

硅酸对硫氧镁水泥耐水性能的影响

陈啸洋¹, 张婷婷², 常 钧², 王绍艳¹, 余红发³, 毕万利⁴

(1. 辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 大连理工大学建设工程学部, 辽宁 大连 116024; 3. 南京航空航天大学土木工程系, 南京 210016; 4. 辽宁科技大学材冶学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 旨在提高硫氧镁(MOS)水泥的耐水性, 以硅酸作为改性剂引入至 MOS 体系中, 分析了其对 MOS 水泥力学性能、体积稳定性和耐水性的影响, 跟踪了掺入硅酸后的 MOS 水泥相组成、微观形貌和离子浸出浓度的变化, 研究了水化硅酸镁(M-S-H)凝胶与 MOS 体系的共存性。结果表明: 硅酸通过促进 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和水化硅酸镁凝胶的生长, 提高 MOS 水泥的力学性能和体积稳定性。当掺入硅酸的 MOS 水泥浸水后, 未反应的硅酸可持续与游离的 Mg^{2+} 和 OH^- 反应形成 M-S-H 凝胶, 且 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 M-S-H 凝胶具有良好的共存性, 致使 MOS 水泥的耐水性提高。

关键词: 硫氧镁水泥; 硅酸; 耐水性; 水化产物; 微观形貌

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2017-10

网络出版时间: 2023-04-28



Effect of Silicic Acid on Water Resistance of Magnesium Oxysulfate Cement

CHEN Xiaoyang¹, ZHANG Tingting², CHANG Jun², WANG Shaoyan¹, YU Hongfa³, BI Wanli⁴

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China; 2. Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 3. Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, Jiangsu, China; 4. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: Silicic acid was used as a modifier to magnesium oxysulfate (MOS) cement to improve the water resistance of MOS cement. The effect of silicic acid on the mechanical properties, volume stability, and water resistance was investigated. The phase composition, microstructure, and ion leaching concentration were investigated. The co-existence of magnesium silicate hydrate (M-S-H) gel with MOS system was also analyzed. The results show that the addition of silicic acid enhances the mechanical properties and improves the volume stability of MOS cement through promoting the formation of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystals and M-S-H gel. When MOS cement containing silicic acid immerses in water, the residual silicic acid continues to react with free Mg^{2+} and OH^- to form M-S-H gel. Meanwhile, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystals and M-S-H gel coexist in MOS cement, resulting in an improvement in the water resistance of MOS cement.

Keywords: magnesium oxysulfate cement; silicic acid; water resistance; hydration product; microstructure

硫氧镁(MOS)水泥是由活性氧化镁与硫酸镁水溶液混合配制而成的一种镁基胶凝材料^[1-3]。较普通硅酸盐水泥, MOS 水泥具有质轻、导热系数低、耐火性能高等优势, 已被用于生产轻质隔墙板和防火

保温板等建筑材料^[4-6]。当活性氧化镁与硫酸镁水溶液混合后, 体系中会形成大量多孔花瓣状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 致使 MOS 水泥的力学性能降低^[6-7]。向 MOS 水泥中掺入有机或无机弱酸及其盐类外加剂(如: 柠檬

收稿日期: 2022-12-05。 修订日期: 2023-01-01。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52178189)。

第一作者: 陈啸洋(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 张婷婷(1983—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-12-05. Revised date: 2023-01-01.

First author: CHEN Xiaoyang (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: askdcxy@126.com

Correspondent author: ZHANG Tingting (1983—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: tingtingzhang@dlut.edu.cn

酸、硼酸、苹果酸钠、磷酸钠等)后,弱酸的阴离子基团与活性氧化镁水化层之间的吸附配位作用促进了 MOS 体系中生长出具有空间填充性的晶须状 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (517 相)晶体^[8–10]。此晶体通过优化 MOS 水泥的孔结构,降低 MOS 水泥的总孔隙率,提高了 MOS 水泥的力学性能^[11–12]。

虽然被改性后的 MOS 水泥 28 d 抗压强度和抗折强度分别可提升至 ~ 75 MPa 和 ~ 15 MPa,但此类外加剂在体系中发挥的空间位阻效应降低了 MOS 水泥的水化速率,致使 MOS 体系氧化镁剩余量亦提高至 15%~25% (质量分数)^[2,6–10]。当 MOS 水泥浸水后,体系中未反应的氧化镁会在水溶液中持续水化形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,致使 MOS 水泥体积膨胀,孔隙率提高,力学性能降低,导致 MOS 制品在土木、建筑等工程中的应用受限^[8,13]。

水化硅酸镁(M-S-H)水泥是由活性氧化镁或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与可溶性硅源(如:硅灰、秸秆灰、粉煤灰等)混合配制而成的一种具有高耐水性、低碱度的低碳胶凝材料^[14–15]。M-S-H 体系的 pH 为 9.5~10.5,与 MOS 体系的 pH (9.0~10.0)相近,说明 M-S-H 凝胶与 517 相晶体之间可能具有良好的共存性^[16]。

作为一种环保型吸附剂,硅酸可通过吸附作用提高含重金属的废弃镁基吸附剂[如: MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$]的环境稳定性^[17–18]。因此,若以硅酸作为硅源引入至 MOS 体系,硅酸可能会与 MOS 体系中的未反应氧化镁和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应形成 M-S-H 凝胶,从而提高浸水后的 MOS 水泥的体积稳定性和力学性能。本工作旨在提高 MOS 水泥的耐水性,向 MOS 体系中掺入硅酸,分析了硅酸对浸水后的 MOS 水泥力学性能、体积稳定性、相组成和微观结构的影响。

1 实验

1.1 原料

所用的轻烧氧化镁粉的化学组成(质量分数): MgO (85.83%)、 SiO_2 (2.02%)、 CaO (3.49%)、 Fe_2O_3 (1.42%)、 Al_2O_3 (0.35%)、Others (6.89%), 来源于辽宁海城,在 850°C 焙烧菱镁矿 2 h 而成,其活性氧化镁含量(水合法^[19])为 65.50%。七水硫酸镁、一水柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA)和硅酸(H_2SiO_3 , SA)为化学分析纯试剂,均来源于国药集团。图 1 为轻烧氧化镁(LBM)粉的激光粒度分布曲线。从图 1 可看出,轻烧氧化镁粉的粒度分布为: $D_{10}=1.8\ \mu\text{m}$ 、 $D_{50}=16.3\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=45.6\ \mu\text{m}$ 。

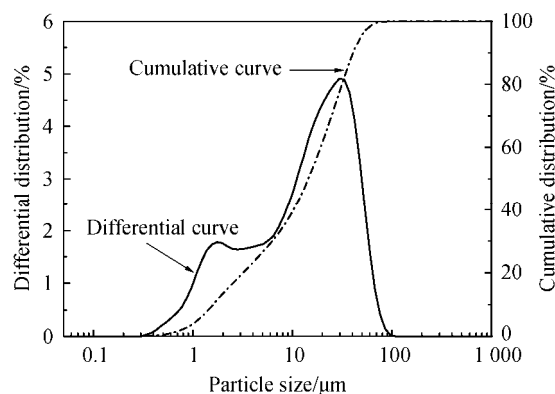


图 1 轻烧氧化镁粉的激光粒度分布曲线

Fig. 1 Laser particle size distribution curves of the light-burned magnesite (LBM) powder

