

文章编号:1007-9629(2023)08-0838-07

热处理 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶须对硫氧镁水泥抗压强度的影响

王东升¹, 胡智淇², 陈啸洋³, 陈 兵⁴, 关 岩^{5,6,*}

(1. 辽宁科技大学 土木工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 大连理工大学 建设工程学部, 辽宁 大连 116024; 3. 辽宁科技大学 化工学院, 辽宁 鞍山 114051; 4. 上海交通大学 船舶海洋与建筑工程学院, 上海 200240; 5. 辽宁科技大学 材冶学院, 辽宁 鞍山 114051; 6. 辽宁科技大学 辽宁省镁质材料与镁资源工程研究中心, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 为了提高硫氧镁(MOS)水泥早期抗压强度, 向MOS体系中掺入热处理后的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (517) 晶须, 分析了热处理前后的 517 晶须对 MOS 水泥凝结时间、抗压强度、物相组成、微观形貌和孔结构的影响。结果表明: $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 在 MOS 浆体中均可吸附水分子形成 517 晶须, 并在体系中发挥胶结-晶种协同作用, 促进 517 晶须生长, 这缩短了 MOS 水泥初、终凝时间, 优化了 MOS 水泥孔结构, 提高了 MOS 水泥早期和后期抗压强度; MOS 体系中 517 晶须的掺量不宜超过 4%, 且经 100、150 °C 热处理的 517 晶须较未经热处理的 517 晶须对 MOS 水泥性能优化效果更强。

关键词: 硫氧镁水泥; 晶种; 协同作用; 抗压强度; 水化产物; 微观结构

中图分类号: TQ172.1

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.08.003

Effect of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Whiskers after Heat Treatment on Compressive Strength of Magnesium Oxysulfate Cement

WANG Dongsheng¹, HU Zhiqi², CHEN Xiaoyang³, CHEN Bing⁴, GUAN Yan^{5,6,*}

(1. School of Civil Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
2. Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
3. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
4. School of Naval Architecture, Ocean & Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
5. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
6. Liaoning Provincial Magnesium Materials and Magnesium Resources Engineering Research Center, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: To enhance the early compressive strength of magnesium oxysulfate (MOS) cement, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (517) whiskers after heat treatment were added to the MOS system. The effect of the 517 whiskers with and without heat treatment on the setting time, compressive strength, phase composition, microstructure and pore structure of MOS cement was investigated. The results show that both $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ can adsorb water molecules from the MOS slurry to convert into 517 whiskers. This can further promote the formation of 517 whiskers in MOS system due to the adhesive-crystal seed synergistic effect of these two

收稿日期: 2022-09-30; 修订日期: 2023-01-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51778101); 国家重点研发计划(2020YFC1909304); 国家自然科学基金联合基金项目(U1908227); 辽宁省镁质材料与镁资源工程研究中心开放课题基金资助项目

第一作者: 王东升(1997—), 男, 江苏盐城人, 辽宁科技大学硕士生. E-mail: wangdongsheng0824@163.com

通讯作者: 关 岩(1971—), 女, 辽宁鞍山人, 辽宁科技大学副教授, 硕士生导师, 硕士. E-mail: 15841293909@163.com

dehydrated phases, resulting in a shortening in the initial and final setting time, an optimization in the pore structure, and an improvement in the early and late compressive strength of MOS cement. In addition, the content of 517 whiskers used to prepare MOS cement should not exceed 4%. Compared with 517 whiskers without any heat treatment, the 517 whiskers treated at 100 °C and 150 °C have a stronger positive effect on the performance of MOS cement.

Key words: magnesium oxysulfate cement; crystal seed; synergistic effect; compressive strength; hydration product; microstructure

