

长龄期下水化硅酸镁凝胶微观结构

肖建敏, 胡亚茹

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 利用 X 射线衍射分析、Fourier 变换红外光谱、固体核磁共振和热重分析技术对长龄期下不同 Mg/Si 摩尔比的水化硅酸镁试样进行微观结构研究, 旨在为深入表征水化硅酸镁凝胶(M-S-H)提供一定技术支撑和理论基础。结果表明: M-S-H 主体为层状硅氧四面体结构, 包含部分端链和支链硅氧四面体, 富镁条件下 M-S-H 层状结构以 Q^3_a 为主, 贫镁条件下以 Q^3_b 为主。随着 Mg/Si 摩尔比增大, MgO-SiO₂-H₂O 体系中 M-S-H 凝胶 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 含量均增多, 其中 Q^2 增幅最大, Mg(OH)₂(MH)含量增大, 未反应的 Q^4_{silica} 含量迅速降低, 水化反应程度提高, 凝胶有序度下降, 凝胶聚合度降低。长龄期条件 MH 解离速度增大, 凝胶结构复杂度增大; 延长龄期有利于层状硅氧四面体结构多样化的形成, 有助于 M-S-H 聚合反应的发生。M-S-H 凝胶中水分子以自由水、结合水和结构水形式存在, 结构水中, 羟基与 Mg^{2+} 键合或与吸附水结合, 端链硅氧四面体和支链硅氧四面体与羟基直接相连, 层状硅氧四面体未直接与羟基键合, 凝胶中 Mg 与 Si 以及结构水与 Si 的摩尔比为固定值。

关键词: 水化硅酸镁; 长龄期; 微观结构; 凝胶水分子

中图分类号: TQ172.79 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2221-09

网络出版时间: 2022-07-01



Microstructure of Magnesium Silicate Hydrates in Long Curing Age

XIAO Jianmin, HU Yaru

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The microstructure of magnesium silicate hydrates pastes in different Mg/Si molar ratios was investigated by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, solid-state nuclear magnetic resonance and thermogravimetric analysis, respectively. The results reveal that the formed magnesium silicate hydrates (M-S-H) is a main structure of layered tetrahedra with some chain tetrahedra and branching chain tetrahedra. The layered tetrahedra is dominated by Q^3_a at a higher Mg/Si molar ratio, and the layered tetrahedra is Q^3_b at a lower Mg/Si molar ratio. The contents of Q^1 , Q^2 and Q^3 , especially Q^2 in the system of MgO-SiO₂-H₂O, all increase as the Mg/Si molar ratio increases. Also, the content of magnesium hydroxide (MH) increases, the content of unreacted Q^4_{silica} decreases rapidly, the degree of hydration reaction increases, the degree of gel order and the degree of gel polymerization decrease. At a long age, the decomposition rate of MH increases, and the complexity of the gel structure increases, and the prolonged hydration time is conducive to the formation of diversified layered silicon-oxygen tetrahedral structures and the occurrence of M-S-H polymerization. The water structures of M-S-H are free, confined and structural water. The hydroxyl group is bonded with Mg^{2+} ions or combined with adsorbed water. Chain tetrahedra and branching chain tetrahedra are linked to hydroxyl groups, but Q^3 silicate sites are not directly linked to hydroxyl groups. The molar ratio of Mg and Si or structural water and Si in a gel is a fixed value.

Keywords: magnesium silicate hydrates; long curing age; microstructure; water in the gel

收稿日期: 2022-01-02。 修订日期: 2022-01-12。

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JQ-500); 国家重点研发计划课题(2017YFB0309903-03); 陕西省教育厅重点科学研究计划(20JS079); 陕西省教育厅一般专项科学研究计划(20JK0727)。

第一作者: 肖建敏(1988—), 女, 工程师, 硕士。

Received date: 2022-01-02. Revised date: 2022-01-12.

First author: XIAO Jianmin (1988—), female, Engineer, Master.

E-mail: xiaomin0622@126.com

水化硅酸镁($\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$)胶凝体系作为一种新型胶凝材料,以高强、低碱、生产工艺简单等优良特性引起了专家学者的广泛关注。 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝体系是以水化硅酸镁凝胶(M-S-H)为主导的水化产物, M-S-H 的结构直接决定了 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝体系的胶凝性能。

M-S-H 凝胶结构复杂,可借助天然硅酸镁相蛇纹石^[1]、海泡石^[2]和滑石^[3]推断其微观结构模型。研究发现, M-S-H 微观结构与天然硅酸镁相 T-O 型(硅氧四面体-镁氧八面体)和 T-O-T 型结构类似^[4-6],是以硅氧四面体和镁氧八面体 2:1 或 1:1 为典型代表的层状硅酸盐结构。同时,研究学者得出 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝体系中自由水、吸附水、层间水和晶体配位水的含量以及硅氧四面体、镁氧八面体的键合方式可以间接反映 M-S-H 凝胶的微观结构^[6-8]。Bernard 等^[6]发现 T-O-T 型的滑石和 T-O 型的蛇纹石,是由硅氧四面体层和羟基键合的镁氧八面体层组成的,其中羟基与镁氧八面体键合形成表面羟基和内部羟基基团,而海泡石和闪石包含沸石水等中性水分子和平衡阳离子的带电荷水分子。

本课题组^[9]前期研究得出了水化早期不同镁硅比 M-S-H 微观结构的相关结论: M-S-H 聚合度高,结构复杂, M-S-H 的形成与 Mg(OH)_2 的形成和解离有关;富镁条件促进 M-S-H 的生成而贫镁条件下试样中 Mg^{2+} 用于构建 M-S-H 凝胶层状硅酸盐骨架。

建立在上述研究的基础上,制备了长龄期下不同镁硅摩尔比的水化硅酸镁($\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$)试样,并利用 X 射线衍射(XRD)分析、Fourier 变换红外光谱(FT-IR)、固体核磁共振(SSNMR)和热重分析(TGA)等技术研究 M-S-H 凝胶微观结构,进一步分析 M-S-H 中羟基的存在形式、分布特征以及与硅氧四面体、镁氧八面体的键合方式,并推断凝胶分子式,为深入表征 M-S-H 凝胶微观结构提供重要支撑和保障,为新型镁质胶凝材料的研发和推广奠定理论基础和技术支持。