1.2 样品制备

为得到性能良好的 MOS 水泥,其活性 $\text{MgO}/\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比通常控制在(7~10):1:(18~21)^[20–21],本次试验选用活性 $\text{MgO}/\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 8.5:1:19.5。柠檬酸和硅酸的外掺量均按轻烧氧化镁粉质量计,分别为 0.5%和 2%~8% (2%、3%、5%、8%)。表 1 为原料配比。其中, MOSC 试样为空白样; MOSC-Ax 试样为 MOSC 体系中掺入 x% (质量分数)硅酸的试样。称取所需的七水硫酸镁和水,混合搅拌直至硫酸镁颗粒完全溶解,以得到澄清硫酸镁水溶液;将称量好的柠檬酸和硅酸溶于硫酸镁水溶液中,混合搅拌 3 min,以得到分散均匀的悬浊液;将称量好的轻烧氧化镁粉缓慢倒入至悬浊液中,继续搅拌 5 min,得到分散均匀的 MOS 浆体后,将其注入至 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 、 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 和 $25.3\text{ mm} \times 25.3\text{ mm} \times 285\text{ mm}$ 的钢模中;将盛有 MOS 浆体的钢模置于相对湿度 65%、温度为 25°C 的恒温恒湿养护箱中养护成型,24 h 后脱模,并将所得试样继续置于养护箱中;养护至 28 d 后,将试样浸泡在水中继续养护至所需龄期。

表 1 制备硫氧镁(MOS)水泥试样的原料配比

Table 1 Ratios of raw materials for the synthesis of the magnesium oxysulfate (MOS) cement samples

Mixtures	m/g				
	LBM	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_2O	CA	SA
MOSC	340.0	161.1	147.4	1.7	
MOSC-A2	340.0	161.1	147.4	1.7	6.8
MOSC-A3	340.0	161.1	147.4	1.7	10.2
MOSC-A5	340.0	161.1	147.4	1.7	17.0
MOSC-A8	340.0	161.1	147.4	1.7	27.2

Note: LBM is light-burned magnesite; CA is citric acid; SA is silicic acid; m is in mass; MOSC is blank sample; Mosc-Ax is a sample of MOSC system with x% (mass fraction) silicic acid (x is 2, 3, 5, 8).

1.3 方法

利用比长仪依据行业标准 JC/T 313—2009《膨胀水泥膨胀率试验方法》测试空气养护 28 d 和浸水不同龄期后 MOS 试样的体积收缩率, 试验中, 以空气养护 28 d 的 MOS 试样的收缩率表示 MOS 试样浸水 0 d 的体积收缩率; 利用最大量程为 300 kN、载荷率为 2.4 kN/s 的压力机检测浸水前后的 MOS 试样的抗压强度; 利用最大量程为 100 kN、载荷率为 50 N/s 的电动试验机测试浸水前后的 MOS 试样的抗折强度。以浸水后的抗压(R_{cs})和抗折(R_{fs})强度保留系数表征 MOS 试样的耐水性, 计算公式如下:

$$R_{cs} = \frac{C_{sn}}{C_{28}} \quad (1)$$

$$R_{fs} = \frac{F_{sn}}{F_{28}} \quad (2)$$

其中: C_{28} 和 F_{28} 分别为 MOS 试样空气养护至 28 d 的抗压强度和抗折强度; C_{sn} 和 F_{sn} 分别为浸水不同龄期后的 MOS 试样的抗压强度和抗折强度。此外, 对于强度测试, 每组试样取 6 块进行测试, 取平均值记为强度结果。

当 MOS 试样在养护箱中养护至 28 d 后, 将试样切成厚度为 1~2 mm 的平整薄片, 另取试样研磨至 $<50 \mu\text{m}$ 的粉末, 以备后续微观测试使用。称取 1.0 g 的研磨粉末分散于 10.0 mL 的超纯水中, 浸泡龄期分别为 1、3、7、28 d 和 60 d, 利用 Plasma Quant PQ9000 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)仪、Thermo ICS-600 型离子色谱(IC)仪和雷磁 pH-3C 型 pH 计分别测试上清液的离子浓度和 pH 值。

利用 Bruker VERTEX 80v 型傅里叶红外光谱(FT-IR)仪、Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射(XRD)仪、Bruker AVANCE III 型固体核磁共振(MAS-NMR)仪和 Thermo Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪检测 MOS 水泥的相组成。FT-IR 测试采取溴化钾压片法, 检测波数范围为 $450 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; XRD 测试选取铜靶($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 步长为 0.02° , 0.5 s/步 ; MAS-NMR 测试选取四甲基硅烷为基准, 其化学位移为 -82.04 ; XPS 测试选取铝靶($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), 利用碳的 C 1s 结合能(284.6 eV)进行能量校准。此外, 利用 Topas 6.0 软件依据 Rietveld 精修方法计算 MOS 水泥浸水前后的矿物相含量变化^[2,8]。

利用 ZEISS SIGMA HD 型扫描电子显微镜(SEM)观察喷金后的 MOS 水泥断口处的微观形貌; 采用超声分散技术对浸泡在异丙醇中的 MOS 粉末

进行分散处理, 并利用 FEI Tecnai F3 型高分辨透射电镜(HR-TEM)和 Mapping 分析观测 MOS 水泥的微观组织结构。此外, 利用 Quanta Pore Master 33 型压汞仪测试 MOS 试样浸水前后的孔结构。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

图 2 为掺入硅酸后的 MOS 水泥浸水前后的抗压强度与抗折强度图。硅酸提高了 MOS 水泥的 28 d 抗压强度和抗折强度。MOSC-A3 试样 28 d 抗压强度和抗折强度最高, 分别可达 107.2 MPa 和 19.5 MPa, 较 MOSC 试样分别提高了 42.7%和 46.6%。硅酸亦提高了 MOS 水泥浸水后的抗压强度和抗折强度。MOSC-A2 和 MOSC-A3 试样浸水 60 d 后, 试样抗压强度保留系数分别为 0.90 和 0.95, 较 MOSC 试样分别提高了 28.6%和 35.7%; 抗折强度

