

碱式硫酸镁水泥基材料耐久性与应用

曾翔超¹, 余红发²

(1. 长江师范学院土木学院, 重庆 408100; 2. 南京航空航天大学土木与机场工程系, 南京 211106)

摘要: 本文综述了近 10 年来碱式硫酸镁水泥(BMSC)基材料耐久性研究取得的主要进展, 包括 BMSC 基材料的耐水性、抗碳化与抗海水、盐卤腐蚀和抗冻融性能及其影响因素、内部钢筋锈蚀及其力学性能的演变规律、沈阳自然暴露 869 d 后的 BMSC 构件力学性能, 并对 BMSC 耐久性进行机理分析, 建立恶劣环境下 BMSC 基材料的耐久性能与材料组成、微观结构之间的联系; 对 BMSC 基材料应用进行展望, 发现其适用于海洋、西部盐渍土、青藏高原等建养环境恶劣的地区; 最后对其耐久性研究面临的问题进行讨论。

关键词: 碱式硫酸镁水泥; 制备; 水化反应; 机理; 耐久性能; 严酷环境

中图分类号: TU378.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1490-09

网络出版时间: 2026-03-13



在海洋(高温、高湿、高盐)和西部盐渍土区(低温、强辐射、低湿、高盐)等严酷环境下, 普通混凝土(PCC)易发生耐久性破坏, 需研发能适应严酷环境的、抗裂低渗护筋的新型长寿命混凝土。新型自修复混凝土等由于造价高、耐候性差难以推广^[1]。碱式硫酸镁水泥(BMSC)是在硫氧镁水泥基础上经柠檬酸或硼酸等化学外加剂改性得到的一种新型镁质胶凝材料, 具有低碱、早强、高抗拉强度、抗盐卤腐蚀、成本低、护筋等优异性能, 有望解决上述难题^[2-3]。BMSC 原材料矿产资源丰富, 生产能耗低, 固体废弃物利用率高, BMSC 具有节能、节材、节地、低碳排放等绿色环保优点^[4]。若将 BMSC 应用于海洋、盐渍土区等特殊环境, 尚需对 BMSC 的耐久性进行系统性研究。本文对 BMSC 基材料耐久性研究进行了综述, 包括其耐水性、耐海水与盐卤腐蚀性、抗碳化和护筋性能等, 并研究 BMSC 在恶劣环境下的相对动弹性模量和质量变化规律、腐蚀产物和显微结构变化等, 建立恶劣环境下 BMSC 的耐久性能与材料组成、微观结构之间的联系, 为 BMSC 在严酷环境下的应用、耐久性评估与工程设计提供理论依据。

1 BMSC 的制备

BMSC 是由轻烧氧化镁粉, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和少量化学外加剂按一定比例配制, 可掺入矿渣、粉煤灰等矿物掺合料改善其微观结构, 其水化产物由 $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 相(5·1·7 强度相)、 $Mg(OH)_2$ 、剩余 MgO 、 $MgCO_3$ 和非晶相组成。BMSC 具有早强、高抗拉强度、抗冲击、耐盐卤腐蚀等优点, 其高强和耐久性来源于主要水化产物 5·1·7 相^[5]。其主要料 MgO 来源很广: 1) 采用盐湖提锂副产物镁渣获取 MgO (工艺是流化床), 能降低生产成本且实现废物资源化利用, 目前已探明盐湖产 MgO 中存在锂、钙、硼等共存杂质及其在 BMSC 凝结硬化过程中的迁移规律, 这些杂质对 BMSC 的耐久性能无明显影响; 2) 采用煅烧菱镁矿(850 °C, 0.5 h)获取 MgO , 除了传统的反射窑以外, 目前常用悬浮闪烧工艺, 能耗高; 3) 白云石半焙烧成氧化镁。

通过优化 MgO 煅烧工艺、加入 5·1·7 相晶种诱导等方式能进一步提升 BMSC 的耐久性能。Zeng 等^[6]和吴成友等^[7]发现: MgO 活性不宜过高, 否则会抑制 5·1·7 相的中间体(即外加剂柱撑镁氧八面

收稿日期: 2025-08-07。 修订日期: 2025-09-22。

基金项目: 国家自然科学基金(51678304); 重庆市教育委员会科学技术研究计划重点项目(KJZD-K202201406)。

第一作者: 曾翔超(1977—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 余红发(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-08-07. Revised date: 2025-09-22.

First author: ZENG Xiangchao (1977-), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: zxcgzz@sina.com

Correspondent author: YU Hongfa (1964-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuhongfa@nuaa.edu.cn

体)的形成, 导致 5·1·7 相含量减少, BMSC 强度和抗水性降低, 但活性低于 30%也会导致 5·1·7 相含量减少、BMSC 强度和耐久性降低。

2 BMSC 基材料的耐久性

2.1 耐水性

当 BMSC 掺加柠檬酸等有效外加剂后, 外加剂的多配位键将会与电离出的 Mg^{2+} 发生络合反应, 这些含 Mg^{2+} 的络合物将在 MgO 表面大量形成(见图 1)^[7], 减少了 $Mg(OH)_2$ 沉淀的形成, 从而减少了 BMSC 基体的膨胀, 因而 BMSC 具有比硫酸镁水泥更高的耐水性^[8]。但由于浸水后剩余 MgO 转化 $Mg(OH)_2$ 产生的膨胀应力和体积形变会导致 BMSC 强度下降, 部分稳定性差的 5·1·7 相遇水分解也会导致 BMSC 强度降低^[9]。