1 实验

1.1 原材料

碱式碳酸镁,分析纯,分子式为 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,分子量 485.80,天津市福晨化学试剂厂生产,煅烧后扣除烧失量的氧化镁含量为 98.72%,在 900 °C 中温炉煅烧 1 h 制得活性 MgO ^[9-11],XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见,碱式

碳酸镁煅烧完全形成 MgO ,无其他产物生成^[9]。硅灰(SF)取自宁夏某硅铁厂,硅灰化学成分及烧失量列于表 1。

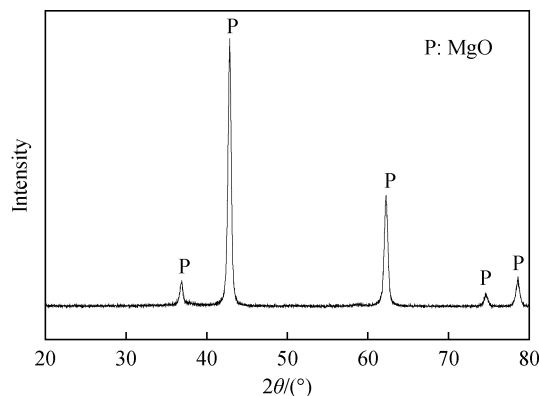


图 1 活性 MgO XRD 谱^[9]

Fig. 1 XRD spectra of MgO ^[9]

表 1 硅灰的 F 化学成分

Table 1 Chemical composition (mass fraction, w) of silica fume

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	F ₂ O ₃	SO ₃	IL	Total
0.08	90.72	0.42	0.85	0.12	0.66	2.28%	95.13

1.2 样品制备与测试方法

按照不同 Mg/Si 摩尔比制备 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH)试样,试样总质量为 5 g,具体配比见表 2。称取不同质量的 MgO 和 SF 粉末,利用手动型搅拌机对粉体进行混合和搅拌,为了充分加快反应进程,保证 MSH 试样能够完全反应,将水灰比确定为 $10^{[6-7, 12-13]}$ 。先将称取好的蒸馏水加入到 100 mL 聚乙烯广口瓶中,然后将混合粉体逐渐加入到蒸馏水中,并搅拌均匀。将加水混合均匀后的试样分别密封常温养护至 1.5 a。到达龄期后,将试样上层浑浊液体倒入 10 mL 离心管并置于离心机中进行离心操作,转速设定为 1 000 r/min,离心时间 30 min;下层浆体与离心后的固体合并标记备用,将固体试样加入无水乙醇浸泡 24 h,终止反应,然后倾倒乙醇,将固体试样放置于蒸发皿中,在 40 °C 真空干燥箱中烘干至质量恒定。

表 2 原料配合比

Table 2 Starting materials for the different Mg/Si of M-S-H samples

Sample No.	Mg/Si ratio	Mass/g		
		MgO	Silica fume	Water
MSH0.6	0.6	1.45	3.55	50
MSH1.0	1.0	2.00	3.00	50
MSH1.5	1.5	2.50	2.50	50
MSH2.0	2.0	2.85	2.15	50

质量恒定后的固体样品磨制粉末状, 进行 XRD、FT-IR、TGA 和 MAS NMR 分析。XRD 采用日本理学 Rigaku 型 X 射线衍射仪, 测试参数为 Cu 靶 K_{α} 线, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围为 5° – 80° , 扫描速率为 $10 (^{\circ})/\text{min}$, 步宽为 0.1° 。

红外光谱分析使用德国 Bruker 公司 INVENIO R 型 Fourier 红外光谱仪进行, 精度为 0.005 cm^{-1} , 分辨率 0.16 cm^{-1} , 信噪比 55 000:1。

魔角旋转固体高分辨核磁共振实验使用瑞士 Bruker 公司 AVANCE400(SB)全数字化核磁共振谱仪、4 mm/15 kHz 固体 ^{15}N – ^{31}P 探头进行。谱仪磁场强度为 9.40 T, 固体功放 300 W。魔角调试实验用 KBr 标样完成。 ^{29}Si 的共振频率为 79.49 MHz。 ^{29}Si 固体核磁实验以分析纯高岭土为 ^{29}Si 化学位移值标样, 其化学位移值为 -91.5 。 ^{29}Si MAS 实验采用单脉冲序列采样, 对应 90° 的脉冲宽度为 $4.1 \mu\text{s}$, 脉冲能量 19.54 dB。 90° 脉宽下的弛豫时间 T_1 为 10 s, 延迟时间 D_1 为 $5 T_1$, 为 50 s。转子旋转速度为 8 kHz, 扫描次数 2 500 次。 ^1H – ^{29}Si 交叉极化固体核磁共振(^1H – ^{29}Si CPNMR)实验, 接触时间 P15 分别为 0.1、0.5、1、2、3、4、5 ms, 转子旋转速度为 8 kHz, 循环延迟时间 3 s, 扫描次数 1 000 次。

TGA 实验采用瑞士梅特勒-托利多公司 TGA/DSC1/1600 型同步热分析系统进行, 温度准确度: $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 测量温度范围为 50 – 900°C , 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛保护。

2 结果与讨论

2.1 MSH 试样 XRD 分析

图 2 为 MSH 试样的 XRD 谱。由图 2 可以看出: M–S–H 凝胶由位于 5° – 12° 、 32° – 38° 、 58° – 62° 处的 3 个漫衍射峰构成; 20° – 30° 处的宽化衍射峰为硅灰中无定型 SiO_2 的信号峰; 不同 Mg/Si 摩尔比的试样中均未发现未反应的原料 MgO, 而 SF 与反应产物 MH 及 M–S–H 凝胶的衍射信号明显, 表明原料 MgO 全部反应生成产物 MH 和 M–S–H。对试样 MSH0.6 来说, SF 掺量最大, MH 形成后大部分解离与 SF 反应生成 M–S–H 凝胶, MH 峰很微弱, SF 过量, 20° – 30° 处的宽化衍射峰值最高; 随着 Mg/Si 增大, MH 信号峰强度增大, SiO_2 信号峰减弱; 当 Mg/Si 增至 2.0, 未反应的 SF 含量变到最低, 大部分 SF 与解离后的 MH 反应生成 M–S–H 凝胶, 由于 MgO 过量, 水化产物中 MH 残余量最大。与水化 180 d 各样品 XRD 谱^[9]对比可知, 长龄期条