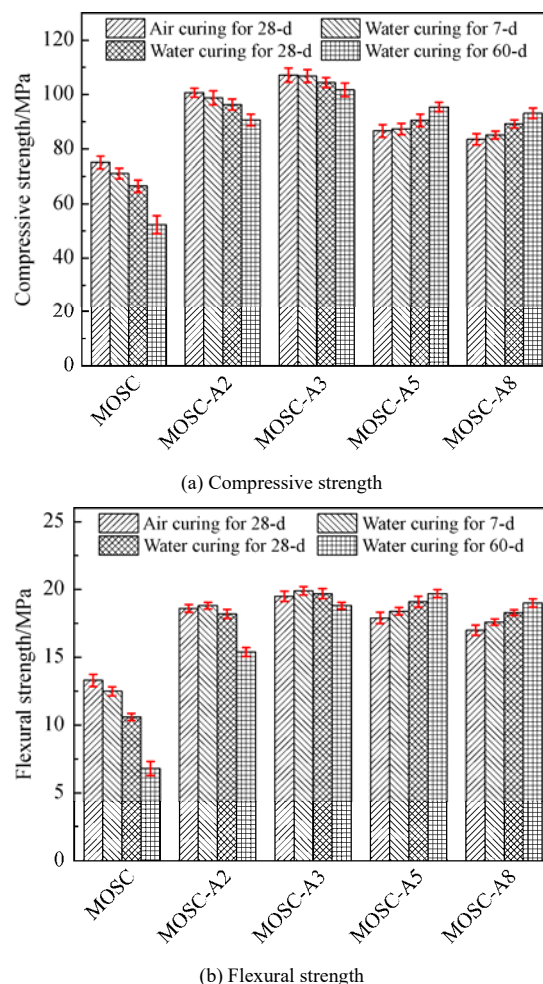


图 2 掺入硅酸的 MOS 试样浸水不同龄期的抗压强度和抗折强度

Fig. 2 Compressive and flexural strength of MOS samples with SA after immersion for different days

保留系数分别为 0.83 和 0.96, 较 MOSC 试样分别提高了 62.8% 和 88.2%。2%~3% 掺量质量分数的硅酸虽提高了 MOS 水泥的强度保留系数, 但当浸水龄期延长至 60 d, 其抗压和抗折强度均呈现了降低的趋势。与之不同, MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d 后, 试样抗压强度保留系数分别为 1.10 和 1.11; 60 d 抗折强度保留系数分别为 1.10 和 1.12。即, MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d 后, 试样的抗压强度和抗折强度仍可提高。此外, 较对 MOS 水泥抗压强度保留系数的提升效果, 硅酸对 MOS 水泥抗折强度保留系数的提升效果更强。

图 3 为掺入硅酸后的 MOS 水泥浸水前后的体积收缩率曲线。由于 MOS 体系中自由水的蒸发^[8,20], 几组 MOS 水泥试样空气养护 28 d 后均表现出体积收缩的现象。MOSC、MOSC-A2 和 MOSC-A3 试样的体积均随着浸水龄期的延长而呈现出膨胀的趋势, 而 MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d 后, 试样的体积在水中仍保持稳定, 说明 5%~8% 掺量的硅酸可有效提高 MOS 水泥在空气中和水中的体积稳定性。MOSC、MOSC-A2、MOSC-A3、MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d 后的体积较空气养护 28 d 的试样分别膨胀了 224.7%、172.8%、81.3%、18.4% 和 7.8%。

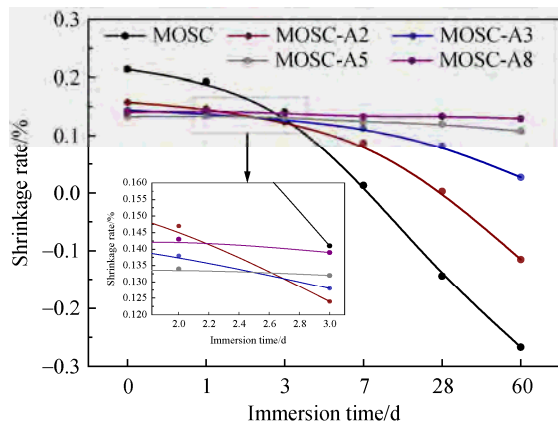


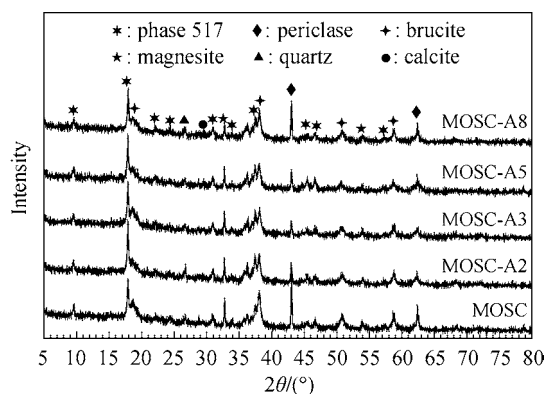
图 3 掺入硅酸的 MOS 试样浸水不同龄期的收缩率

Fig. 3 Shrinkage of MOS samples with SA after curing in water for different days

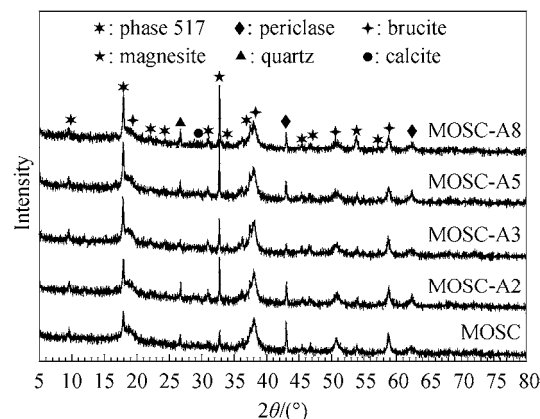
2.2 相组成

图 4 和图 5 分别为掺入硅酸后的 MOS 水泥浸水前后的 XRD 谱及其定量相分析。由图 4a 可看出, 几组 MOS 试样空气养护 28 d 后, 体系中主要矿物相为 517 相($2\theta=9.4^\circ$ 、 17.8° 、 30.9° 和 37.3°)、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($2\theta=18.6^\circ$ 、 38.0° 、 50.8° 和 58.6°)、未反应的 MgO ($2\theta=36.9^\circ$ 、 42.9° 和 62.3°)、 MgCO_3 、 SiO_2 和 CaCO_3 。

其中, 517 相和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为体系的主要水化产物, 其余矿物相均源自于轻烧粉。硅酸提高了 MOS 体系中 517 相的衍射峰强, 说明含有硅酸的 MOS 水泥中 517 相晶体生长发育的更完整。图 4b 可看出, MOSC、MOSC-A2 和 MOSC-A3 试样浸水 60 d 后, 体系中的 517 相衍射峰峰强降低, 说明 517 相晶体在水中分解形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d 后, 体系中 517 相衍射峰的峰强保持稳定, 说明 5%~8% 掺量的硅酸可以提高 517 相在水中的稳定性。



(a) Curing in air for 28 day



(b) Curing in water for 60 day

图 4 掺入硅酸的 MOS 试样浸水前后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of MOS samples with SA before and after in water

由图 5 可以看出, 2%~3% 掺量的硅酸降低了空气养护 28 d 后的 MOS 体系中的未反应 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含量, 提高了 517 相和无定型水化产物的含量。5%~8% 掺量的硅酸降低了空气养护 28 d 后的 MOS 体系中的未反应 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 517 相的含量, 提高了无定型水化产物的含量。以上结果表明, 硅酸促进了 MOS 体系中 MgO 水化形成 517 相和无定型水化产物。此外, MOSC、MOSC-A2 和 MOSC-A3 试样浸水 60 d 后, 体系中 517 相、未