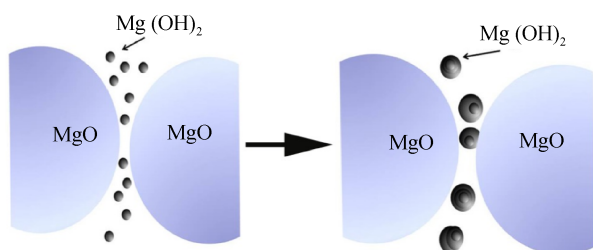
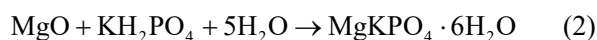
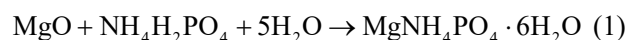


图 1 外加剂作用于 BMSC 水化过程的示意图^[7]

Fig. 1 Diagram of the effect of additives on the hydration process of BMSC^[7]

张娜^[10]通过原材料摩尔比、矿物掺合料和复合化学外加剂调控, 优化 BMSC 水化产物组成, 增加水化产物 5·1·7 相的稳定性, 实现 BMSC 微细观结构优化, 并依据磷酸镁反应原理, 采用 KH_2PO_4 或 $NH_4H_2PO_4$ 溶液浸渍处理转化剩余 MgO [原理见方程式(1)和式(2)], 降低 BMSC 浸水后的膨胀应力和体积形变, 同时实现 BMSC 基质的孔隙填充作用^[10]。她还发现适当增加 $Mg(OH)_2$ 含量、适量掺加 5·1·7 相晶种诱导有助于形成密实的 BMSC 微观结构而提高耐水性。目前已实现基于 BMSC 水化后期剩余 MgO 转化和微观结构优化的 BMSC 耐水性提高, 其 28, 90 d 和 1280 d 的强度保留系数分别为 0.96, 0.89 和 0.61^[10]。



2.2 抗盐卤和海水腐蚀性

Tan 等^[9]研究了腐蚀离子对 5·1·7 相稳定性的影响, 发现 5·1·7 相在 $NaCl$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 中浸泡 28 d 保持稳定, 在 $CaCl_2$ 溶液中则会分解生成

$Mg(OH)_2$ 、 $MgSO_4$ 和 H_2O 。由图 2 可见, BMSC 浸泡在饱和氯化镁溶液 180 d 后, 其水化产物并没有出现新结晶相; 5·1·7 相增加且晶粒尺寸明显增大, 说明 5·1·7 相在氯化镁溶液中能继续结晶生长。此外, BMSC 浸 0.3 mol/L 硫酸钠溶液 180 d, 没有新的水化产物生成^[11]。不同强度的 BMSC 混凝土在卤水和海水中浸泡 1280 d, 强度保留率分别为 30%~45% 和 47%~53%^[11]。BMSC 混凝土的长期强度保留率与浸泡前初始强度密切相关。掺入 10% 粉煤灰或矿渣的 BMSC 混凝土其孔结构得到改善, 耐水溶盐腐蚀性得到提高, 能满足修复工程需要, 但尚无对 BMSC 基材料在干湿加冻融循环作用下的抗硫酸盐、镁盐和氯盐腐蚀性能的机理研究, 即未揭示严酷环境下 5·1·7 相和 BMSC 混凝土的抗腐蚀机理。

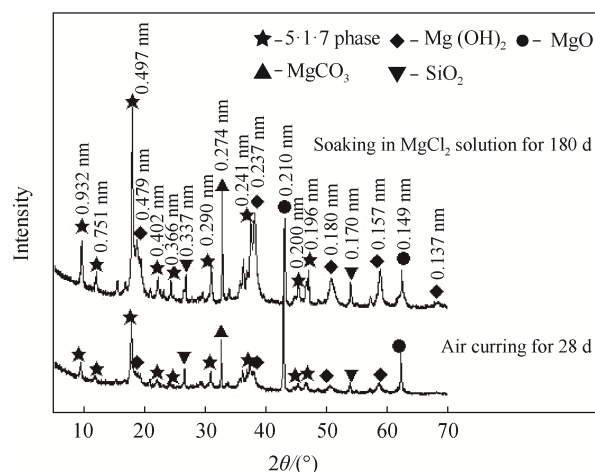


图 2 BMSC 浸泡 $MgCl_2$ 溶液与大气养护不同时间的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of BMSC soaking in $MgCl_2$ solution and atmospheric curing at different times

2.3 抗碳化性

CO_2 养护相比标准养护略有不足, 但 CO_2 养护相比于常温大气养护, 能大幅提高 BMSC 的抗压强度。Zeng 等^[12]研究发现在 CO_2 作用下 5·1·7 相能够稳定存在, BMSC 不易碳化; CO_2 养护对 BMSC 的微观物相的影响主要为部分水化产物 $Mg(OH)_2$ 转变成 $MgCO_3$, 轻微增加 BMSC 的孔隙率, 增大 BMSC 的水化程度, 生成更多的 5·1·7 相晶种, 提高 BMSC 的抗水性和抗压强度, 掺入粉煤灰等掺矿物掺合料的 BMSC 试块的强度保留率超过 1^[13]。 CO_2 养护的 BMSC 在水中浸泡 90 d 后, $Mg(OH)_2$ 的含量只出现轻微的增加, 而在大气养护的试块中却大量增加, 这是由于 MgO 表面已有的少量 $Mg(OH)_2$ 和后续生成的 $[(MgOH)(H_2O)_x]^+$ 被碳化生成 $MgCO_3$ 后, $MgCO_3$ 会覆盖在未反应完全的 MgO 颗粒表面,

在试件进行泡水时, MgO 表面的碳酸镁会阻碍 MgO 的二次水化^[13]。

2.4 抗冻性

BMSC 混凝土要在土木工程中应用, 必须具有一定的抗冻性。图 3 为 C20 的 BMSC 混凝土、C20 和 C30 普通硅酸盐水泥(PO)混凝土快速冻融循环试验条件下的相对动弹模量和质量损失变化^[3]。由图 3 可见, 3 种混凝土均随着冻融循环次数的增加, 质