件有利于 M–S–H 凝胶的形成, MH 解离速率增大, MH 解离后与 SF 反应生成 M–S–H 凝胶。

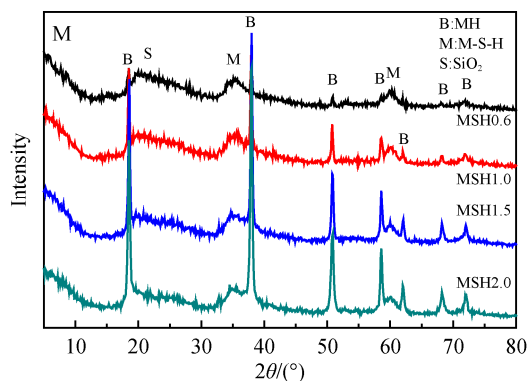


图 2 MSH 试样的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of MSH samples

2.2 MSH 试样 FT-IR 分析

图 3 为 SF 和 MSH 试样的 FT-IR 谱。由图 3 可见, SF 中活性 SiO_2 的吸收峰主要位于 477 、 807 cm^{-1} 和 $1\,118 \text{ cm}^{-1}$ 左右, 分别对应 Si–O 的弯曲振动、Si–O 的对称伸缩振动和 Si–O 的非对称伸缩振动; 对 M–S–H 试样来说, 以 M–S–H1.0 为例, $3\,695 \text{ cm}^{-1}$ 位置的吸收峰表示的是 Mg–OH 伸缩振动, $3\,439 \text{ cm}^{-1}$ 的强吸收峰为 M–S–H 凝胶中吸附水的 O–H 和硅烷醇羟基吸附水的 O–H 伸缩振动, $1\,643 \text{ cm}^{-1}$ 的弱吸收峰为水吸附在硅烷醇基团上与 H 结合的羟基(OH)伸缩振动, $1\,450 \text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰为 O–H 弯曲振动, 950 – $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 宽峰代表 M–S–H 凝胶中 Q^3 结构, 其中 $1\,011 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,060 \text{ cm}^{-1}$ 处的分裂峰代表的是 Si–O–Mg 的非对称伸缩振动, 870 – 920 cm^{-1} 弱吸收峰代表 Q^2 结构, 650 cm^{-1} 左右的宽吸收峰则是 Si–O–Mg 的弯曲振动, 461 cm^{-1} 处为 Mg–O 的伸缩振动, 此外, 还包含了未反应少许 SiO_2 的 Si–O 的对称伸缩振动和 Si–O 的非对称伸缩振动, 其吸收峰位置分别位于 796 cm^{-1} 和 $1\,121 \text{ cm}^{-1}$ 。

对比图 3 原料 SF 和 M–S–H 试样, 非对称 Si–O 伸缩振动吸收峰 $1\,118 \text{ cm}^{-1}$ 向 $1\,010 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,060 \text{ cm}^{-1}$ 处偏移, 表明 SiO_2 发生了分解反应, 生成了新的硅质物相, 且吸收峰发生裂分, 裂分原因是 Si–O–Mg 化学键的结合方式不同或者 Si–O–Mg 化学键角发生变化, 说明了 M–S–H 凝胶的结构复杂性。对比不同 Mg/Si 摩尔比试样, 随着 Mg/Si 摩尔比增大, Mg–OH 伸缩振动的吸收峰由弱变强, 表明 M–S–H 的形成过程是 MgO 先水解生成 MH, MH 形成后再解离与 SF 反应生成

M-S-H 凝胶, 中间产物 MH 含量随 MgO 含量增多而增多; $950\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 宽峰随 Mg/Si 摩尔比增大向低波数方向移动, 表明凝胶聚合度随 Mg/Si 摩尔比增大而降低^[8], SiO_2 的 Si—O 的对称伸缩振动和 Si—O 的非对称伸缩振动吸收峰由强变弱, 表明 SF 中活性 SiO_2 的含量随 Mg/Si 摩尔比的增大而减小。

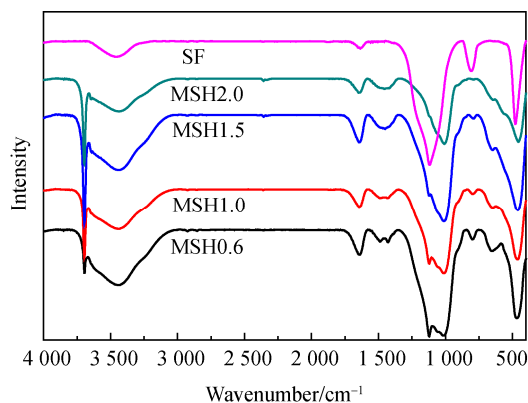


图3 SF 和 MSH 试样的 FT-IR 谱
Fig. 3 FT-IR spectra of SF and MSH samples

图 4 为波数介于 $3\,800\text{ cm}^{-1}$ 到 $2\,600\text{ cm}^{-1}$ 的 MSH 试样的局部 FT-IR 谱, 用于分析试样中水分子和羟基的结构特征。 $3\,695\text{ cm}^{-1}$ 位置的吸收峰表示的是 Mg-OH 伸缩振动, 与文献[6]报道的 MH 中 Mg—OH 伸缩振动($3\,698\text{ cm}^{-1}$)位置接近, 因此此处吸收峰为中间产物 MH 的吸收峰而非 M-S-H 中 Mg—OH($3\,680\text{ cm}^{-1}$)的吸收峰。振动宽峰 $3\,570\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 代表水分子与 Mg^{2+} 结合(Mg-OH_2^+)的振动吸收峰, 这类水分子在海泡石和叶蛇纹石中也被证实存在^[14]。文献[15]报道 M-S-H 凝胶中的结合水包括 2 种: 第 1 类是位于层状边缘的镁原子上的吸附水, 第 2 类是位于硅酸盐缺陷上的镁原子上的吸附水。位于 $3\,000\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 之间的宽化包峰是吸附水分子羟基的伸缩振动。水分子吸附在硅烷醇羟基上的伸缩振动和 H 结合的羟基(OH)的伸缩振动位于 $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,645\text{ cm}^{-1}$ 附近^[6], $2\,850$ 和 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 微弱的 OH 吸收峰是乙醇洗涤样品留下的痕迹。

2.3 MSH 试样 SSNMR 分析

图 5 为 MSH 试样的 ^{29}Si SSNMR 谱。图 5 中 Q^n ($n=0, 1, 2, 3, 4$) 代表硅氧键不同键合形式, 分别表示孤立硅氧四面体(Q^0)、端链硅氧四面体(Q^1)、链状硅氧四面体(Q^2)、层状硅氧四面体(Q^3)、三维网状硅氧四面体(Q^4)。以 MSH1.5 为例, 化学位移 -75.4 、 -80.7 处的峰归属为 Q^1 硅氧四面体中

