第 48 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 2
2020 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190584

苹果酸改性发泡硫氧镁水泥

罗学如[1]，范文强[2]，李春庆[2]，王　永[2]，杨红健[1]，刘晓莉[1]，樊梦琪[1]

(1. 河北工业大学，天津 300130；2. 天津市城安热电有限公司，天津 300204)

摘　要：以苹果酸为发泡硫氧镁水泥(FMOSC)改性剂，分析了其对 FMOSC 孔隙率、干密度、抗压强度、软化系数、干燥收缩率的影响，通过 X 射线衍射仪、红外光谱仪和扫描电子显微镜，研究苹果酸对 FMOSC 浆体的物相组成、断面微观形貌以及元素组成的影响。结果表明：苹果酸在基本不影响 FMOSC 的干密度和孔隙率前提下，抗压强度和软化系数为改性前的 2 倍多，干燥收缩率显著降低；浆体性能和泡孔结构共同作用影响 FMOSC 的性能；苹果酸通过螯合作用抑制 $Mg(OH)_2$ 的生成，并促进生成大量 517 晶相，按照螺旋错位的方式生长。通过 FMOSC 孔径分布和泡孔微观形貌研究发现，苹果酸的添加使得泡孔孔径分布范围变窄，结构致密且在泡壁上生成大量 517 晶相。

关键词：苹果酸；发泡硫氧镁水泥；螯合作用；晶相；螺旋错位；孔径分布
中图分类号：TQ177.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0222–09
网络出版时间：2019–12–12



Malic Acid Modified Foamed Magnesium Oxysulfate Cement

LUO Xueru[1], *FAN Wenqiang*[2], *LI Chunqing*[2], *WANG Yong*[2], *YANG Hongjian*[1], *LIU Xiaoli*[1], *FAN Mengqi*[1]
(1. Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. Tianjin Chengan Thermal Power, Tianjin 300204, China)

Abstract: Malic acid was used as a modifier of foamed magnesium oxysulfate cement (FMOSC). Effect of malic acid on porosity, dry density, compressive strength, softening coefficient and drying shrinkage of FMOSC was investigated. The phase composition, cross-section morphology and elemental composition of FMOSC were studied by X-ray diffraction, infrared spectra and scanning electron microscopy. The results show that the addition of malic acid has slight influence on the dry density and porosity of the sample, but the pore size distribution becomes narrow and the drying shrinkage rate reduces. The compressive strength of FMOSC modified with malic acid is twice greater than that without malic acid. It is indicated that malic acid could inhibit the formation of $Mg(OH)_2$ by chelation ability and promote the growth of 517 crystal phase in the form of screw dislocation.

Keywords: malic acid; foamed magnesium oxysulfate cement; chelation ability; crystal phase; screw dislocation; air-void diameter distribution

发泡混凝土是一种新型轻质无机功能性建筑材料，具有轻质、保温隔热、隔音阻燃、运输和施工方便、密度可控等特点，在建筑领域中得到广泛应用[1–3]。发泡混凝土通常以预制泡沫的物理发泡，或加入发泡剂的化学发泡方式制备，经养护成型后，形成含有大量封闭气孔的泡沫混凝土制品[4–6]。发泡混凝土研究主要集中在：一是基体结构优化，二是基体改性[7]，基体结构优化主要是通过改善泡沫混凝土的孔结构和孔间壁晶胶比来提高力学和耐水性能。通常通过添加粉煤灰和硅灰等活性填料为改性剂，从而制备出高密度、高孔隙率的发泡混凝土[8–9]，或者通过研制适宜基材的发泡剂，但没有改变水化产物，强度不能满足工程需求[10]。发泡混凝土由于其表面吸水性和基体结构疏松导致干燥收缩率大、强度低、耐水性差[7]，因此如何制备出高强、耐水和低干燥收缩率的发泡混凝土是目前亟待解决的问题。

收稿日期：2019–08–25。　修订日期：2019–11–25。
基金项目：天津市科技计划项目(18YFCZZC00200)。
第一作者：罗学如(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：杨红健(1968—)，男，博士，副教授；
刘晓莉(1972—)，女，博士，讲师。

Received date: 2019–08–25.　**Revised date:** 2019–11–25.
First author: LUO Xueru (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 1668860426@qq.com
Correspondent author: YANG Hongjian (1968–), male, Associate Professor.
LIUxiaoli (1972–), female, Ph.D., Lecturer
E-mail: 1991033@hebut.edu.cn; 1010820035@qq.com

基体结构优化具有一定作用，却不能从根本上解决问题，因此，需要通过基体改性来提高发泡混凝土的性能。硫氧镁水泥(MOS)是一种由活性氧化镁和硫酸镁溶液制备的气硬性胶凝材料，相比于硅酸盐水泥具有快硬、轻质、早强、耐火、导热系数低等特点[11−12]，相比于氯氧镁水泥具有无腐蚀性、体积稳定性好等优点[13]，所以选择 MOS 为发泡混凝土的基材。但 MOS 依然存在强度低、耐水性能差等问题，限制其在土木工程中的使用[14−16]。酒石酸[15]、柠檬酸等[16]有机酸常为 MOS 的改性剂，通过促进生成大量 517 主要强度相来提高 MOS 的力学和耐水性能，但现阶段没有关于其改性机制的相关研究。研究表明，苹果酸和酒石酸等有机酸同样具有延缓水泥水化的作用，并推测其通过与钙离子配位形成稳定的配合物，从而形成一种新的物质[17]。郭涛[18]通过研究苹果酸钠对 MOS 的改性机制，发现苹果酸根离子可以通过与镁离子配位形 MgO 八面体，促进生成大量 517 晶相。目前尚没有关于苹果酸改性发泡混凝土的研究。

选择苹果酸为 FMOSC 的改性剂，研究其对基体结构的泡孔孔径分布和泡孔微观形貌的影响，以及对浆体的物相组成和微观形貌的影响，并进行机理分析研究，旨在不影响试块干密度和孔隙率的情况下，苹果酸对 FMOSC 改性不仅可以优化孔结构，同时可提高浆体的性能，从而制备出低密度、高强、耐水以及低干燥收缩率的发泡混凝土。

1　实验

1.1　原材料

轻烧氧化镁，活性氧化镁含量为 60.5%，采用标准水合法测定[19]，来自中国辽宁省海城市华丰镁业矿产有限公司，其化学组成见表 1。工业级七水硫酸镁，来自天津市津南区永兴化工有限公司。十二烷基硫酸钠(K12)和 α-烯烃磺酸钠(AOS)，购自天津市高砂鉴臣化工有限公司，复配成物理发泡剂，发泡倍数为 18.2，半衰期为 56 min。苹果酸，来自天津市科密欧化学试剂有限公司。

表 1　轻烧氧化镁原料的化学组成

Table 1　Chemical composition of light burned magnesium oxide raw materials　　*w*/%

MgO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Ignition loss
87.10	5.56	1.08	0.35	0.39	5.52

w is mass fraction.