量损失增加, 相对动弹模量不断降低。在 50 次冻融循环以内, BMSC 混凝土试件的质量损失和相对动弹模量的降低速率明显低于普通混凝土(PO 混凝土)^[14]。图 3 可见, BMSC 混凝土的抗冻融寿命超过 40 次, 远超 PO 混凝土^[3]。BMSC 水灰比低, 可冻水量少, 且由 2.3 节可知大气中的 CO₂ 能提高 BMSC 混凝土孔隙率, 加入粉煤灰等矿物掺合料能进一步改善其微观结构, 提升其抗冻性能^[15]。

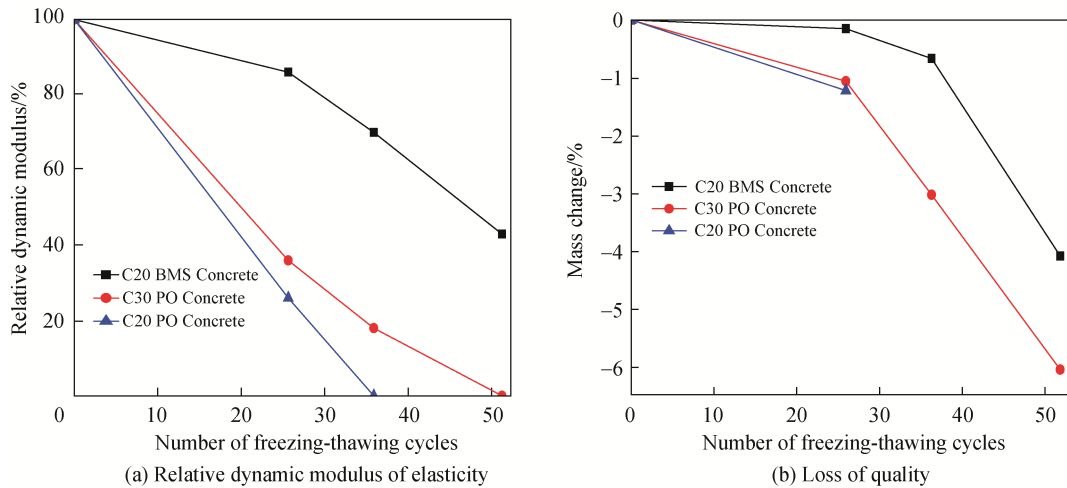


图 3 BMSC 混凝土和普通硅酸盐水泥混凝土(PO Concrete)快速冻融过程中的相对动弹模量和质量损失^[3]

Fig. 3 Relative dynamic modulus and mass loss during rapid freeze-thaw process of BMSC concrete and Portland cement concrete^[3]

2.5 BMSC 混凝土内钢筋锈蚀及其力学性能的演变规律

由于 BMSC 混凝土内部环境属于硫酸盐的中碱性环境, 钢筋表面钝化膜处于不稳定状态, 因此需要对 BMSC 混凝土结构中的钢筋锈蚀行为进行研究^[15]。为了研究钢筋在 BMSC 混凝土中的锈蚀规律, Yu 等^[16]进行了钢筋在 BMSC 模拟溶液中的干湿循环试验, 并截取了沈阳自然暴露两年后的 BMSC 混凝土梁和柱中不同锈蚀率的钢筋, 对其进行了屈服强度、极限强度、最大截面损失率、断裂伸长率、弹性模量与锈蚀率关系的试验研究,

发现锈蚀钢筋应力-应变关系曲线符合钢筋拉伸断裂的弹性、屈服、加强、破坏 4 阶段; 随着钢筋锈蚀率的增加, 钢筋的屈服强度与抗拉强度均有不同程度的衰减, 极限强度衰减较屈服强度衰减更为明显; 当锈蚀率低于 5% 时, 钢筋的各项力学性能均下降缓慢; 钢筋直径及钢筋类型在 BMSC 混凝土的中碱性环境下对其锈后力学性能影响较小; 建立了钢筋屈服强度、极限强度、最大截面损失率、弹性模量与锈蚀率的函数关系, 确定质量锈蚀率 ω 对这些力学性能的折减关系, 计算模型为^[15]

Relation of maximum loss rate of section of corroded rebar $\omega_s = 1.759\omega$ (3)

Relation of elongation at break and maximum loss of cross-section of corroded rebar $\frac{\eta}{\eta_c} = 0.984 - 3.673\omega_s$ (4)

Relation of elastic modulus and loss rate of maximum section of corroded rebar $\frac{E_s}{E_{sc}} = 0.970 - 1.063\omega_s$ (5)

Relation of yield strength and loss rate of maximum section of corroded rebar $\frac{f_{ys}}{f_y} = 1 - 0.688\omega_s$ (6)

Relation of ultimate strength and maximum loss rate of section of corroded rebar $\frac{f_{us}}{f_u} = 1 - 0.927\omega_s$ (7)

谭永山^[13]通过电化学方法研究表明: 大气环境中, BMSC 混凝土中的钢筋形成钝化膜, 通常2年内不会出现腐蚀作用; 海水浸泡环境中, 极化电阻 R_p 随着暴露时间的延长而减小, 自腐蚀电位和腐蚀电流密度随着暴露时间的延长而增大, 混凝土保护层电阻、电荷转移电阻均是保持减小的趋势, 其腐蚀的倾向也逐渐增大。

综合考虑阻锈效果与成本, 推荐使用强度等级C40以上的粉煤灰型BMSC混凝土或掺加KLJ阻锈剂, 其次是采用环氧树脂涂层钢筋, 不建议采用不锈钢筋^[16], 因为造价太高。

