

磷酸氢二钾提高硅酸镁水泥早期强度的机理

冷迪飞¹, 李相国^{1,2}, 吕 阳¹, 李 能¹

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 石河子大学化学化工学院, 化工绿色过程省部共建国家重点实验室培育基地, 新疆 石河子 832000)

摘 要: 硅酸镁水泥(MSHC)较慢的早期水化速率是限制该种水泥应用规模的主要因素。通过 X 射线衍射(XRD)精修, ²⁹Si 核磁共振谱(NMR), 扫描电子显微镜(SEM)与密度泛函理论计算探讨了磷酸氢二钾(DKP)加速 MSHC 水化的机理, 证实 DKP 的引入能够诱导胶凝性更强的水化硅酸镁(M-S-H)结构更快的生成, 从而显著提高 MSHC 的早期强度以及后续强度, 其 1、3、7、14 d 和 28 d 分别提高 3.25、13.78、22.23、34.58 MPa 和 37.96 MPa。硅酸镁水泥水化产物的 XRD 精修, ²⁹Si NMR, SEM 与密度泛函理论计算证实, DKP 诱导生成了高杨氏模量和低泊松比的 M-S-H, 即 Superhydrous Phase B。强调这样一种思路, 即合适的外加剂能够诱导胶凝性更强的 M-S-H 结构更快的生成, 从而提高水合硅酸镁水泥的水化速度和早期强度, 进一步拓展水合硅酸镁水泥的应用范围。

关键词: 硅酸镁水泥; 核磁共振谱; X 射线衍射精修; 加速水化; 密度泛函理论; 磷酸氢二钾

中图分类号: TU528.44 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0531-08

网络出版时间: 2025-01-09



波特兰水泥(PC)是产量最大的工业品, 其生产活动中直接和间接排放的 CO₂ 约占人为温室气体(GHG)总排放量的 8%^[1], 是最重要的人为碳排放来源之一。目前人们正积极寻找 PC 的低碳替代品^[2]。硅酸镁水泥(MSHC)被认为是 PC 的绿色替代品, 因为其生产温度更低, 并且具有潜在的 CO₂ 吸收能力。此外, 具有低 pH 值特性使得 MSHC 可以应用在一些特别场合^[3-4]。近年来, 研究人员提出了一种多屏障概念的放射性废物储存库, MSHC 的低 pH 值特性使其避免了对粘土的部分降解, 使得其具有潜力成为该类建筑材料^[5-6]。同时, MSHC 被认为是一种很有潜力的核废料固定水泥, 其对有害金属离子固化的能力也被研究证实^[7-9]。

当前, 大规模应用 MSHC 仍然存在挑战, 最主要的限制因素在于其过慢的水化速率, 尤其是在水化早期阶段。目前, 加速 MSHC 水化速率, 提升早期强度的方式较为有限, 主要包括在 MSHC 内部掺入吸水树脂(SAP)进行内养护^[10], 或是使用未经二次煅烧的轻烧氧化镁作为原材料的同时, 在 MSHC

体系中引入磷酸氢二钾(DKP)以提升 MSHC 的早期强度^[11], 这被认为是小部分生成了磷酸钾水泥——快凝性镁基水泥。目前, 研究这种提高早期强度的机理的工作很少, 因为 MSHC 的胶凝相, 水化硅酸镁(M-S-H), 其组成十分复杂, 至少包含了蛇纹石, 叶蛇纹石, 温石棉等矿物种类^[12-17]。目前的研究仅限于以 M-S-H 的 ²⁹Si 核磁共振谱(NMR)来表征硅酸镁水泥中的 Si—O 结构^[10, 18-19], 这显然不足以描述复杂的 M-S-H 体系。本工作使用包含 DKP 在内的多种外加剂, 制备得到早期强度更高的 MSHC, 分析其微观形貌和矿物组成, 以此研究 DKP 提高硅酸镁水泥早期强度的机理。为深入理解其机理, 使用第一性原理计算来模拟 M-S-H 的各个矿物的杨氏模量和泊松比。

合适的外加剂能够诱导胶凝性更强的 M-S-H 晶体结构更快的生成, 从而提高水合硅酸镁水泥的水化速度和早期强度, 进一步拓展水合硅酸镁水泥的应用范围。这为改善硅酸镁水泥的性能和拓展其应用提供了新思路。

收稿日期: 2024-05-14。 修订日期: 2024-05-29。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52172024); 兵团重点领域科技攻关计划项目(2023AB013-03)。

第一作者: 冷迪飞(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李相国(1976—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-05-14. Revised date: 2024-05-29.

