有少量活性MgO与水反应生成了水镁石,而MOC的体积膨胀主要是由MgO转化为 $Mg(OH)_2$ 引起的^[14].养护初期,MOC中活性MgO含量及 $MgCl_2$ 浓度较高,因此反应最为活跃,随着反应的进行,活性MgO及 $MgCl_2$ 不断被消耗,反应逐渐减弱并趋于平稳.这也与表4中MOC砂浆试件的长度变化规律相一致.柠檬酸和柠檬酸铵的加入降低了水镁石的生成概率以及沉淀速率^[9],从而有效减少了MOC试件的体积膨胀.

图6为浸水条件下MOC水化产物的物相组成.由图6可见:(1)浸水28d后,试样P0中观察不到5-1-8相的衍射峰,但是 $Mg(OH)_2$ 和 $MgCO_3$ 的衍射峰增多且衍射峰强度增强.这是因为5-1-8相遇水后

易分解为 $Mg(OH)_2$,浆体内部部分游离的 $Mg(OH)_2$ 吸收了空气中的 CO_2 ,生成了 $MgCO_3$.(2)试样P0中5-1-8相的水解也导致了MOC的劣化,随着浸水时间的延长而逐渐丧失抗压强度(如表3所示).浸水条件下MOC水化产物的微观结构也证实了这一点(见图7).在试样P0中已经观察不到图5中所示的针状晶须,取而代之的是松散的片状 $Mg(OH)_2$ 晶体.同时,试件浸水后由于膨胀变形而产生的微裂缝将导致试件强度进一步降低.(3)试样PC、PA浸水前后的水化产物没有发生明显变化,说明这2种外加剂有效地提高了MOC的水稳定性,试件在浸水后仍然能有较高的强度.这是因为柠檬酸和柠檬酸铵的加入改变了5-1-8相的生成形式.试样P0中5-1-8相是由MgO水化生成的

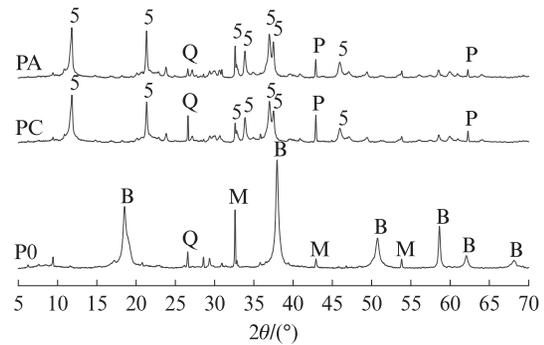
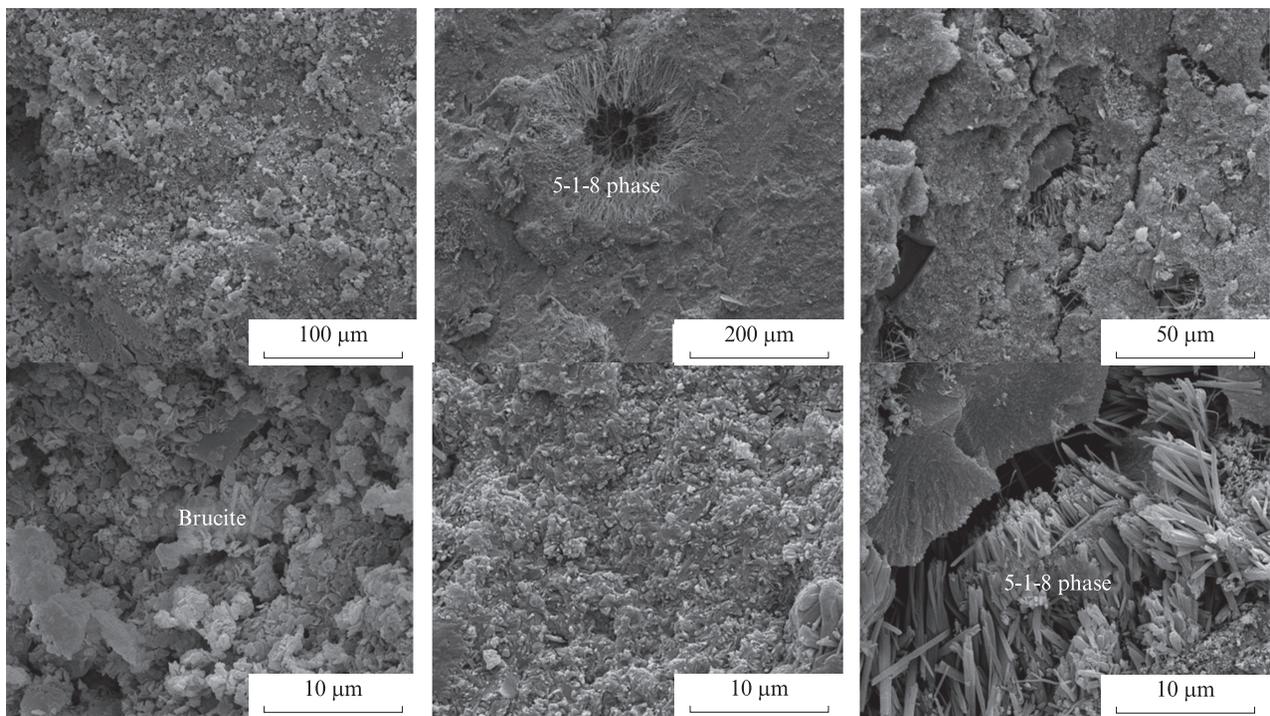


