

金属阳离子对氯氧镁水泥耐水性的影响

高鹤天¹, 陈啸洋², 余红发⁴, 关 岩^{3,5}, 毕万利^{3,5}, 李 晶²

(1. 辽宁科技大学土木工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 辽宁科技大学化工学院, 辽宁 鞍山 114051;
3. 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051; 4. 南京航空航天大学土木工程系, 南京 210016;
5. 辽宁科技大学科大峰驰镁建材研究院, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 氯氧镁水泥(MOC)具有质轻早强、导热系数低、耐火等优势, 但耐水性差限制了其在土木、建筑等工程的应用。为了提高 MOC 耐水性, 以含不同金属阳离子的可溶性硫酸盐作为改性剂, 分析了可溶性金属阳离子对 MOC 凝结时间、抗压强度和耐水性的影响, 探究了被改性后的 MOC 相组成、微观形貌和孔结构的变化规律。结果表明: Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 与 MOC 料浆中的游离 OH^- 可优先形成沉淀, 这抑制了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形成, 延缓 MgO 水化, 延长了凝结时间, 降低了 MOC 基体的总孔隙率, 提高 MOC 的耐水性。其中, 对 MOC 耐水性的改善效果从高到低依次为: Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Na^{2+} 。此外, SO_4^{2-} 可通过与 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中 Mg^{2+} 的吸附配位作用提高 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在水中的稳定性。

关键词: 氯氧镁水泥; 可溶性硫酸盐; 水化产物; 耐水性

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2826-08

网络出版时间: 2022-10-11



Effect of Metal Cation on Water Resistance of Magnesium Oxychloride Cement

GAO Hetian¹, CHEN Xiaoyang², YU Hongfa⁴, GUAN Yan^{3,5}, BI Wanli^{3,5}, LI Jing²

(1. School of Civil Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China; 2. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China; 3. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China; 4. Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 5. Research Institution of Keda Fengchi Magnesium Building Materials, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: Magnesium oxychloride cement (MOC) has some advantages like light weight, early strength, low thermal conductivity, and fire resistance, but poor water resistance restricts the application of MOC in civil, construction and other fields. This paper was to improve the water resistance of MOC by using soluble sulfates containing different metal cations as additives. The effect of soluble metal cations on the setting time and compressive strength of MOC was investigated. The phase composition, microstructure and pore structure of modified MOC were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and mercury intrusion porosimetry. The results show that Al^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ions and free OH^- ions in the MOC slurry can preferentially form a precipitate, inhibiting the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, delaying the hydration of MgO , prolonging the setting time, reducing the total porosity of the MOC matrix, and improving the water resistance of MOC. In addition, SO_4^{2-} ions can also improve the stability of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ after soaking in water through the adsorption and coordination with Mg^{2+} ions in $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Keywords: magnesium oxychloride cement; soluble sulfate; hydration products; water resistance

氯氧镁水泥(MOC)是由轻烧氧化镁粉与氯化镁水溶液混合配制而成的气硬性胶凝材料^[1-4]。常温差压下, $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系的水化产物主要为

$5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5 相)和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (318 相)^[3-5]。较硅酸盐水泥, MOC 具有多种优势, 已被广泛应用于轻质隔墙条板^[6]。但是, MOC 耐水性

收稿日期: 2021-12-10。 修订日期: 2022-01-20。

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2020YFC1909304); 国家自然科学基金面上项目(51778101)。

第一作者: 高鹤天(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 关 岩(1971—), 女, 副教授。

Received date: 2021-12-10. Revised date: 2022-01-20.

First author: GAO Hetian (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 260176762@qq.com

Correspondent author: GUAN Yan (1971—), female, associate Professor.

E-mail: 15841293909@163.com

差,限制了其在土木、建筑等工程的应用。已有研究表明,提钛尾渣^[7]、粉煤灰^[8-9]、高炉渣^[10]等工业固体废弃物可作为掺合料应用于 MOC 材料中,提高 MOC 力学性能的同时亦有利于环保。MOC 的水化产物 5 相在水中会逐渐水解形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[1-4, 7],致使 MOC 抗压强度损失 75%以上。粉煤灰^[11]、可溶性硫酸盐^[12]、磷酸盐^[13-15]及有机弱酸盐^[16-17]可有效提高 MOC 耐水性。在改性 MOC 耐水性方面国内外专家均有所研究并有很多科研成果^[18-20]。Deng 等^[13]研究了在 MOC 浆料中加入水溶性磷酸盐,改变了生成 5 相所需的 Mg^{2+} 的浓度,使体系中的 5 相含量增加,可显著提高 MOC 的耐水性;Li 等^[12]在 MOC 中引入硫酸亚铁(FS),改变 MOC 料浆的孔结构,软化系数达到 0.8。Chen 等^[17]发现柠檬酸改性 MOC 中,柠檬酸与 5 相吸附配位提高 MOC 耐水性,软化系数达到 0.74。Chen 等^[15]在 MOC 中加入可溶性磷酸盐,改变 5 相形貌,从而提高 MOC 耐水性,软化系数达到了 0.78 以上。Chen 等^[15, 17]发现可溶

性硫酸盐会提高 MOC 的耐水性,而金属阳离子对 MOC 耐水性的作用机理及作用效果尚不明晰。本工作旨在提高 MOC 耐水性,以 FS、硫酸镁(MS)、硫酸钠(NS)、硫酸铝(AS)、硫酸铜(CS)为改性剂,分析了金属阳离子对 MOC 早期水化进程及抗压强度的影响。探究了掺入各改性剂后,不同金属阳离子对 MOC 相组成和耐水性的改性效果,以期推动 MOC 在土木、建筑等工程的应用。

