

文章编号:1007-9629(2024)08-0733-11

摩尔比对 MMOS 水泥力学性能和变形行为的影响及机理

巴明芳¹, 马哲洋¹, 纪璐鑫¹, 崔嘉铭¹, 柳俊哲^{2,*}

(1. 宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211;

2. 青岛农业大学 建筑工程学院, 山东 青岛 266109)

摘要:研究了原材料摩尔比($n(\text{MgO}):n(\text{MgSO}_4):n(\text{H}_2\text{O})$)对改性硫氧镁(MMOS)水泥力学性能和变形行为的影响,并采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及热重分析(TG)等测试技术对其机理进行分析.结果表明:MMOS 水泥的抗压强度和抗折强度随着水硫比和氧硫比的提高均呈提升趋势.其中原材料摩尔比为 10:1:12 时,水泥力学性能最优.不同摩尔比 MMOS 水泥在 56 d 龄期内均呈膨胀变形,其中总变形随水硫比和氧硫比的提高呈减小趋势;自收缩变形随水硫比的提高而减小,随氧硫比的提高呈先增后减趋势.这主要是由于硬化后不同摩尔比 MMOS 水泥中的水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 5·1·7 相($5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)含量各有不同.当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量减少,而 5·1·7 相含量增加时,MMOS 水泥的膨胀变形量降低,同时其抗折强度和抗压强度有所提升.

关键词:摩尔比;改性硫氧镁水泥;力学性能;体积变形;机理分析

中图分类号:TU526

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.08.009

Effect of Molar Ratio on Mechanical Properties and Deformation Behavior of Modified Magnesium Oxysulfate Cement and Its Mechanism

BA Mingfang¹, MA Zheyang¹, JI Luxin¹, CUI Jiaming¹, LIU Junzhe^{2,*}

(1. School of Civil Engineering and Geographical Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. College of Architecture Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: The effect of the molar ratio ($n(\text{MgO}):n(\text{MgSO}_4):n(\text{H}_2\text{O})$) in the raw materials on the mechanical properties and deformation characteristics of modified magnesium oxysulfide (MMOS) cement was studied, and the mechanism was analyzed by testing techniques, such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG). The results show that the compressive strength and flexural strength of MMOS cement matrix shows an increasing trend with the increase of water-sulfur ratio and oxygen-sulfur ratio. The specimen with a molar ratio of 10:1:12 has the highest compressive and flexural strength. The deformation of MMOS cement specimens with different molar ratios during the period from completion of pouring to 56 days of curing is mainly expansion deformation. The total deformation of MMOS cement specimens shows a decreasing trend with the increase of water-sulfur ratio and oxygen-sulfur ratio, while the autogenous deformation shows a decreasing trend with the increase of water-sulfur ratio and a first increasing and then decreasing trend with the increase of oxygen-sulfur ratio. The MMOS cement specimens with different molar ratios exhibit differences in expansion deformation, mainly due to the different contents of hydration products

收稿日期:2023-10-11; 修订日期:2023-12-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51978346)

第一作者:巴明芳(1975—),女,山东滨州市人,宁波大学教授,博士生导师,博士.E-mail:bamingfang@nbu.edu.cn

通讯作者:柳俊哲(1964—),男,黑龙江五常人,青岛农业大学教授,博士生导师,博士.E-mail:junzhe.liu@163.com

Mg(OH)₂, 5·1·7 phase (5Mg(OH)₂·MgSO₄·7H₂O) and unreacted MgO phase in the hardened matrix. When the content of Mg(OH)₂ decreases and the content of 5·1·7 phase increases, the expansion deformation phenomenon of MMOS cement specimens weakens, while their flexural strength and compressive strength are improved.

Key words: molar ratio; modified magnesium oxysulfide (MMOS) cement; mechanical property; volume deformation; mechanism analysis

改性硫氧镁(MMOS)水泥作为一种新型绿色镁质胶凝材料,与硅酸盐水泥相比,其制备所需的原材料轻烧MgO煅烧温度仅为600~900℃^[1-4],能够显著降低能源消耗.此外,MMOS水泥还具备生产工艺简单、轻质高强、制造成本低廉等诸多优势^[5-10].因此,推广MMOS水泥并将其广泛应用于土木工程领域,不仅能够积极响应中国低碳发展的号召,还能有力推动全球低碳化进程的发展^[11].

近年来,关于MMOS水泥的研究重点多聚焦于提升其力学性能和耐水性^[12-18]方面,对其体积变形及其变形机理的研究较少.混凝土因收缩或膨胀所导致的开裂会直接影响结构的耐久性.因此,优化MMOS水泥的体积变形特性,对于延长工程使用寿命及实现可持续发展至关重要^[19-20].郑直等^[7]研究发现,掺入质量分数为1.8%的柠檬酸可有效抑制硫氧镁水泥的收缩现象;Qin等^[21]进一步证明,添加柠檬酸、硼酸和柠檬酸钠均有利于改善硫氧镁水泥的变形行为.此外,Zhang等^[22]发现,通过引入粉煤灰,利用其引起的早期膨胀效应,可以有效降低硫氧镁水泥的干燥收缩.以上研究主要依赖于外掺改性剂来优化MMOS水泥基材料的收缩性能.除了外掺改性剂,郑安然等^[23]和单继元^[24]还通过调整MMOS水泥的摩尔比来降低其干燥收缩值,这为优化材料性能提供了另一种有效途径.然而,当前对于MMOS水泥体积变形的研究,特别是在浇筑完成至养护一定龄期后其自由变形行为的发展演化特征方面,仍缺乏系统研究.

鉴于此,本文深入探讨不同原材料摩尔比MMOS水泥在一定养护龄期内的力学性能、变形行为及机理,以期MMOS水泥在土木工程结构中的广泛应用提供坚实的技术支持.

1 试验

1.1 原材料及配合比

试验选用宁波新佳公司产工业级七水硫酸镁(MgSO₄·7H₂O),化学组成(质量分数,文中涉及的组成、水灰比等除特别注明外均为质量分数或质量比)见表1,七水硫酸镁质量分数为98.1%;轻烧氧化镁为海城华丰镁业有限公司产工业级85粉,经水合法^[25]测定其活性指数为65.0%,氧化物组成见表2.试验用分析纯柠檬酸(CA)由天津北辰方正试剂厂生产.图1、2

分别为轻烧氧化镁的X射线衍射(XRD)图谱和粒度分布.由图1可见,轻烧氧化镁中除MgO外,还含有少量Al₂O₃.由图2可见,轻烧氧化镁的主要粒径分布在1~2 μm和20~50 μm.