的 2 种形态(Q_a^1 和 Q_b^1), -85.8 的峰归属为 Q^2 硅氧四面体, -92.4 、 -95.4 、 -98.2 的峰对应为 Q^3 硅氧四面体的 3 种化学形态(Q_a^3 、 Q_b^3 和 Q_c^3), 其中, Q_a^3 与蛇纹石族结构类似(T-O 型), Q_c^3 与滑石型结构类似(T-O-T 型), Q_b^3 可能为邻位镁有缺陷类硅镁石或环境水含量较高的 M-S-H 结构, 类似于皂石、锂蒙脱石或硅镁石^[6,8], 以上硅形态归属于水化产物 M-S-H 的结构; -111.6 处的宽峰是未反应 SF 中的三维网状结构 Q_{silica}^4 , 随着 Mg/Si 摩尔比的增大, 各硅形态峰数量保持不变, 化学位移的偏差在 $\pm 1.0^\circ$ 之间, 表明 Mg/Si 摩尔比对 M-S-H 形成的结构影响不大, M-S-H 硅骨架均由端链硅氧四面体 Q^1 、链状硅氧四面体 Q^2 和层状硅氧四面体 Q^3 构成。

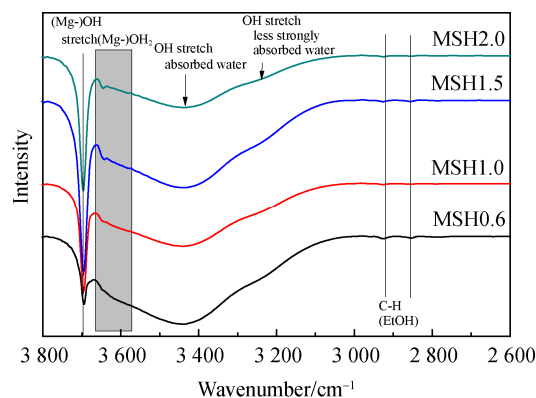


图4 MSH 试样的 FT-IR 谱
Fig. 4 FT-IR spectra of MSH samples

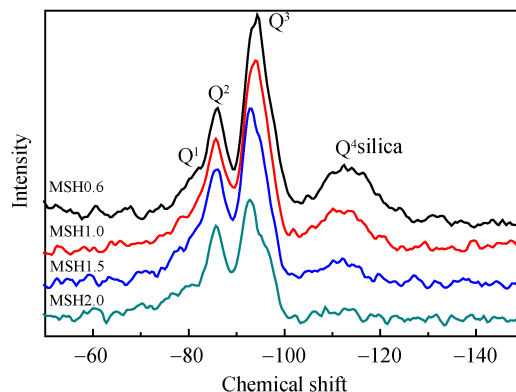


图5 MSH 试样 ^{29}Si MAS NMR 谱
Fig. 5 ^{29}Si MAS NMR spectra of MSH paste

图 6 为各试样 ^{29}Si SSNMR 分峰拟合后的谱, 分峰拟合后 MSH 试样中各 Q^n 结构的相对含量 $I(Q^n)$ 计算结果见表 3。比较不同 Mg/Si 试样 ^{29}Si SSNMR 谱和分峰拟合后各结构相对含量数据可知: 随着 Mg/Si 摩尔比的增大, 未反应 SF 中 Q^4 的相对含量呈现逐渐降低趋势, 这与 SF 掺量的递

减有关，而经过长龄期的水化反应，仍存在未反应的 SF，表明水化反应缓慢，M-S-H 的生成速率较慢。对比水化产物各结构的结果， Q^1 相对含量增大， Q^2 增幅较 Q^1 大，由 17.6% 增大至 28.6%， Q^3 相对含量随着 Mg/Si 摩尔比的增大呈现缓慢升高的趋势，总含量保持在 50% 左右，该现象表明随着 Mg 含量的提高，SF 参与反应的程度提高，支链硅氧四面体含量增大比例最大，促进了 M-S-H 的生成，M-S-H 主体为层状硅氧四面体结构，包

含部分端链和支链硅氧四面体结构。对比分析层状硅氧四面体结构 Q^3_a 、 Q^3_b 和 Q^3_c 的相对含量，发现随着 Mg/Si 摩尔比的增大， Q^3_a 含量先降低后迅速升高， Q^3_b 含量先升高后降低， Q^3_c 相对含量有所下降；这表明贫镁条件(Mg/Si 摩尔比 ≤ 1.0)下 M-S-H 层状硅氧四面体是以 Q^3_b 为主导的 3 种层状结构的混合分布，富镁条件(Mg/Si 摩尔比 >1.0)下 M-S-H 层状结构以 Q^3_a 为主，与蛇纹石族中 T—O 型结构类似。