1.2　FMOSC 试块的制备

以恒定的摩尔比 $n(MgO):n(MgSO_4):n(H_2O)$=8:1:26.5，分别称取 MgO 和质量分数为 21%的 $MgSO_4$ 溶液，将一定质量分数(0，0.3%，0.6%，0.9%，1.2%，1.5%)的苹果酸溶解于 $MgSO_4$ 溶液中至溶解完全，将以上原料混合后加入立式桨式混合器中以 280 r/min 的转速搅拌 15 min 混合均匀。将预制的泡沫按照 3 mL/g MgO 的添加量逐步加入到搅拌好的水泥料浆中，并继续搅拌 3~5 min，注入 40 mm×40 mm×40 mm 和 40 mm×40 mm×160 mm 的模具中，并用塑料薄膜覆盖，固化 24 h 后脱模，将试块放入温度为(25±2) ℃，湿度为(60±5)%的恒温恒湿养护箱中养护至期龄，进行性能测试。

1.3　FMOSC 性能测试与表征

采用电子万能实验机(UTM5305，深圳三思纵横科技有限公司)，按照 GB/T11969—2008 测试养护至期龄试块的抗压强度，加载速率固定在 50 N/s，受压表面积为 40 mm×40 mm。

通过 $\varepsilon=(1-\rho_a/\rho_t)\times100\%$[20]计算试块孔隙率。其中：$\varepsilon$ 为孔隙率(%)；ρ_a 为试块干密度(kg/m^3)，在 100 ℃鼓风干燥箱中将试块烘干至恒重，称取质量计算得来；ρ_t 为已知体积不含泡沫硫氧镁水泥试块干密度，通过 $\rho_t=\sum_{i=1}^{n}\rho_i v_i$ 计算(v_i 为组分 i 的体积分数，ρ_i 为组分 i 的密度)。本实验 ρ_t 为 1 550.89 kg/m^3。

采用 SP-175 型立式砂浆收缩膨胀仪测定干燥收缩率(精度为 0.01 mm)，参照 GB/T11969—2008 测试 FMOSC 养护至期龄的 40 mm×40 mm×160 mm 试块长度，按照公式 $S_t=(L_0-L_t)/(L_0-2C)$计算试块干燥收缩率[21]，其中 S_t 为养护至期龄的试块干燥收缩率；L_0 为试块初始长度(mm)(养护 1 d 试块脱模后的试块长度)；L_t 为养护至期龄试块的长度(mm)；C 为嵌入到试块的测试头长度(mm)。

采用 Bruker 公司生产的 D8 型 X 射线衍射仪分析物相，分析 FMOSC 的物相组成。采用 Cu K_a 射线为辐射源，工作电压 40 kV，工作电流 40 mA，2θ 扫描步长为 0.019°，扫描速率 0.2 s/step，扫描角度 2θ 为 5°~90°。

采用美国 NICOLET 公司生产的 NEXUS470 型 Fourier 红外光谱仪测定 FMOSC 样品的 FTIR 谱，KBr 压片法制样，仪器分辨率为 4 cm^{-1}，波数范围 400~4 700 cm^{-1}。

采用 FEI 公司生产的 Nova Nano SEM450 型场

发射 SEM，工作电压为 10 kV。在试样中心取片状 2 mm 左右厚的薄片，利用压力为 0.1 MPa 的 N_2 吹扫样品表面，且试样进行喷金处理。

采集试样 50 倍 SEM 图像，采用 Image-Pro Plus 软件[22]对采集图像的泡孔手动描绘合并、进行对比增强、分割、选择测量参数、自动测量、获得泡孔孔径数据，进行统计分析[10]。采用 SEM 捕获图像相比于 OM 可以准确计量小于 50 μm 的孔隙[23]，测量结果更加准确。

2 结果与讨论

2.1 苹果酸对 FMOSC 干密度和孔隙率的影响

表 2 为苹果酸添加量对 FMOSC 干密度和孔隙率的影响。由表 2 可知，随着苹果酸添加量的增加，干密度呈现增长的趋势，但增长幅度较小，符合密度等级 A05 级，满足工程使用需求[2]，孔隙率呈现先减小后增加的趋势，但是基本在 72%~73.5%之间浮动，说明苹果酸的添加对 FMOSC 干密度影响不明显，且对孔隙率基本没有影响。以上结果表明，添加苹果酸的 FMOSC 料浆与泡沫相容性很好基本没有消泡现象，所以苹果酸可以作为 FMOSC 改性剂。

表 2 苹果酸添加量对 FMOSC 28 d 干密度和孔隙率的影响
Table 2 Dry density and porosity of FMOSC 28 d with different addition amounts of malic acid

Sample No.	Mass fraction of malic acid/ %	Dry density/(kg·m^{-3})	Porosity/%
1	0	457	73.39
2	0.3	460	73.33
3	0.6	463	73.21
4	0.9	472	72.91
5	1.2	476	73.03
6	1.5	490	73.03

2.2 苹果酸对 FMOSC 抗压强度和软化系数的影响

图 1 为苹果酸添加量对 FMOSC 养护 28 d 试块抗压强度和软化系数的影响。由图 1 可知，随着苹果酸添加量的增加，FMOSC 抗压强度和软化系数都呈现先升高后降低的趋势，未改性的 FMOSC 抗压强度为 1.438 MPa，软化系数为 0.348。当苹果酸添加量为 0.9%时，抗压强度和软化系数达到最大值 3.129 MPa 和 0.713，软化系数和抗压强度均为未改性样品抗压强度的两倍多；当苹果酸添加量大于 0.9%时，抗压强度和软化系数呈现小幅度下降，但比未改性的 FMOSC 抗压强度和软化系数高。所以，在不影响试块干密度和孔隙率的情况下，苹果酸可以大幅度提高 FMOSC 的抗压强度和软化系数。