First author: LENG Difei (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: lengdifei@qq.com

Correspondent author: LI Xiangguo (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lxggroup@163.com

1 实验

1.1 原材料

轻烧氧化镁(L-MgO), 是低温(650 °C)煅烧菱镁矿的产物, 来源于辽宁营口大石桥, 平均粒径为 11.28 μm 。比表面积为 2.3 m^2/g 。L-MgO 的活度(CAA 值根据 YB/T 5206-2004 行业标准^[20])记录为 423 s。X 射线荧光光谱法测试得到的化学成分见表 1。

硅灰(SF), 来源于自河南郑州, 非晶相, SiO_2 含量为 96.89%。平均粒径为 8.04 μm 。比表面积为 21.4 m^2/g 。X 射线荧光光谱法测试得到的化学成分见表 1。

$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DKP), 氢氧化钾, 六偏磷酸钠(SHMP, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), 磷酸二氢钾(KDP, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 均为分析纯, 来源于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

分析纯 MgO, 用于化学合成 K 型鸟粪石, 来源于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

K 型鸟粪石(K-struvite, $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 通过分析纯氧化镁和 KDP 进行合成, 磨细并过 200 目筛。

表 1 轻烧氧化镁(L-MgO)和硅灰(SF)的化学组成

Table 1 Chemical composition and physical properties of light calcined magnesite (L-MgO) and silica fume (SF)

Material	w/%				
	MgO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	LOI
L-MgO	88.75	4.8	1.35	0.56	3.6
SF		96.89	0.05	0.12	0.79

w is mass fraction.

1.2 样品制备

制备 MSHC 样品的 MgO : SF 质量比为 40 : 60 (即物质的量之比为 1 : 1), 水胶质量比(W/C)恒定在 0.45, SHMP 的含量为总固体质量的 1%(质量分数, 下同), 表 2 显示了本研究中硅酸镁水泥样品设计组成信息, 所有样品都加入了 1%的 SHMP, 第 1、2、3 和 4 组被记为 SHMP、DKP、KOH 和 K-struvite 组, 后 3 组的外加剂中保持各组 K 元素的物质的量一致。样品均在 25 °C, 相对湿度 95%的条件下养护至 28 d。当试样养护至 1、3、7、14 d 和 28 d 龄期时, 将其破碎成为粒径为 1~3 cm 的小块, 并浸泡在异丙醇中以终止其继续水化, 在测试前将破碎后的样品在真空干燥箱中 40 °C 烘干至不再有质量损失为止。

表 2 硅酸镁水泥(MSHC)样品的设计组成

Table 2 Composition of the magnesium silicate cement (MSHC) samples

Samples No.	w(MgO): w(SF)	W/C ratio	w(SHMP)/%	m(DKP)/g	m(KOH)/g	m(K-struvite)/g
1	40:60	0.45	1			
2	40:60	0.45	1	0.61		
3	40:60	0.45	1		0.15	
4	40:60	0.45	1			0.7

Note: W/C is water-binder ratio; SHMP is sodium hexametaphosphate; DKP is dipotassium hydrogenphosphate; m is in mass.

1.3 分析和测试

试样的抗压强度由万能力学试验机在每个养护龄期(1、3、7、14 d 和 28 d)以 0.5 kN/s 的恒定加载速率测定, 每个抗压强度数据点是 3 个试样的平均值。水泥流动度按照 GB/T 2419—2005 测定。X 射线衍射(XRD)测试于 Empyrean 仪器上使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射(40 kV, 40 mA)进行, 扫描步长为 0.02°, 扫描速率为 0.005 (°)/s 以便于进行 XRD 精修分析, 扫描角度 2θ 从 10°到 80°。在 XRD 制样过程中, ZnO 被用作人为外加的参比物质以便于后续分析。扫描电子显微镜(SEM)使用 JSM-IT300 设备进行, 以研究制备样品中水合产物的形态。 ^{29}Si NMR 使用 Bruker Advance III 400 光谱仪获得样品的 ^{29}Si NMR 谱, 光谱在 7 mm 氧化锆转子中以 79.5 MHz 的频率采集数据, 转速设置为 5 kHz, 延迟时间为 10 s。

1.4 第一性原理计算方法

这项工作基于密度泛函理论计算。所有模型都使用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)模拟软件包进行了几何优化并进行后续计算^[21–22]。计算中采用投影仪增强平面波法(PAW), 截断能设为 500 eV, 这是收敛试验后得到的, 更高的截断能不会影响计算结果。交换相关势由 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)在广义梯度近似(GGA)下近似^[23–24]。使用 $15 \times 15 \times 9$ 的 K 点网格对第一布里渊区进行采样用于应力-应变的计算。使用 vaspkit 计算各个 M-S-H 晶相的杨氏模量和泊松比^[25]。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度和流动度分析

空白组和添加了 DKP 或相同当量 KOH 和 K-struvite 的 M-S-H 样品的抗压强度, 如图 1 所示。添加 DKP 对于 1、3、7、14 d 和 28 d 强度均有显著提升, 这大致分为 2 个方面: 1) DKP 诱导生成了更合适的、机械强度更高的 M-S-H 晶相; 2) DKP 加速了 M-S-H 的水化速度, 尤其是加速了早期水化。