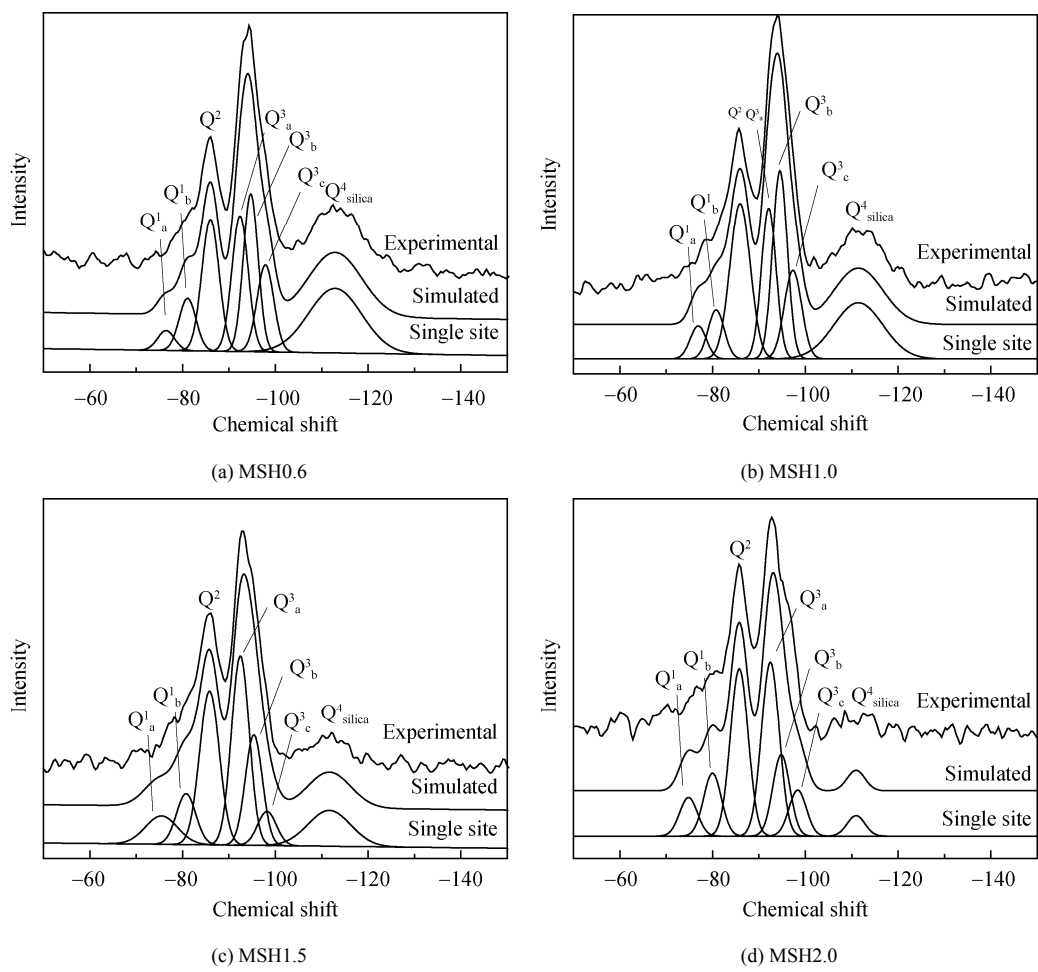


图 6 MSH 试样 ^{29}Si SSNMR 分峰拟合后的谱
Fig. 6 Deconvolution demonstration of ^{29}Si SSNMR spectra for MSH pastes

表 3 分峰拟合后 MSH 试样中各 Q^n 结构的相对含量

Table 3 Relative content of different silicon sites of MSH pastes obtained from deconvolution demonstration of ^{29}Si SSNMR spectra

Sample	Relative content (M-S-H) <i>I</i> /%						Relative content (Unreacted silica) <i>I</i> /%	<i>I</i> (Q ³)/ <i>I</i> (Q ²)	Condensation degree(CD)/%	Reaction degree (RD)/%
	Q ¹ _a	Q ¹ _b	Q ²	Q ³ _a	Q ³ _b	Q ³ _c	Q ⁴ _{silica}			
MSH0.6	2.6	6.9	17.6	17.1	18.1	11.3	26.5	2.6	83.4	73.5
MSH1.0	3.9	5.7	23.0	16.1	20.1	11.2	20.0	2.1	82.4	80.0
MSH1.5	7.4	7.9	24.6	27.3	15.3	5.1	12.4	1.9	79.0	87.6
MSH2.0	6.6	10.7	28.6	29.7	13.3	7.6	3.5	1.8	78.2	96.5

根据 ^{29}Si SSNMR 谱分峰拟合后 Q^3 和 Q^2 相对含量的比值 $I(Q^3)/I(Q^2)$, 可衡量 M-S-H 凝胶中层状硅氧四面体含量与链状硅氧四面体含量的比值, 间接得到凝胶中层状硅酸盐与链状硅酸盐含量的比值, 进而表征产物的有序度; 根据式(1)和式(2)可计算得出水化产物聚合度 CD 和相对反应程度 RD^[16], 结果均列于表 3。

$$\text{CD} = [3I(Q^3) + 2I(Q^2) + I(Q^1)] / [3I(Q^3) + I(Q^2) + I(Q^1)] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{RD} = [I(Q^1) + I(Q^2) + I(Q^3)] / [I(Q^1) + I(Q^2) + I(Q^3) + I(Q_{\text{silica}}^4)] \times 100\% \quad (2)$$

由 $I(Q^3)/I(Q^2)$ 的含义可知, $I(Q^3)/I(Q^2)$ 越大, 表明凝胶的层状硅酸盐比例越大, 或者链状硅酸盐比例小, 凝胶有序度越高。随着 Mg/Si 比增大, 凝胶的 $I(Q^3)/I(Q^2)$ 降低, Q^3 相对含量变化不大, Q^2 增大, 表明随着 Mg 含量的提高, 生成的支链硅酸盐矿物增多, 凝胶有序度下降; 各试样 $1.5 < I(Q^3)/I(Q^2) < 3.0$, 说明 M-S-H 凝胶并非高度有序结构, 且结构复杂, 是以层状硅氧四面体为主体、包含端链和支链硅氧四面体的复杂非晶相结构, 其硅氧四面体骨架中夹杂离子空缺以及支链位点。各试样 CD 均大于 78%, 表明 M-S-H 高度聚合, 层状硅氧四面体仍为主体结构; 随着 Mg/Si 摩尔比增大, 聚合度略有下降, 表明 Mg^{2+} 大量存在的情况下更利于链状硅氧四面体的形成, 导致凝胶聚合度有所下降。各试样 RD 随 Mg/Si 摩尔比增大而增大, 说明 Mg^{2+} 的浓度大小决定试样水化程度的高低, 富镁条件试样水化程度高, M-S-H 大量生成, SF 参与反应的程度高, 当 Mg/Si 摩尔比等于 2.0 时, RD 高达 96.5%, 表明 SF 几乎完全参与水化反应, 生成 M-S-H 凝胶; 贫镁条件试样水化程度较低, SF 除参与反应生成 M-S-H 凝胶外, 还有无定型 SiO_2 残余, SF 参与反应的程度较低。

与水化 180 d^[9] 各结构相对含量结果相比, 长龄期条件凝胶的 $I(Q^3)/I(Q^2)$ 均有所降低, 富镁条件下 CD 有所降低而贫镁条件 CD 有所升高, 试样 RD 增大。结果表明长龄期有利于支链硅氧四面体的形成, 层状硅氧四面体含量变化不明显, 因此, 随着龄期延长, 凝胶有序度有所降低, 凝胶结构复杂, 是以层状硅氧四面体为主体, 包含 3 种硅氧四面体的复杂非晶相结构; 长龄期下贫镁条件促使端链结构转变为层状结构, 聚合度升高, 富镁条件利于链状硅氧四面体的形成, 聚合度降低; 长龄期促使原料 SF 参与反应的程度更高, 有利于层状硅酸