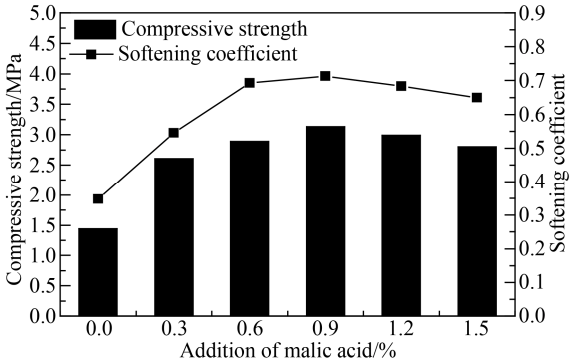


图 1 苹果酸添加量对 FMOSC 28 d 抗压强度和软化系数的影响

Fig. 1 Influence of malic acid addition on the compressive strength and softening coefficient of FMOSC at 28 d

2.3 苹果酸对 FMOSC 干燥收缩率的影响

图 2 为苹果酸添加量对不同养护期龄 FMOSC 干燥收缩率的影响。由图 2 可知，改性前后干燥收缩率的变化主要发生在前 5 d。养护周期为 25 d 时，未改性的 FMOSC 干燥收缩率为 6.1279×10^{-3}，改性后 FMOSC 的干燥收缩率为 1.43×10^{-3}，降低了 76.6%。苹果酸的添加可以大幅度降低 FMOSC 的干燥收缩率。这是由于干燥收缩率与气孔孔结构有关[21]，添加苹果酸后气孔孔结构变得致密、具有较少的毛细孔隙、大孔隙和连通孔，减缓了水分从发泡混凝土内部移动到表面的速度，降低干燥收缩率。其次由于添加苹果酸后促进了 MgO 完全水化生成针棒状水化产物，形成形变性能更好的相互交叉网状结构，可以吸收干燥收缩能，降低干燥收缩率。

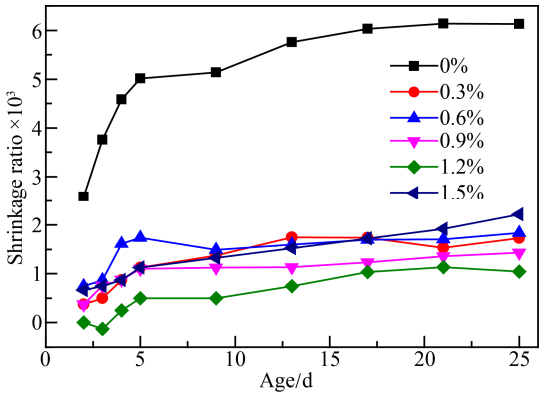


图 2 苹果酸添加量对 FMOSC 不同养护期龄干燥收缩率的影响

Fig. 2 Effect of malic acid addition on drying shrinkage of FMOSC at different curing ages

2.4 苹果酸对 FMOSC 浆体改性机理分析

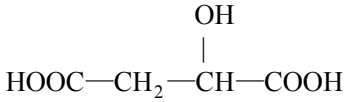
当活性 MgO 与 $MgSO_4$ 溶液混合后，活性 MgO 水解形成$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$并释放出 OH^- (式(1))。

图 3 为苹果酸改性前后 FMOSC 养护 28 d 试块 XRD 谱。由图 3 可知，改性前后 FMOSC 都存在轻烧粉中未反应的 $MgCO_3$ 和 MgO 衍射峰，改性后 $MgCO_3$ 衍射峰强度高于改性前，这是由于改性后的主要水化产物 517 晶相，与空气中 CO_2 反应生成 $MgCO_3$[24]，其 EDS 谱也证实了这一点。图 4 中 FMOSC 的 FTIR 在 1 444 cm^{-1} 处出现碳酸盐伸缩振动吸收峰，且改性后该吸收峰强度变强[25]与 XRD 谱一致。从未改性 FMOSC 的 XRD 谱中发现 $Mg(OH)_2$ 水化产物衍射峰，图 4 中未改性的 FMOSC 的 FTIR 在 3 700 cm^{-1} 处也出现了 $Mg(OH)_2$ 中的 O–H 伸缩振动吸收峰[26]，说明活性 MgO 在水解后进一步反应生成水化产物 $Mg(OH)_2$，这是由于随着水化反应的进行，MgO 水解形成的$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$不稳定[26]会继续与体系中 OH^-反应形成 $Mg(OH)_2$(式(2))。

$$MgO+(x+1)H_2O\rightarrow[Mg(OH)(H_2O)_x]^++OH^- \quad (1)$$

$$[Mg(OH)(H_2O)_x]^++OH^-\rightarrow Mg(OH)_2(s)+xH_2O \quad (2)$$

苹果酸结构式为



具有极好的螯合性及亲水性，苹果酸分子中含有 2 个羧基桥连基团和一个紧邻 α-羧基的羟基，能够作为配体与阳离子配位形成稳定配合物[27]。

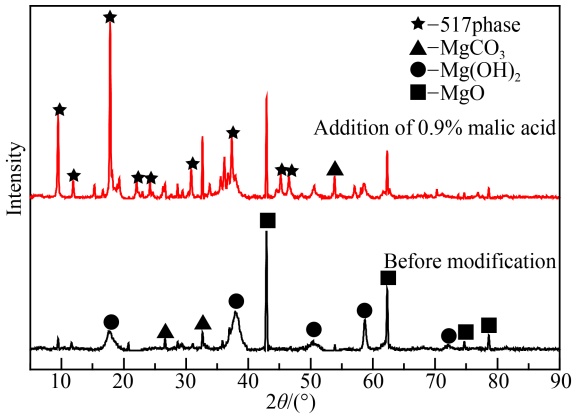
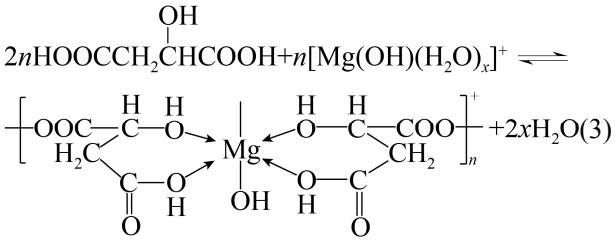


图 3　苹果酸改性前后 FMOSC 28 d XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of FMOSC at 28 d before and after malic acid modification