表1 七水硫酸镁的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of magnesium sulfate heptahydrate

Unit: %					
MgSO ₄	MgCl ₂	NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	Other
47.85	0.50	0.50	0.50	50.24	0.41

表2 轻烧氧化镁的氧化物组成

Table 2 Oxide composition (by mass) of light-burned magnesium oxide

Unit: %				
MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	IL
82.71	5.87	5.50	3.62	2.30

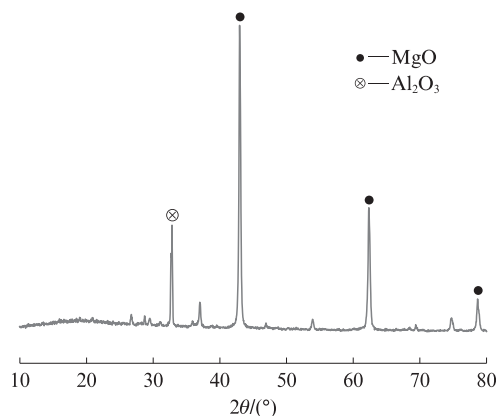


图1 轻烧氧化镁的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of light-burned magnesium oxide

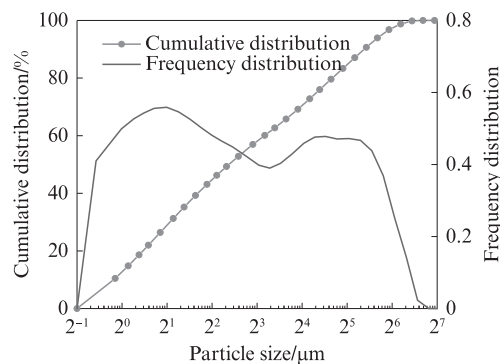


图2 轻烧氧化镁的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of light-burned magnesium oxide

原材料摩尔比($n(\text{MgO}) : n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O})$)按照氧化镁的反应活性确定.MMOS水泥净浆配合比如表3所示.

1.2 试验方案

1.2.1 MMOS水泥的力学性能试验

按表3配合比制备3组尺寸为160 mm×

40 mm×40 mm的MMOS水泥试件.在其表面覆盖保鲜膜,先置于养护室((20±2) °C、相对湿度为(70±2)%)内养护24 h;脱模后再将其放入(20±2) °C、相对湿度(90±5)%的养护室内,继续养护至7、28、56 d,测定各养护龄期下的抗折强度和抗压强度,试验值取3组试件的平均值.

表3 MMOS水泥净浆配合比

Table 3 Mix proportions of modified magnesium oxysulfate cement pastes

$n(\text{MgO}) : n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O})$	Mix proportion/(kg·m ⁻³)			
	MgO	MgSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O	CA
10:1:12	1 066.0	426.0	374.0	5.3
9:1:12	995.0	442.0	388.0	5.0
8:1:12	920.0	460.0	404.0	4.6
8:1:11	952.0	476.0	383.0	4.8
8:1:10	987.0	493.0	361.0	4.9

1.2.2 MMOS水泥的体积变形试验

按表3配合比制备2组尺寸为160 mm×40 mm×40 mm的试件,分别测定其自收缩变形和总收缩变形.在其表面覆盖保鲜膜,置于养护室((20±2) °C、相对湿度为(70±2)%)内养护24 h.脱模后将其中1组试件用保鲜膜封住,隔绝水汽交换并继续放于室内养护;另外1组试件直接置于(20±2) °C、相对湿度为(90±5)%的养护室内养护.需要说明的是,用于体积变形试验的所有装置均须提前移入相应养护条件下预置4 h.进行体积变形测试时,先将千分表固定于支架上,再将试件置于底座上,调整千分表探头,使其接触到试件表面并记录初始数据.试验过程中持续实时记录千分表读数,两者之差即为试件的线性收缩值(ΔL_t ,mm),计算式为:

$$\Delta L_t = L_t - L_0 \quad (1)$$

式中: L_t 为试件养护 t d时的长度,mm; L_0 为试件的初始长度,mm.

1.2.3 MMOS水泥的微观测试

按照表3配合比制备2组尺寸为2 mm×2 mm×2 mm净浆试件,分别养护至7、56 d,取部分试件碎块置于无水乙醇中浸泡1 d,终止水化并研磨成粉末试样.采用Purkinjie General Instrument XRD-3型Cu靶XRD进行物相分析;采用德国Bruker Optics产Tensor27型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪进行红外光谱分析;采用美国TA公司产SDT Q600型同步热分析仪进行热重分析(TG);采用S-4800型扫描电镜(SEM)观察试样微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 摩尔比对MMOS水泥力学性能的影响

将氧硫比($n(\text{MgO}) : n(\text{MgSO}_4)$)固定为8:1,研究水硫比($n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{MgSO}_4)$)对MMOS水泥试件抗折强度和抗压强度的影响,结果见图3.由图3可见,随着养护龄期的延长,不同摩尔比MMOS水泥

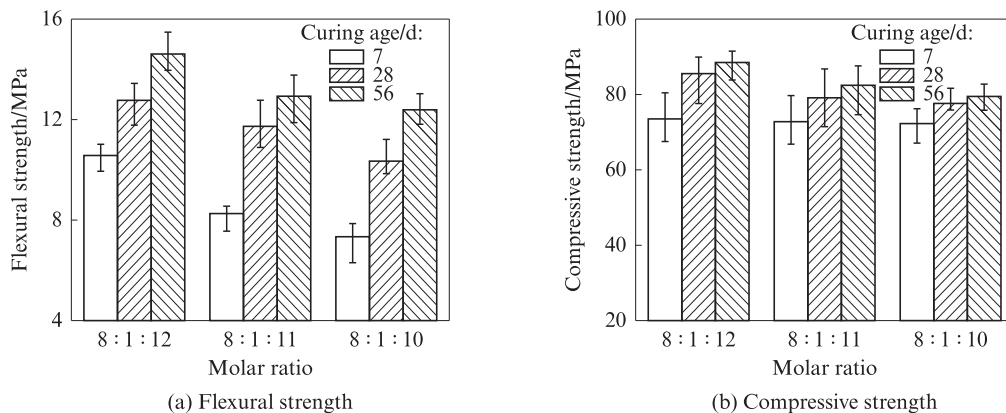


图3 水硫比对MMOS水泥试件抗折强度和抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of water-sulfur ratio on flexural strength and compressive strength of MMOS cement specimens

试件的抗折强度和抗压强度均明显增大,且抗折强度增大趋势更加显著;随着水硫比的提高,7、28、56 d龄期时 MMOS 水泥试件的抗折强度和抗压强度均呈增大趋势;当水硫比为 12:1 时试件强度最高,其 56 d 抗折强度和抗压强度分别为 14.6、88.5 MPa.