1 实验

1.1 原料

所用轻烧氧化镁粉为由 850 °C 条件下焙烧菱镁矿而成,来源于辽宁省海城市,其水合法活性为 65.5%,图 1 和表 1 分别为轻烧粉(LBM)的激光粒度分布曲线、XRD 谱及其化学组成。六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FS)、硫酸钠(Na_2SO_4 , NS)、硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸铜(CuSO_4 , CS)均为分析纯化学试剂。

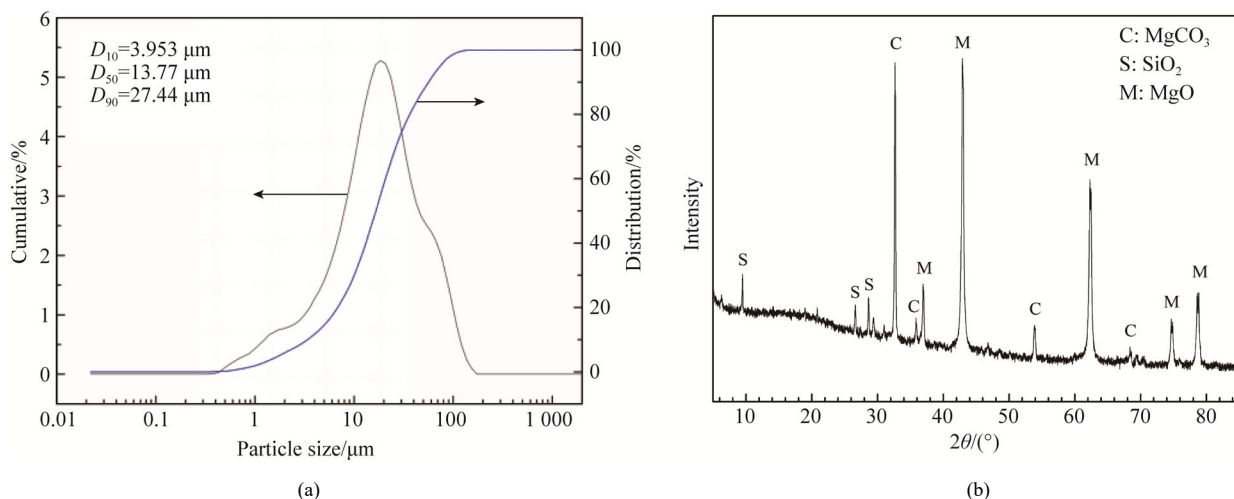


图 1 轻烧粉的(a)激光粒度及(b)XRD 谱

Fig. 1 (a) Laser particle size distribution and (b) XRD pattern of light-burned magnesia powder

表 1 轻烧氧化镁粉化学组成

Table 1 Chemical composition of light burning powder (LBM) powder

MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Others
87.1	2.87	2.37	1.72	1.05	1.16	3.73

w—Mass fraction.

1.2 样品制备

为排除硫酸根离子对 MOC 的作用,使得改性变量仅为不同的金属阳离子,本次试验固定改性剂中的硫酸根离子的量相同。依照原料配比(表 2)称取六水氯化镁与水混合搅拌,制备氯化镁溶液;将称取所需外加剂溶于氯化镁溶液中混合搅拌 3 min,形

表 2 原料配比

Table 2 Raw materials formulation

Sample	LBM	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Modifier
N-MOC	800	379.9	370.5	
FS-MOC	800	379.9	370.5	8.00
NS-MOC	800	379.9	370.5	4.09
AS-MOC	800	379.9	370.5	6.39
CS-MOC	800	379.9	370.5	4.59

Note: N-MOC, FS-MOC, NS-MOC, AS-MOC and CS-MOC are MOC mixed with blank sample, ferrous sulfate, sodium sulfate, aluminum sulfate and copper sulfate modifier respectively.

成混合溶液;称取轻烧氧化镁粉倒入混合溶液中搅拌 5 min 得到均匀 MOC 浆体,并倒入 40 mm×40 mm×

40 mm 的聚氯乙烯(PVC)模具中养护成型[温度: $(20 \pm 4)^\circ\text{C}$, 相对湿度: $60\% \pm 5\%$]; 24 h 后脱模, 并将 MOC 试样置于空气中养护至不同龄期。

1.3 方法

1) 凝结时间: 用维卡仪依照 GB/T 1346—2011 测试 MOC 浆体的初、终凝时间。

2) 抗压强度: 采用最大量程为 300 kN 的压力机测试不同龄期的 MOC 试块的抗压强度。

3) 相组成: 利用 Agilent Technologies Cary 630 FTIR 型 Fourier 红外光谱仪和 X'Pert powder 型 X 射线扫描仪(XRD)对 MOC 试样进行矿物定性分析。扫描范围为 $5^\circ \sim 65^\circ$ 。扫描时长为 2 min; 定量 XRD 扫描范围为 $5^\circ \sim 65^\circ$ 。扫描时长为 8 min; 利用 Topas6.0 软件对 MOC 水化产物进行定量分析; 采用 STA449F3 型综合热分析仪, 测定 MOC 水化产物的热分解过程, 保护气氛为氮气, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 650°C 停止。