反应 MgO 含量降低, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量提高, 说明未反应 MgO 的水化和 517 相的水解形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。而 MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d 后, 体系中 517 相、未反应 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量降低, 无定型水化产物含量提高, 说明硅酸可能会消耗体系中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形成无定型水化产物。例如: 当 MOSC、MOSC-A2 和 MOSC-A3 试样浸水 60 d 后, 体系中未反应 MgO 含量较空气养护 28 d 后的试样分别降低了 65.5%、53.1% 和 57.4%; 517 相含量分别降低了 12.0%、8.7% 和 5.3%; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量分别提高了 55.9%、38.7% 和 29.0%; 无定型水化产物含量分别降低了 15.1%、4.8% 和 1.8%。与之不同, MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d 后, 体系中未反应 MgO 含量较空气养护 28 d 后的试样分别降低了 63.1% 和 70.1%; 517 相含量分别降低了 3.5% 和 2.6%; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量分别降低了 12.1% 和 9.3%; 无定型水化产物含量分别提高了 13.1% 和 15.9%。

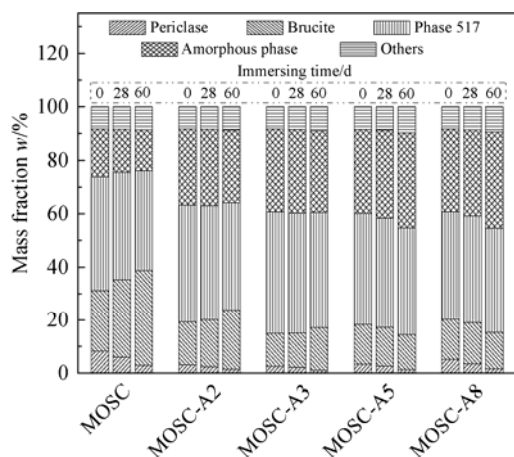
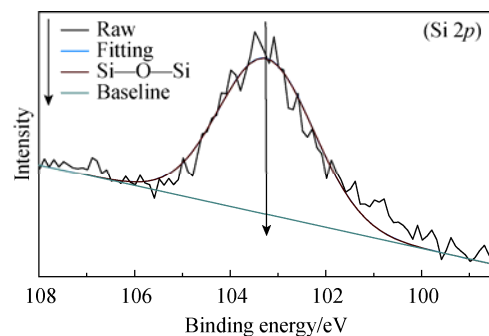
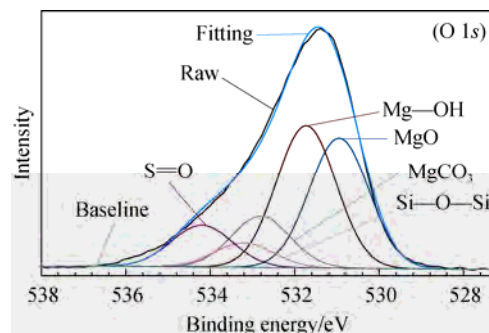
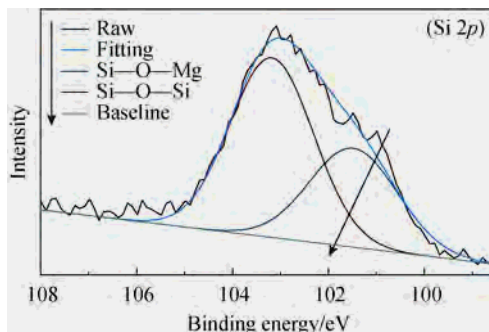
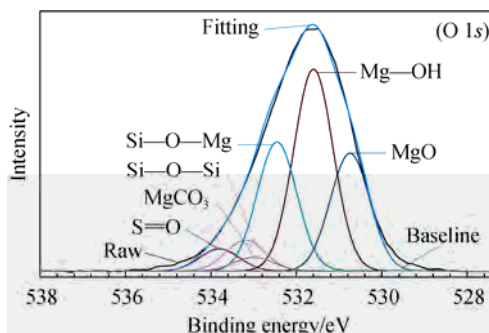


图 5 掺入硅酸的 MOS 试样浸水不同龄期的矿物相含量变化
Fig. 5 Changes of mineral phases content for MOS cement with SA after different immersion time

图 6 为掺入硅酸后的 MOS 水泥空气养护 28 d 的 $\text{O } 1s$ 和 $\text{Si } 2p$ 精细 XPS 光谱。由图 6a 可看出, MOSC 试样表面存在 5 种不同化学状态的 $\text{O } 1s$, 分别归因于: MgO (530.6 eV)、 Mg-OH (531.5 eV)、 MgCO_3 (532.9 eV)、 Si-O-Si (533.3 eV) 和 S=O (533.8 eV)^[22]。MOSC 试样表面仅存在一种化学状态的 $\text{Si } 2p$, 其归因于轻烧粉中的 SiO_2 (103.2 eV) 的存在。图 6b 可看出, MOS 水泥中掺入硅酸后, 体系中形成了 Si-O-Mg 化学键, 致使试样表面的 $\text{O } 1s$ 和 $\text{Si } 2p$ 在 532.4 eV 和 101.6 eV 处分别出现了 1 个新峰, 说明硅酸在 MOS 体系中反应形成了 M-S-H 凝胶^[23]。



(a) MOSC



(b) MOSC-A3

图 6 MOSC 和 MOSC-A3 试样空气养护 28 d 的高精细 XPS 光谱

Fig. 6 High-resolution XPS curves of the MOSC and MOSC-A3 samples after curing in air for 28 day

图 7 为掺入硅酸后的 MOS 水泥空气养护 28 d 的 ^{29}Si MAS-NMR 光谱。由图 7a 可看出, 硅酸掺入至 MOS 水泥后, 其 ^{29}Si 的化学位移发生了变化, 出现 3 个额外共振峰, 化学位移分别为: -78.0、-83.4 和 -91.3, 此现象是因为硅酸在 MOS 体系中反应形成了 M-S-H 凝胶^[24]。此结果与 XPS 分析结果相一

致。通过进一步解析 ^{29}Si MAS-NMR 谱, 得到如图 7b 中的分峰拟合结果。MOSC-A5 试样中的 ^{29}Si 在 -100.7 和 -113.2 的共振峰分别对应 $(\text{SiO})_3\text{Si}^*\text{-OH}$ 和 $(\text{SiO})_4\text{Si}^{*2[25]}$, 说明硅酸在 MOS 体系中并未完全反应形成 M-S-H 凝胶。MOSC-A5 试样中的 ^{29}Si 在 -78.0 、 -83.4 和 $-(89.2 \sim 96.3)$ 范围内的共振峰分别对应 M-S-H 凝胶中的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 ^[26]。MOSC-A5 中的 M-S-H 凝胶的 Q^3 化学位移与滑石 (-97.0) 和叶蛇纹石 (-93.1) 的 Q^3 化学位移相近, 且 M-S-H 凝胶的 Q^3 与 Q^2 面积比值为 1.71, 与 Jimthompsonite (Q^3/Q^2 面积比等于 2) 相近, 表明 MOSC-A5 中生成的 M-S-H 凝胶为层状结构^[26]。因此, 掺入硅酸的 MOS 水泥空气养护 28 d 后, 无定型水化产物含量提高。此外, 硅酸提高了 517 相含量, 降低了未反应 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含量, 说明 M-S-H 凝胶与 517 相晶体可共存。因此, 掺入硅酸后的 MOS 水泥 28 d 力学性能提高。