将水硫比固定为 12:1,研究氧硫比对 MMOS 水泥试件抗折强度和抗压强度的影响,结果见图 4. 由

图 4 可见:随着养护龄期的延长,不同摩尔比 MMOS 试件的抗折强度和抗压强度均呈增大趋势;随着氧硫比的提高,MMOS 水泥试件各龄期的抗折强度和抗压强度虽有所增大,但增幅并不明显,尤其是 7 d 龄期的 MMOS 水泥试件. 综上,当水硫比为 12:1 时,氧硫比为 10:1 的 MMOS 水泥试件的抗折强度和抗压强度最高.

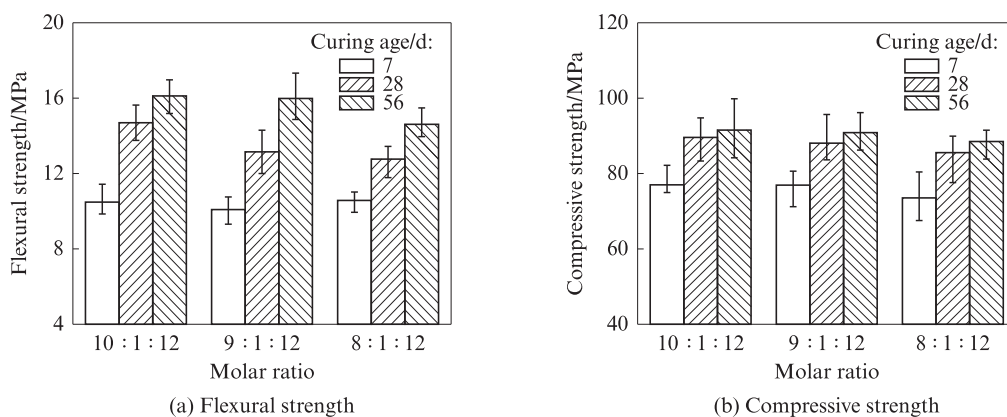


图 4 氧硫比对 MMOS 水泥试件抗折强度和抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of oxygen-sulfur ratio on flexural strength and compressive strength of MMOS cement specimens

2.2 摩尔比对 MMOS 水泥变形特征的影响

将氧硫比固定为 8:1,研究水硫比对 MMOS 水泥试件变形特征的影响,结果见图 5. 由图 5 可见:不同摩尔比 MMOS 水泥试件的自变形和总变形均为膨胀变形;随着水硫比的提高,各试件的自变形和总变形均呈明显降低趋势. 对比图 5(a)、(b)可知:摩尔比为 8:1:10 和 8:1:11 的 MMOS 水泥试件总变形产生的膨胀在一定程度上小于自变形产生的膨胀;而摩尔比为 8:1:12 的试件总变形产生的膨胀量稍大于自收缩变形产生的膨胀. 这是因为水泥的总变形主要由干燥变形和自收缩变形组成. 在干燥变形方面,当水硫比为 10:1、11:1、12:1 时,对应试件的水灰比均超过 0.42. 一旦水灰比超过这一阈值,水泥便拥有

足够的水分进行充分水化. 然而,随着水灰比的进一步增加,浆体内部的可用自由水增多,同时毛细孔压力降低,从而导致干燥收缩变形降低^[26]. 这一机制解释了为何干燥收缩会随着水硫比的增加而降低的试验结果. 由于干燥变形所导致的变形值相对水化引起的自收缩变形值小,因此,这 3 个摩尔比的 MMOS 水泥试件整体上仍呈现膨胀变形的特征.

将水硫比固定为 12:1,研究氧硫比对 MMOS 水泥试件变形特征的影响,结果见图 6. 由图 6 可见:随着氧硫比的提高,MMOS 水泥试件因水化导致的自收缩变形和总变形均呈明显增大趋势. 对比图 6(a)、(b)可知:摩尔比为 9:1:12 和 10:1:12 的 MMOS 水泥试件总变形产生的膨胀在一定程度上小于自收缩变

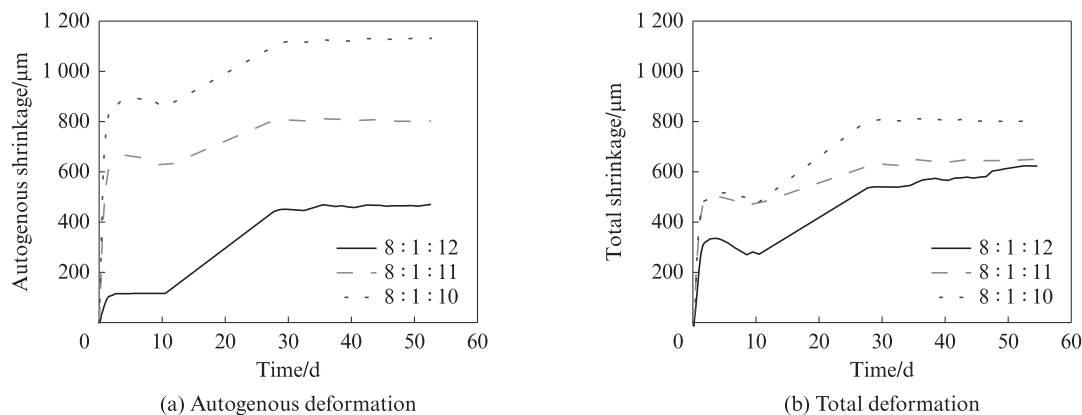


图 5 水硫比对 MMOS 水泥试件变形特征的影响

Fig. 5 Effect of water-sulfur ratio on deformation characteristic of MMOS cement specimens

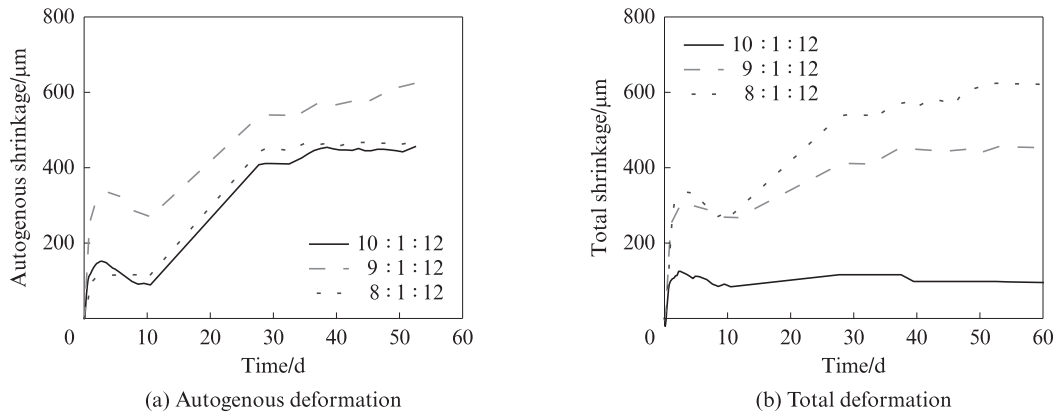


图6 氧硫比对MMOS水泥试件变形特征的影响
Fig. 6 Effect of oxygen-sulfur ratio on deformation characteristic of MMOS cement specimens

形产生的膨胀;而摩尔比为8:1:12的试件总变形产生的膨胀稍大于自收缩变形产生的膨胀.摩尔比为8:1:12的MMOS水泥试样在上文已有解释,摩尔比为9:1:12和10:1:12的试样由于失水导致的干燥变形带来收缩效果,抵消了部分水化导致的膨胀,同样由于干燥变形带来的变形值相对水化导致的变形值小,所以MMOS水泥试件整体上还是呈膨胀变形特征.