此外, MOC 样品养护不同龄期后, 将 MOC 样品研磨成粉末(小于 $74\ \mu\text{m}$), 取 1 g MOC 粉末倒入 1 000 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至 1 000 mL 刻度线处, 并用振荡器震荡该容量瓶 1 d, 使用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP, PQ9000 型)和离子色谱仪(ICS-600 型)测试 MOC 浸水后水溶液中金属阳离子(Fe^{2+} 、 Na^+ 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+})的浓度。

4) 微观形貌: 将在空气和水中养护至 28 d 的 MOC 试样制成平整薄片, 置于 50°C 的真空干燥箱中烘干至恒重。SIGMA HD 型扫描电子显微镜观察 MOC 样品喷金后断口处的微观形貌; AutoPoreIV9500 型压汞仪测试 MOC 在空气中养护至 28 d 的 MOC 试样的孔结构。

5) 耐水性: MOC 在养护期龄到达 28 d, 将试块放入水中继续养护 28 d, 养护温度 $(20 \pm 4)^\circ\text{C}$ 。分别取不同期龄的试块进行力学性能分析以及微观分析。对 28 d 浸水养护的试块进行抗压强度测试, 计算软化系数(R_f)来表征 MOC 的耐水性能。

$$R_f = R_{28}/R_0 \quad (1)$$

式中: R_{28} 为浸水 28 d 后的抗压强度; R_0 为空气养护 28 d 的抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间

凝结时间可以有效的表征出试样早期水化进程的差异, 图 2 为不同试样的凝结时间。FS-MOC、NS-MOC、AS-MOC、CS-MOC 这几组试样的初、

终凝时间较 N-MOC 均有所延长, 这说明金属阳离子均可影响 MOC 体系的早期水化进程。例如, N-MOC 的初凝时间为 168 min、终凝时间为 482 min, 而 FS-MOC 的初凝时间延长至 223 min、终凝时间达到了 532 min。

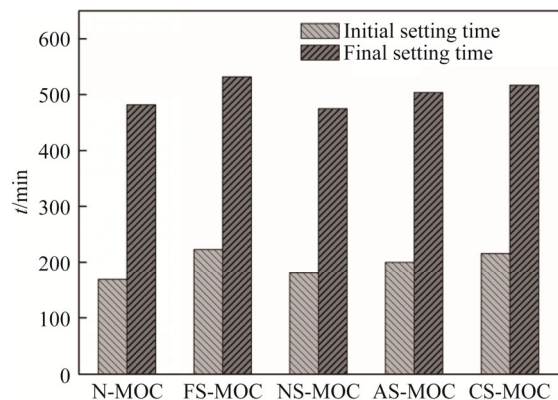


图 2 掺入不同改性剂的 MOC 凝结时间

Fig. 2 Setting time of MOC with different modifiers

2.2 水化相组成

图 3 和图 4 分别为试块养护 28 d 后的 XRD 谱和红外光谱。由 XRD 谱可看出, 不同试块养护 28 d 后的矿物主要由 5 相和未反应的 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 以及 MgCO_3 组成, 其中 5 相与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为试样的主要水化产物, 其余的矿物相均来自于轻烧氧化镁粉。由红外光谱可以看出, 在 $3\ 404\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带分别为晶体水的 O—H 伸缩振动导致的。在 $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带属于 CO_3^{2-} 的 O—C—O 不对称和对称拉伸振动。 $875\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带是 H—O—H 协同振动的特征。在 $3\ 610.9\ \text{cm}^{-1}$

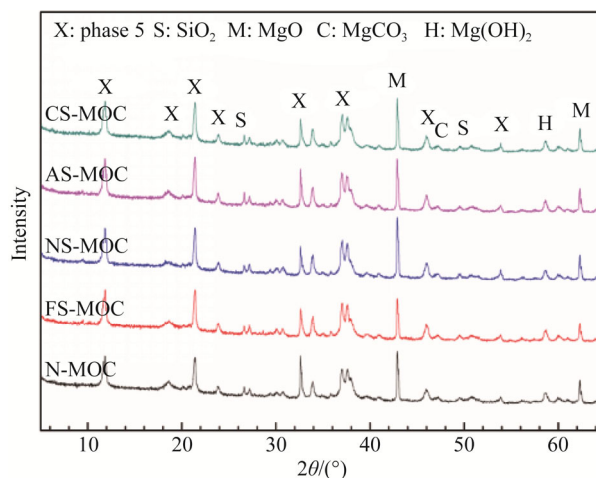


图 3 掺入不同改性剂的 MOC 的 28 d 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of MOC with different modifiers at 28 d

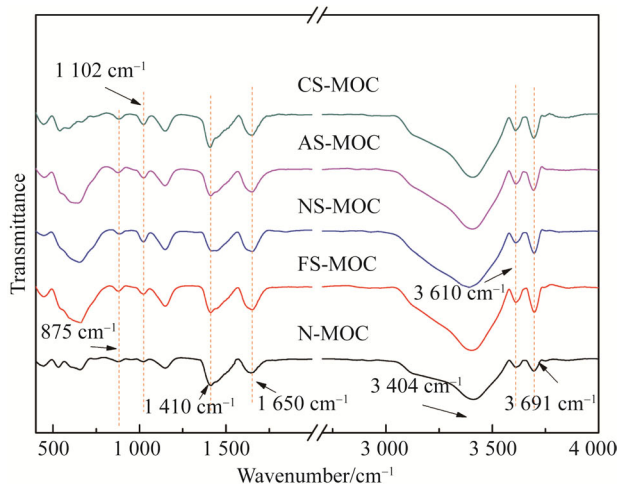


图 4 掺入不同改性剂的 MOC 的 28 d 红外光谱

Fig. 4 Infrared spectras of MOC with different modifiers at 28 d

与 3697.1 cm^{-1} 处的峰分别是由 5 相与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中 O—H 伸缩振动导致的。此外, 在 1102 cm^{-1} 处的吸收带为 SO_4^{2-} 伸缩振动导致的, 在空白样 1102 cm^{-1} 处并未出现明显的吸收带, 说明随着龄期的增加硫酸盐中的 SO_4^{2-} 仍存在于体系中。