镁结构多样化的形成, 有助于 M-S-H 的聚合反应发生。

图 7 为不同接触时间下各试样的 ^1H - ^{29}Si CPNMR 谱和各 Q^n 结构绝对强度关系图。根据实验结果可得出试样中水分子和羟基基团与邻近硅位的距离, 进一步分析 H 与 Si 的位置分布, 进而得出试样中水和羟基基团的分布情况。由交叉极化核磁共振实验原理可知, 接触时间越短, H 与 Si 距离越近, 因此, 吸附在试样表面的水比直接与硅结合的羟基具有更长的接触时间。

由图 7 可见, 以 MSH1.0 试样为例, 样品中只包含化学位移 $-74 \sim -81$ 、 $-81 \sim -89$ 和 $-89 \sim -102$ 的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 结构峰, 未出现未反应 SF 中的 Q_{silica}^4 峰, 表明 SF 中不存在羟基基团。随着接触时间增长, 各试样 Q^1 与 Q^2 的强度最大值集中在 $2.0 \text{ ms} \leq P_{15} \leq 4.0 \text{ ms}$ 之间, 表明 Q^1 和 Q^2 结构中羟基基团以 $\text{Si-O-Si}^*-\text{OH}$ 和 $(\text{Si-O})_2-\text{Si}^*-\text{OH}$ 结构存在, 即质子与端链硅氧四面体和支链硅氧四面体直接键合; 各试样 Q^3 绝对强度随接触时间而增大, 可判断最大 Q^3 强度出现在最长的接触时间 ($P_{15} \geq 5.0 \text{ ms}$), 说明 Q^3 层状硅氧四面体没有直接与羟基相连, 质子处于更远的硅配位球中, 羟基与 Mg^{2+} 键合或与吸附水结合, 在滑石、叶蛇纹石和其他层状硅酸盐的结构中也发现了与 Mg 键合的羟基的存在^[7]。

2.4 MSH 试样 TGA 和 DTG 分析

图 8a 和 8b 为 MSH 试样的 TGA 和 DTG 曲线。由图 8a 可见, MSH 试样的质量损失曲线分为 3 个阶段, 分别是试样中自由水和 M-S-H 凝胶中部分结合水的脱除、中间产物 MH 的分解和试样中的 M-S-H 凝胶结构水(也就是凝胶中 Mg-OH 和 Si-OH)的脱除。由 DTG 曲线(图 8b)可看出在 MH 的分解温度区间与 M-S-H 凝胶结构水的脱除温度区间有重叠, 均在 $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间。为了得出准确的质量损失数据, 可通过对 DTG 曲线进行去卷积拟合优化分峰处理得出试样自由水、结合水的脱除、MH 的分解和 M-S-H 结构水脱除等 3 部分质量损失数据, 用 ΔM_1 、 ΔM_2 和 ΔM_3 表示, 记录于表 4 中; 根据式(3)和式(4)进一步计算 MH 含量和 M-S-H 凝胶结构水的质量, 最终根据式(5)得出 M-S-H 的质量, 进一步计算试样中 M-S-H 凝胶的实际镁硅摩尔比, 凝胶结构水与硅摩尔比, 最终推算凝胶的分子式^[8, 17]。

$$W_{\text{MH}} = [\Delta M_2 / (1 - \Delta M_1 - \Delta M_2 - \Delta M_3)] \cdot (W_{\text{SF}} + W_{\text{MgO}}) \cdot M_{\text{MH}} / M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

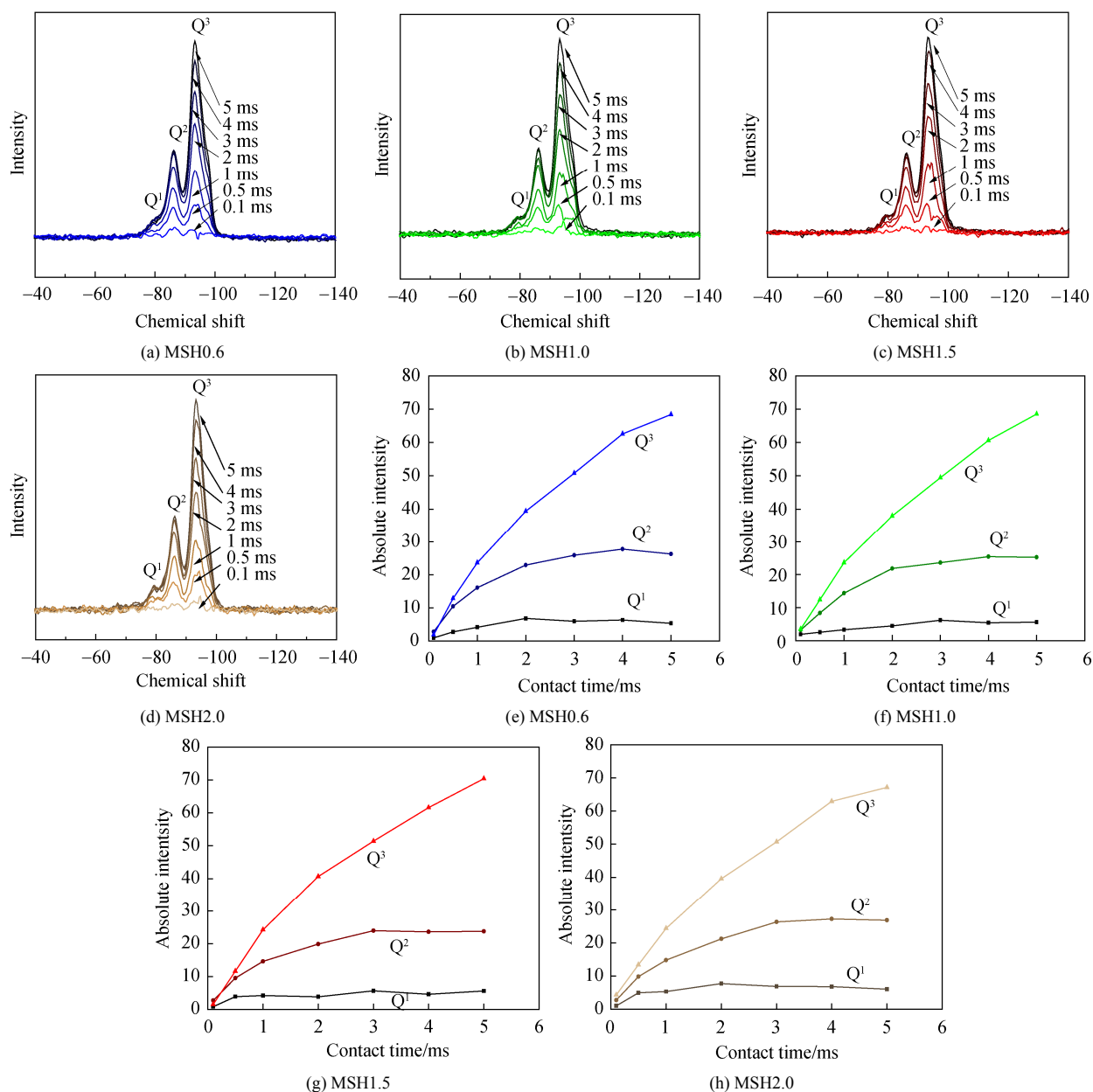
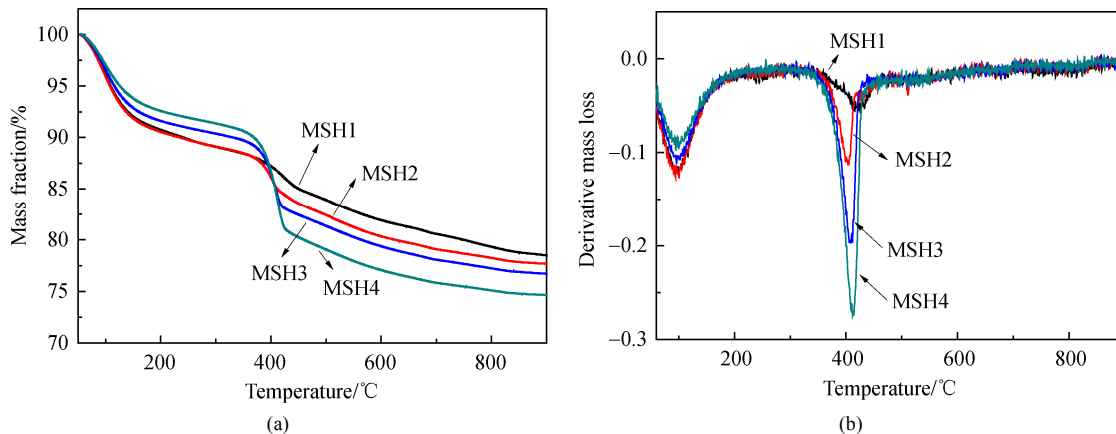
图 7 不同接触时间下各试样的 ^1H - ^{29}Si CP MAS-NMR 图谱和各 Q^n 结构绝对强度关系Fig. 7 ^1H - ^{29}Si CP MAS-NMR spectra at different contact time for the MSH0.6, MSH1.0, MSH1.5, MSH2.0 sample and absolute intensities as associated as a function of the different contact time