2.3 摩尔比对MMOS水泥物相组成和微观形貌的影响

2.3.1 不同摩尔比MMOS水泥水化产物的物相组成分析

将氧硫比固定为8:1,不同水硫比MMOS水泥试样的红外光谱见图7.由图7可见:(1)水硫比不同的3种MMOS水泥试样中528 cm⁻¹处的吸收峰为SO₄²⁻的弯曲振动峰;1 103 cm⁻¹处的吸收峰为SO₄²⁻中SO₃-O的伸缩振动峰;1 450 cm⁻¹处的吸收峰为CO₃²⁻的不对称伸缩振动峰;1 640 cm⁻¹处的吸收峰

为结晶水中的HO-H弯曲振动峰;3 654 cm⁻¹处的吸收峰为MgO-H的不对称伸缩振动峰.(2)当水化反应进行至56 d时,水硫比为12:1(即摩尔比为8:1:12)的MMOS水泥试样的MgO-H峰面积最小,表明该试样中的Mg(OH)₂含量最低.

将水硫比固定为12:1,研究氧硫比对MMOS水泥试样物相组成的影响,其红外光谱见图8.由图8可见:(1)随着氧硫比的提高,水化反应至7 d时MMOS水泥试样中的SO₄²⁻、CO₃²⁻和MgO-H反对称伸缩振动峰面积先减后增,表明MMOS水泥试样中的5Mg(OH)₂·MgSO₄、MgCO₃和Mg(OH)₂含量先减后增.(2)水化反应至7 d时,氧硫比为10:1(即摩尔比为10:1:12)的MMOS水泥试样中CO₃²⁻和MgO-H峰宽最大,说明其MgCO₃和Mg(OH)₂含量最多.(3)水化反应至56 d时,氧硫比为10:1(即摩尔比为10:1:12)的MMOS水泥试样中CO₃²⁻和MgO-H峰宽最小,说明其MgCO₃和Mg(OH)₂含量最少.

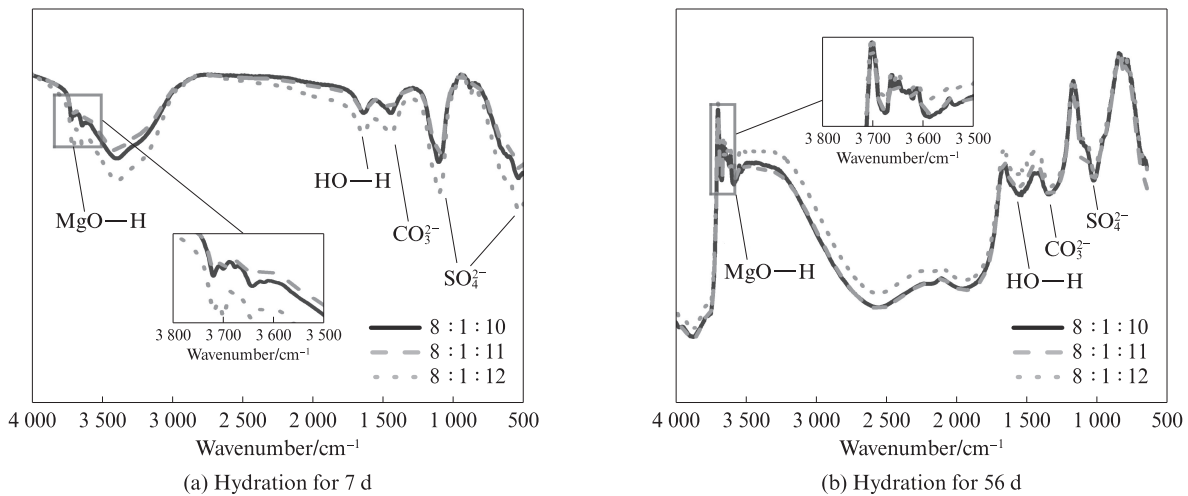


图7 不同水硫比MMOS水泥试样的红外光谱
Fig. 7 FTIR spectra of MMOS cement samples with different water-sulfur ratios

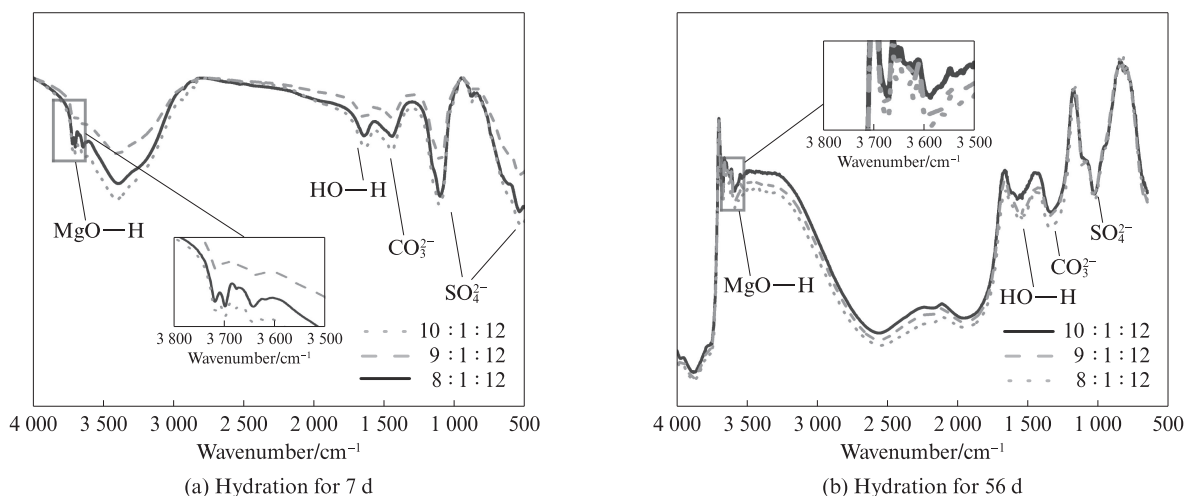


图8 不同氧硫比MMOS水泥试样的红外光谱

Fig. 8 FTIR spectra of MMOS cement samples with different oxygen-sulfur ratios

固定氧硫比为8:1,对不同水硫比MMOS水泥试样进行热重分析,其TG-DTG曲线如图9所示.图9中DTG曲线显示,MMOS水泥试样在84、126、403、605℃下存在分解吸热峰,其中前2个峰为5·1·7相结晶水的分解,第3个峰为碱式硫酸镁($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$)结合水及氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)的分解,第4个峰为碳酸镁(MgCO_3)脱碳反应^[27].图9中TG曲线显示:5·1·7相在81~250℃下失去结晶水得到 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ (反应式见式(2));300~450℃下 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 被分离出来,进而分解为 MgO (反应式见式(4));500~600℃下

MgCO_3 中的 CO_3^{2-} 转化为 CO_2 (反应式见式(5)).对比图9(a)、(b)可知:在7、56 d时,不同水硫比MMOS水泥试样分解吸热峰的温度接近,分解速率基本一致;此外,试样水化56 d时的第3个分解吸热峰面积明显大于水化早期,表明水化后期生成了较多的碱式硫酸镁和氢氧化镁等水化产物.