2.3 微观形貌

图 8 为掺入硅酸后的 MOS 水泥浸水前后的 SEM 图片。由图 8a 可看出, MOSC 试样空气养护 28 d 后, 未反应的 MgO 和松散的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在基体中团聚, 少量短棒状 517 相晶体在其周围生长, 致使 MOSC 基体疏松多孔。MOS 水泥中掺入硅酸后, 短棒状 517 相晶体在基体中相互穿插生长、紧密相连, 形成了相互交叉的网状结构, 致使 MOS 水泥的致密度提高(图 8b 和图 8c)。由图 8d 可看出, 当 MOSC 试样浸水 60 d 后, 短棒状 517 相晶体溶解, 且

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生长在 517 相晶体周围, 表明 517 相水解为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。与之不同, 掺入硅酸的 MOS 水泥浸水 60 d 后, M-S-H 凝胶镶嵌在短棒状 517 相晶体间, 且包裹在短棒状 517 相晶体表面(图 8e 和图 8f)。

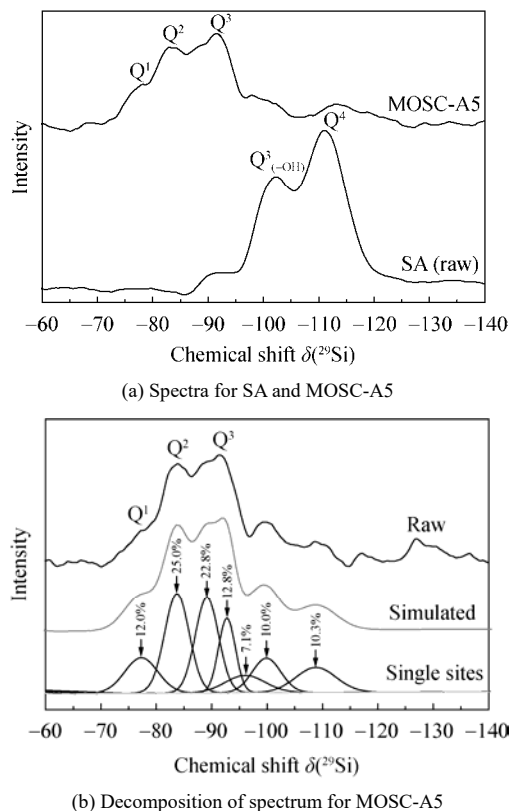


图 7 MOSC-A5 试样空气养护 28 d 的 ^{29}Si MAS-NMR 光谱
Fig. 7 ^{29}Si MAS-NMR spectra of the MOSC-A5 sample after curing in air for 28 d

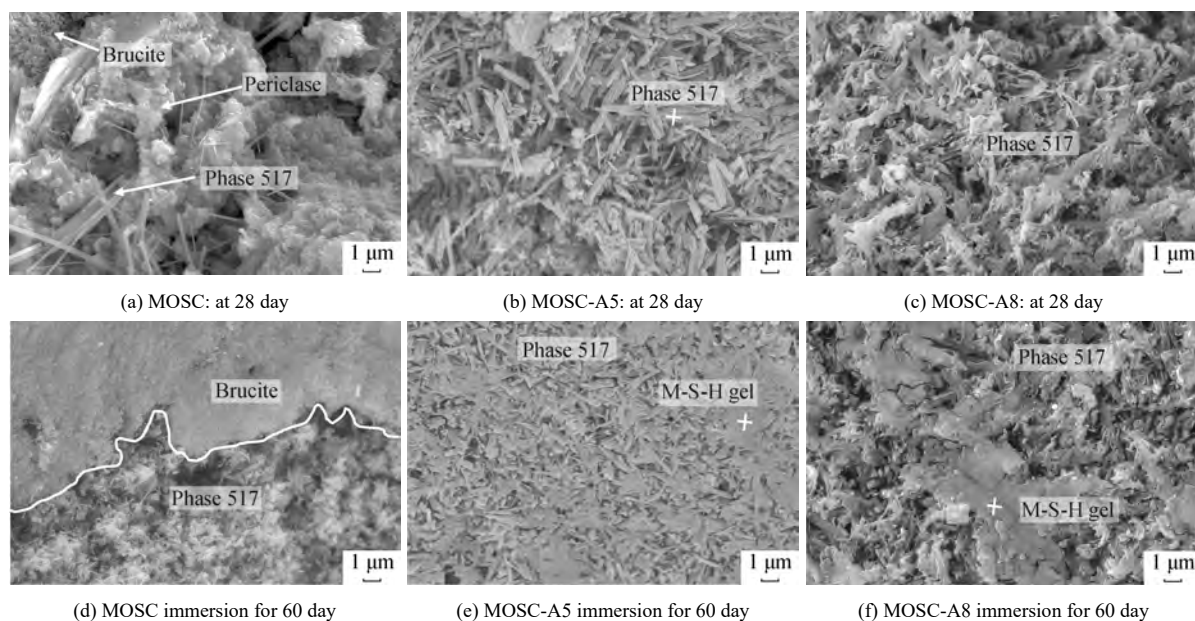


图 8 掺入硅酸的 MOS 试样浸水前后的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of MOS samples with SA before and after soaking in water

图 9 为掺入硅酸后的 MOS 水泥浸水 60 d 后的 HR-TEM 图片及 Mapping 分析。由图 9a 可看出, Mg、S、O 和 Si 元素均匀分布于掺入硅酸的 MOS 水泥纳米区域中, 说明硅酸在 MOS 体系中溶解形成的硅酸根离子可以均匀分布于 MOS 体系中。图 9b 和图 9c 可看出, 几组 MOS 试样中的 517 相晶体的暴露晶面均为 $(hkl) = (200)$, $d = 2.41 \text{ \AA}$ 。由图 9b 可看出, MOSC 试样中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的暴露晶面为 $(hkl) = (101)$, $d = 2.36 \text{ \AA}$, 且其生长在 517 相晶体周围。而掺入硅酸的 MOS 水泥浸水 60 d 后, 517 相晶体被含 Si 元素的无定型水化产物包裹。此结果与 SEM 分析结果相互印证。