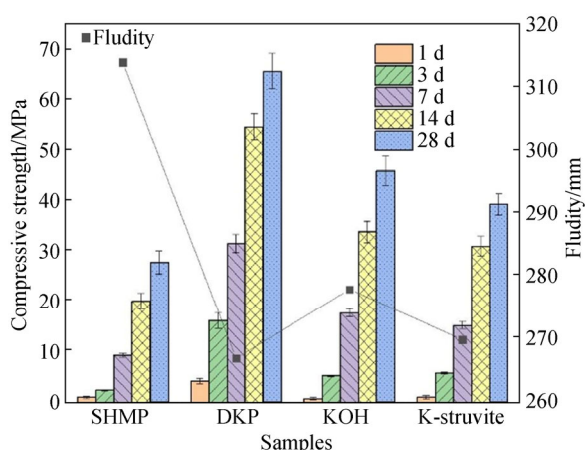


图1 不同外加剂制备的MSHC的流动度和各龄期的抗压强度,折线图表示流动度

Fig. 1 Fluidity and compressive strength at different ages of MSHC prepared with different additives, line chart means the fluidity

添加与 DKP 相同当量 KOH 和 K-struvite 后, M-S-H 的 3、7、14、28 d 抗压强度也有较为明显的提升,抗压强度提升幅度小于 DKP。KOH 的增强作用可能归结于适当的碱效应。适当的碱性环境可以加速 SF 的解离从而提升其早期水化速率,但过于碱性的环境不利于 MgO 溶解于水的过程,因此适当的碱性可能是最有利的。K-struvite 的增强作用可能归因于 K-struvite 晶须成为了晶种。DKP 对 M-S-H 体系的增强作用可能是碱效应和晶须效应的协同作用。

需要指出的是,DKP、KOH 和 K-struvite 的加入会小幅降低 M-S-H 水泥的流动度。DKP/SHMP 复掺样品流动度依然有 238 mm。因此,外加剂 DKP、KOH 和 K-struvite 不会造成流动度方面的问题。影响 M-S-H 流动度的关键在于体系中存在的大量硅灰,硅灰越难以参与水化反应,体系流动度则越高,而硅灰的反应活性直接却决于溶液的碱性,碱性越高的溶液越有利于硅灰转化为硅酸根阴离子进入溶液中参与胶凝反应。DKP 降低了体系中溶液的碱性因而 DKP 组中的样品流动度相比于 SHMP 组有所下降。表 3 给出了各组样品的凝结时间。

表 3 MSHC 样品的凝结时间
Table 3 Setting time of MSHC sample

Samples No.	Initial setting time/min	Final setting time/min
1	182	346
2	67	184
3	114	197
4	123	225

2.2 ^{29}Si NMR 和 XRD 精修和第一性原理模拟计算

本节主要讨论 DKP 外加剂对 MSHC 抗压强度的增强机理。使用 ^{29}Si NMR 测试方法来表征 MSHC 试样的聚合度。使用 XRD 精修方法以确定 M-S-H 晶相的种类和生成量。对 4 种 M-S-H 晶体进行了第一性原理计算以得到它们的理论力学性能。为更清晰的展示测试结果与模拟计算结果,硅酸镁水泥 28 d 净浆的 ^{29}Si NMR 谱直接给出其硅氧四面体(Q^n , n 为共用氧原子数)结构的占比 I 、聚合度(CD)和相对反应程度(RD)的相对含量。试样的 XRD 精修结果直接给出 M-S-H 晶相的种类及其相对含量(以外加 ZnO 作为参比物质)。

M-S-H 凝胶是 MSHC 的主要水化产物,其具有复杂的结构。水化产物中的 M-S-H 结构特性和生成数量直接决定了其胶凝特性。随着龄期的增长,不断的水化作用将 Q^4 转化为 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 位点,即二氧化硅消耗的同时,M-S-H 信号增加。 ^{29}Si NMR 测试结果经分峰拟合和去卷积处理后,计算各 MSHC 试样 28 d 的 Q^n 结构的相对含量 I 、CD 和 RD,结果列于表 4:

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

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

无论是 MSHC 还是传统的 PC, ^{29}Si NMR 测试是少数比较方便研究水泥体系的方法^[26-28]。然而,对于 MSHC 而言,其过于复杂的 M-S-H 胶凝相使得 NMR 测试不能很好的表征硅酸镁水泥的水化情况。表 4 的 ^{29}Si NMR 测试结果指出,DKP 等外加剂对 M-S-H 的 CD 和 RD 的影响并不明显。因此,DKP 并不是通过影响 M-S-H 的聚合程度从而提高其抗压强度。同时也表明, ^{29}Si NMR 测试表征对于 MSHC 体系而言并不完全配适。