由图 3 可知，添加苹果酸改性后 FMOSC 的 XRD 谱相比于改性前 $Mg(OH)_2$ 衍射峰强度大幅度降低，出现新相 517 晶相衍射峰。图 4 中添加苹果酸后 FMOSC 的 FTIR 在 3 642 cm^{-1} 处出现了 517 晶相中的 O—H 伸缩振动吸收峰[24]，且在 3 700 cm^{-1} 处 $Mg(OH)_2$ 的 O—H 伸缩振动吸收峰强度相比于改性前变弱，表明苹果酸的添加可以抑制 $Mg(OH)_2$，促进 517 晶相的生成，这是由于添加苹果酸后，带正电荷的$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$会吸附水解后的苹果酸根负离子，其原理如图 5 所示。由于苹果酸具有极强的螯合性，所以苹果酸根负离子会通过紧邻 α-羧基的羟基与远离羟基的羧基与$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$配位，配位方式如式(3)[18]，形成稳定螯合物$[CA^{n-}\rightarrow Mg(OH)(H_2O)_{x-1}]$吸附在氧化镁颗粒水化层上，阻止$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$与 OH^-反应，图 6b 的 517 晶相 EDS 能谱也检测到苹果酸的存在，所以添加苹果酸会抑制 $Mg(OH)_2$ 的生成。反应后期$[CA^{n-}\rightarrow Mg(OH)(H_2O)_{x-1}]$会吸附体系中的 SO_4^{2-}和 OH^-反应生成 $5Mg(O{\cdot}MgSO_4{\cdot}7H_2O_{(nucles)}(4x–13))H_2O$，进一步反应形成 517 晶核，苹果酸根离子脱附下来，其过程见等式(5)、式(6)，所以苹果酸可以促进 517 晶核的生成，从而增加 517 晶相的含量，晶核形成后按照如下方式生长。



$$[Mg(OH)(H_2O)_x]^++CA^{n-}\rightarrow[CA^{n-}\rightarrow Mg(OH)(H_2O)_{x-1}] \quad (4)$$

$$\{SO_4^{2-}\rightarrow[CA^{n-}\rightarrow Mg(OH)(H_2O)_{x-1}]_4\rightarrow Mg^{2+}\}_{(surface)}+6OH^-\rightarrow 5Mg(O{\cdot}MgSO_4{\cdot}7H_2O_{(nucles)}(4x–13))H_2O+CA^{n-} \quad (5)$$

$$5Mg(OH)_2{\cdot}MgSO_{4\ (nucles)}7H_2O\rightarrow 5Mg(OH)_2{\cdot}MgSO_4{\cdot}7H_2O \quad (6)$$

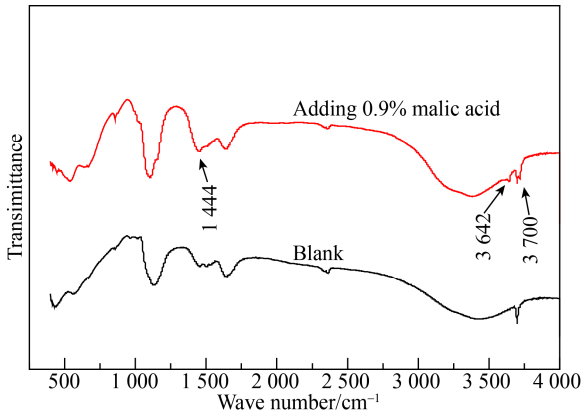


图 4　苹果酸改性前后 FMOSC 的 28 d FTIR 谱

Fig. 4　FTIR patterns of FMOSC at 28 d before and after malic acid modification

图 6 为 517 晶相微观形貌。由图 6 可知，517 晶相表面及侧面光洁，在图 6c 所标注的 *C* 处存在曲折并平行于轴向的台阶。图 6d 所标注的 *D* 处，

517 晶相的尖端显露出许多二维台阶。图 6a 标注的 *B* 处，517 晶相的尖端显露出螺旋错位生长台阶，以上现象符合 Frank 的螺旋错位生长理论[28]，即晶须中存在一定数量的平行于晶须轴向的螺型错位。这些显露的台阶为晶须生长提供了能量优惠区，消除二次成核的必要性，使得晶须在较低的过饱和条件下优先沿着轴向生长，从而生成高长径比的晶须。由以上可知，苹果酸改性 FMOSC 生成的 517 晶相符合螺旋错位生长理论。

由图 6b 苹果酸改性 FMOSC 517 晶相 EDS 能谱可见，图 6a 点 *A* 检测出 C 元素且含量为 12.7%，517 晶相化学式为 $5Mg(OH)_2{\cdot}MgSO_4{\cdot}7H_2O$[14]，不可能含有 C 元素,说明 C 元素可能来自苹果酸，或 517 晶相与空气中 CO_2 反应生成的 $MgCO_3$[24]。以相同条件下磷酸二氢钠改性 FMOSC 的 517 晶相 EDS 谱(图 7b)为对比，图 7a 点 *A* 检测出 P 和 C 元素且含量分别为 7.77%和 4.08%，比图 6a 点 *B* 的 C 元素含量少了 3 倍左右，由于磷酸二氢钠中不可能含有 C 元素，所以其主要来源于 517 晶相与空气中 CO_2 反应生成的 $MgCO_3$[24]。*A* 点 P 和 C 元素含量总量与图 6a 点 *B* 的 C 元素含量相近，说明苹果酸改性 FMOSC 的 517 晶相 C 元素含量大部分来自苹果酸，少部分来自于 517 晶相与空气中 CO_2 反应生成的 $MgCO_3$。由以上可知，苹果酸在脱附下来后参与了 FMOSC 的 517 晶相成核后的生长。

517 晶相是由无限三重 MgO_6 八面体组成，SO_4^{2-}和水分子有序的填充其中[24]，EDS 能谱在 517 晶相表面检测出苹果酸的存在，但是 XRD 谱与 FTIR 均未检测到新物质的生成，说明苹果酸并未通过化学键和作用参与 MgO_6 八面体自装过程，