硫氧镁(MOS)水泥是以轻烧氧化镁粉和硫酸镁为主要原料混合配制而成的一种绿色胶凝材料,其体系为 $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元胶凝体系,此体系的主要水化产物为 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (318相)^[1]. MOS水泥具有质轻、防火阻燃、导热系数低、耐磨等优点,已被用作制备轻质防火板和装饰材料等建筑材料^[2-3],但由于块状的318相在常温常压下为亚稳态,会逐渐分解为玫瑰花瓣状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,致使MOS水泥28 d抗压强度不高于40 MPa^[4-5]. 研究发现,向MOS体系中掺入弱酸及其盐类外加剂后,MOS水泥的28 d抗压强度可提高至70 MPa,这归因于此类外加剂在MOS体系中发挥的吸附配位作用促进了MOS水泥生长出新的晶须状 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (517)晶体,优化了MOS水泥的孔结构^[6-10]. 这些外加剂改善了MOS水泥的长期力学性能,但在MOS体系中发挥的吸附配位效应抑制了活性氧化镁的水化,降低了MOS体系的水化速率,延长了MOS水泥的凝结时间,这并不利于MOS水泥早期力学性能的发展^[8,11-12].

研究表明,晶种的引入可加速无机盐结晶过程中与之晶型或立体构型相同的晶体生长^[13-16],如硅酸钙、钙矾石、 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{MgO}$ 和517晶相分别可作为硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、氯氧镁水泥和MOS水泥的晶种,为体系水化产物的析出提供成核位点,这有利于提高体系的水化速率. 因此,若将热处理后的517晶须掺入MOS水泥中,失去结晶水的517晶须可能会吸附水分子重新转化为517晶须,其在MOS体系水化前期发挥胶结作用的同时,生成的517晶体可进一步在MOS体系中发挥晶种作用促进体系中517晶体的生长,这有利于提高MOS水泥早期和后期的力学性能. 为了提高MOS水泥的水化速率和早期力学性能,本研究向MOS体系中掺入热处理前后的517晶须,研究了热处理前后的517晶须对MOS水泥凝结时间、抗压强度、物相组成、微观形貌和孔结构的影响,分析了利用热处理后的517晶须提高MOS水泥早期力学性能的可行性,并确定

了以热处理后的517晶须为晶种制备MOS水泥的掺量范围.

1 试验

1.1 原材料

轻烧氧化镁粉(LBM)产自辽宁海城镁菱有限公司,其中值粒径 $D_{50}=13.86\text{ }\mu\text{m}$,水合法测得其活性 MgO 含量¹⁾($\alpha\text{-MgO}$)为60.0%^[17],其化学组成见表1; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 产自辽宁营口,纯度为99.5%;柠檬酸为分析纯试剂,购自天津市瑞金特化学品有限公司;517晶须(SC)购自辽科大中驰镁建材研究院,其水化时间为28 d,中值粒径 $D_{50}=57.01\text{ }\mu\text{m}$. 图1及表2为本次试验所用517晶须的X射线衍射(XRD)图谱及其矿物相组成.

表1 轻烧氧化镁粉的化学组成

Table 1 Chemical composition of LBM powder

w/%					
MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Other
83.66	1.25	0.47	0.69	7.15	6.78

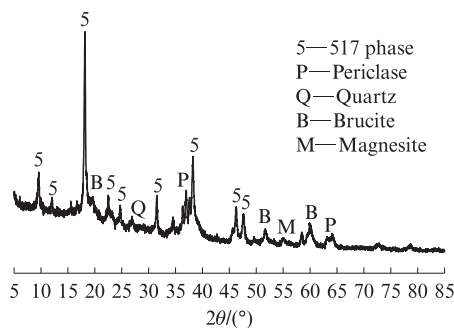


图1 517晶须的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of 517 whiskers

表2 517晶须的矿物相组成

Table 2 Mineral phases content of 517 whiskers

w/%					
517 phase	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgO	MgCO_3	SiO ₂	Amorphous phase
60.42	19.53	2.33	2.13	0.19	10.87

1.2 试件制备

研究^[18]表明517晶体受热后,在100 °C下失去3个

1)文中涉及的含量、掺量和比值等除特别说明外均为质量分数和质量比.

结晶水,生成 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下失去剩余4个结晶水生成 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$. 本文利用真空干燥箱在 100 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别对 517 晶须进行热处理,升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间为 1 h .

先将称量好的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和水混合搅拌至完全溶解,以获取所需浓度 (30 mol/L) 的硫酸镁溶液; 再将称量好的柠檬酸溶于所制硫酸镁溶液中,混合搅拌至柠檬酸完全溶解; 然后向混合溶液中倒入预先干混均匀的氧化镁粉和 517 晶须,继续混合搅拌 6 min ,以得到均匀的 MOS 水泥浆体; 最后将所得 MOS 浆体注入 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的钢模具中,经振动台振动后,置于空气中养护 24 h 后脱模,并将所得 MOS 试件置入恒温恒湿养护箱中,在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 (RH) 为 $60\% \pm 5\%$ 条件下,养护至不同龄期.