图 10 和表 2 分别为 MOSC 和 MOSC-A5 试样

浸水前后的孔结构及其孔径分布。由图 10a 可看出, MOSC 试样浸水前后的孔径主要分布于 $10 \sim 1000 \text{ nm}$ 区间范围内, 而 MOSC-A5 试样浸水前后的孔径主要分布于 $< 100 \text{ nm}$, 说明 5% 掺量的硅酸降低了 MOS 水泥的孔径。由图 10b 可看出, MOSC 空气养护至 28 d 的总孔隙率为 13.95%, 当 MOSC 试样浸水 60 d 后, 其总孔隙率提高至 15.13%, 表明 517 相和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的水解及未反应 MgO 水化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 提高了 MOS 水泥的总孔隙率。因此, MOSC 试样浸水后, 其力学性能降低。5% 掺量的硅酸降低了 MOS 水泥的总孔隙率。当 MOSC-A5 试样浸水 60 d 后, 其总孔隙率为 9.92%, 较空气养护 28 d 的 MOSC-A5 试样降低了 6.50%, 说明掺入硅酸的

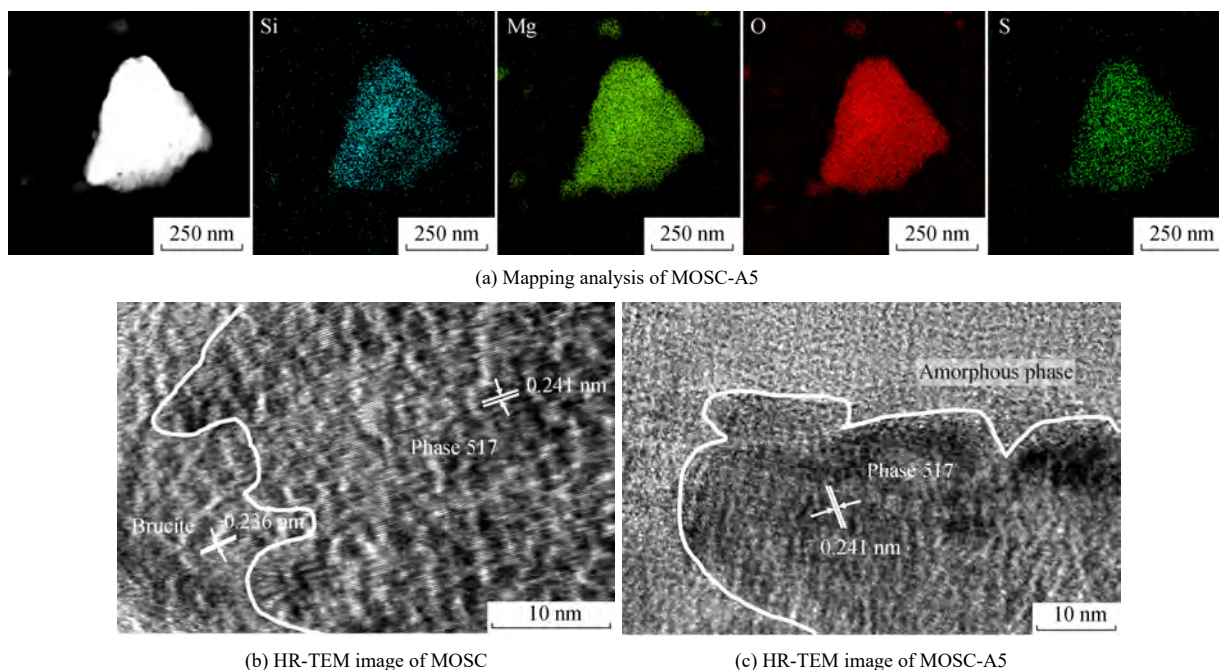


图 9 MOSC 和 MOSC-A5 试样浸水 60 d 后的 HR-TEM 图片和 mapping 分析

Fig. 9 HR-TEM images and mapping analysis of the MOSC and MOSC-A5 samples after curing in water for 60 day

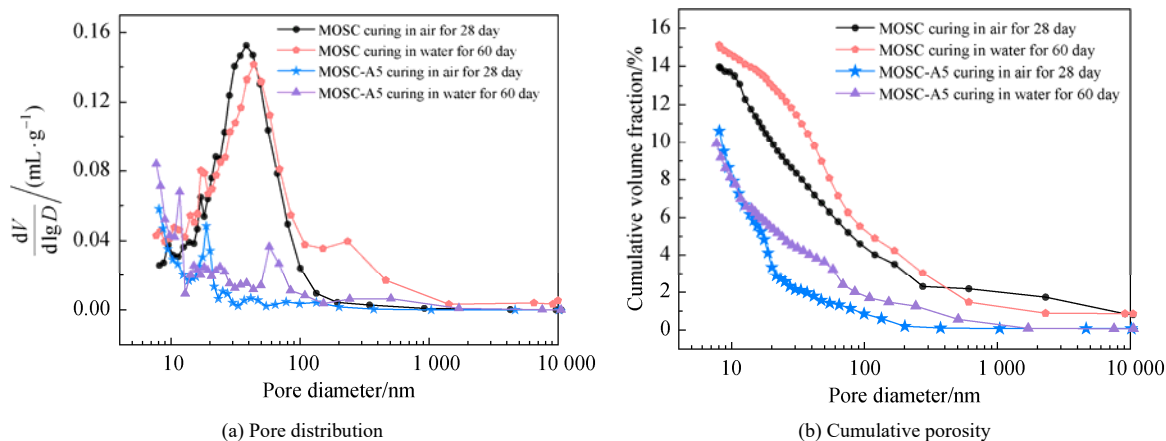


图 10 MOSC 和 MOSC-A5 试样空气养护 28 d 和浸水 60 d 后的孔结构

Fig. 10 Pore structure of the MOSC and MOSC-A5 samples curing in air for 28 day and curing in water for 60 day

表 2 MOSC 和 MOSC-A5 试样浸水前后的孔结构

Table 2 Pore structure of the MOSC and MOSC-A5 samples before and after soaking in water

Samples No.	Curing age	Total porosity/%	Volume fraction/%		
			<10 nm	10–100 nm	>100 nm
MOSC	In air for 28 d	13.95	8.73	71.05	20.22
MOSC	In water for 60 d	15.13	6.25	69.17	24.58
MOSC-A5	In air for 28 d	10.61	24.45	64.29	11.26
MOSC-A5	In water for 60 d	9.92	29.67	60.59	9.74

MOS 水泥浸水后, MOS 水泥基体的致密度可进一步提高。此结果归因于掺入硅酸的 MOS 水泥浸水后, 未反应的硅酸会在体系中继续反应形成 M-S-H 凝胶(见 2.4 部分)。由表 2 可以看出, 5% 掺量的硅酸提高了空气养护至 28 d 的 MOS 水泥的凝胶孔(< 10 nm)的含量, 降低了毛细孔(10~100 nm)和有害大气孔(>100 nm)的含量, 且当 MOSC-A5 浸水 60 d 后, 试样的凝胶孔含量进一步提高。此变化归因于无定型水化产物填充了 MOS 水泥基体中有害大气孔和毛细孔。因此, MOSC-A5 试样浸水后, 其基体中总气孔含量降低, 试样力学性能提高。