图 8 MSH 试样 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 8 TGA and DTG curves of MSH paste

表 4 利用去卷积积分 DTG 曲线得出质量损失数据及计算得出的试样各组分质量和 M-S-H 凝胶 Mg/Si 摩尔比
Table 4 Mass loss data obtained from deconvolution demonstration of DTG and mass data of various components in paste and Mg/Si molar ratio of M-S-H gel

Sample No.	Mass fraction/%			Mass/g			Mg/Si molar ratio	H ₂ O/Si molar ratio
	ΔM_1	ΔM_2	ΔM_3	MH	OH	M-S-H		
MSH0.6	12.29	1.85	7.49	0.38	0.48	4.27	0.68	0.65
MSH1.0	11.81	3.08	7.79	0.64	0.50	4.46	0.97	0.74
MSH1.5	9.88	5.03	8.94	1.06	0.59	4.54	1.21	0.95
MSH2.0	7.00	5.99	12.67	1.30	0.85	4.88	1.41	1.45

$$W_{\text{OH}} = [\Delta M_3 / (1 - \Delta M_1 - \Delta M_2 - \Delta M_3)] \cdot (W_{\text{SF}} + W_{\text{MgO}}) \quad (4)$$

$$W_{\text{M-S-H}} = (\alpha_{\text{MgO}} \cdot W_{\text{MgO}} - W_{\text{MH}} \cdot M_{\text{MgO}} / M_{\text{MH}}) + \alpha_{\text{silica}} \cdot W_{\text{SF}} + W_{\text{OH}} \quad (5)$$

其中: W_{SiO_2} 和 W_{MgO} 表示 SiO_2 和 MgO 的初始质量; M_{MH} 、 M_{MgO} 和 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别表示 MH、 MgO 和 H_2O 的摩尔质量; α_{MgO} 表示 MgO 的消耗量, 对于长龄期的试样 α_{MgO} 均为 100%, α_{silica} 表示 SF 的反应程度, 可由 NMR 分峰拟合后数据代入式(6)进行计算。

$$\alpha_{\text{silica}} = 1 - I(\text{Q}_{\text{silica}}^4) / [I(\text{Q}^1) + I(\text{Q}^2) + I(\text{Q}^3) + I(\text{Q}_{\text{silica}}^4)] \quad (6)$$

由表 4 可见, 随着 Mg/Si 摩尔比的增大, 100℃ 左右自由水与凝胶结合水的脱除质量损失减小; 385℃ 左右 MH 的分解质量损失增大, 表明 MH 含量随 MgO 含量增大而增多, 这与 XRD 和 FT-IR 分析得出的数据一致。此外, MSH 凝胶的质量随 Mg/Si 摩尔比的增大略有增长。根据 M-S-H 凝胶的实际镁硅摩尔比和凝胶结构水与硅摩尔比, 可推断出试样中凝胶的分子式分别为: MSH0.6 为 $0.68\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$, MSH1.0 为 $0.97\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.74\text{H}_2\text{O}$, MSH1.5 为 $1.21\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$, MSH2.0 为 $1.41\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.45\text{H}_2\text{O}$ 。由凝胶分子式可知, 最终计算的 Mg/Si 摩尔比在 0.68~1.41 之间, 与初始 Mg/Si 摩尔比 0.6~2.0 有差异, 表明部分 Mg^{2+} 在聚合反应过程中被凝胶分子排出, 凝胶中的 Mg/Si 摩尔比为固定值; 计算出的凝胶结构水与硅摩尔比在 0.65~1.45 之间, 表明在初始 Mg/Si 摩尔比一定的前提下, 凝胶结构水与 Si 的摩尔比为固定值, 且凝胶中硅氧四面体之间发生脱水聚合反应时, 会失去一定数量的羟基, 这在一定程度上印证了前述研究学者得出的结论^[17]; 结合表 3 和表 4 数据, 随着 Mg/Si 摩尔比增大, 结构水含量增加而凝胶聚合度下降, 表明结构水含量与凝胶聚合程度成反比, 可以通过结构水含量间接判断凝胶