试验选用 $\alpha\text{-MgO}/\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $10:1:20$,柠檬酸掺量为 0.5% (以轻烧氧化镁粉质量计),热处理前后 517 晶须的掺量分别为 2% 、 4% (以轻烧氧化镁粉质量计). 以 Control 表示未掺加 517 晶须的 MOS 水泥试件; 以 T0D2、T0D4 表示外掺 2% 、 4% 未经热处理 517 晶须的 MOS 水泥试件; 以 T100D2、T100D4 表示外掺 2% 、 4% 经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 517 晶须的 MOS 水泥试件; T150D2、T150D4 表示外掺 2% 、 4% 经 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 517 晶须的 MOS 水泥试件.

1.3 测试方法

利用 Mastersizer 2000 型激光粒度分布仪检测了轻烧氧化镁粉与 517 晶须的激光粒度分布. 参照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度、凝结时间、安定性检验方法》,采用维卡仪测定 MOS 水泥浆体的初、终凝时间. 参照 GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》,检测 MOS 水泥的抗压强度,每组测试 6 个试件,结果取平均值. 用 X'Pert powder 型 X 射线衍射仪对 MOS 中物相组成进行定性分析 ($\text{Cu K}\alpha$, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描角度 $5^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速率 0.2 s/步). 并利用 Topas 6.0 软件根据 Rietveld 分析方法对 MOS 水泥中的矿物相进行定量分析. 试验中采用内标法 (湿法)^[3,19],内标物氧化锌 (分析纯) 与待测 MOS 水泥试件质量比为 $15:85$,计算 MOS 体系中的无定型水化产物含量 (A_{cm}). 并根据 Scherrer 公式计算水化产物的晶粒尺寸 (D_{hkl}):

$$D_{\text{hkl}} = \frac{k \cdot \lambda}{B_{\text{hkl}} \cdot \cos \theta_{\text{hkl}}} \quad (1)$$

式中: B_{hkl} 为 XRD 衍射峰半高宽; θ_{hkl} 为衍射角度; k 为常数, $k=0.89$; λ 为 X 射线衍射波长, $\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$.

称取 1.20 g 边长为 $3 \sim 5\text{ mm}$ 的 MOS 立方体试

块样品,利用 Pore Master 33 型压汞仪测定其孔隙率 (体积分数) 和孔隙分布. 取薄片状 MOS 样品放入烘箱中于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重,采用扫描电子显微镜 (SEM, SIGMA HD) 观察 MOS 样品断口处的微观形貌,样品检测前用铂金溅射镀膜 200 s .

2 结果与讨论

2.1 凝结时间与早期物相组成

掺入 517 晶须前后, MOS 水泥浆体的凝结时间见图 2. 由图 2 可见,掺入热处理前后的 517 晶须,均可以缩短 MOS 水泥浆体的初、终凝时间,且 MOS 水泥浆体的初、终凝时间随着 517 晶须掺量的提高而缩短; 掺入 4% 未经热处理 517 晶须的 MOS 水泥浆体初、终凝时间分别为 324 、 625 min ,较掺入 2% 未经热处理 517 晶须的 MOS 水泥浆体分别缩短了 9.5% 、 4.6% ,较空白样分别缩短了 26.0% 、 8.0% ; 掺入 4% 经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 517 晶须的 MOS 水泥浆体的初、终凝时间最短,分别为 302 、 587 min ,较掺入 4% 未经热处理 517 晶须的 MOS 水泥浆体分别缩短了 6.8% 、 6.1% ,这表明 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 较 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对 MOS 水泥浆体凝结时间的缩短效果更强.