2.4 离子浸出浓度变化规律

图 11 为掺入硅酸前后的 MOS 水泥在超纯水中浸泡不同时间后的浸泡液中镁离子(Mg^{2+})、硫酸根离子(SO_4^{2-})和硅酸根离子的浓度及 pH 值的变化。由图 11a、图 11b 和图 11d 可以看出, MOSC 试样浸泡液中的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度及 pH 均随着浸水龄期的延长而提高, 其归因于 517 相晶体水解和未反应 MgO 水化形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的水解, 向浸泡液中释放 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 OH^- [8,27]。2%~8% 掺量的硅酸降低了浸泡液中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度及 pH, 说明这些反应虽然亦在掺入硅酸的 MOS 体系内发生, 但硅酸提高了 MOS 体系在水中的稳定性。

由图 11c 可以看出, 掺有 2%~8% 硅酸的 MOS 水泥在空气中养护 28 d 后, 体系中游离的硅酸根离子浓度为 0.21~1.51 mmol/L, 说明 2%~8% 掺量的硅酸在 MOS 体系内并未完全反应形成 M-S-H 凝胶。在 MOSC-A2 和 MOSC-A3 试样的浸泡液中, 硅酸根离子浓度均随着试样浸水龄期的延长而降低, 说明掺有 2%~3% 硅酸的 MOS 水泥浸水后, 体系中游离的硅酸根离子仍可与 MgO 溶解及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 517 相水解释放的游离 Mg^{2+} 和 OH^- 反应, 形成 M-S-H 凝胶; 而直至 MOSC-A2 和 MOSC-A3 试样的浸水龄期分别延长至 7 d 和 28 d, 这 2 组试样的浸泡液中游离的硅酸根离子浓度均趋于 0 mmol/L, 说明此时 MOSC-A2 和 MOSC-A3 试

样中游离的硅酸根离子已反应完全。此外, 由图 5 可以看出, MOSC-A2 和 MOSC-A3 体系中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成量随着浸水龄期的延长而提高, 表明未反应 MgO 水化和 517 相水解形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的速度高于 M-S-H 凝胶的形成速度。

与之不同, 在 MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样的浸泡液中, 游离的硅酸根离子浓度随着试样浸水龄期的延长, 呈现先上升后下降的趋势, 说明这 2 组试样中均存在未溶解的硅酸, 与 ^{29}Si MAS-NMR 和 XPS 分析结果一致。当 MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样在水中浸泡 7 d 后, 浸泡液中硅酸根离子浓度均达到最大值, 而后其随着浸水龄期的延长逐渐降低, 说明掺入 5%~8% 硅酸的 MOS 水泥浸水后, 未溶解的硅酸颗粒可继续在体系中溶解形成硅酸根离子, 且其可在体系中继续与 MgO 溶解及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 517 相水解释放的游离 Mg^{2+} 和 OH^- 反应形成 M-S-H 凝胶, 从而抑制了 MOS 体系中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生长 [28]。此外, 由图 5 可以看出, 即使 MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d, 但体系中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量仍然降低, 说明 M-S-H 凝胶的形成速度高于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形成速度。MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样在水中浸泡 7 d 前的浸泡液中硅酸根离子浓度逐渐提高, 说明浸水 7 d 前, 试样中未反应硅酸的溶解速度高于 M-S-H 凝胶的生长速度。图 11a 可看出, MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样在水中浸泡 28 d 后, 浸泡液中 Mg^{2+} 浓度达到最大值, 而浸水 60 d 后降低, 说明浸水 28 d 前, 试样中未反应 MgO 的溶解速度及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 517 相的水解速度高于 M-S-H 凝胶形成的速度; 而浸水龄期超过 28 d 后, M-S-H 凝胶形成的速度高于未反应 MgO 的溶解速度及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 517 相的水解速度。未反应的硅酸在水中溶解释放的硅酸根离子通过消耗体系中 MgO 溶解及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 517 相水解所释放的游离的 Mg^{2+} 和 OH^- , 促使了体系中形成 M-S-H 凝胶, 从而提高了 MOS 水泥基体的致密度。因此, 即使 MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d, 试样的力学性能仍提高, 体积仍可保持稳定(图 2 和图 3)。

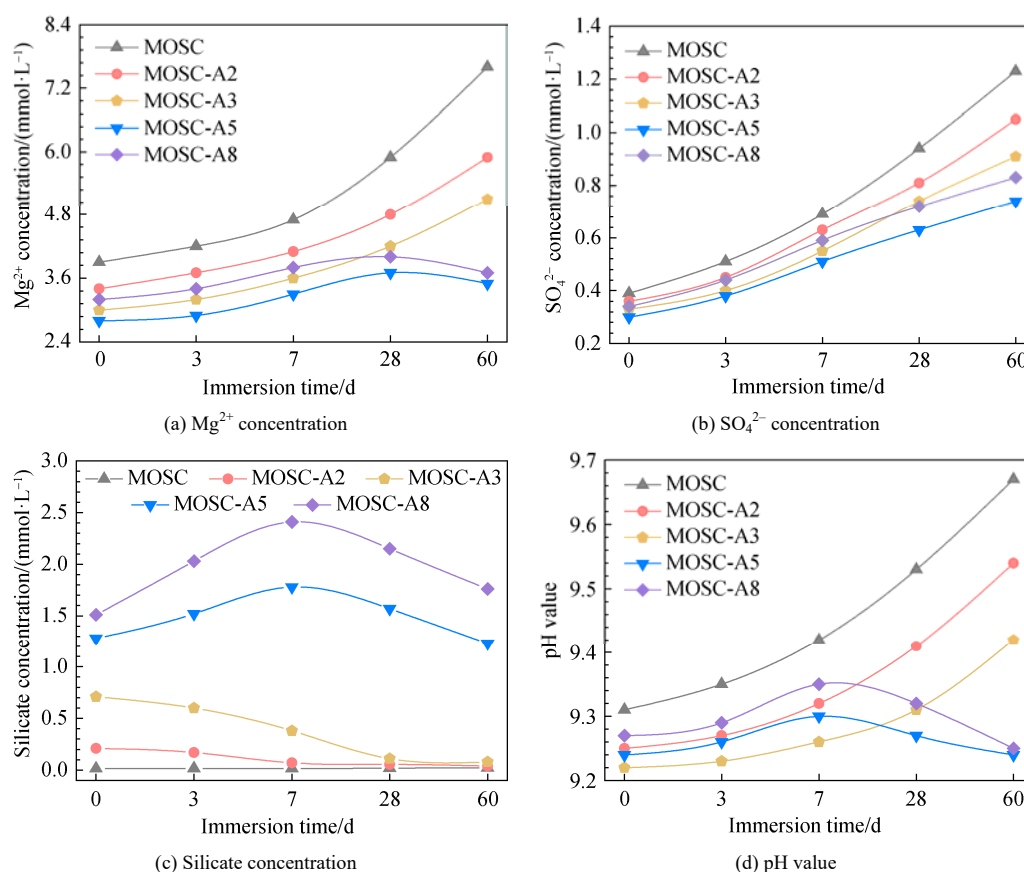


图 11 不同浸泡时间下浸泡液中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、硅酸根离子浓度和 pH 值的变化