对水化56 d试样在300~450℃下的DTG曲线进行分峰拟合,得出其 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 含量,结果见表4^[28].由表4可知:(1)随着水硫比的提高,MMOS水泥试样中 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含量分别呈递增和递减趋势.(2)水硫比

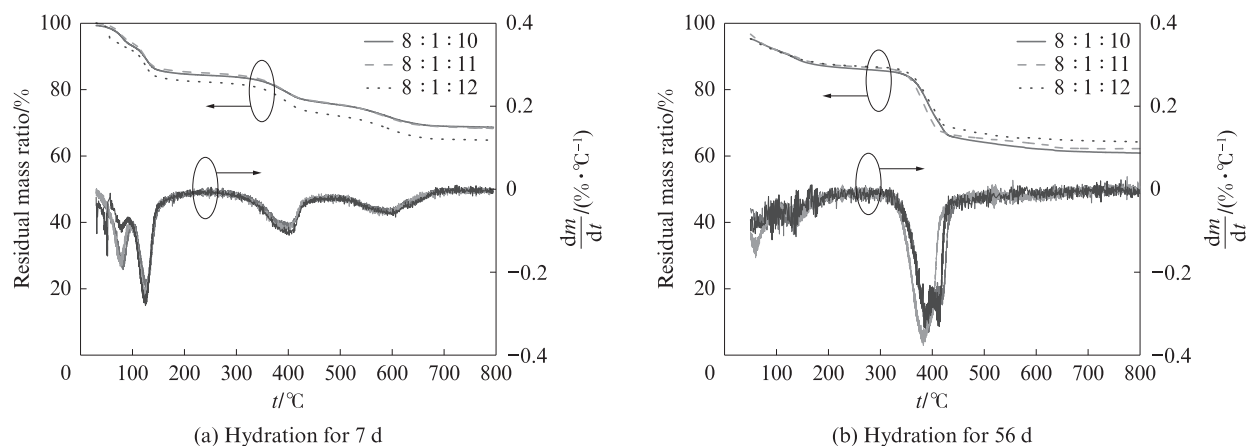


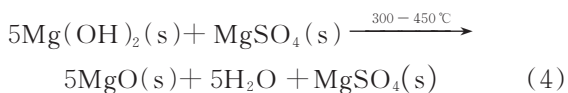
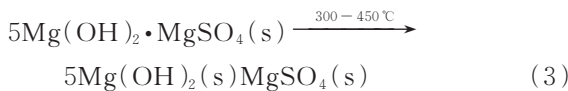
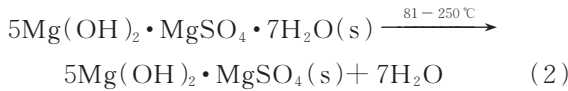
图9 不同水硫比MMOS水泥试样的TG-DTG曲线

Fig. 9 TG-DTG curves of MMOS cement samples with different water-sulfur ratios

表4 不同水硫比MMOS水泥试样的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 含量Table 4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ contents in MMOS cement samples with different water-sulfur ratios

$n(\text{MgO}):n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})$	$\omega(\text{Mg}(\text{OH})_2)/\%$	$\omega(5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4)/\%$
8:1:10	36.7	20.5
8:1:11	20.5	22.4
8:1:12	16.9	32.5

为12:1的水化试样中 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 含量最多,为32.5%。MMOS水泥的强度提升主要依赖于 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 的生成,这与其较高的宏观力学性能相吻合^[29]。(3)水硫比为10:1的水化试样中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量最多,为36.7%。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成导致MMOS水泥体积膨胀^[30],这解释了其较大体积变形的原因。



固定水硫比为12:1,对不同氧硫比MMOS水泥试样进行热重分析,其TG-DTG曲线如图10所示。由图10可见:不同氧硫比MMOS水泥试样分解速率基本一致;其中的氢氧化镁及碱式碳酸镁分解吸热峰所围面积随着水化时间的延长而增大,表明生成了较多的水化产物。对水化试样56 d的DTG曲线在300~450 °C进行分峰拟合,得出其 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 含量,如表5所示。由表5可知,随着水硫比的提高,水化试样中的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量均呈现递增趋势;氧硫比为10:1:12的水化试样中的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 含量最多,为28.6%。 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 对硫氧镁水泥的强度贡献大,因此其展现出更高的宏观力学性能。

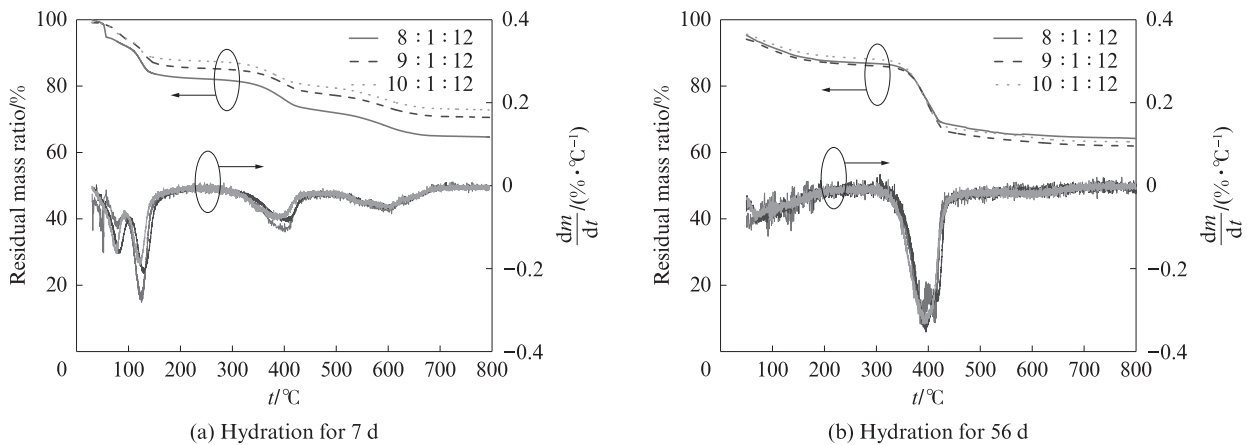


图10 不同氧硫比MMOS水泥试样的TG-DTG曲线

Fig. 10 TG-DTG curves of MMOS cement samples with different oxygen-sulfur ratios

表5 不同氧硫比MMOS水泥试样的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ 含量

Table 5 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ contents in MMOS cement samples with different oxygen-sulfur ratios