2.6 自然暴露条件下的 BMSC 混凝土构件力学性能

Zeng 等^[17]在沈阳室外酸雨和冻融耦合的自然环境(二b类环境)下进行了暴露869 d的BMSC混凝土力学性能及其梁的抗弯、抗剪和柱的偏心受压静载试验。对比暴露前, BMSC混凝土强度降低约6%, 梁的抗弯承载力退化了约10%, 抗弯刚度退化了约14%; 梁抗剪承载力无退化; 柱偏心受压极限承载力相比暴露前退化了6%~7%, 刚度退化了6%~13%。综上, 相比PCC及其构件, BMSC混凝土及其构件力学性能退化较少, 钢筋锈蚀率更低, 表明BMSC混凝土耐候性和护筋性能好, 但其微观机理尚需探索, 且钢筋起锈时间也尚需确定。基于混凝土性能退化与钢筋锈蚀建立了BMSC混凝土梁和柱自然暴露条件下的力学性能退化模型, 但对于长期(几十年)严酷环境下BMSC混凝土和锈蚀钢筋的随机本构、锈蚀构件的力学性能退化及其可预期寿命设计尚需进一步研究。

2.7 BMSC 混凝土寿命预测模型

严酷环境下混凝土的损伤失效过程和机理、损伤失效的评定参数及其方法、使用寿命预测是国内科研工作者研究的热点^[18-19]。余红发等^[20]开展了混凝土在含有 SO_4^{2-} , Cl^- 和 Mg^{2+} 等离子的大盐湖卤水环境下的冻融和腐蚀实验, 利用软件数据分析和拟合, 得到混凝土关于相对动弹性模量的单段和双段式损伤模型。多数寿命预测模型大多是围绕PO的氯离子扩散、钢筋锈蚀或混凝土碳化来建立的^[21-23]。BMSC混凝土的组成和耐久性能与普通混凝土相差较大, 普通混凝土模型不适用于BMSC混凝土^[24-25]。而关于BMSC混凝土的损伤演化规律, 由于缺少大量、系统的试验, 尚未建立涵盖不同工程使用环境的BMSC混凝土配合比与损伤参数的数据库, 尚无BMSC混凝土在严酷环境下的寿命预测模

型^[26-27]。

3 工程应用及其前景分析

3.1 在水泥混凝土路面修复中的应用

青藏高原高寒、干燥、冻融循环频繁。由于多年冻土持续盐渍化、荒漠化、沼泽化和沙漠化, 路域次生灾害严重, 加上恶劣气候、重载反复作用等多因素耦合作用, 普通混凝土路面冻裂、剥蚀、强度损伤严重。因修补工艺存在修复界面弱化、材料性能适配不足等问题, 导致接近半数的修复路段在3年内发生二次损坏。BMSC修复砂浆具有快凝、早强、高抗拉、高黏结、抗冲击、耐候性强、施工便利(需水量少、不需洒水养护等)、成本低等优点, 在加入10%丙烯酸乳液后BMSC修复砂浆的弯拉黏结强度和韧性增大, 收缩率随着龄期的增长而趋于稳定, 耐腐蚀性能提高。其作用机理是丙烯酸乳液失水成膜黏附在水化产物之间, 与晶体一起构成了整体网络结构, 形成结构密实的硬化浆体, 限制BMSC浆体内部裂缝的蔓延, 阻止部分有害物质侵入, 提升了修复界面的黏结强度和耐腐蚀性能; 掺入超细粉煤灰能发挥火山灰效应、形态效应和微集料效应, 还起到微纤维的增韧作用^[8, 28]。BMSC修复砂浆在建造和维养质量难以保证的青藏高原水泥混凝土路面修复领域有较大应用前景, 能提高边境地区运输能力、增强边境冲突中的快速反应能力。

BMSC目前已在青海低等级混凝土路面修复中试用且效果良好, 但未来尚需测试青藏高原复杂环境耦合作用下不同龄期的修复界面性能演变规律; 建立环境因素的多维变量体系, 通过加速老化试验获取不同服役龄期下的界面断裂能与峰值应力数据集; 采用响应面法揭示修复界面断裂能与峰值应力随环境-时间耦合效应的演变规律, 量化关键因子对界面性能劣化的贡献度, 建立界面黏结强度预测模型^[29-30]。

3.2 在装配式建筑中的应用

课题组已在高海拔、高烈度、高寒的青海省西宁市湟源县日月山乡兔儿干村建立装配式BMSC混凝土建筑“国艺工坊”。BMSC混凝土后浇节点在冬期(-14~2℃)施工条件下, 能够正常水化形成5·1·7晶须(图4), 凝结硬化后的后浇节点内部孔隙率较低(图5), 其累计孔径率(5.5~97.3 nm)约为28.5%, 其最可几孔径维持在70~80 nm左右。以上表明低温环境下BMSC混凝土的水化和晶体化程度仍保持在较高

的水平；掺加的粉煤灰等矿物掺合料能够发挥火山灰效应，促进BMSC混凝土强度的发展，形成了青海特色的BMSC混凝土“湿式”连接的装配式结构新体系，形成了“等同现浇”和“等同普通混凝土”的装

配式BMSC混凝土结构的抗震、抗连续倒塌设计方法^[31]。未来将在青藏高原高海拔区建造BMSC混凝土增压建筑，在海洋和盐渍土区等特殊区域推广BMSC混凝土装配式建筑。