为进一步研究 DKP 提高 MSHC 早期强度的机理,本工作对 M-S-H 样品进行 XRD 精修分析,定量的给出了 M-S-H 凝胶相的种类和数量,如表 5 所示。4 种外加剂会诱导硅酸镁水泥体系水化为 4 种不同的 M-S-H 晶相,分别是 Phase-D ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}_6$)^[29]、Superhydrous Phase B ($\text{Mg}_{20}\text{Si}_6\text{O}_{36}\text{H}_8$)^[30]、Talc ($\text{Mg}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{48}\text{H}_4$)^[31]和 Anthophyllite ($\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_2$)^[32],如图 2 所示。 S 、 R_{wp} 和 R 都是评价 Rietveld XRD 精修结果是否可信的参数,其中: S 表示实际测量得到的衍射图样与理论计算的衍射图样之间的比值的标

准偏差, 即精修结果的可信度, 例如图 2a 中的 S 值为 1.4313, 表示精修结果有约 98.57% 的可信度; R_{wp}

表示加权残差平方和; R 是拟合优度参数之一, 表示原始数据点的残差平方和除以所有数据点的平方和。

表 4 不同外加剂制备的 28 d MSHC 样品的 Q^n 结构 I 、聚合度(CD)和相对反应程度(RD)的相对含量

Table 4 Relative content of the Q^n structure I , degree of polymerization (CD) and relative response (RD) of MSHC samples aged 28 d

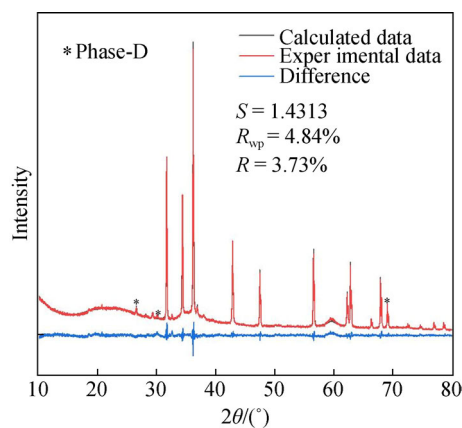
Samples No.	Unreactive silica				M–S–H			CD/%	RD/%
	$I(Q^3_{\text{silica}})/\%$	$I(Q^4_{\text{silica}})/\%$	$I(Q^{1A})/\%$	$I(Q^{1B})/\%$	$I(Q^2)/\%$	$I(Q^{3A})/\%$	$I(Q^{3B})/\%$		
1	4.71	53.10	0.74	9.43	12.66	17.87	1.49	0.74	42.19
2	6.04	46.53	0.91	12.99	11.78	20.24	1.51	0.72	47.43
3	7.09	39.22	0.90	14.48	13.88	23.83	0.60	0.72	53.69
4	6.16	40.00	1.23	11.69	15.69	23.69	1.54	0.74	53.84

表 5 不同外加剂制备的 28 d MSHC 样品的 XRD 精修结果

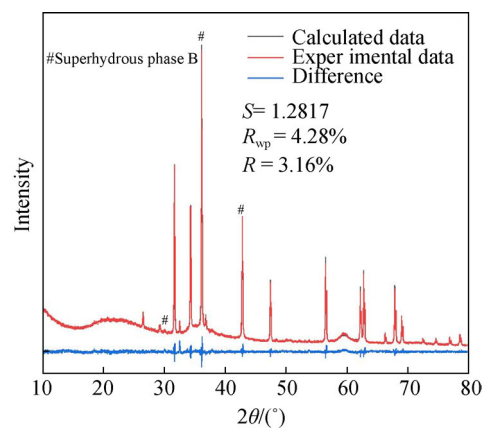
Table 5 Results of XRD refinement of 28 d MSHC samples prepared with different additives

M–S–H phase	$x(\text{M–S–H phase})/\%$	$x(\text{ZnO})/\%$	Relative amount
Phase-D ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}_6$)	4.7	38.8	1
Superhyrous Phase B ($\text{Mg}_{20}\text{Si}_6\text{O}_{36}\text{H}_8$)	22.0	36.5	4.98
Talc ($\text{Mg}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{48}\text{H}_4$)	21.8	36.7	4.90
Anthophyllite ($\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_2$)	23.1	37.0	5.15

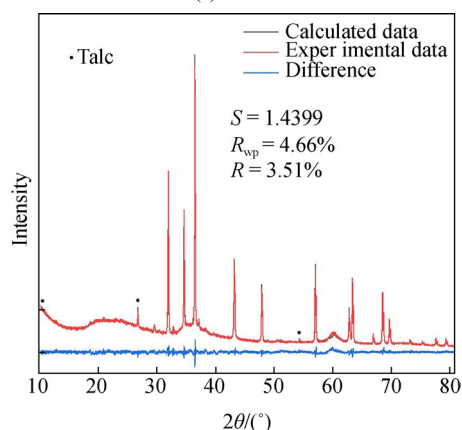
x is mole fraction.