表 3 为养护 28 d 后采用 Topas6.0 进行定量分析。由表 3 可见, FS-MOC、NS-MOC、CS-MOC 3 个试样中的水化产物 5 相的量较 N-MOC 均有一定程度增加, FS-MOC、CS-MOC 中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 MgO 的含量比 N-MOC 也有所减少。28 d 定量结果显示, AS-MOC 中 5 相的生成量较 N-MOC 减小, 其原因为 Al^{3+} 半径相较于 Mg^{2+} 半径小, 所以在水化进程中, Al^{3+} 取代了 5 相中 Mg^{2+} , 从而破坏了 5 相的晶体结构^[21]。

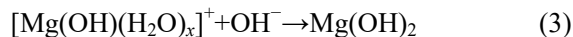
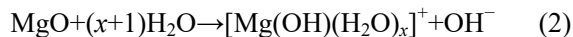
表 3 掺入不同改性剂的 MOC 养护 28 d 的相组成

Table 3 Phase composition of MOC with different modifiers at 28 d

Sample No.	w/%						R_{wp}
	5 phase	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgCO_3	SiO_2	MgO	Amor.	
N-MOC	60.28	10.23	7.40	0.81	9.52	11.76	9.930
FS-MOC	65.58	9.42	7.11	0.88	5.75	11.26	9.795
NS-MOC	60.59	11.17	7.53	0.83	8.49	11.39	9.603
AS-MOC	58.66	11.46	7.72	0.70	9.61	11.85	9.538
CS-MOC	63.47	10.08	7.49	0.75	6.56	11.65	10.102

R_{wp} —Reliability factor.

在 N-MOC 中, LBM 粉末加入氯化镁溶液后, 活性 MgO 水解反应, 生成 $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ 包裹在活性氧化镁表面, 如式(2)所示^[22-23], 而 $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ 与料浆中 OH^- 进一步发生反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 如式(3)所示^[22-23]。



MOC 体系中掺入硫酸盐改性剂后, 活性 MgO 表面的 $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ 水化层会与 SO_4^{2-} 通过吸附配位作用形成 $[n\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]$ 保护层[如式(4)所示]^[19], 这提高了 MgO 颗粒表面 $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ 水化层的稳定性, 抑制了活性 MgO 的水化。因此, SO_4^{2-} 的掺入延长了 MOC 的硬化时间^[19], 降低了 MOC 体系 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成量。图 5 为 MOC 养护不同龄期后体系中金属阳离子浓度。图 5 显示, MOC 随着养护龄期的延长, 水溶液中 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 的浓度逐渐降低, 说明 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 可能在 MOC 体系中分别生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀; 而 Na^+ 的溶出随着龄期的增长有小幅提高, 这归因于 LBM 中的杂质中含带的 Na^+ 的溶出。此外, 表 4 为金属氢氧化物的溶度积常数(K_{sp})^[24]。本次试验 SO_4^{2-} 掺量相同, 说明金属阳离子的掺入影响了 MOC 体系硬化时间。根据沉淀理论, 沉淀物的离子 K_{sp} 越小, 沉淀物越易形成。表 4 显示, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 远大于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} , 这说明上述金属阳离子相较于 Mg^{2+} 更易与 MOC 料浆中的 OH^- 结合, 生成氢氧化物沉淀, 抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成, 这是引入硫酸盐 MOC 体系 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量降低的又一原因。

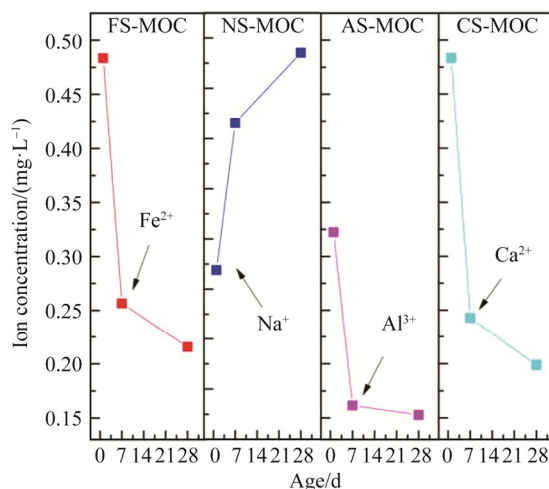
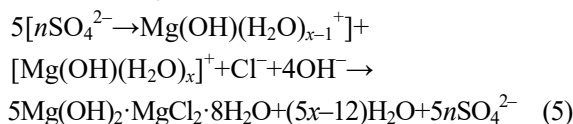
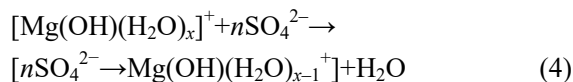


图 5 MOC 中的离子溶出浓度

Fig. 5 Ion dissolution concentration in MOC

表 4 金属氢氧化物的溶度积常数 K_{sp} Table 4 Solubility product constants K_{sp} of metal hydroxide

$Fe(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Cu(OH)_2$
4.86×10^{-17}	5.1×10^{-12}	1.3×10^{-33}	2.2×10^{-20}