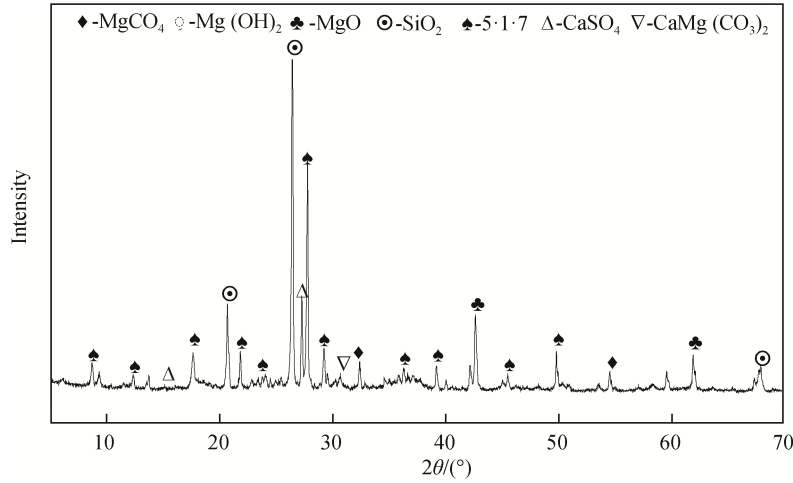


图4 国艺工坊框架结构装配式节点BMSC的XRD谱
Fig. 4 XRD patterns of assembled joint of BMSC in framework structure of Guoyi Workshop

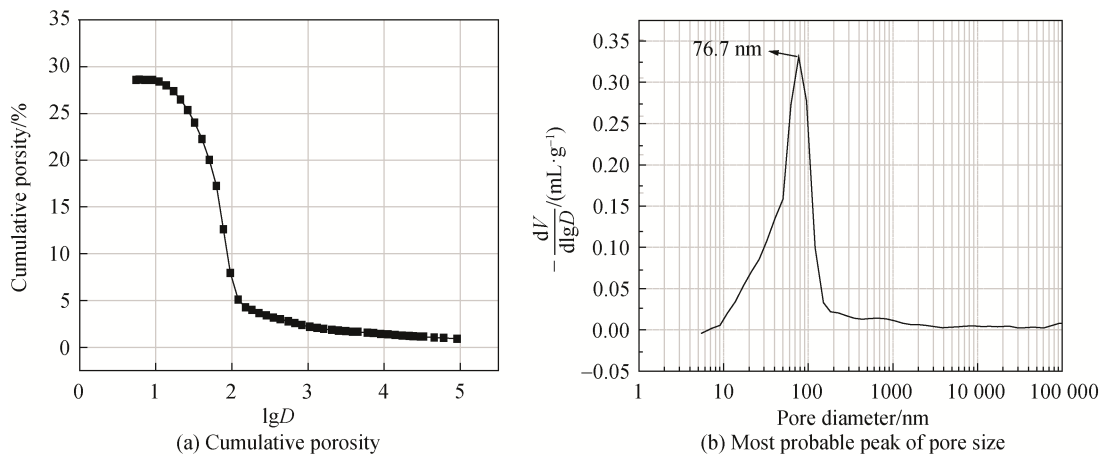


图5 后浇装配式节点BMSC的MIP分析
Fig. 5 MIP analysis of post cast prefabricated joint of BMSC

3.3 在古建筑青砖砌体裂缝修复中的应用

长期高温高湿或冻融、干湿循环等易导致古建筑砌体开裂。修复古建筑砌体裂缝要求扰动小、原位原状且具有高渗透加固性、体积稳定性，先修复界面微结构进而修复新老砂浆的黏结耐久性、恢复开裂砌体力学性能^[32]。传统灰浆、水硬性石灰等钙质修复材料均不满足上述要求^[33]。BMSC具有与古材物理化学兼容、耐候性强、不易碳化、耐水溶盐腐蚀、渗透加固性好等优点，能修复古材微结构、恢复砌体力学性能，有效延长古建筑寿命，目前已用于风化砖雕(在青砖上雕出山水、花卉、人物等图

案)修复^[33]。但若将其用于修复严酷环境下的古建筑砌体裂缝，未来需研究修复界面处水化产物的组成与微观结构、环境因素对黏结耐久性的影响，从微观层面揭示BMSC砂浆与历史材料界面修补的物理化学机理，建立严酷环境下BMSC修复砂浆性能与组成、界面微观结构与黏结耐久性之间的内在联系。

3.4 在南海岛礁军事工程中的应用

远洋岛礁高温高湿、高盐腐蚀、缺乏淡水、建材运输成本高，使用全珊瑚骨料，从海水中提取硫酸镁、海运MgO和其他原料并海水拌合，可显著降低BMSC混凝土的生产成本。5·1·7相的抗海水

腐蚀性可显著提高全珊瑚骨料海水混凝土的耐久性, BMSC 混凝土还具有耐候性和抗冲击性, 在战壕、碉堡等军事工程应用广泛^[34-35]。海水半浸泡环境下, 120 d BMSC 基全珊瑚混凝土抗侵蚀性能试验表明: 其抗压抗蚀系数 ≥ 0.8 ; 在侵蚀区、干燥区及结晶区试样中均无新物相生成; 珊瑚骨料改性后能提高 BMSC 基全珊瑚混凝土抗海水腐蚀性能^[36-37]。

3.5 其他场景下的应用

盐渍土地区的公路工程多发淋溶和溶陷、翻浆、盐胀、腐蚀等工程病害^[38-39]; 铁路工程中, 盐渍土易造成溶陷、盐胀隆起以及腐蚀性方面的破坏; 机场跑道常会因盐渍土的溶陷与盐胀产生鼓胀和裂缝; 石油、天然气和矿产资源的开采运输官道与盐渍土息息相关^[23, 40-41]。BMSC 主要水化产物 5·1·7 相具有抗盐卤腐蚀性, 因此有望将其应用于上述场景^[42]。