$n(\text{MgO}):n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})$	$w(\text{Mg}(\text{OH})_2)/\%$	$w(5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4)/\%$
8:1:10	26.0	17.2
8:1:11	36.1	19.2
8:1:12	34.4	28.6

图11为不同水硫比MMOS水泥试样的XRD图谱。由图11可见:随着水硫比的提高,MMOS水泥试样的水化产物种类不变,但含量有所变化;无论是养护前期还是养护后期(整个水化过程),随着水硫比的提高,试样中的水化产物5·1·7相的衍射峰强度逐渐增大, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强度逐渐减小。5·1·7相的生成是MMOS水泥基体早期力学性能提升的主要原因,而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体生长产生的膨胀导致MMOS水泥基体体积变形。这也解释了摩尔比为8:1:12的MMOS水泥试样体积变形小,抗折强度和抗压强度高的原因。

图12为不同氧硫比MMOS水泥试样的XRD图谱。由图12可见:(1)随着氧硫比的提高,MMOS水泥试样的水化产物种类并没有发生改变,但水化产物的含量有所变化。这意味着,尽管反应类型未发生变化,但反应程度或产物数量受到了影响。(2)对于水化7 d的MMOS水泥试样,随着氧硫比的提高, MgO 的衍射峰强度增加,而5·1·7相的衍射峰强度逐渐降低。这表明氧硫比的提高延缓了MMOS水泥基体的早期水化反应,5·1·7相生成量的降低表现为力学性能下降。(3)当养护龄期为56 d时, MgO 的衍射峰强度降低,而5·1·7相的衍射峰

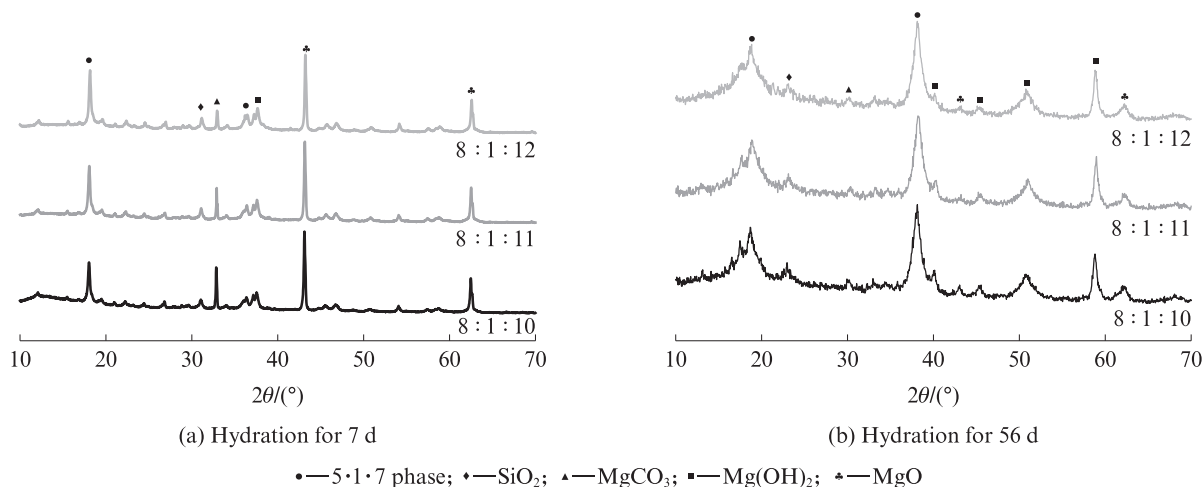


图 11 不同水硫比 MMOS 水泥试样的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of MMOS cement samples with different water-sulfur ratios

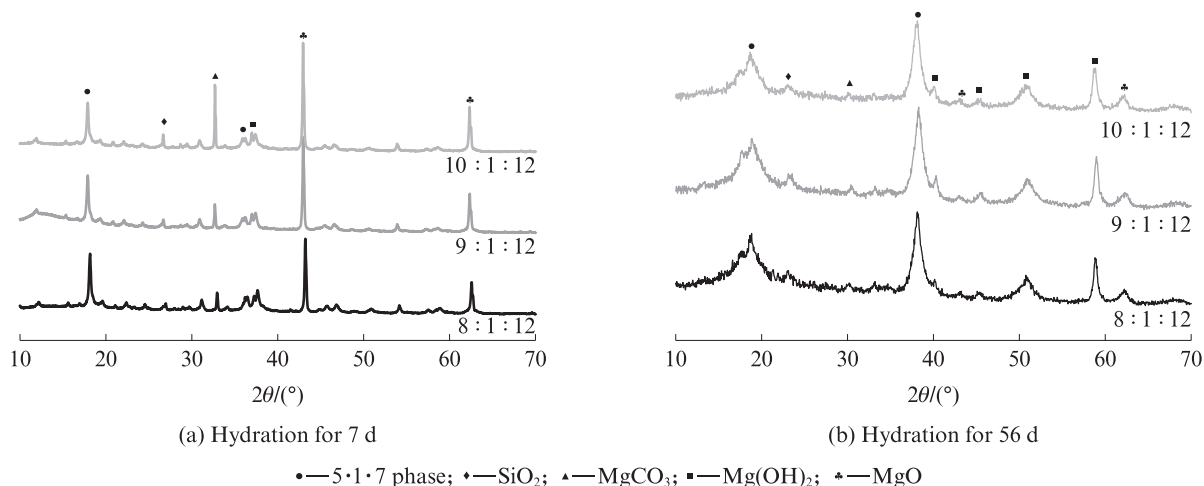


图 12 不同氧硫比 MMOS 水泥试样的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of MMOS cement samples with different oxygen-sulfur ratios

强度逐渐提升. 这表明随着水化时间的延长, MgO 充分反应, 生成了更多的 5·1·7 相. 在摩尔比为 10:1:12 的 MMOS 水泥试样中, 5·1·7 相的衍射峰强度最高, MgO 衍射峰强度最低, 表明其 5·1·7 相的含量最多, 未水化的 MgO 的含量最少, 这与 TG 的结论一致. (4) 摩尔比为 10:1:12 的 MMOS 水泥试样的抗折强度和抗压强度较高(图 5), 这是因为 5·1·7 相是水泥中的一种重要强度贡献相, 其含量的增加有助于提高水泥的强度.