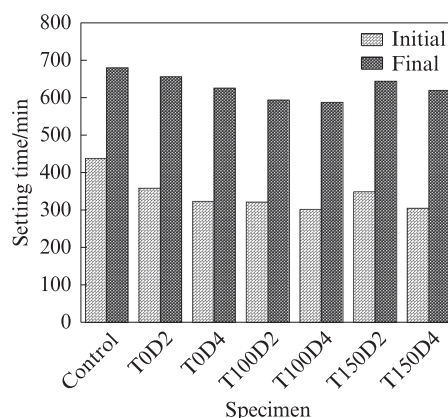


图2 MOS水泥浆体的凝结时间

Fig. 2 Setting time of MOS cement pastes

为了进一步研究热处理后 517 晶须对 MOS 体系水化早期物相组成的影响,利用 XRD 检测了掺入 517 晶须前后 MOS 试件水化 24 h 的物相组成,结果见图 3. 由图 3 可见:经 100 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的 517 晶须,均提高了 MOS 体系中 517 相晶体在 17.80° 处的衍射峰强度,这说明 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 的掺入促进了 MOS 体系中 517 相晶体的生长;与掺量为 4% 时相比,掺入 2% 热处理前后的 517 晶须后 MOS 水泥中 517 相晶体衍射峰强度更高;掺入 2% 经 100 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 517 晶须的 MOS 水泥中 517

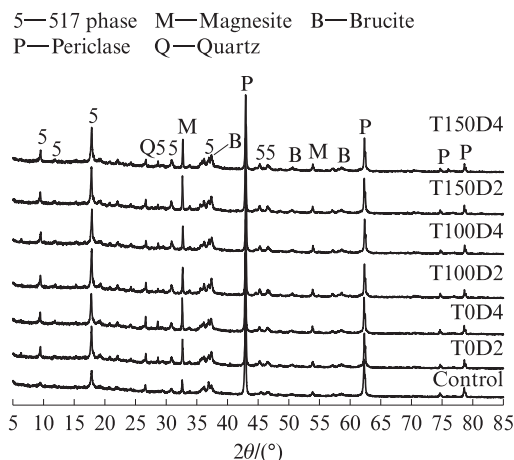


图3 MOS试件水化24 h的XRD图谱
Fig. 3 XRD patterns of MOS specimens hydrated for 24 h

相晶体衍射峰强度较掺入2%未经热处理517晶须的MOS水泥更高,这说明 $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4$ 较 $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 更有利于MOS体系中517相晶体的生长.

2.2 抗压强度

图4为掺入517晶须前后MOS试件的抗压强度.由图4可见:热处理前后的517晶须均提高了MOS水泥的1 d抗压强度;掺入2%热处理前后的517晶须后MOS试件早期和后期抗压强度提高;与空白样相比,掺入4%热处理前后的517晶须后MOS水泥28 d抗压强度降低,且MOS试件出现倒缩现象;掺入2%未经热处理517晶须的MOS试件1、7、28 d抗压强度较空白样分别提高了9.3%、24.5%、23.4%;掺入2%经150℃热处理517晶须的MOS试件1、7、28 d抗压强度较掺入2%未经热处理517晶须的MOS试件分别提高了10.7%、30.9%、4.4%;掺入2%经100℃热处理517晶须的MOS试件早期和后期抗压强度均最高,其1、7、28 d抗压强度较掺入2%未经热处理517晶须的MOS试件分别提高了15.0%、51.1%、21.7%.这说

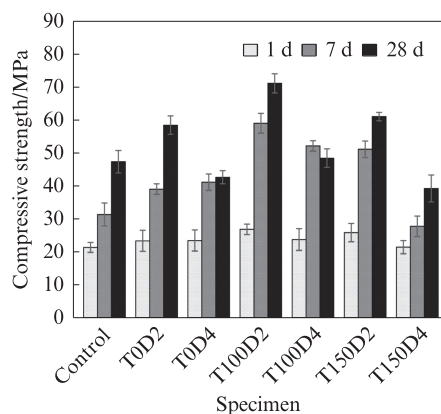


图4 MOS试件的抗压强度
Fig. 4 Compressive strength of MOS specimens

明 $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4$ 较 $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对MOS水泥的早期和后期强度提升效果更强,且 $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 增强效果最为突出.