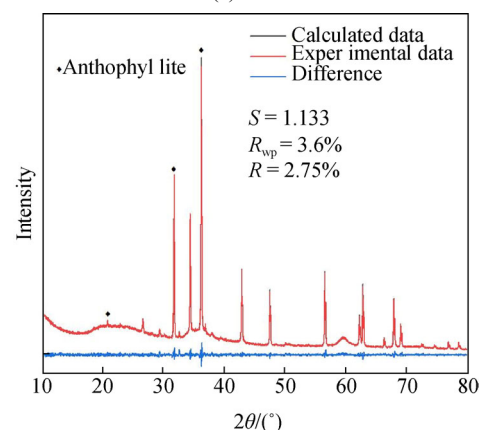
(a) SHMP



(b) DKP



(c) KOH



(d) K-struvite

S is goodness of fit; R_{wp} is weighted profile function residual; R is residual factor.

图 2 不同外加剂制备的 MSHC 样品的 XRD 精修衍射谱

Fig. 2 XRD refinement of MSHC samples prepared with different additives

基于 XRD 精修的结果, DKP 等不同的外加剂会诱导生成不同结构偏好的 M–S–H 晶相, 显然这

会对 M–S–H 水泥的抗压强度具有显著的影响。目前, 固体材料的抗压强度的精确公式尚未有定论,

不过几个典型的公式已经被得到广泛的应用, 尤其是 Griffith 公式[式(3)]和改良的 Orowan 公式[式(4)]:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2E\gamma_f}{c_0}} \quad (3)$$

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{a}} \quad (4)$$

式中: σ_f 为产生裂缝的临界外加应力; E 为弹性体的杨氏模量; c_0 为平板内贯穿性椭圆孔“裂纹”的半长; γ_f 为自由表面能; Y 是一个数值常数, 与裂纹的几何形状及位置、外力作用方式以及所采用的断裂样品的几何形状及尺寸有关; σ_{th} 为理论临界断裂强度; γ_s 为自由表面能和晶格常数等材料性能有关; a 为晶胞中原子平均间距。

上述的所有分析都是对应于平面应力状态。而对于平面应变状态, 只需将式(3)和式(4)中的 E 用因子 $E/(1-\nu^2)$ (ν 为材料的泊松比)进行简单的替换即可。

虽然完全适用各种情况的水泥抗压强度公式还没有被提出, 不过在已被提到的经验公式中, 较高的 E , 较低的 ν 可以被认为是提高水泥抗压强度的正相关因素。

本工作使用先进的密度泛函理论方法计算了 4 种主要 M-S-H 晶体的力学性质, 如表 6 所示。可以看到, 空白组的主要 M-S-H 晶相 Phase-D 具有最低的杨氏模量和较高的泊松比, 同时它的 M-S-H 晶相生成相比于其他组非常少, 因此其理论抗压强度为最低。添加 DKP 后的 M-S-H 主晶相为 Superhydrous Phase B, 其具有最高的杨氏模量和较低的泊松比, 因此其理论抗压强度为最高。这说明 DKP 诱导了抗压强度更高的 M-S-H 晶相生成。添

加 KOH 和 K-struvite 的 M-S-H 主晶相分别为 Talc 和 Anthophyllite, 它们具有较高的杨氏模量和较低的泊松比, 因此也有抗压强度的提升。可以认为, DKP 对 M-S-H 的诱导是适当的碱效应与 K-struvite 晶种效应的协同作用。

表 6 第一性原理计算模拟 M-S-H 晶相的力学量

Table 6 Mechanical properties of M-S-H crystal phases calculated by DFT

M-S-H Phase	Young's modulus/GPa	Poisson's ratio
Phase-D	106.6	0.265
Superhydrous phase B	221.3	0.234
Talc	132.1	0.255
Anthophyllite	113.6	0.262

2.3 微观形貌分析

提高 M-S-H 的早期水化速率是拓展 MSHC 应用的核心问题之一。对 MSHC 试样采用背散射 SEM 以分析在不同外加剂条件下 M-S-H 水泥样品的微观形貌, 如图 3 所示。对比图 3a 和图 3c, DKP 组的样品含球形硅灰更少, 表面整体的平滑程度更高, 说明 DKP 组的 M-S-H 水泥 7 d 水化程度明显高于空白组, 即 DKP 对 M-S-H 水泥的早期水化有非常明显的加速作用。图 3a 的水化程度远不如图 3c、图 3e 和图 3g, 这与 XRD 精修结果中 Phase-D 含量最低(仅 4.7%), 而其他 3 个含镁晶相含量较高(21.8%~23.1%)这一结果自洽, 说明 DKP、KOH 和 K-struvite 对 M-S-H 水泥体系的早期水化均有加速作用。对比图 3b 和图 3d, DKP 组的样品含球形硅灰更少, 表面整体的平滑程度更高, 更高的平滑程度可能表面该断裂面是生成的各类 M-S-H 矿物晶体的