Fig. 11 Changes in Mg^{2+} , SO_4^{2-} , silicate concentrations and pH value in the solution at different immersion times

3 结论

1) 2%~8%掺量的硅酸能够通过促进 MOS 体系中层状 M-S-H 凝胶或短棒状 517 相晶体的生长, 减少 MgO 的剩余量和 $Mg(OH)_2$ 的生成量, 优化 MOS 水泥的孔结构, 降低 MOS 水泥的总孔隙率和有害孔含量, 从而提高 MOS 水泥的力学性能。掺入 3%硅酸的 MOS 水泥 28 d 抗压强度和 28 d 抗折强度最高, 较 MOSC 试样分别提高了 42.7%和 46.6%。

2) 当掺入硅酸的 MOS 水泥浸水后, 未反应的硅酸可以继续与体系中 MgO 溶解及 $Mg(OH)_2$ 和 517 相水解释放的游离 Mg^{2+} 和 OH^- 反应形成 M-S-H 凝胶, 且层状 M-S-H 凝胶与短棒状 517 相晶体间具有很好的共存性, 从而进一步降低了 MOS 水泥的总孔隙率和有害气孔含量, 提高了 MOS 水泥的耐水性和浸水后的体积稳定性。MOSC-A5 试样浸水 60 d 后, 其总孔隙率较空气养护 28 d 后的试样降低了 6.5%, 且试样的抗压和抗折强度保留系数均高于 1.10。

3) 离子浸出浓度结果表明, 掺入 5%~8%硅酸

的 MOS 水泥浸水龄期超过 7 d 后, 体系中 M-S-H 凝胶的形成速度高于未反应硅酸的溶解速度; 浸水龄期超过 28 d 后, 体系中 M-S-H 凝胶的形成速度高于未反应 MgO 的溶解速度及 $Mg(OH)_2$ 和 517 相的水解速度; 浸水 60 d 后, M-S-H 凝胶的形成速度甚至高于 $Mg(OH)_2$ 的形成速度。因此, MOSC-A5 和 MOSC-A8 试样浸水 60 d 后, 体系中 $Mg(OH)_2$ 含量较空气养护 28 d 后的试样分别降低了 12.1%和 9.3%。

4) 2%~3%掺量的硅酸可以通过提高 MOS 水泥中 517 相的生成量, 使 MOS 水泥的 28 d 抗压和抗压强度分别提升至 100.0 MPa 和 18.0 MPa 以上; 而 5%~8%掺量的硅酸可以通过提高 MOS 水泥中 M-S-H 凝胶的生成量, 使 MOS 水泥浸水 60 d 后的抗压和抗折强度保留系数均提高至 1.10 以上。结果表明, 硅酸作为改性剂用于制备 MOS 水泥的适宜掺量范围为 3%~5%, 改性后的 MOS 水泥 28 d 抗压和抗折强度分别可提升至 86.6~107.2 MPa 和 17.9~19.5 MPa, 浸水 60 d 后的抗压和抗折强度保留系数分别可提升至 0.95~1.10 和 0.96~1.10。

参考文献:

- [1] RUNČEVSKI 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]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(11): 3609–3616.
- [2] CHEN X Y, WANG S Y, ZHOU Y X, et al. Improved low-carbon magnesium oxysulfate cement pastes containing boric acid and citric acid[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104813.
- [3] GU K, CHEN B, YU H F, et al. Characterization of magnesium-calcium oxysulfate cement prepared by replacing MgSO_4 in magnesium oxysulfate cement with untreated desulfurization gypsum[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 121: 104091.
- [4] WANG R, QIN L, GAO X J. Mechanical strength and water resistance of magnesium oxysulfate cement based lightweight materials[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 109: 103554.
- [5] GOMES C E M, CAMARINI G. Magnesium oxysulfate fibercement[J]. *Key Eng Mater*, 2014, 600: 308–318.
- [6] CHEN X Y, CHEN B, CHANG J, et al. Improved mechanical strength of magnesium oxysulfate cement using ferric sulfate[J]. *J Build Eng*, 2023, 67: 106007.
- [7] 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. *J Build Mater*, 2023, 26(2): 193–199.
- [8] CHEN X Y, ZHANG T T, CHEESEMAN C, et al. Production of rapid-hardening magnesium oxysulfate cement containing boric acid[J]. *J Mater Civ Eng*, 2022, 34(5): 04022045.
- [9] 罗学如, 范文强, 李春庆, 等. 苹果酸改性发泡硫氧镁水泥[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(2): 222–230.
LUO Xueru, FAN Wenqiang, LI Chunqing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 222–230.
- [10] WANG N, YU H F, BI W L, et al. The improvement effects of NaH_2PO_4 and KH_2PO_4 on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. *J Wuhan Univ Technol -Mat Sci Edit*, 2021, 36(1): 50–57.
- [11] 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.
JIN Kairong, XU Xingxing, CHEN Xiaoyang, et al. *J Build Mater(in Chinese)*, 2022, 25(8): 767–772.
- [12] 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]. *Constr Build Mater*, 2020, 230: 116951.
- [13] 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. *J Build Mater(in Chinese)*, 2019, 22(6): 963–970.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] ZHANG T T, LI T, ZHOU Z Y, et al. A novel magnesium hydroxide sulfate hydrate whisker-reinforced magnesium silicate hydrate composites[J]. *Compos B Eng*, 2020, 198: 108203.
- [17] SUGITA H, OGUMA T, HARA J, et al. Effects of silicic acid on leaching behavior of arsenic from spent magnesium-based adsorbents containing arsenite[J]. *Sustainability*, 2022, 14(7): 4236.
- [18] ZHANG Z T, LIU J, GAO W W, et al. Action of silicic acid derived from sodium silicate precursor toward improving performances of porous gelatin membrane[J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137(30): 48912.
- [19] 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: 528–536.
- [20] GUAN Y, HU Z Q, ZHANG Z H, et al. Effect of hydromagnesite addition on the properties and water resistance of magnesium oxysulfate (MOS) cement[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 143: 106387.
- [21] WU C Y, YU H F, DONG J M, et al. Effects of material ratio, fly ash, and citric acid on magnesium oxysulfate cement[J]. *ACI Mater J*, 2014, 111(3): 291–297.
- [22] ZHENG L, ZUO Y F, LI X G, et al. Biomimetic swallow nest structure: A lightweight and high-strength thermal insulation material[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 8116–8127.
- [23] ZHU D H, NAI X Y, LAN S J, et al. Surface modification of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers using a silane coupling agent by dry process[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 390: 25–30.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] BERNARD E, LOTHEBACH B, RENTSCH D, et al. Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H)[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2017, 99: 142–157.
- [27] 高鹤天, 陈啸洋, 余红发, 等. 金属阳离子对氯氧镁水泥耐水性的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 2826–2833.
GAO Hetian, CHEN Xiaoyang, YU Hongfa, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(11): 2826–2833.
- [28] LI Z H, ZHANG T S, HU J, et al. Characterization of reaction products and reaction process of $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at room temperature[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 61: 252–259.