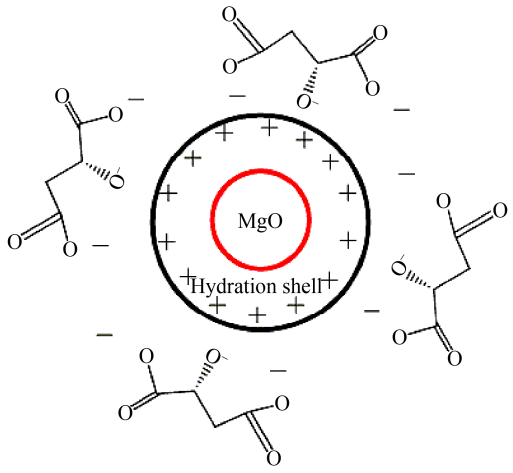
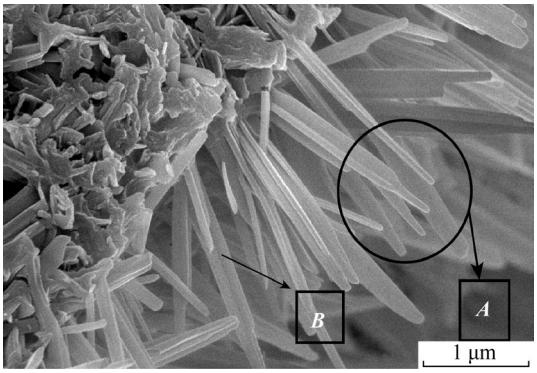
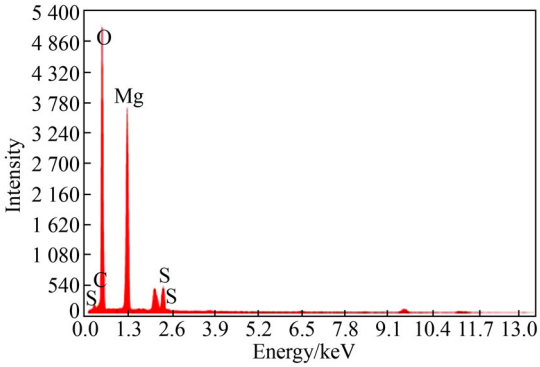


图 5　添加苹果酸 FMOSC MgO 水化壳原理图

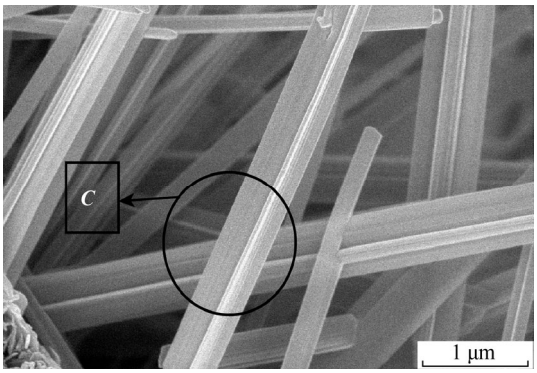
Fig. 5　Schematic diagram of MgO hydration shell in FMOSC with malic acid



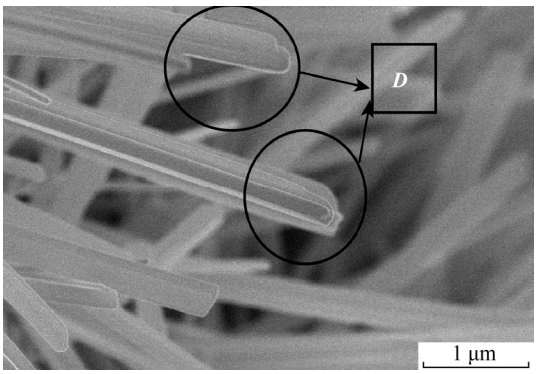
(a)



(b) EDS of point *B* in Fig. 6(a)



(c)



(d)

图 6　苹果酸改性后 FMOSC 517 晶相微观形貌

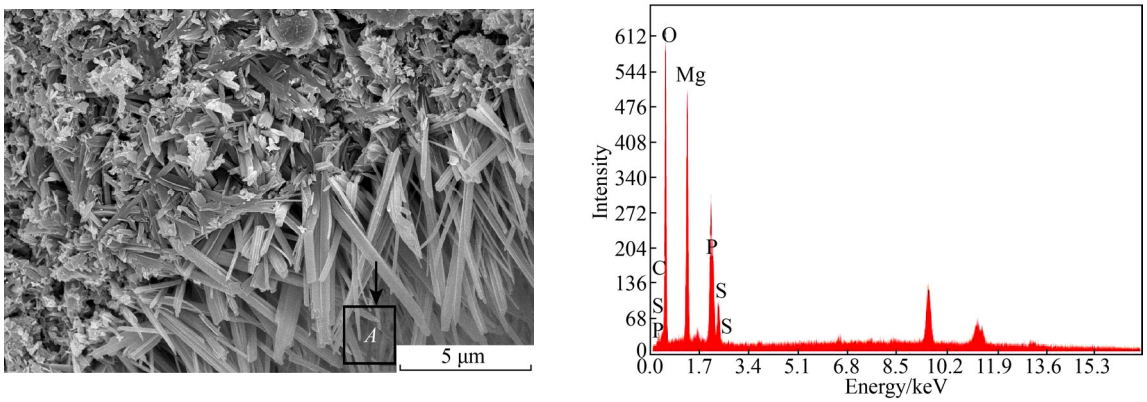
Fig. 6　Micromorphology spectra of FMOSC 517 crystal phase after malic acid modification