4 结论与展望

1) BMSC 主要水化产物 5·1·7 相稳定、大量地生成, 是 BMSC 基材料耐久性好和高力学性能的根本原因。

2) 大气环境中 BMSC 混凝土不易碳化、内部钢筋不易腐蚀, 海水浸泡环境中极化电阻 R_p 随着暴露时间的延长而减小, 推荐使用 C40 以上海工 BMSC 混凝土, 内掺 KLJ 阻锈剂或采用环氧树脂涂层钢筋; 碳养护对 BMSC 表面碳化区的微观物相的主要变化为部分水化产物 $Mg(OH)_2$ 转变生成 $MgCO_3$ 。

3) 沈阳自然暴露后的梁和柱试验表明, 相比 PCC 构件, 酸雨和冻融耦合作用下的 BMSC 及其构件力学性能退化较少, 内部钢筋锈蚀率更低, 具有更高的开裂荷载提高效应;

4) 建立了恶劣环境下 BMSC 基材料的耐久性能与材料组成、微观结构之间的联系, 探明了有效的外加剂、适宜的 MgO 活性、适量掺入聚合物、5·1·7 晶种、矿渣(或粉煤灰)、采用 KH_2PO_4 或 $NH_4H_2PO_4$ 溶液浸渍处理等手段能优化 BMSC 水化产物组成, 增加水化产物 5·1·7 相稳定性, 有效改善 BMSC 微结构, 提高恶劣环境下 BMSC 基材料的耐久性。

5) BMSC 基材料由于具有耐候性强、耐久性好、快凝、早强、高抗拉、高黏结、施工和养护要求低等特性, 在青藏高原、盐渍土区等恶劣环境下的水泥混凝土路面修复、装配式建筑等领域有较好应用前景。

综上, BMSC 有不易碳化、耐盐卤腐蚀、低传输和护筋等优点, 掺加 KLJ 阻锈剂后可用于海洋、西部盐渍土等建养环境恶劣的地区, 但作为功能材料仍有很多科学问题亟须解决:

1) 探明严酷环境下 BMSC 基材料微结构形成与演变机理, 即研究干湿和冻融循环作用下 BMSC 混凝土抗硫酸盐、镁盐和氯盐腐蚀的性能, 揭示 5·1·7 相和 BMSC 混凝土抗腐蚀机理: 首先, 卤水中的大量氯离子能否进入 5·1·7 强度相的晶格之中, 改变 5·1·7 相的结构导致其化学结构变形, 从而影响 5·1·7 相的稳定性; 其次, 氯离子进入碱式硫酸镁体系之后与 $Mg(OH)_2$ 发生化学反应, 能否形成膨胀性的碱式氯化镁 [$5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 或 $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$, 5·1·8 或 3·1·8 相] 腐蚀产物, 导致 BMSC 开裂和强度降低。

2) 揭示在恶劣服役环境条件下, BMSC 修复材料与旧材料界面黏结性能的动态演化规律以及劣化的内在作用机制, 为 BMSC 在修复领域的理论发展与实际工程应用提供有力支撑;

3) 研究在高原环境叠加冻土与工程互馈响应下的结构损伤、致灾及延寿增韧; 海洋及盐渍土等严酷环境下 BMSC 的应力损伤, 结构的性能退化、场变效应与长期性能识别、可预期寿命设计;

4) 揭示严酷环境中 BMSC 混凝土表层的传输机制与破坏机理, 建立 BMSC 混凝土表层强化与长效防护体系;

5) 确定严酷环境下的环境作用参数, 建立 BMSC 基材料的快速寿命预测模型。

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] ZENG X C, YU H F, WU C Y. An overview of study on basic magnesium sulfate cement and concrete in China (2012-2019)[J]. KSCE J Civ Eng, 2019, 23(10): 4445-4453.
- [3] 吴成友. 碱式硫酸镁水泥的基本理论及其在土木工程中的应用技术研究[D]. 西宁: 中国科学院研究生院(青海盐湖研究所), 2014. WU Chengyou. Fundamental theory and civil engineering application of basic magnesium sulfate cement (in Chinese, dissertation). Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [4] 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.
- [5] MA H Y, ZENG X C, YU H F. Performance of BMSC column with large eccentricity under natural exposure conditions[J]. Struct Eng