2.3 抗压强度及耐水性

图 6 为随龄期增长的 MOC 抗压强度曲线。图 6 显示, MOC 抗压强度随着养护龄期增长而提高。养护 28 d 后, N-MOC、FS-MOC、NS-MOC、AS-MOC 和 CS-MOC 抗压强度分别为 85.2、99.0、81.6、78.7 MPa 和 96.2 MPa。FS-MOC 和 CS-MOC 的 28 d 抗压强度较 N-MOC 分别提高了 16.20% 和 12.91%。

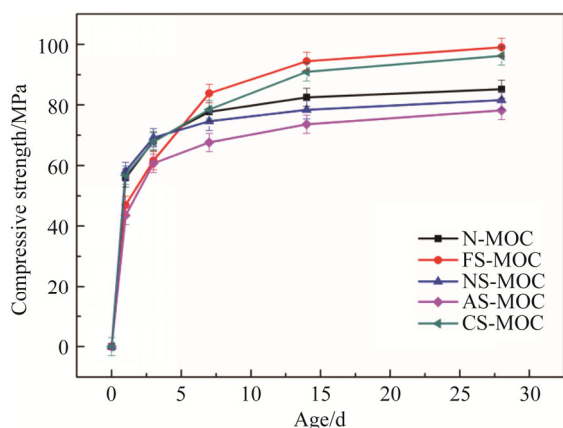


图 6 掺入不同改性剂的 MOC 的抗压强度

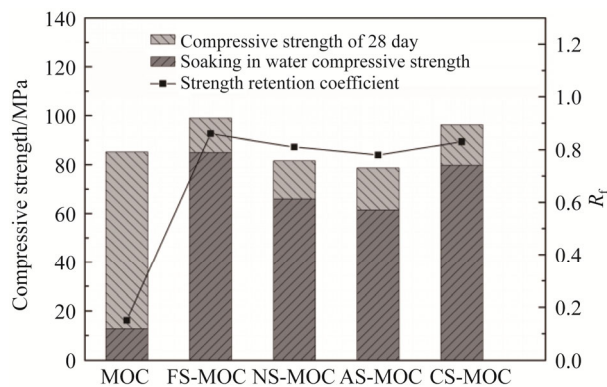
Fig. 6 Compressive strength of MOC with different modifiers

图 7a 为浸水 28 d 后, MOC 试样的 R_f 。图 7 显示, 硫酸盐均可提高 MOC 的 R_f 。N-MOC 的 R_f 很低, 仅为 0.15。掺入 FS、NS、AS 和 CS 的 MOC 试样 28 d R_f 分别提高至 0.86、0.81、0.78 和 0.83。

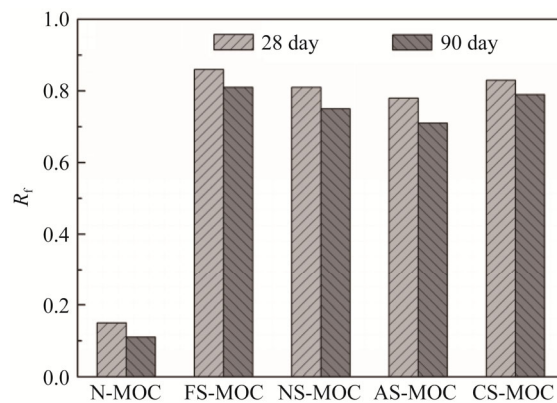
图 7b 为浸水 28 d 以及达到 90 d 后 MOC 试样的 R_f 。可以看出 N-MOC 的 90 d R_f 相对于浸水 28 d R_f 有所降低, 仅为 0.11。而 FS-MOC、NS-MOC、AS-MOC、CS-MOC 的 R_f 仍保持在 0.7 以上, 其中 FS-MOC 和 CS-MOC 的 R_f 分别为 0.81 和 0.79。

2.4 热稳定性

图 8 为各组试块从常温升温到 650 °C 的 TG-DSC 曲线, 5 组试样的 TG 曲线均被分为 2 个阶段(2 阶段各试样质量损失见图 9)。如图 8 所示, 在 ~200 °C 之前为第 1 阶段, 该阶段对应的 DSC 曲线的吸收峰为 5 相失去 8 个结晶水形成 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2$ 的过程; ~320 °C 到 ~600 °C 为第 2 阶段, 此阶段的吸热峰归因于 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2$ 继续受热分解为 MgO 、 $MgCl_2$ 与 H_2O [12, 25]。在整个分解过程, FS-MOC



(a) 28 d



(b) 28 d and 90 d

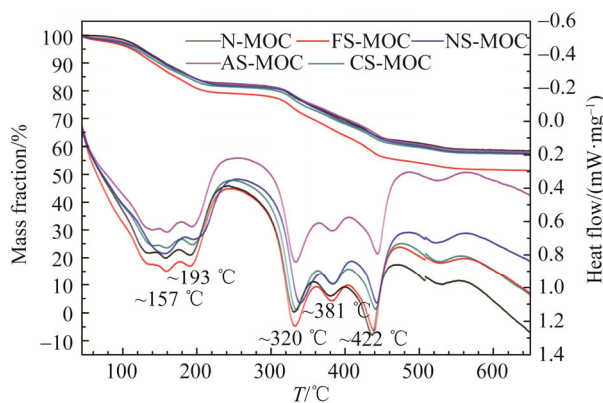
图 7 掺入不同改性剂的 MOC 水泥试块浸水后的软化系数 (R_f)Fig. 7 Coefficient of softness (R_f) of MOC with different modifiers after soaking in water