而是通过螯合作用控制 517 晶相成核速率，脱附下来后通过选择性吸附到晶体某一晶面，降低生长能

垒，促使其定向生长[29]，从而影响 517 晶相的微观形貌。

2.5　苹果酸对 FMOSC 泡孔结构的影响

泡孔孔径分布对发泡混凝土抗压强度十分重要[30–31]，图 8 为苹果酸对养护 28 d 的 FMOSC 试块泡孔孔径分布和宏观形貌图。由图 8a 可知，未改性的 FMOSC 孔径分布范围在 50~600 μm 之间，大于 300 μm 的有害大孔占比较高，在 150~300 μm 之间占比最大，孔径分布范围大、不均匀；添加 0.9%苹果酸后，泡孔孔径分布范围变窄控制在 50~300 μm 之间，孔径大于 300 μm 的有害大孔占比大幅度减小，在 50~100 μm 之间的小孔孔径占比最大，孔径分布均匀。当苹果酸添加量增加到 1.5%，孔径分布范围变大为 50~550 μm，孔径大于 300 μm 的有害大孔占比增加。由图 8b 可知，未改性的 FMOSC 泡孔结构疏松、破泡与连通孔较多、泡壁薄。由图 8c 可知，添加 0.9%苹果酸后气孔结构致密、几乎无破泡与连通孔、泡壁厚。由图 8d 可知，当添加量增加到 1.5%后，破泡和连通孔增多，泡壁变薄。这是由于苹果酸与料浆混合后生成大量 517 晶相胶粒，增加料浆的黏稠度，泡沫的稳定性增加[32]，减小泡沫重力液排，阻止泡沫之间合并、歧化，使得泡孔孔径变小，孔径分布范围变窄，均匀，无破泡与连通孔，517 晶核逐渐在泡壁处生成大量 517 晶相，使得孔壁变厚，孔壁结构变得致密，抗压强度和软化系数大幅度增加。当苹果酸添加量再增加时，由于苹果酸对硫氧镁水泥具有缓凝作用[18]，导致水泥固化时间太长，在泡沫破裂之前没有及时固化，泡沫合并、歧化，气泡孔径分布范围变宽，大孔径变多，气泡壁变薄，破泡增加，因此当苹果酸添加量大于 0.9%时抗压强度和软化系数下降。



(a) Sodium dihydrogen phosphate modified　　(b) EDS of point *A* in Fig. 7(a)

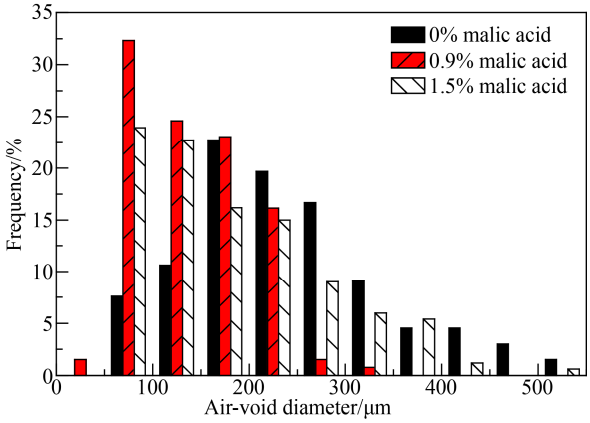
图 7　FMOSC 磷酸二氢钠改性 FMOSC 517 晶相 EDS 能谱

Fig. 7　Sodium dihydrogen phosphate modified EDS spectra of FMOSC whiskers

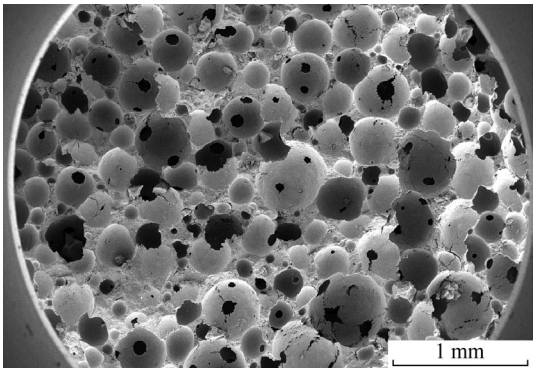
2.6　苹果酸对 FMOSC 泡孔微观形貌的影响

图 9 为未改性 FMOSC 试块 28 d 微观形貌。由图 9 可知，在试块三角区和泡壁处主要为疏松层片状晶体，晶体之间弱的连接导致试块结构松散，机械强度低[15]，由 XRD 谱分析确定该晶体为 $Mg(OH)_2$。图 10 为苹果酸改性后 FMOSC 微观形貌，由图 10b 和图 10c 可知，在泡壁处和三角区主要为针棒状晶体[15]，相互交叉错位生长，形成一个致密而坚固的立体网状结构[18, 33]，而且基本没有疏松层片状晶体 $Mg(OH)_2$。由图 10b 可知，在泡壁处主要为扇形针棒状晶体，相比于苹果酸改性 MOS 孔洞处的单根针棒状的晶体[18]，相互交叉得更加致密、结晶度更好、具有更高的力学性能[33]，比图 10c 三角区晶体更加致密，由 XRD 谱图分析确定该针棒状晶体为 517 晶相。说明苹果酸的加入可以抑制 $Mg(OH)_2$ 的生成，促进大量 517 晶相的生成，以上物相组成分析也验证了这一点，且泡壁处比三角区 517 晶相含量更多、排布得更加致密，所以改性后 28 d 的 FMOSC 抗压强度和软化系数相比于改性前大幅度提高。

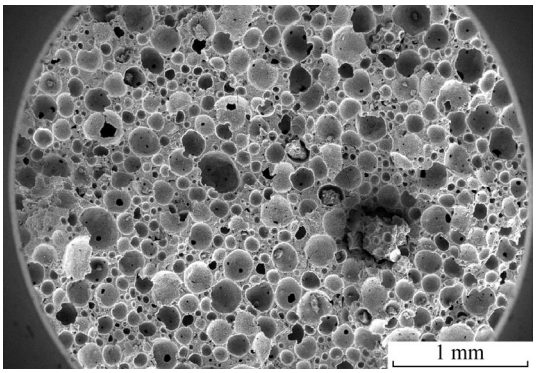
图 10 中 517 晶相在泡壁处要比三角区生长得好，一方面，是由于气泡为 517 晶相生长提供了空间[15]；另一方面，FMOSC 泡壁区比净浆凝胶孔洞区生长的好，说明还与发泡液中的阴离子表面活性剂有关。添加苹果酸的料浆与泡沫混合后，在泡沫周围杂乱分布着水解后的氧化镁颗粒，其表面包覆着 $[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$ 水化层，如式(1)，苹果酸根离子，以及硫酸镁溶液电离出来的 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+}。



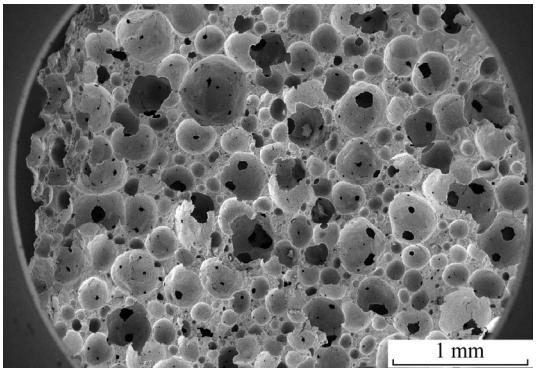
(a)