图6 浸水条件下MOC水化产物的物相组成
Fig.6 Phase compositions of MOC hydration products after water immersion



(a) Sample P0 (b) Sample PC (c) Sample PA

图7 浸水条件下MOC水化产物的微观结构
Fig.7 Microstructure of MOC hydration products after water immersion

[Mg(OH)(H₂O)_x]⁺与MgCl₂溶液直接反应生成的。而在该体系中加入柠檬酸和柠檬酸铵后,柠檬酸根离子会与[Mg(OH)(H₂O)_x]⁺形成稳定的螯合物,在此基础上再与MgCl₂溶液反应生成5-1-8相,该有机酸根离子会吸附在5-1-8晶相的表面,从而提高其稳定性^[15]。另一方面,柠檬酸根离子会与溶液中的镁离子形成一种稳定的配合物,能够有效地阻止Mg(OH)₂的成核,进一步提高了其水稳定性。

从图7中还可以看出,试件PC、PA浸水后,5-1-8相晶体未分解为Mg(OH)₂,试件PC仍然保持着致密的结构,试件PA出现了部分微裂缝,这也是浸水后试件PA强度低于试件PC的原因。制备时净浆和砂浆采用了相同的用水量,砂浆试样中的活性MgO未反应完全。柠檬酸和柠檬酸铵的掺入虽然抑制了砂浆试样在空气养护阶段的体积膨胀,但浸水后试样中少量剩余的MgO仍然会继续与水反应生成Mg(OH)₂,从而引起体积膨胀。

3 结论

(1)柠檬酸和柠檬酸铵提供的柠檬酸根离子与氧化镁溶于水产生的MgOH⁺结合形成了有机镁络合层,延缓了水泥的水化进程,使氯氧镁水泥(MOC)的凝结时间分别延长了30.8%和38.5%,流动度均增大了17.5%。

(2)柠檬酸根离子阻碍了Mg(OH)₂沉淀的产生,有利于5-1-8相的生成,从而提高了MOC的抗压强度和体积稳定性,掺加柠檬酸、柠檬酸铵试件的28d抗压强度分别提高了5.0%和16.3%,体积膨胀率均降低了31.4%。

(3)在MOC中掺入柠檬酸和柠檬酸铵并未使新的物相产生,但柠檬酸根离子在水泥水化过程中吸附在5-1-8相的表面,有效提高了其水稳定性。掺加柠檬酸或柠檬酸铵试件浸水28d后的抗压强度保留率分别为88.2%和63.1%,体积膨胀率降低了16.4%和6.6%,浸水3h的吸水率降低了33.0%和28.9%。柠檬酸对MOC水稳定性的改善效果要优于柠檬酸铵,掺加柠檬酸试件浸水28d后的抗压强度仍高达86.2MPa。

参考文献:

[1] SOREL S. On a new magnesium cement [J]. Comptes Rendus-Academie des Sciences, 1867, 65:102-104.
[2] CHAU C K, CHAN J, LI Z J. Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar[J]. Cement and Concrete Composites, 2009,

31:250-254.

- [3] CHEN X Y, ZHANG T T, BI W L, et al. Effect of tartaric acid and phosphoric acid on the water resistance of magnesium oxychloride (MOC) cement [J]. Construction and Building Materials, 2019, 213:528-536.
[4] DEMEDIUK T, COLE W F, HEUBER H V. Studies on magnesium and calcium oxychlorides[J]. Australian Journal of Chemistry, 1955, 8(2):215-233.
[5] COLE W F, DEMEDIUK T. X-ray, thermal and dehydration studies on magnesium oxychloride [J]. Australian Journal of Chemistry, 1955, 8(2):234-251.
[6] DENG D H. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9):1311-1317.
[7] TAN Y N, LIU Y, GROVER L. Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement as a biomaterial [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 56:69-74.
[8] 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.
DENG Dehua. A study on the theories and techniques for improving the properties of MgO-based basic salt cements and their articles[D]. Changsha: Central South University, 2005. (in Chinese)
[9] AMARAL L F, OLIVEIRA I R, BONADIA P, et al. Chelants to inhibit magnesia(MgO) hydration[J]. Ceramics International, 2011, 37:1537-1542.
[10] 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.
[11] WEN J, YU H F, LI Y, et al. Effects of citric acid on hydration process and mechanical properties of thermal decomposed magnesium oxychloride cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science), 2014, 29:114-118.
[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.
[13] 董金美, 余红发, 张立明. 水合法测定活性MgO含量的试验条件研究[J]. 盐湖研究, 2010, 18(1):38-41.
DONG Jinmei, YU Hongfa, ZHANG Liming. Study on experimental conditions of hydration methods of determining active magnesium oxide content [J]. Journal of Salt Lake Research, 2010, 18(1):38-41. (in Chinese)
[14] HE P P, POON C S, TSANG D C W. Effect of pulverized fuel ash and CO₂ curing on the water resistance of magnesium oxychloride cement(MOC)[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 97:115-122.
[15] LUO X R, FAN W Q, LI C Q, et al. Effect of hydroxyacetic acid on the water resistance of magnesium oxychloride cement [J]. Construction and Building Materials, 2020, 246:118428.