2.3 物相组成

图5为掺入517晶须前后MOS试件28 d的XRD图谱.由图5可见,掺入热处理前后的517晶须,提高了MOS体系中517相晶体在 17.80° 处的衍射峰强度,降低了MgO在 42.95° 处和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 37.97° 处的衍射峰强度.这说明517晶须的掺入抑制了MgO水化形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

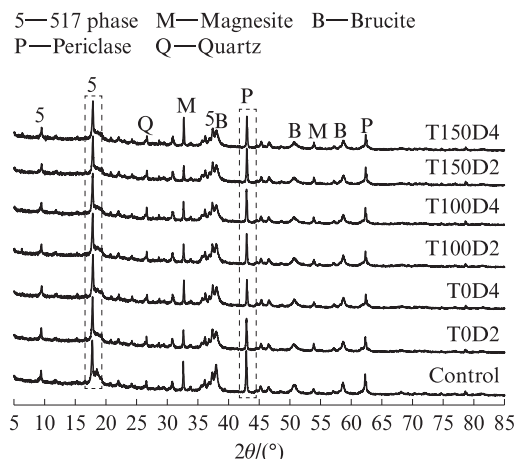


图5 MOS试件28 d的XRD图谱
Fig. 5 XRD patterns of MOS specimens at 28 d

图6给出了517相晶体(001晶面)和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (101晶面)的晶粒尺寸.由图6可见:空白样中517相和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶粒尺寸分别为56.13、12.30 nm;掺入2%热处理前后的517晶须,使MOS水泥中517相晶体的晶粒尺寸增大, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶粒尺寸减小;掺入2%未经热处理和经100、150℃热处理的517晶须后,MOS试件中517相晶粒尺寸较空白样分别提高了12.3%、25.5%、21.0%, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒尺寸较空白

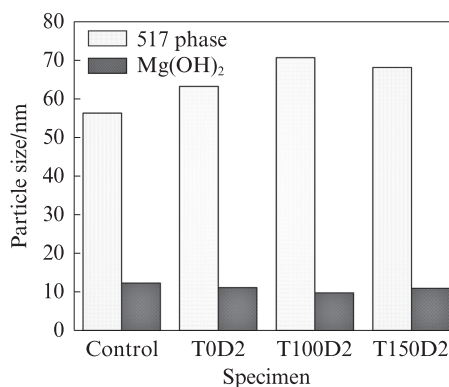


图6 MOS试件水化产物的晶粒尺寸
Fig. 6 Particle size of hydration products in MOS specimens

样分别降低了 9.6%、20.5%、11.1%。这说明热处理前后 517 晶须的掺入使 MOS 水泥中 517 相晶体生长发育更完整, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生长则受到抑制。此外, 掺入 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 较 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对 MOS 水泥中 517 相晶体正向生长(晶粒尺寸增加)的增强效果更好。

表 3 为 MOS 试件养护 28 d 后的矿物相组成。由表 3 可见, 热处理前后 517 晶须的掺入提高了 MOS 体系中 517 相的含量, 降低了 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含量。这说明经热处理前后的 517 晶须可以促进 MOS 水泥中活性 MgO 的水化, 抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成。为了进一步证实热处理后的 517 晶须在 MOS 体系中可发挥晶种作用以促进 MOS 体系中 517 相晶体的生

长, 依据 Rietveld 定量分析结果(表 3)计算了掺入热处理前后 517 晶须的 MOS 体系中 517 相的含量变化: 517 晶须掺量为 2% 的 MOS 试件中 517 相晶体含量为 0.67%; 掺入 2% 未经热处理和经 100、150 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的 517 晶须后, MOS 体系中的 517 相含量较空白样分别提高了 3.71%、6.94%、4.82%。这说明 517 晶须的掺入在 MOS 体系中起到晶种作用, 促进了体系中 517 相晶体的生长。此外, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 较 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 更有利于 MOS 体系中 MgO 水化形成 517 相晶体。

2.4 微观形貌及孔结构

图 7 为 MOS 试件水化至 8 h 及 28 d 的 SEM 图

表 3 MOS 试件养护 28 d 后的矿物相组成
Table 3 Mineral phase composition of MOS specimens at 28 d

Specimen	517 phase						Reliability factor(R_{wp})
		$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgO	MgCO_3	SiO_2	Amorphous phase	
Control	36.24	20.06	8.25	7.38	1.09	26.98	9.047
T0D2	40.62	17.21	6.37	6.92	1.17	27.71	10.238
T100D2	43.85	15.87	4.21	7.08	1.07	27.92	9.351
T150D2	41.73	16.28	5.84	7.31	1.19	27.65	9.485