- Mech, 2020, 76(4): 100–110.
- [6] ZENG X C, YU H F. Review of studies on structural performance of basic magnesium sulfate cement concrete in China (2014–2019)[J]. KSCE J Civ Eng, 2020, 24(5): 1524–1530.
- [7] 吴成友, 苗梦, 余红发. MgO 活性和摩尔比对碱式硫酸镁水泥强度的影响机理[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(4): 360–366.
WU Chengyou, MIAO Meng, YU Hongfa. J Build Mater, 2022, 25(4): 360–366.
- [8] 刘江武. 碱式硫酸镁水泥耐水性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2017: 34.
LIU Jiangwu. Research on water resistance of basic magnesium sulfate cement (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2017: 34.
- [9] TAN Y S, YU H F, LI Y, et al. The effect of slag on the properties of magnesium potassium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2016, 126: 313–320.
- [10] 张娜. MgO-MgSO₄-H₂O 体系相图及其碱式硫酸镁水泥的水硬化规律研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2020.
ZHANG Na. Research on the phase diagram of MgO-MgSO₄-H₂O system and the hydration and hardening rule of basic magnesium sulfate cement (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2020.
- [11] 曾翔超, 余红发, 麻海燕, 等. 泵送碱式硫酸镁水泥混凝土的制备和性能[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2024, 45(2): 270–276.
ZENG Xiangchao, YU Hongfa, MA Haiyan, et al. J Harbin Eng Univ, 2024, 45(2): 270–276.
- [12] ZENG X C, YU H F. Experimental study on reinforced concrete large-eccentricity compressive column of basic magnesium sulfate cement concrete: In different curing conditions[J]. Struct Concr, 2018, 19(6): 1608–1618.
- [13] 谭永山. 碱式硫酸镁水泥及其高性能水泥基材料的制备、性能与机理研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019.
TAN Yongshan. Research on preparation, properties and mechanism of basic magnesium oxysulfate cement and its highperformance cement-based materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019.
- [14] HE P P, POON C S, RICHARDSON I G, et al. The mechanism of supplementary cementitious materials enhancing the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC): A comparison between pulverized fuel ash and incinerated sewage sludge ash[J]. Cem Concr Compos, 2020, 109: 103562.
- [15] ZHANG X Y, ZHANG H F, WU C Y. Influence of boron on the properties of basic magnesium sulfate cement[J]. Constr Build Mater, 2022, 327: 126951.
- [16] YU H F, ZENG X C, MA H Y, et al. Evolution law of reinforcement corrosion and mechanical properties under the conditions of basic magnesium sulfate cement concrete[J]. KSCE J Civ Eng, 2022, 26(11): 4697–4708.
- [17] ZENG X C, MA H Y, YU H F, et al. Flexural behavior of BMSC beam exposed to the harsh environment[J]. Results Eng, 2023, 20: 101519.
- [18] 曾翔超, 余红发. 超声回弹综合法研究碱式硫酸镁混凝土抗压强度[J]. 材料导报, 2023, 37(增刊 2): 223–226.
ZENG Xiangchao, YU Hongfa. Mater Rep, 2023, 37(Suppl 2): 223–226.
- [19] YE Q Q, HAN Y F, ZHANG S F, et al. Bioinspired and biomineralized magnesium oxychloride cement with enhanced compressive strength and water resistance[J]. J Hazard Mater, 2020, 383: 121099.
- [20] 余红发, 孙伟, 麻海燕, 等. 基于损伤演化方程的混凝土寿命预测方法[J]. 建筑科学与工程学报, 2012, 29(1): 1–7.
YU Hongfa, SUN Wei, MA Haiyan, et al. J Archit Civ Eng, 2012, 29(1): 1–7.
- [21] KHATIB J M, MANGAT P S. Influence of high-temperature and low-humidity curing on chloride penetration in blended cement concrete[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(11): 1743–1753.
- [22] GUO J B, YU H F, MA H Y, et al. Damage and deterioration characteristics of basic magnesium sulfate cement-coral aggregate concrete exposed to elevated temperature[J]. Eng Fail Anal, 2022, 137: 106275.
- [23] 曾翔超. 碱式硫酸镁水泥基材料的研究进展与应用[J]. 建筑材料学报, 2025, 28(9): 878–884.
ZENG Xiangchao. J Build Mater, 2025, 28(9): 878–884.
- [24] YANG L M, ZENG X C, YU H F. Study on crack density of concrete exposed to stress corrosion[J]. Constr Build Mater, 2015, 82: 264–273.
- [25] XU X, HU Z Y, DUAN L L, et al. Investigation of high volume of CFBC ash on performance of basic magnesium sulfate cement[J]. J Environ Manag, 2020, 256: 109878.
- [26] 曾翔超. 碱式硫酸镁水泥早期水化和力学性能的电阻抗法试验研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2024, 45(7): 1415–1420.
ZENG Xiangchao. J Harbin Eng Univ, 2024, 45(7): 1415–1420.
- [27] 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.
- [28] 王爱国, 楚英杰, 徐海燕, 等. 碱式硫酸镁水泥的研究进展及性能提升技术[J]. 材料导报, 2020, 34(13): 13091–13099.
WANG Aiguo, CHU Yingjie, XU Haiyan, et al. Mater Rep, 2020, 34(13): 13091–13099.
- [29] 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: 697–704.
- [30] 董文俊. 混凝土路面修补用聚合物改性碱式硫酸镁水泥路用性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2017.
DONG Wenjun. Road performance of polymer modified basic magnesium sulfate cement for concrete pavement repairing (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2017.
- [31] 麻海燕, 余红发, 吴成友, 等. 一种用于装配式建筑节点的碱式硫酸镁水泥混凝土浇注料及其制备方法和应用[P]. CN112608125B. 2022-04-15.
- [32] LI X M, WU D, YIN S, et al. Natural hydraulic lime versus lime-metakaolin modified silt in earthen heritages[J]. Mater Struct, 2022, 55(7): 197.
- [33] 曾翔超, 余红发. 不同砖雕加固剂的修复效果[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(8): 2301–2307.
ZENG Xiangchao, YU Hongfa. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(8): 2301–2307.
- [34] 楚英杰. 碱式硫酸镁水泥基全珊瑚混凝土的制备及性能研究[D]. 合