综上所述, 水硫比和氧硫比的提高对 MMOS 水泥的水化产物含量和力学性能有显著影响. 通过调整水硫比和氧硫比, 可以调控水化产物的含量, 进而改善 MMOS 水泥的力学性能和变形行为.

2.3.2 不同摩尔比 MMOS 水泥的水化产物微观形貌分析

固定氧硫比为 8:1, 研究水硫比对养护 7 d 的

MMOS 水泥试样微观形貌的影响, 其 SEM 照片见图 13. 由图 13 可见, 不同水硫比 MMOS 水泥试样水化反应均生成大量片状的 $Mg(OH)_2$ 和针棒状晶体, 结合文献[31]及前文的物相组成分析结果, 判定此针棒状晶体为 5·1·7 相. 随水硫比提高, $Mg(OH)_2$ 含量呈下降趋势. 由于 MMOS 水泥试样水化过程中生成的 $Mg(OH)_2$ 晶体在生长时出现膨胀, 所以当 $Mg(OH)_2$ 含量减少时, 其体积变形有所减小.

固定水硫比为 12:1, 研究氧硫比对养护 7 d 的 MMOS 水泥试样微观形貌的影响, 其 SEM 照片见图 14. 由图 14 可见: 不同氧硫比 MMOS 水泥试样水化均生成了较多的针棒状 5·1·7 晶体; 摩尔比为 10:1:12 的试样中针棒状晶体明显多于另外 2 个试样, 这些针棒状晶体逐渐交织成网状结构, 使基体更加致密, 从而降低了其体积变形.

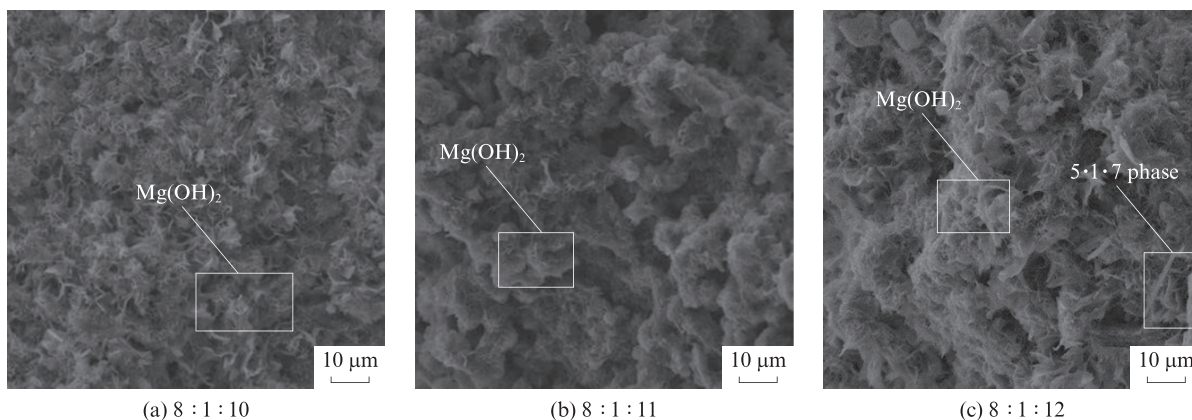


图13 不同水硫比MMOS水泥试样的SEM照片
Fig. 13 SEM images of MMOS cement samples with different water-sulfur ratios

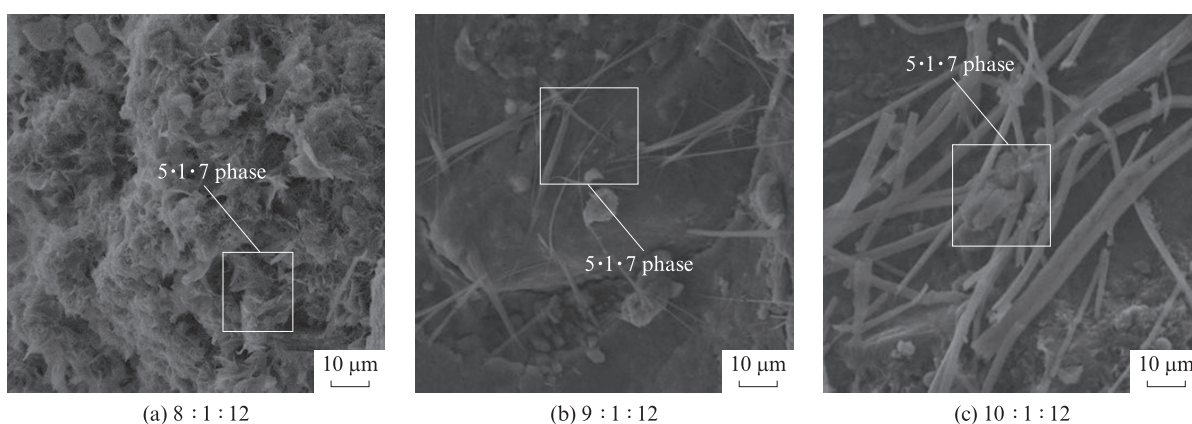


图14 不同氧硫比MMOS水泥试样的SEM照片
Fig. 14 SEM images of MMOS cement samples with different oxygen-sulfur ratios

3 结论

(1)随着养护龄期的延长,不同摩尔比MMOS水泥的力学性能呈显著提升趋势;随着水硫比和氧硫比的提高,水泥的抗折强度和抗压强度也呈现提升趋势.原材料摩尔比($n(\text{MgO}) : n(\text{MgSO}_4) : n(\text{H}_2\text{O})$)为10:1:12的MMOS水泥试件的抗折强度和抗压强度最优.

(2)从浇筑完成到养护56d龄期时,不同摩尔比MMOS水泥的变形主要为膨胀变形.水泥的总变形随着水硫比和氧硫比的提高呈减小趋势;自收缩变形随着水硫比的提高呈减小趋势,随氧硫比的提高呈先增后减趋势.其中水硫比为12:1、氧硫比为10:1的MMOS水泥试件的总膨胀变形量最小.

(3)不同摩尔比MMOS水泥在力学性能和变形特征方面的差异主要是由于硬化后水泥基体中5·1·7相和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含量不同所致.其中5·1·7相含量增加有助于提升MMOS水泥的力学性能,并减少其体积变形;而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量的增加使MMOS水泥的膨胀变形增大,进而导致其力学性能降低.