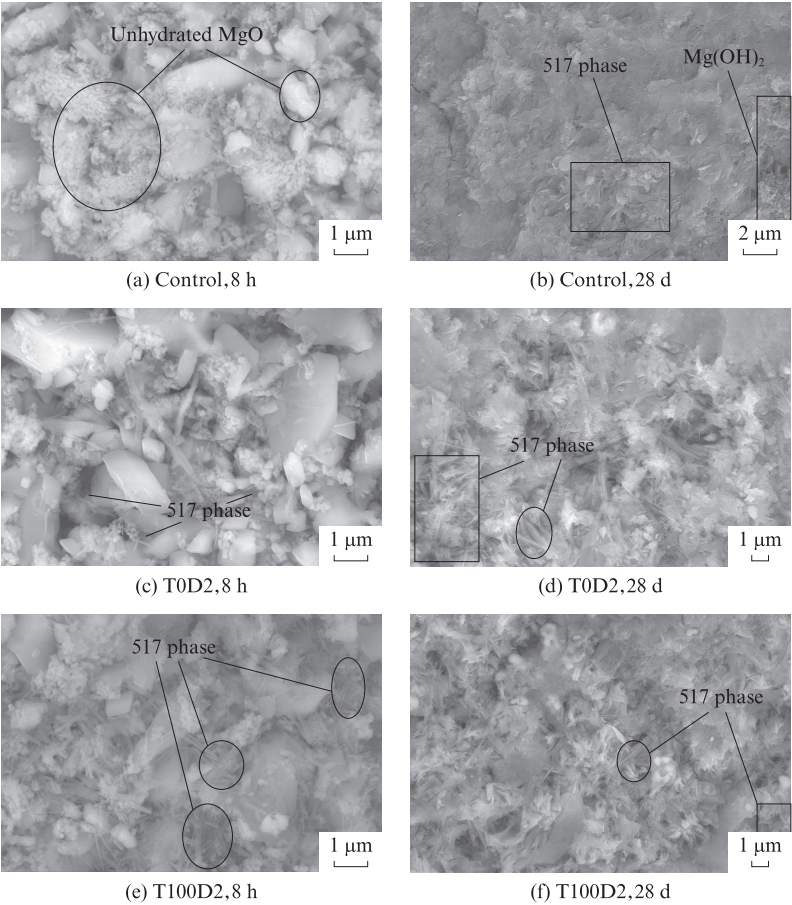


图 7 MOS 试件水化 8 h 和 28 d 的 SEM 图片
Fig. 7 SEM images of MOS specimens at 8 h and 28 d

片.由图7可见,未掺加517晶须的MOS试件基体中主要为未反应的 MgO 颗粒;掺加未经热处理517晶须的MOS试件T0D2基体中517相晶须填充在气孔内部;掺加热处理后517晶须的MOS试件T100D2基体中晶须状517相晶体交互生长,相互穿插;与掺加未经热处理517晶须的MOS试件相比,掺加经 100°C 热处理517晶须的MOS试件基体中存在更多的晶须状517相晶体,这说明经 100°C 热处理后的517晶须促进了MOS体系在水化早期517相晶体生长;空白组基体主要由517相晶须和片层状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组成;热处理前后517晶须的掺入均提高了MOS体系基体中517相晶须的长径比,这说明 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 有利于MOS体

系中(水化后期)517相晶体生长发育更完全.

图8为MOS试件养护28d的孔径分布和累积孔隙度曲线.由图8(a)可见:各组MOS试件的气孔孔径主要分布于 $10 \sim 1\,000\text{ nm}$;空白样的最可几孔径为 75.52 nm ,掺入2%未经热处理和经 100 、 150°C 热处理517晶须的MOS试件最可几孔径分别降低至 63.83 、 47.75 、 62.75 nm .这说明热处理前后517晶须均可降低MOS体系的气孔孔径.由图8(b)可见,空白组、掺入2%未经热处理和经 100 、 150°C 热处理517晶须的MOS试件总孔隙率分别为 9.39% 、 8.98% 、 7.92% 和 8.48% ,说明热处理前后517晶须均可降低MOS体系的总孔隙率,从而提高MOS试件的抗压强度.