图 8 掺入不同改性剂的 MOC 的 TG-DSC 曲线

Fig. 8 TG-DSC curves of MOC with different modifiers

较其它试样各热分解阶段 TG 质量损失量均保持最高, 其水化过程中 5 相生成量最高, 且其与 $Mg(OH)_2$ 的总生成量亦是最高, 与上文分析相一致。此外硫酸盐加入由于吸附配位作用, 使 MOC 各个分解峰向低温偏移。

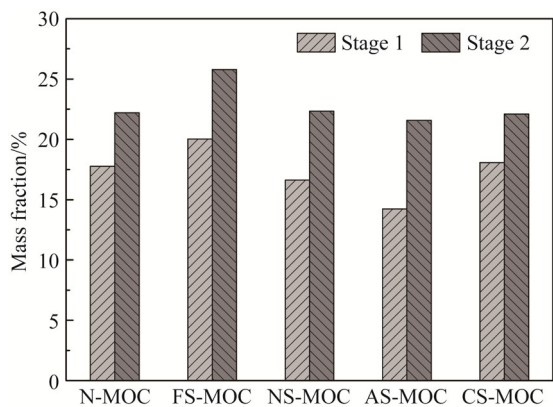


图 9 掺入不同改性剂的 MOC 热分解过程的质量损失
Fig. 9 Mass loss of MOC with different modifiers during the thermal decomposition process

2.5 微观结构

图 10 为各组试块空气中养护 28 d 与浸水 28 d 后的 SEM 照片。表 5 为个别区域的 EDS 能谱分析数据, 可以看出空气养护 28 d 后, 5 相在 MOC 中交互生长, 为 MOC 提供了力学性能。图 10b 的 N-MOC 可以看出, 浸水 28 d 后 N-MOC 基体中出现大量无定形水化物, 通过 EDS 能谱分析数据中看出镁氧原子摩尔比接近 1:2, 可以判断无定形态为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 即 N-MOC 浸水 28 d 后片层状 5 相被水解为片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 且基体疏松多孔, 这是 N-MOC 浸水 28 d 后, 抗压强度损失的原因。与 N-MOC 不同, FS-MOC、AS-MOC、CS-MOC 三者浸水 28 d 后, 短棒状和片层状 5 相仍然交互生长紧密相连,