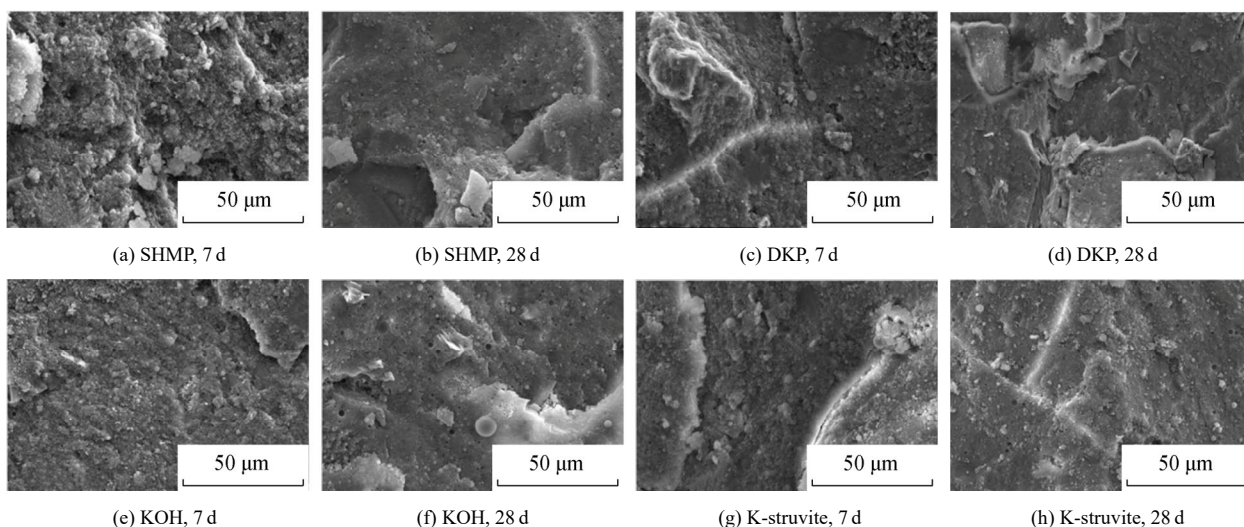


图 3 MSHC 样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of MSHC samples

解理面而非粗糙的氧化镁粉末和硅灰,说明 DKP 组的 M-S-H 水泥 28 d 水化程度依然高于空白组,这是由于 M-S-H 的水化是一个相对缓慢的过程,DKP 加速水化的作用会体现的非常充分。图 3b 的水化程度依旧远不如图 3d、图 3f 和图 3h,说明 DKP、KOH 和 K-struvite 对 M-S-H 水泥体系的加速水化作用都比较显著。总之,DKP 明显加速了 M-S-H 水泥早期水化,这有助于提升 M-S-H 水泥的全期抗压强度。

3 结论

1) 外加剂 DKP 可以提高 MSHC 的抗压强度,其机理是诱导 MSHC 体系生成更合适的和机械强度更高的 M-S-H 晶相,加速 MSHC 的水化进程,MSHC 样品的 1、3、7、14 d 和 28 d 分别提高 3.25、13.78、22.23、34.58 MPa 和 37.96 MPa。XRD 精修结果显示,不同的外加剂会诱导 MSHC 水化生成不同的 M-S-H 晶相,这会对水泥强度造成显著影响。XRD 精修结果和 SEM 照片显示,DKP、KOH 和 K-struvite 均可在加速 MSHC 的早期水化过程,生成更多数量的 M-S-H 晶相,从而提高水泥的抗压强度,以 DKP 的增强效果为最佳。²⁹Si NMR 结果显示,无论添加外加剂与否,硅原子的 CD 相对 RD 差别不大,CD 和 RD 不是影响增强机理的关键因素。

2) DKP 会诱导 M-S-H 生成 Superhydrous Phase B, 第一性原理计算结果说明这是一种高的杨氏模量和低的泊松比的 M-S-H 晶相,理论强度高,这是 DKP 增强 MSHC 的机理之一。

3) 合适的外加剂能够诱导胶凝性更强的 M-S-H 晶体结构更快的生成,从而提高 MSHC 的水化速度和早期强度,进一步拓展水合硅酸镁水泥的应用范围。

参考文献:

- [1] WALLING S A, PROVVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future?[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [2] JUENGER M C G, WINNEFELD F, PROVVIS J L, et al. Advances in alternative cementitious binders[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1232–1243.
- [3] ZHANG T T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(4): 439–442.
- [4] ZHANG T T, VANDEPERRE L J, CHEESEMAN C R. Magnesium-silicate-hydrate cements for encapsulating problematic aluminium containing wastes[J]. *J Sustain Cem Based Mater*, 2012, 1(1–2): 34–45.
- [5] GAUCHER E C, BLANC P. Cement/clay interactions: A review: Experiments, natural analogues, and modeling[J]. *Waste Manag*, 2006, 26(7): 776–788.
- [6] BERNER U, KULIK D A, KOSAKOWSKI G. Geochemical impact of a low-pH cement liner on the near field of a repository for spent fuel and high-level radioactive waste[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2013, 64: 46–56.
- [7] 邹婧. MgO-SiO₂-H₂O 体系对核素锶的固化作用及机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
ZOU Jing. Study on curing effect and mechanism of MgO-SiO₂-H₂O system on strontium[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [8] 李祎邈. MgO-SiO₂-H₂O 体系对铯的吸附性能及固化机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
LI Yimiao. Study on adsorption performance and curing mechanism of MgO-SiO₂-H₂O system for cesium[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [9] Zoujing. 水化硅酸镁水泥对模拟放射性核素的固化效果探究[C]//中国硅酸盐学会水泥分会第八届学术年会论文摘要集. 鞍山, 2019: 39.
- [10] LI X G, FU Q Y, LV Y, et al. Influence of curing conditions on hydration of magnesium silicate hydrate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 361: 129648.
- [11] 周凌峰, 林旭健, 王威. MgO 活性对新型水化硅酸镁水泥性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(1): 57–65.
ZHOU Lingfeng, LIN Xujian, WANG Wei. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(1): 57–65.
- [12] LIAO J F, SENNA M. Thermal behavior of mechanically amorphized talc[J]. *Thermochim Acta*, 1992, 197(2): 295–306.
- [13] SUQUET H. Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile[J]. *Clays Clay Miner*, 1989, 37(5): 439–445.
- [14] AGLIETTI E F. The effect of dry grinding on the structure of talc[J]. *Appl Clay Sci*, 1994, 9(2): 139–147.
- [15] DRIEF A, NIETO F. The effect of dry grinding on antigorite from mulhacen, Spain[J]. *Clays Clay Miner*, 1999, 47(4): 417–424.
- [16] BERNARD E, LOTHENBACH B, CAU-DIT-COUMES C, et al. Magnesium and calcium silicate hydrates, part I: Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. *Appl Geochem*, 2018, 89: 229–242.
- [17] ROOSZ C, GRANGEON S, BLANC P, et al. Crystal structure of magnesium silicate hydrates (M-S-H): The relation with 2: 1 Mg-Si phyllosilicates[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73: 228–237.
- [18] ZHANG T T, ZHANG J B, CHANG J, et al. Hydration and strength development in magnesium oxysulfate (MOS) cement incorporating silicic acid[J]. *Compos Part B Eng*, 2024, 268: 111081.
- [19] SIMONI M, WOO C L, ZHAO H, et al. Reaction mechanisms, kinetics, and nanostructural evolution of magnesium silicate hydrate (M-S-H) gels[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 174: 107295.
- [20] 辽宁省人民政府镁资源保护办公室、冶金工业信息标准研究院. YB/T 5206—2004 轻烧氧化镁[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [21] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1993, 47(1): 558–561.
- [22] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6(1): 15–50.
- [23] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.

- [24] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [25] WANG V, XU N, LIU J C, et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code[J]. *Comput Phys Commun*, 2021, 267: 108033.
- [26] MARTINI F, TONELLI M, GEPII M, et al. Hydration of MgO/SiO₂ 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.
- [27] BERNARD E, LOTHENBACH B, POCHARD I, et al. Alkali binding by magnesium silicate hydrates[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(10): 6322–6336.
- [28] ZHANG T T, ZOU J, WANG B M, et al. Characterization of magnesium silicate hydrate (MSH) gel formed by reacting MgO and silica fume[J]. *Materials*, 2018, 11(6): 909.
- [29] YANG H X, PREWITT C T, FROST D J. Crystal structure of the dense hydrous magnesium silicate, phase D[J]. *Am Mineral*, 1997, 82(5–6): 651–654.
- [30] KOCH-MÜLLER M, DERA P, FEI Y, et al. Polymorphic phase transition in superhydrous phase B[J]. *Phys Chem Miner*, 2005, 32(5): 349–361.
- [31] GRUNER J W. The crystal structures of talc and pyrophyllite[J]. *Z Für Kristallogr Cryst Mater*, 1934, 88(1–6): 412–419.