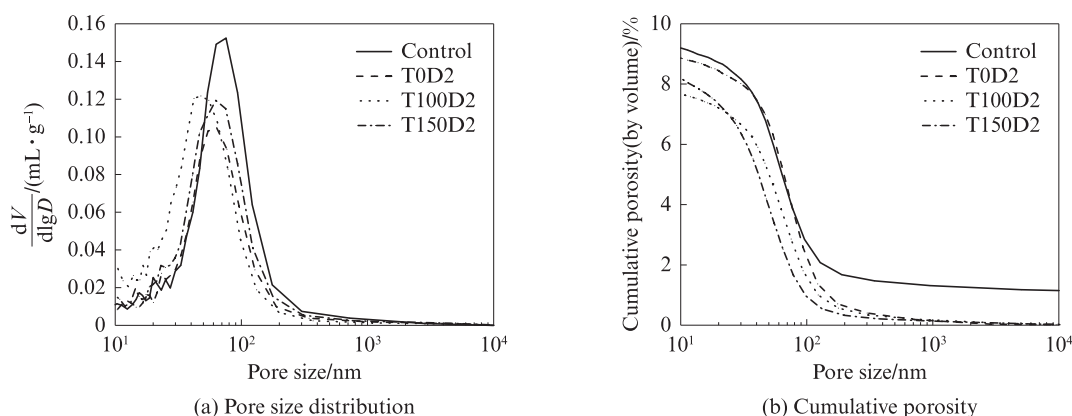


图8 MOS试件养护28d的孔径分布和累积孔隙度曲线

Fig. 8 Pore size distribution and cumulative porosity curves of MOS specimens at 28 d

2.5 热处理517晶须浸水后的物相组成

为了进一步证实经热处理后的517晶须在MOS体系中可发挥胶结作用,从而提高体系抗压强度,本文将热处理后的517晶须置于去离子水中浸泡3d,并利用XRD检测浸水前后的物相组成,结果见图9.由

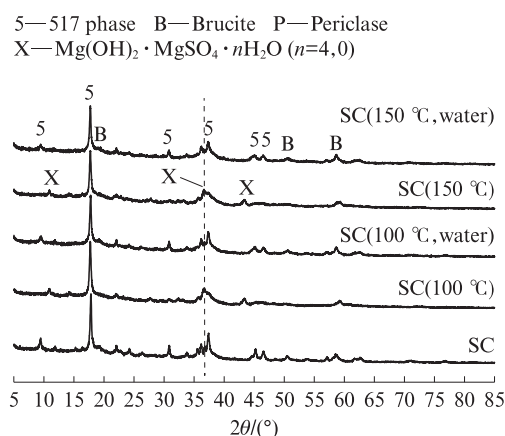


图9 热处理后的517晶须浸水前后的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of heated 517 whiskers before and after soaking in water

图9可见:517晶须经 100 、 150°C 热处理后,体系中517相晶体均消失,这归因于517相晶体在 100 、 150°C 条件下分别失去3、7个结晶水,分解为 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4^{[18]}$;经 100 、 150°C 热处理后的517晶须浸水3d后, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 均可吸附水分子重新转变为517相晶体.说明经 100 、 150°C 热处理后的517晶须作为晶种在MOS体系水化早期阶段会发挥胶结作用.经热处理后的517晶须在MOS体系中发挥胶结作用的同时,形成的517相晶体可作为晶种进一步促进MOS水泥体系中517相晶体的生长,因此, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 较 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对MOS水泥早期力学性能提升效果更明显.

3 结论

(1)掺入2%的517晶须后,MOS水泥的28d抗压强度提高了 23.4% .这归因于517晶须可作为晶种促进MOS体系中517相晶体的生长.

(2) $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 在 MOS 浆体中可通过吸附水分子重新恢复 517 相晶体结构. 其在 MOS 体系中发挥胶结作用的同时, 形成的 517 相晶体可作为晶种进一步促进 MOS 体系中 517 相晶体的生长, 缩短了 MOS 水泥的初、终凝时间, 降低了 MOS 水泥的总孔隙率, 提高了 MOS 水泥的早期和后期抗压强度.