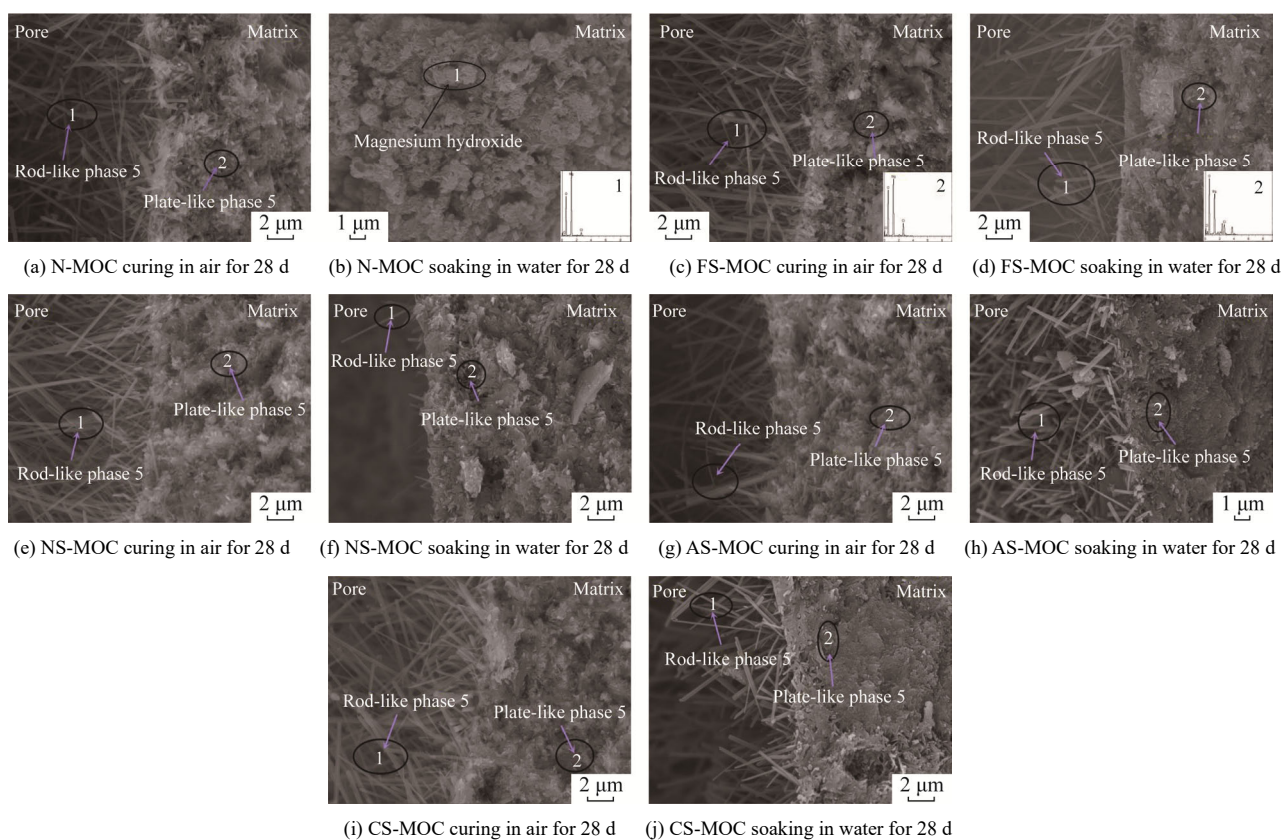


图 10 掺入不同改性剂的 MOC 的微观形貌

Fig. 10 Microstructure of MOC

表 5 EDS 能谱分析不同区域的元素组成

Table 5 EDS energy spectrum analysis of element composition in different regions

Element	Region 1 of N-MOC in Fig. 10a		Region 1 of N-MOC in Fig. 10b		Region 2 of FS-MOC in Fig. 10c	
	w/%	x/%	w/%	x/%	w/%	x/%
Mg	38.43	33.36	42.78	33.26	20.99	16.27
Cl	18.94	11.12	0	0	7.00	3.72
O	42.63	55.52	57.22	66.74	48.81	57.50
S	0	0	0	0	11.93	18.71
Fe	0	0	0	0	11.27	3.80
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x—Mole fraction.

在图 10f 可以看出, 在孔隙中 5 相的水解严重, 表明 Na^+ 并不能有效地阻止 5 相的水解, 而 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 可有效提高 5 相在水中的稳定性。

图 11 和表 6 分别为各组试块浸水前后的孔结构和孔径分布。图 11a 显示, 几组 MOC 试样的总孔隙率都比较高。N-MOC 试样养护至 28 d 的总孔隙率为 14.48%。 Na^+ 提高了 MOC 的总孔隙率, 较 N-MOC 提高了 7.73%。

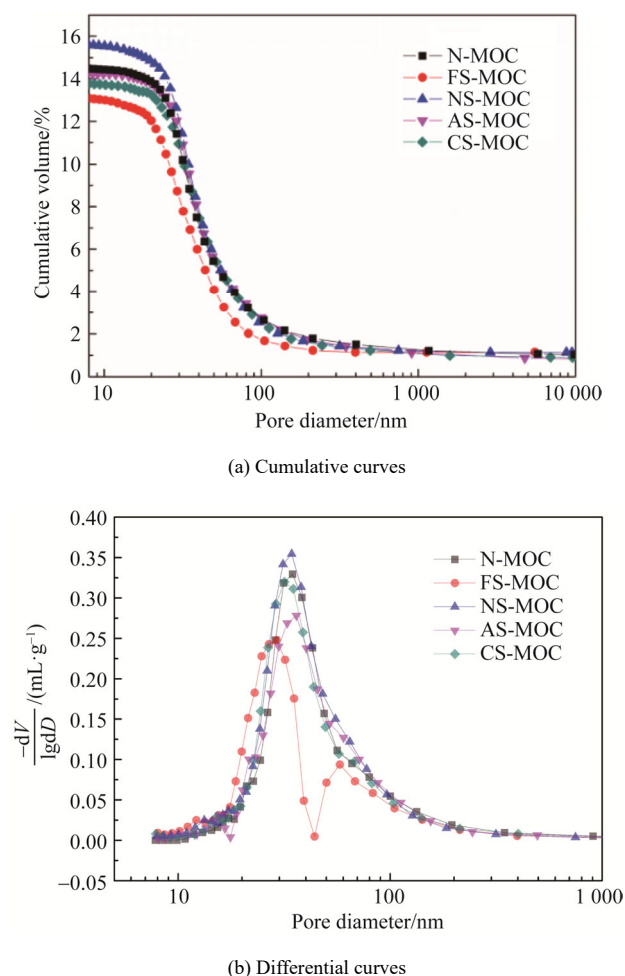


图 11 掺入不同改性剂的 MOC 试样在空气中养护 28 d 的孔结构

Fig. 11 Pore structure of MOC with different modifiers at 28 d hole structure in the air

表 6 空气中养护 28 d 后 MOC 的孔结构

Table 6 Pore structure of MOC at 28 d in air

Sample No.	Total intrusion volume/(mL·g ⁻¹)	Total porosity/%	Volume fraction/%		
			<10 nm	10–100 nm	>100 nm
N-MOC	0.1422	14.48	19.12	75.08	5.80
FS-MOC	0.1310	13.08	24.53	73.23	2.24
NS-MOC	0.1561	15.60	18.62	75.77	5.61
AS-MOC	0.1389	14.22	17.54	77.94	4.52
CS-MOC	0.1330	13.77	20.29	76.68	3.03

与之相反 AS、CS 和 FS 均降低了 MOC 的总孔隙率, 这说明 AS、CS 和 FS 可通过提高 MOC 基体的致密性, 改善 MOC 试样抗压强度。图 11b 显示, 几种不同的金属阳离子均改变了 MOC 的孔径。例 N-MOC 只有一个最可几孔径, 而掺入 FS 后, MOC 出现了两个最可几孔径。这说明, 金属阳离子改变了 MOC 的最可几孔径分布。表 5 显示, MOC 的孔径主要分布于 10~100 nm 区间内。此外, 掺入硫酸盐可以有效降低 MOC 基体内有害大气孔(>100 nm) 的含量。MOC 基体中有害大气孔的含量为 5.8%, 掺入 AS、CS 和 FS 后, MOC 有害大气孔的含量分别降低至 4.52%、3.03% 和 2.24%。由于外加剂中硫酸盐掺入量相同, MOC 孔径分布的改变说明不同的金属阳离子会影响 MOC 基体内部的孔径分布。掺入硫酸盐提高了 MOC 的耐水性主要归因于 2 点: Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 与 SO_4^{2-} 可通过形成金属氢氧化物或与 MgO 水化过程中形成的水化层通过吸附配位作用抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生长, 降低水分子通过气孔侵蚀基体内部的总气孔通道的含量; SO_4^{2-} 可通过与 5 相中 Mg^{2+} 的配位作用吸附于 5 相表面, 提高了 5 相在水中的稳定性, 这亦是掺入硫酸盐后, 5 相分解温度向低温偏移的原因^[17]。