参考文献:

- [1] 谌萌,熊荣生,席凯原.硫氧镁水泥和镁质硫铝酸盐水泥[J].中国建材科技,2013(5):19-22.
CHEN Meng, XIONG Rongsheng, XI Kaiyuan. Magnesium oxysulfide cement and magnesium sulfoaluminate cement [J] China Building Materials Science and Technology, 2013(5): 19-22. (in Chinese)
- [2] 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): 04018209.
- [3] 巴明芳,朱杰兆,薛涛,等.原料摩尔比对硫氧镁胶凝材料性能的影响[J].建筑材料学报,2018,21(1):124-130.
BA Mingfang, ZHU Jiezhao, XUE Tao, et al. The effect of molar ratio of raw materials on the properties of magnesium oxysulfide cementitious materials [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(1): 124-130. (in Chinese)
- [4] 巴明芳,许浩峰,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. The effect of active mixtures on the properties of modified magnesium oxysulfide cementitious materials [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(4): 763-770. (in Chinese)

- [5] ZHOU X M, LI Z M. Light-weight wood-magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion [J]. Construction and Building Materials, 2012, 27 (1):382-389.
- [6] GOMES C E M. Alternative binder for fibercement building materials[J]. Advanced Materials Research, 2013, 753/754/755: 616-622.
- [7] 郑直, 詹炳根. 柠檬酸对硫氧镁水泥改性作用 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2013, 36(4):461-464.
ZHENG Zhi, ZHAN Binggen. The modification effect of citric acid on magnesium oxysulfide cement [J] Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2013, 36 (4): 461-464. (in Chinese)
- [8] GOMES C, CAMARINI G. Magnesium oxysulfate fibercement [J]. Key Engineering Materials, 2014, 600 :308-318.
- [9] 王磊. 硫氧镁水泥改性技术研究[D]. 重庆:重庆大学, 2016.
WANG Lei. Research on modification technology of magnesium oxysulfide cement [D]. Chongqing:Chongqing University, 2016. (in Chinese)
- [10] 巴明芳, 张丹蕾, 赵启俊, 等. 碳化与氯盐复合作用下硫氧镁胶凝材料的护筋性[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5):946-951.
BA Mingfang, ZHANG Danlei, ZHAO Qijun, et al. Reinforcement protection of magnesium oxysulfide cementitious materials under the combined action of carbonization and chloride salt [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24 (5):946-951. (in Chinese)
- [11] 刘振亚. 实现碳达峰碳中和的根本途径[N]. 学习时报, 2021-03-15(8).
LIU Zhenya. The fundamental way to achieve carbon peak and carbon neutrality [N]. Learning Times, 2021-03-15 (8). (in Chinese)
- [12] 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.
- [13] XU X, XU Y Y, DUAN L L. Effect of fineness and components of CFBC ash on performance of basic magnesium sulfate cement [J]. Construction and Building Materials, 2018, 170:801-811.
- [14] HAO Y F, LI C, ZHAO F Q. Study on water resistance modification of magnesium oxysulfate cement[J]. IOP Conference Series:Materials Science and Engineering, 2019, 493(1):012079.
- [15] 王爱国, 楚英杰, 徐海燕, 等. 碱式硫酸镁水泥的研究进展及性能提升技术[J]. 材料导报, 2020, 34(13):13091-13099.
WANG Aiguo, CHU Yingjie, XU Haiyan, et al. Research progress and performance improvement technology of basic magnesium sulfate cement [J]. Materials Reports, 2020, 34 (13): 13091-13099. (in Chinese)
- [16] LI S B, REN H Q, WU Q, et al. Preparation and mechanical properties of modified magnesium oxysulfate cement incorporating alkali conditioner [J]. Science of Advanced Materials, 2020, 12 (10):1558-1567.
- [17] 陈德鹏, 钱春香. 体积稳定性对混凝土耐久性的影响及控制[J]. 低温建筑技术, 2009, 31(2):19-21.
CHEN Depeng, QIAN Chunxiang. The influence and control of volume stability on the durability of concrete [J] Low Temperature Building Technology, 2009, 31(2):19-21. (in Chinese)
- [18] 胡智淇, 关岩, 毕万里. 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):184-190.
HU Zhiqi, GUAN Yan, BI Wanli. The effect of magnesium carbonate minerals on the water resistance of magnesium oxysulfide cement [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25 (2):184-190. (in Chinese)
- [19] 靳凯戎, 许星星, 陈啸洋, 等. 花岗岩石粉对硫氧镁水泥抗压强度和耐水性的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(8): 767-772, 780.
JIN Kairong, XU Xingxing, CHEN Xiaoyang, et al. The effect of granite powder on the compressive strength and water resistance of magnesium oxysulfide cement [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(8):767-772, 780. (in Chinese)
- [20] 孔爱散, 周长顺. 减缩剂在水泥基材料中的应用研究进展(II) — 体积稳定性[J]. 混凝土, 2020(6):79-84, 89.
KONG Aisan, ZHOU Changshun. Research progress on the application of shrinkage reducing agents in cement-based materials (II) — Volume stability [J]. Concrete, 2020 (6):79-84, 89. (in Chinese)
- [21] 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):04018209.
- [22] ZHANG N , YU H F , GONG W , et al. Effects of low- and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement [J]. Construction and Building Materials, 2020, 230:116951.
- [23] 郑安然, 詹炳根, 杨咏三. 氧硫比与水硫比对硫氧镁胶凝材料性能的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2020, 43(10): 1378-1383.
ZHENG Anran, ZHAN Binggen, YANG Yongsan. Effects of oxygen sulfur ratio and water sulfur ratio on the properties of magnesium oxysulfide cementitious materials [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2020, 43 (10): 1378-1383. (in Chinese)
- [24] 单继元. 硫氧镁胶凝材料的改性及复合技术研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2021.
SHAN Jiyuan. Research on modification and composite technology of magnesium oxysulfate cementitious materials [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2021. (in Chinese)
- [25] 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 the experimental conditions for the determination of active MgO content by hydration method [J] Salt Lake Research, 2010, 18 (1):38-41. (in Chinese)
- [26] KRISHNA V, KUMAR R. Water to cement ratio: A simple and effective approach to control plastic and drying shrinkage in concrete [C]//4th International Conference on Sustainable Construction Materials and Technology. Las Vegas: University of Nevada, Las Vagas, 2016.

- [27] TAN Y S, YU H F, YANG D Y, et al. Basic magnesium sulfate cement: Autogenous shrinkage evolution and mechanism under various chemical admixtures [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 128:104412.
- [28] MOINE E C, TANGARFA M, KHACHANI M, et al. Thermal oxidation study of Moroccan oil shale: A new approach to non-isothermal kinetics based on deconvolution procedure [J]. *Fuel*, 2016, 180:529-537.
- [29] 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.
- [30] DU C J. A review of magnesium oxide in concrete [J]. *Concrete International*, 2005, 27(12):45-50.
- [31] GUAN Y, CHANG J, HU Z Q, et al. Performance of magnesium hydroxide gel at different alkali concentrations and its effect on properties of magnesium oxysulfate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 348:128669.