(3) 热处理前后 517 晶须作为 MOS 体系晶种的掺量宜为 2%. 此外, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 作为晶种较 517 相更有利于 MOS 体系中 517 相晶体的生长, 且对 MOS 水泥早期和后期抗压强度的提升效果更强. 掺入 2% 经 100 °C 热处理 517 晶须的 MOS 水泥 1、7、28 d 的抗压强度较掺入 2% 未经热处理 517 晶须的 MOS 水泥分别提高了 15.0%、51.1% 和 21.7%.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] WANG R, QIN L, GAO X J. Mechanical strength and water resistance of magnesium oxysulfate cement based lightweight materials [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 109: 103554.
- [3] CHEN X Y, ZHANG T T, CHEESEMAN C R, et al. Production of rapid-hardening magnesium oxysulfate (MOS) cement containing boric acid [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2022, 34(5): 04022045.
- [4] 靳凯戎, 许星星, 陈啸洋, 等. 花岗岩石粉对硫氧镁水泥耐水性能的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(8): 767-772.
JIN Kairong, XU Xingxing, CHEN Xiaoyang, et al. Effect of granite powder on compressive strength and water resistance of magnesium oxysulfate cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(8): 767-772. (in Chinese)
- [5] 胡智淇, 关岩, 毕万利. 含镁碳酸盐矿物对硫氧镁水泥耐水性的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(2): 184-191.
HU Zhiqi, GUAN Yan, BI Wanli. Effect of magnesium carbonate minerals on water resistance of magnesium oxysulfate cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(2): 184-191. (in Chinese)
- [6] 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.
- [7] GUO T, WANG H F, YANG H J, et al. The mechanical properties of magnesium oxysulfate cement enhanced with 517 phase magnesium oxysulfate whiskers [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 150: 844-850.
- [8] 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 Building Materials*, 2018, 169: 697-704.
- [9] 巴明芳, 许浩锋, 朱杰兆, 等. 活性混合材对改性硫氧镁胶凝材料性能的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(4): 763-770.
BA Mingfang, XU Haofeng, ZHU Jiezhao, et al. Effects of active admixtures on properties modified magnesium oxysulfate cemented materials [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(4): 763-770. (in Chinese)
- [10] 巴明芳, 薛涛, 朱杰兆, 等. 水玻璃对硫氧镁胶凝材料强度稳定性和耐水性的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2019, 22(6): 963-970.
BA Mingfang, XUE Tao, ZHU Jiezhao, et al. Effects of sodium silicate on strength stability and water resistance of magnesium oxy-sulfate cemented materials [J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 22(6): 963-970. (in Chinese)
- [11] QIN L, GAO X J, LI W G, et al. Modification of magnesium oxysulfate cement by incorporating weak acids [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30(9): 4018209.
- [12] 许星星, 李晶, 陈啸洋, 等. 蔗糖和活性氧化镁对硫氧镁水泥水化进程的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(2): 193-199.
XU Xingxing, LI Jing, CHEN Xiaoyang, et al. Effect of sucrose and active magnesia on hydration process of magnesium oxysulfate cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(2): 193-199. (in Chinese)
- [13] AL-WAKEEL E I, EI-KORASHY S A, UOSSEF N, et al. Promotion effect of C-S-H-phase nuclei on building calcium silicate hydrate phases [J]. *Cement and Concrete Composites*, 1999, 21(3): 173-180.
- [14] YU J C, QIAN J S, TANG J Y, et al. Effect of ettringite seed crystals on the properties of calcium sulphoaluminate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 207: 249-257.
- [15] ZHANG X, GE S J, WANG H N, et al. Effect of 5-phase seed crystal on the mechanical properties and microstructure of magnesium oxychloride cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 150: 409-417.
- [16] WU C Y, LUO K J, ZHANG H F, et al. Effects of 5·1·7 phase seed crystal on performance on magnesium oxysulfate cement [J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2019, 17(10): 603-615.
- [17] CHAU C K, LI Z. Accelerated reactivity assessment of light burnt magnesium oxide [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2010, 91(5): 1640-1645.
- [18] RUNCEVSKI 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.
- [19] ZHAO J Y, XU J H, CUI C Y, et al. Stability and phase transition of 5·1·7 phase in alkaline solutions [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 258: 119683.