3 结论

1) Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 与 MOC 料浆中的游离 OH^- 可优先形成沉淀, 抑制了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形成, 延缓 MgO 水化, 延长了凝结时间, 降低了 MOC 基体的总孔隙率, 改善了 MOC 基体的孔结构, 从而提高了 MOC 体系的抗压强度。

2) 纯净浆 MOC 体系中的 5 相浸水后水解为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, N-MOC 浸水 28 d 后的软化系数低至 0.15。 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 的加入可通过降低 MOC 的气孔含量提高 MOC 的耐水性, 掺入 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 的 MOC 浸水 28 d 后的软化系数均高于 0.75, 且掺入 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 的 MOC 浸水 90 d 后软化系数分别为 0.81 和 0.79。几种阳离子对 MOC 耐水性的改善效果由大到小分别为: Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Na^+ 。

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]. Chem Rev, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [2] TAN Y N, LIU Y, GROVER L. Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement as a biomaterial[J]. Cement Concr Res, 2014, 56(2): 69–74.
- [3] LI Z J, CHAU C K. Influence of molar ratios on properties of

- magnesium oxychloride cement[J]. *Cement Concrete Res*, 2007, 37(6): 866–870.
- [4] DEMEDIUK T, COLE W F, HUEBER H V. Studies on magnesium and calcium oxychlorides[J]. *Aust J Chem*, 1955, 8(2): 215–233.
- [5] 李颖, 余红发, 董金美, 等. 氯氧镁水泥的水化产物、相转变规律和抗水性评价方法的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(11): 1465–1473.
- LI Ying, YU Hongfa, DONG Jinmei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(11): 1465–1473.
- [6] PLEKHANOVA T A, KERIENE J, GAILIUS A, et al. Structural, physical and mechanical properties of modified wood-magnesia composite[J]. *Constr Build Mater*, 2007, 21(9): 1833–1838.
- [7] 陈啸洋. 提钛尾渣在氯氧镁/硫氧镁水泥中的应用[D]. 辽宁科技大学, 2019.
- CHEN Xiaoyang Application of Ti-extracted Residues in Magnesium Oxychloride/Oxysulfate Cement (in Chinese, dissertation). Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2019.
- [8] 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 Concr Res*, 2017, 97: 115–122.
- [9] LI Y, YU H F, ZHENG L N, et al. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 38: 1–7.
- [10] YU J J, LI G X, FENG L. Influence of calcium added slag on the strength and water-repellency of magnesium oxychloride cement[J]. *Appl Mech and Mater*, 2013, 2218: 437–439.
- [11] CHAU C. K, CHAN J, LI Z J. Influence of fly ash on magnesium oxychloride mortar[J]. *Cem Concr Compos*, 2009, 31(4): 250–254.
- [12] LI Y, LI Z J, PEI H F. The influence of FeSO₄ and KH₂PO₄ on the performance of magnesium oxychloride cement[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 102(15): 233–238.
- [13] DENG D H. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement[J]. *Cement Concrete Res*, 2003, 33(9): 1311–1317.
- [14] LI L X, CHEN X M, ZHAO F Q. Study on modification of magnesium oxychloride cement[J]. *IOP Conference Series: Earth Env Sci*, 2018, 170(3): 032132.
- [15] 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]. *Constr Build Mater*, 2019, 213(20): 528–536.
- [16] GUAN B W, TIAN H T, DING D H, et al. Effect of citric acid on the time-dependent rheological properties of magnesium oxychloride cement[J]. *J Mater Civ Eng*, 2018, 30(11): 04018275.
- [17] 陈啸洋, 毕万利, 等. 柠檬酸对氯氧镁水泥的改性[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(7): 884–890.
- CHEN Xiaoyang, BI Wanli, et al. *J Chin Ceram Soc*, 47(7): 884–890.
- [18] 邓德华. 提高镁质碱式盐水泥性能的理论与应用研究[D]. 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 (in Chinese, dissertation). Changsha: Central South University, 2005.
- [19] 文静, 余红发, 吴成友, 等. 氯氧镁水泥水化历程的影响因素及水化动力学[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(5): 588–596.
- WEN Jing, YU Hongfa, WU Chengyou, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(5): 588–596.
- [20] 邓德华. 磷酸根离子对氯氧镁水泥水化物稳定性的影响[J]. *建筑材料学报*, 2002(1): 9–12.
- DENG Dehua. *J Buld Mater (in Chinese)*, 2002(1): 9–12.
- [21] WU C Y. The hydration mechanism and performance of modified magnesium oxysulfate cement by tartaric acid[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 144(30): 516–524.
- [22] 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]. *Constr Build Mater*, 2018, 169(30): 697–704.
- [23] LUO X R, FAN W Q, LI C Q. Effect of hydroxyacetic acid on the water resistance of magnesium oxychloride cement[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 246(20): 118428.
- [24] MARIA M-K A, TADEUSZ M. Solubility product challenge[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(7): 1789–1791.
- [25] XIA S P, XING P F, GAO S Y. Studies on the basic compounds of magnesia cement: the thermal behavior of magnesium oxychlorides[J]. *Thermochim Acta*, 1991, 183: 349–363.