(b) Without malic acid



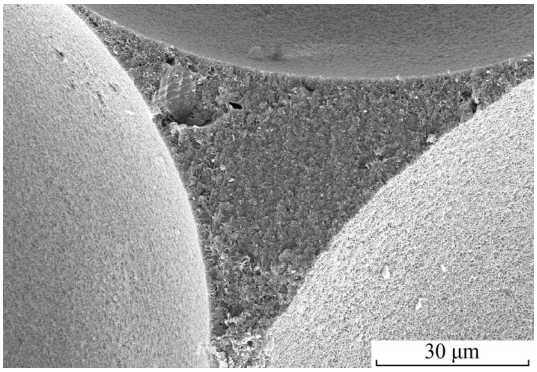
(c) 0.9% malic acid



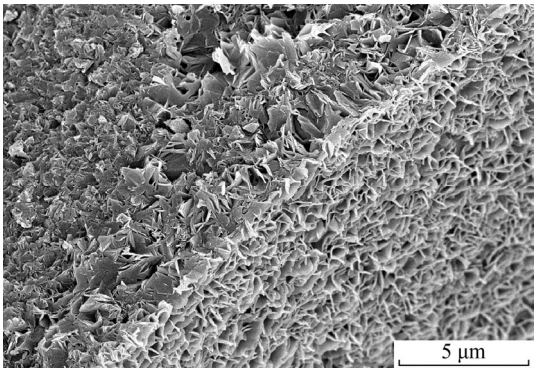
(d) 1.5% malic acid

图8 苹果酸对FMOSC 28 d孔径分布和泡孔宏观形貌的影响

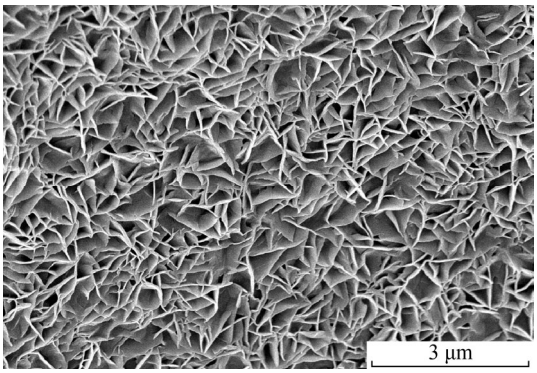
Fig. 8 Effect of malic acid on the air-void diameter distribution and macroscopic morphology of FMOSC at 28 d



(a) Triangle region



(b) Bubble wall

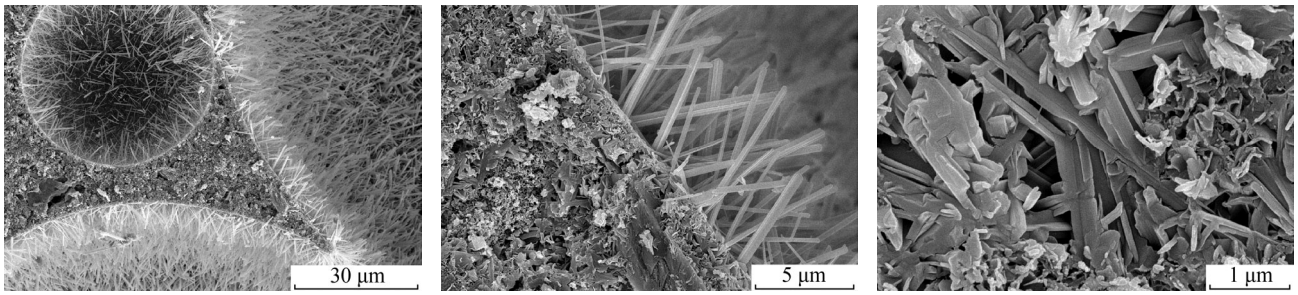


(c) Inside bubble wall

图 9 改性前 FMOSC 28 d 的微观形貌

Fig. 9 Microstructures of FMOSC at 28 d before modification

表面活性剂大多是极性分子，具有降低表面张力和增大溶液表面活性，加速体系中离子运动的作用[34]，使得体系中的离子在泡沫周围富集，带正电荷的$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$与带负电荷的阴离子表面活性剂的亲水基通过 Coulomb 力吸附，增加了$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$的稳定性，减弱表面活性剂之间的静电斥力[35]，使得$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$在泡壁处均匀排布，泡沫稳定性增加，苹果酸根离子通过等式(3)与泡壁上$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$螯合，进行等式(4)~式(6)的反应，促使大量 517 晶核在泡壁上生成并生长，所以泡壁处 517 晶相相比于三角区生长得更好。



(a) Triangle region　(b) Bubble wall area　(c) Trigonometry magnification

图 10　苹果酸改性前后 FMOSC 28 d 微观形貌

Fig. 10　Microstructures of FMOSC at 28 d after malic acid modification

3　结论

1) 苹果酸对 FMOSC 的试块干密度和孔隙率影响较小，大幅度提高了 FMOSC 试块的抗压强度和耐水性能，且干燥收缩率显著降低。

2) 苹果酸的添加可以抑制 $Mg(OH)_2$ 的生成，促进大量 517 晶相的生成。苹果酸通过螯合作用与 $[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$反应，生成$[CA^{n-}\rightarrow Mg(OH)(H_2O)_{x-1}]$吸附在氧化镁颗粒水化层上，阻止$[Mg(OH)(H_2O)_x]^+$与 OH^-反应生成 $Mg(OH)_2$，促进 517 晶核生成并脱附下来，且其生长符合螺旋错位生长机制。

3) 苹果酸的添加会使得泡孔孔径分布范围变窄、孔结构变好。且在泡壁以及三角区生成大量相互交叉错位生长的针棒状晶体，泡壁处 517 晶相比于三角区生长的更好。

参考文献:

[1] JUST A, MIDDENDORF B. Microstructure of high-strength foam concrete[J]. Mater Charact, 2009, 60(7): 741–748.

[2] PAN Z, LI H, LIU W. Preparation and characterization of super low density foamed concrete from Portland cement and admixtures[J]. Constr Build Mater, 2014, 72: 256–261.

[3] LIPPIATT N, BOURGEOIS F. Investigation of microwave-assistedconcrete recycling using single-particle testing[J]. Miner Eng, 2012(31): 71–81.

[4] AMEER A, HILA L, NICHOLAS H, et al. The use of additives to enhance properties of pre formed foamed concrete[J]. Int J Eng Sci, 2015(4): 286–293.