聚合度。

综上, 根据上述研究结果可知, 随着 Mg/Si 摩尔比增大, MSH 试样中 MH 含量增大, SF 参与反应的程度提高, 凝胶支链硅氧四面体含量增幅最大, 凝胶有序度下降, 凝胶聚合度降低, 相对反应程度提高; M-S-H 凝胶主体为层状硅氧四面体结构, 富镁条件下 M-S-H 层状结构以 Q^3_{a} 为主, 贫镁条件下 M-S-H 层状结构以 Q^3_{b} 为主。长龄期条件有利于 M-S-H 凝胶的形成, MH 解离速率增大, SF 参与反应的程度更高; 延长龄期有利于支链硅氧四面体的形成, 凝胶结构复杂度增大, 也有利于层状硅酸镁结构多样化的形成, 有助于 M-S-H 聚合反应的发生。

M-S-H 凝胶中水分子以自由水、结合水和结构水形式存在, 其中, 位于层状边缘的镁原子上的吸附水在 100℃ 有质量损失, 位于硅酸盐缺陷上的镁原子上的吸附水在 140℃ 有质量损失^[15]; 结构水中, 羟基与 Mg^{2+} 键合或与吸附水结合, 端链硅氧四面体和支链硅氧四面体与羟基直接相连, 层状硅氧四面体未直接与羟基键合; 凝胶中 Mg 与 Si 及结构水与 Si 的摩尔比为固定值, 凝胶生成过程中会脱出部分羟基和 Mg^{2+} 。

3 结论

1) M-S-H 以层状硅氧四面体结构为主体, 包含部分端链和支链硅氧四面体, 富镁条件下 M-S-H 层状结构以 Q^3_{a} 为主, 贫镁条件下以 Q^3_{b} 为主。

2) 随着 Mg/Si 摩尔比增大, $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 MH 含量增大, M-S-H 凝胶 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 含量均增多, 其中 Q^2 增幅最大, 未反应的 $\text{Q}^4_{\text{silica}}$ 含量迅速降低, 水化反应程度提高, 凝胶有序度下降, 凝胶聚合度降低。

3) 长龄期条件有利于层状硅氧四面体结构多样化的形成, MH 解离速率增大, 凝胶结构复杂度

增大, 促进了 M-S-H 大量生成。

4) M-S-H 凝胶结构水中羟基与 Mg^{2+} 键合或与吸附水结合, 端链硅氧四面体和支链硅氧四面体与羟基直接相连, 层状硅氧四面体与羟基距离较远; 四种试样的凝胶分子式分别为: $0.68\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.97\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.74\text{H}_2\text{O}$ 、 $1.21\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.41\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1.45\text{H}_2\text{O}$ 。

参考文献:

- [1] D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE J B, KERMAREC M, CLAUSE O. ^{29}Si NMR observation of an amorphous magnesium silicate formed during impregnation of silica with $\text{Mg}(\text{II})$ in aqueous solution[J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(47): 17273–17281.
- [2] BREW D R M, GLASSER F P. Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35: 85–98.
- [3] 徐嘉欣. 高分散型六角片状氢氧化镁的制备与表征[D]. 上海: 华东师范大学, 2018.
XU Jiabin. Preparation and characterization of high dispersion hexagonal magnesium hydroxide (in Chinese, dissertation). Shanghai: East China Normal University, 2018.
- [4] BREW D R M, GLASSER F P. Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels[J]. *Cem Concr Res*, 2005, (35): 85–98.
- [5] WALLING S A, KINOSHITA H, BERNAL S A, et al. Structure and properties of binder gels formed in the system $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ for immobilization of Magnox sludge[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44: 8126–8137.
- [6] BERNARD E, LOTHENBACH B, CHLIQUE C, et al. Characterization of magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 309–330.
- [7] ROOSE C, GRANGEON S, BLANC P, et al. Crystal structure of magnesium silicate hydrates(MSH): The relation with 2: 1 Mg-Si phyllosilicates[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73: 228–237.
- [8] NIED D, ENEMARK-RASMUSSEN K, L'HOPITAL E, et al. Properties of magnesium silicate hydrates(M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 323–332.
- [9] 肖建敏, 胡亚茹. 不同镁硅摩尔比下水化硅酸镁凝胶的微观结构[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(6): 1131–1138.
XIAO Jianmin, HU Yaru. *J Build Mater(in Chinese)*, 2021, 24(6): 1131–1138.
- [10] 李兆恒. $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝体系的反应机制及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
LI Zhaozheng. Reaction mechanisms and application study of $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ cementitious system (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [11] 宋强, 胡亚茹, 王倩, 等. MgO 活性和养护温度对 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝材料性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(2): 220–227.
SONG Qiang, HU Yaru, WANG Qian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(2): 220–227.
- [12] ZHANG T T, VANDEPERRE L J, CHEESEMAN C R. Formation of magnesium silicate hydrate(M-S-H) cement pastes using sodium hexametaphosphate[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 65: 8–14.
- [13] ZHANG T T, LIANG X M, LI C M, et al. Control of drying shrinkage in magnesium silicate hydrate (M-S-H) gel mortars[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 88: 36–42.
- [14] FROST R L, LOCOS O B, RUAN H, et al. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and paly gorskites[J]. *Vib Spectrosc*, 2001, 27: 1–13.
- [15] LIN L F, CORNU D, DAOU M M, et al. Role of water on the activity of magnesium silicate for transesterification reactions[J]. *Chem Cat Chem*, Wiley On line Library, 2017, 9(12): 2399–2407.
- [16] MARTINI F, TONELLI M, GEPPI M, et al. Hydration of MgO/SiO_2 and Portland cement mixtures: A structural investigation of the hydrated phases by means of X-ray diffraction and solid state NMR spectroscopy[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 102: 60–67.
- [17] 贾援. $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 胶凝体系在 Na-HMP 和 CaO 作用下的反应机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
JIA Yuan. Effect of Na-HMP and CaO on the reaction mechanism of $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2017.