Mechanism of K₂HPO₄ Improving Early Strength of Magnesium Silicate Hydrate Cements

LENG Difei¹, LI Xiangguo^{1,2}, LV Yang¹, LI Neng¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory Incubation Base for Green Processing of Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000, Xinjiang, China)

Extended Abstract

Introduction Magnesium silicate hydrate (M–S–H) cement is a low-carbon cementitious material. This paper discusses the mechanism of dipotassium phosphate (DKP) accelerating the hydration of hydrated magnesium silicate cement, and confirms that the introduction of DKP accelerated the formation of M–S–H gel due to the alkali induction effect and K-struvite seed crystal induction effect. This improves the compressive strength and subsequent strength of hydrated magnesium silicate cement, which can increase 3.25, 13.78, 22.23, 34.58 MPa and 37.96 MPa at the age of 1, 3, 7, 14 d and 28 d, respectively. Meanwhile, different additives can induce the formation of different M–S–H crystal phases. The acceleration of the hydration process by these additives is confirmed through X-ray diffraction (XRD), ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), scanning electron microscopy (SEM) and density functional theory calculations. M–S–H is the main source of strength for hydrated magnesium silicate cement, and this paper also emphasizes that suitable additives can induce a faster formation of M–S–H structures with stronger cementitious properties, thereby improving the hydration rate and early compressive strength of magnesium silicate hydrate cements, and further expanding the application range of magnesium silicate hydrate cements.

Methods MgO: SF mass ratio for preparing MSHC samples was 40 : 60 (*i.e.*, the amount of substance was 1:1), the water/cement (w/c) ratio was 0.45, the SHMP content was 1% (mass fraction) of the total solid mass, and the samples were all cured at 25 °C and 95% RH for 28 d. When the samples were cured at different ages (*i.e.*, 1, 3, 7, 14 d and 28 d), they were broken into small pieces with the particle sizes of 1–3 cm and soaked in isopropyl alcohol to stop their further hydration. The broken samples were dried in a vacuum drying oven at 40 °C until there was no more mass loss.

The crystal phases of the samples were determined by a model Empyrean Rietveld X-ray diffractometer (XRD, Malvern Panalytical Co., The Netherlands). The morphology of the samples was analyzed by a model JSM-IT300 scanning electron microscope (SEM, JEOL Ltd., Japan). The nuclear magnetic resonance map of the samples was analyzed by a model Advance III 400 nuclear magnetic resonance spectroscope (NMR, Bruker Co., Germany).

This work was also analyzed based on density functional theory calculations (DFT). All the models were geometrically optimized and subsequent calculations were performed by a software named Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). The projection enhanced plane wave method (PAW) was used in the calculation, and the cutoff energy was set to 500 eV, which was obtained after the convergence test. The exchange-correlation potential was approximated by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) under generalized gradient approximation (GGA). A 15×15×9 K-point grid was used to sample the first Brillouin region for the stress-strain calculation. Young's modulus and Poisson's ratio of each M-S-H crystal phase were calculated *via* vaspkit.

Results and discussion The DKP increases the compressive strength of MSHC by 3.25, 13.78, 22.23, 34.58 MPa and 37.96 MPa at 1, 3, 7, 14 d and 28 d, respectively. This mechanism is since the DKP induces the formation of more suitable M–S–H crystal phase with a higher mechanical strength, and the DKP accelerates the hydration rate of M–S–H, especially the early hydration rate. The SEM images confirm the acceleration effect of the DKP on the hydration. The results of Rietveld XRD and DFT calculation indicate that the DKP can induce the formation of M–S–H crystal structure with a greater gellability. The M–S–H crystal phase-D induced by SHMP is of the lowest Young's modulus and the highest Poisson's ratio. Also, its M–S–H crystal phase generation is rather small, compared with other groups, resulting in its lowest theoretical compressive strength. The M–S–H principal crystal phase induced by

DKP is a superhydrous phase B, which is of the highest Young's modulus and the lower Poisson's ratio, leading to the highest theoretical compressive strength. This indicates that the DKP induces the formation of M–S–H crystalline phase with a greater compressive strength. The main crystal phase of M–S–H induced by KOH and K-struvite are talc and anthophyllite, respectively, which are of higher Young's modulus and lower Poisson's ratio, thus improving the compressive strength.

Conclusions The admixture DKP could improve the compressive strength of MSHC *via* inducing the MSHC system to generate more suitable and higher mechanical strength M–S–H crystal phase, accelerating the hydration process of MSHC, and increasing the compressive strength of MSHC samples (*i.e.*, 3.25, 13.78, 22.23, 34.58 MPa and 37.96 MPa) at different ages (*i.e.*, 1, 3, 7, 14 d and 28 d). The results by Rietveld X-ray diffraction refinement showed that different admixtures induced the hydration of MSHC to form different M–S–H crystal phases, which could affect the cement strength. The DKP induced M–S–H to form a superhydrous phase B, which was a M–S–H crystal phase with a high Young's modulus and a low Poisson's ratio. This was one of the mechanisms due to the DKP enhancing MSHC. This work indicated that suitable admixtures could induce the formation of M–S–H crystal structure with a greater cementitious property, thereby improving the hydration rate and early strength of MSHC.

Keywords magnesium silicate cement; nuclear magnetic resonance spectrum; XRD refinement; accelerate hydration; density functional theory; dipotassium hydrogen phosphate