[5] AGUILAR A S, MELO J P, OLIVARES F H. Microstructural analysis of aerated cement pastes with fly ash, metakaolin and sepiolite additions[J]. Constr Build Mater, 2013, 47(0): 282–292.

[6] HUNG T C, HUANG J S, WANG Y W, et al. Microstructure and properties of metakaolin-based inorganic polymer foams[J]. J Mater Sci, 2013, 48(21): 7446–7455.

[7] 周薛霞, 杨赞中, 徐艳娇, 等. 轻质多孔混凝土防水剂的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(15): 2546–2551.
ZHOU Xuexia, YANG Zanzhong, XU Yanjiao, et al. Mater Report (in Chinese), 2019, 33(15): 2546–2551.

[8] JIANG J, LU Z, NIU Y, et al. Investigation of the properties of high-porosity cement foams based on ternary Portland cement–metakaolin–silica fume blends[J]. Constr Build Mater, 2016, 107: 181–190.

[9] KUZIELOVA E, PACH L, PALOU M. Effect of activated foaming agent on the foam concrete properties[J]. Constr Build Mater, 2016, 125: 998–1004.

[10] 岂珊珊, 杨红健, 吴潇潇, 等. 硫氧镁水泥发泡剂研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(4): 1253–1257+1268.
QI Shanshan, YANG Hongjian, WU Xoaoxiao, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 38(4): 1253–1257+1268.

[11] ZHOU X M, LI Z J. Light-weight wood–magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion[J]. Constr Build Mater, 27(2012): 382–389.

[12] LI Z J, CHAU C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride[J]. Cem Conc Res, 37(2007): 866–870.

[13] 陈聪, 吴成友, 张慧芳, 等. 基于碱式硫酸镁水泥的新型泡沫混凝土的制备及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(3): 1022–1027+1038.
CHEN Cong, WU Chengyou, ZHANG Huifang, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(3): 1022–1027+1038.

[14] 吴成友, 邢赛南, 张吾渝, 等. 碱式硫酸镁水泥水化规律研究[J]. 功能材料, 2016, 47(11): 11120–11124+11130.
WU Chengyou, XING Sainan, ZHANG Wuwei, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2016, 47(11): 11120–11124+11130.

[15] CHENGYOU W, WENHAI C, HUIFANG Z, et al. The hydration mechanism and performance of Modified magnesium oxysulfate cement by tartaric acid[J]. Constr Build Mater, 2017(144): 516–524.

[16] AN W, HONGFA Y, WANLI B, et al, Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. Constr Build Mater, 2018, 169: 697–704.

[17] RAI S. Examination of Portland cement paste hydrated in the presence of malic acid[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(3):455-462.

[18] GUO T, WANG H, YANG H, et al. The mechanical properties of magnesium oxysulfate cement enhanced with 517 phase magnesiumoxysulfate whiskers[J]. Constr Build Mater, 2017, 150: 844–850.

[19] YB/T 4019-2006. 轻烧氧化镁化学活性测定方法[S].
YB/T 4019-2006. Method for measuring chemical activity of light burned magnesia (in Chinese)[S].

[20] JIANG J, LU Z, NIU Y, et al. Investigation of the properties of high-porosity cement foams based on ternary Portland cement–metakaolin–silica fume blends[J]. Constr Build Mater, 2016, 107: 181–190.

[21] ZHANG N, YU HF, WANG N, et al. Effects of low-and high-calcium fly ash on magnesium oxysulfate cement[J]. Constr Build Mater, 2019,

215: 162–170.

[22] ZHANG X, HUANG T H, ZHANG Y J, et al. Image-Pro Plus analysis of pore structure of concrete[J]. J Build Mater, 2015, 18: 178–182.

[23] WANG F Z, YANG L, GUAN L Y. Microstructure and properties of cement foams prepared by magnesium oxychloride cement[J]. J Wuhan Univ Technol, 2015, 30: 331–337.

[24] RUNCEVSKI T, WU C, YU H, et al. Structural characterization of a new magnesium oxysulfate hydrate cement phase and its surface reactions with atmospheric carbon dioxide[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96: 3609–3616.

[25] ANBALAGAN G, MUKUNDAKUMARI S, MURUGESAN K, et al. Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum[J]. Vib Spectrosc, 2009, 50(2): 226–230.

[26] 朱效甲, 朱效涛, 朱玉杰, 等. 新型外加剂改善硫氧镁水泥性能的试验研究[J]. 建材技术与应用, 2018(2): 6–11.
ZHU Xiaojia, ZHU Xiaotao, ZHU Yujie, et al. Res Appl Build Mater (in Chinese), 2018(2): 6–11.

[27] LAKSHMIPRIYA M, EZHILVIZHI R, RAJANBABU D. Growth and characterization of maleic acid single crystal[J]. Opt Int J Light Electron Opt, 2015, 126(23): 4259–4262.

[28] FRANK F C. The influence of dislocations on crystal growth[J]. Disc Faraday Soc, 1949, 5: 48–54.

[29] 王余莲, 印万忠, 张夏翔, 等. 大长径比三水碳酸镁晶须的制备及晶体生长机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 938–945.
WANG Yulian, YIN Wanzhong, ZHANG Xiaxiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(7): 938–945.

[30] AMEER A H, NICHOLAS H Tm, ANDREW R D. On void structure and strength of foamed concrete made without/with additives[J]. Constr Build Mater, 2015, 85: 157–164.

[31] NAMBIAR E K K, RAMAMURTHY K. Air-void characterisation of foam concrete[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(2): 221–230.

[32] 左迎峰, 肖俊华, 李萍, 等. 水灰比对镁系无机轻质材料性能的影响规律[J]. 材料导报, 2018, 32(14): 2370–2375.
ZUO Yingfeng, XIAO Junhua, LI Ping, et al. Mater Rev (in Chinese), 2018, 32(14): 2370–2375.

[33] LI Z G, JI Z S, JIANG L L. Effect of additives on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. J Intl Fuzzy Syst, 2017, 33(5): 3021–3025.

[34] 丁润梅, 杨柳春, 黄妍, 等. 升温重结晶过程中硫酸钙晶须的形貌控制及其生长机理[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(7): 1922–1928.
DING Runmei, YANG Liuchun, HUANG Yan, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2015, 44(7): 1922–1928.

[35] SHE W, DU Y, MIAO C, et al. Application of organic- and nanoparticle-modified foams in foamed concrete: Reinforcement and stabilization mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2018, 106: 12–22.