- 肥: 安徽建筑大学, 2021.
- CHU Yingjie. Study on preparation and properties of basic magnesium sulfate cement based coral concrete (in Chinese, dissertation). Hefei: Anhui Jianzhu University, 2021.
- [35] TAN Y S, YU H F, WU C Y. Investigation on the corrosion behavior of steel embedded in basic magnesium sulfate cement concrete: An attempt and challenges[J]. ACS Omega, 2020, 5(43): 27846–27856.
- [36] 郭建博. 碱式硫酸镁水泥珊瑚混凝土的高温后静动态力学性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2021.
- GUO Jianbo. Research on dynamic and static mechanical properties of basic magnesium sulfate cement coral aggregate concrete after elevated temperature (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2021.
- [37] ZHANG N, YU H F, MA H Y, et al. Effect of ammonium citrate tribasic on the hydration reaction and properties of magnesium oxysulfate cement[J]. J Mater Civ Eng, 2021, 33(11): 04021296.
- [38] 陈文海, 吴成友, 蒋宁山, 等. 碱式硫酸镁水泥混凝土在硫酸盐溶液中的损伤过程研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(7): 2392 - 2396.
- CHEN Wenhai, WU Chengyou, JIANG Ningshan, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(7): 2392–2396.
- [39] YU W M, YU H F, MA H Y, et al. Basic magnesium sulfate cement products exposed to air at various exposure ages: Phase composition, microstructure, and mechanical characteristics[J]. J Build Eng, 2023, 79: 107799.
- [40] ZENG X C, YU H F. Research on technology of performance improvement of basic magnesium sulfate cement: BMS[J]. Struct Concr, 2023, 24(3): 4313–4321.
- [41] YU H F, ZENG X C. Drying shrinkage and suppression technology of HPC in extremely arid area[J]. KSCE J Civ Eng, 2019, 23(1): 180–190.
- [42] TAN Y S, LIU S C, ACHINTHA M, et al. Is it possible to make magnesia-based cement environmentally friendly [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2024, 12(46): 16869–16883.

作者贡献声明:

余红发: 提出研究方向、设计论文框架、修订论文;

曾翔超: 实验测试、参与数据分析、绘制图表、论文撰写。

Application and Durability of Basic Magnesium Sulfate Cement-Based Material

ZENG Xiangchao¹, YU Hongfa²

(1. Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China; 2. Department of airport and Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautic and Astronautic, Nanjing 211106, China)

Abstract Basic magnesium sulfate cement (BMSC) is a new type of magnesium-based cementitious material modified by the chemical additive such as citric acid or boric acid on the basis of magnesium oxychloride cement. BMSC has the abundant mineral resource for the raw material, low energy consumption of production, and high utilization rate of the solid waste. BMSC has the green and environmental advantages, such as the conservation of energy, material, land, and low-carbon emissions. The systematic research on the durability of BMSC is still needed if BMSC are applied to the special environment such as the ocean and saline soil area. The main progress of the durability of BMSC material in past ten years is summarized in this paper, which includes the water resistance, carbonization and resistance of seawater, salt brine, freeze-thaw of BMSC material and the influencing factors, the evolution law of corrosion and mechanical properties of internal steel bars, the mechanical properties of BMSC components under the natural exposure condition for 869 days. The relative dynamic modulus of the elasticity and mass change, corrosion products, and the microstructural changes of BMSC in the harsh environment is studied. The analysis of mechanism is also conducted on the durability of BMSC. The durability performance of the BMSC material is related to the composition and microstructure of BMSC. It can be found that the stable and abundant formation of 5·1·7 phase, which is the main hydration product in BMSC, is the fundamental reason for the good durability and high mechanical properties of BMSC-based material. BMSC concrete is not prone to carbonation and the internal steel reinforcement is not easily corroded in the atmospheric environment. The main changes in the microstructure of the carbonized zone on the surface of BMSCs during the carbon dioxide curing are the transformation of some hydration product $Mg(OH)_2$ into $MgCO_3$. The long-term retention rate of the compressive strength of BMSC concrete is closely related to its initial strength before the immersion in the seawater. The polarization resistance R_p decreases with the prolonged exposure time in the environment of seawater immersion. BMSC concrete with the compressive strength of C40 or above, BMSC mixed with KLJ rust inhibitor or the steel bar coated with epoxy resin are recommended to be used in the environment of seawater immersion. The freeze-thaw life of BMSC concrete exceeds 40 times, far exceeding that of Portland cement concrete. Compared to PCC components, the BMSC beams and columns under the coupling effects of the acid rain and freeze-thaw have less degradation of mechanical performance, lower rate of the internal steel corrosion, and higher enhancement effect of cracking load. The effective additive, suitable activity of MgO , appropriate addition of polymers, 5·1·7 crystal seed, slag (or fly ash), and solution immersion of KH_2PO_4 or $NH_4H_2PO_4$ can optimize the composition of hydration product of BMSC, increase the stability of the 5·1·7 phase of hydration product, effectively improve the microstructure of BMSC, and enhance the durability of BMSC-based material in the harsh environment. The prospect for the application of BMSC material is discussed. Due to the advantages of BMSC, such as resistance to carbonization, salt brine corrosion, low transmission, and reinforcement protection, it can be found that the BMSC material can be used in the area with harsh environment

such as the ocean, western saline soil, and Qinghai Tibet Plateau after KLJ rust inhibitor being added. The military engineering, pavement repair of cement concrete, crack repair in the brick and stone masonry of ancient building and prefabricated construction have good application prospects in the harsh environments such as the Qinghai Tibet Plateau and saline soil area. Finally, the problems of durability are discussed as follows: the mechanism of microstructure formation and evolution of BMSC-based material under the harsh environment, the corrosion resistance of BMSC concrete to sulfate, magnesium, and chloride salt under the wet dry and freeze-thaw cycles, mechanism of corrosion resistance of 5·1·7 phase and BMSC concrete, the dynamic evolution and mechanism of intrinsic degradation of the interfacial bonding performance between BMSC repair material and the old material under the harsh service condition, the structural damage, disasters, and life extension and toughening under the interaction response of permafrost and engineering in the high-altitude environment, the stress damage, degradation of structural performance, identification of field effects and long-term performance, and design for the expected lifespan of BMSC in the harsh environment such as the ocean and saline soil, the mechanism of transport and failure of BMSC concrete in the harsh environments, the reinforcement and long-term protection system of the surface of BMSC concrete, the model of the rapid life prediction for BMSC-based material. This paper can provide the theoretical basis for the application, durability evaluation, and engineering design of BMSC in the harsh environment.

Keywords basic magnesium sulfate cement; preparation; hydration reaction; mechanism; durability; harsh environment