Mar. 2019 Vol. 35, No. 2

文章编号:2095-1922(2019)02-0324-07

doi:10.11717/j.issn:2095 - 1922.2019.02.16

复合改性硫氧镁水泥的性能研究

张巨松,董孟肖

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要目的研究当总掺量不同时,复合改性硫氧镁水泥的物相组成、抗压强度及耐水性能,提出提高和改善硫氧镁水泥力学性能和耐水性能的方法. 方法 按材料用量的不同进行硫氧镁水泥基本配比试验;制备复合改性硫氧镁水泥;利用扫描电镜和 X 光谱衍射进行微观分析. 结果 硫氧镁水泥的抗压强度达到最大时的基本配比:质量分数为 30%, 固液比为 1.2, 粉煤灰掺量为 30%;复合酸总掺量取 2%, 草酸质量与柠檬酸质量比为 1:3 的配比时,硫氧镁水泥 28 d 的抗压强度为 72.5 MPa 左右,是不添加改性剂硫氧镁水泥的 2 倍多;复合酸使水泥软化系数在 0.95 以上,微观分析确定新物相为 5Mg(OH)2·MgSO·7H2O. 结论 加入复合酸使水泥内部更加密实,孔隙率降低,抗压强度提高,并表现出较好的耐水性能和力学性能;新物相的生成是复合改性硫氧镁水泥耐水性能和力学性能显著提高的主要原因之一.

关键词 硫氧镁水泥;复合改性剂;力学性能; $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O$

中图分类号 TU528.44 文献标志码 A

The Properties of Compound Modified Magnesium Oxysulfate Cement

ZHANG Jusong, DONG Mengxiao

(School of Material Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The phase composition, compressive strength and water resistance property of modified magnesium oxysulfide cement with varied total dosages were investigated, and a method was proposed to improve the mechanical property and water resistance of the magnesium oxysulfide cement. Experiments with regards to basic mixing proportion for the magnesium oxysulfide cement were carried out based on different dosages of the raw materials. Modified magnesium oxysulfide cement was prepared and analyzed by XRD(X-ray diffraction) and SEM(Scanning electric microscopy) method. When a basic mixing proportion was the mass percentage of 30%, solid to liquid ratio of 1.2 and fly ash of 30% by mass the compressive strength of magnesium oxysulfide cement reached an optimal value. The compressive strength of the magnesium oxysulfide cement at 28 d was 72. 5 MPa when total compound acid dosage was 2% and oxalic acid to citric acid ratio was

收稿日期:2017-09-15

基金项目:国家自然科学基金项目(50479059)

作者简介:张巨松(1962—),男,教授,博士,主要从事生态建筑材料方面研究.

1:3 by mass, which was more than 2 times that of the unmodified magnesium oxysulfide cement. A softening coefficient more than 0. 95 could be achieved, and a new phase, namely, $5Mg(OH)_2$. $MgSO \cdot 7H_2O$ was identified by SEM method. The incorporation of the compound acid could contribute to denser microstructure, lower porosity and higher compressive strength of the cement, in other words, the mechanical properties and water resistance was greatly improved. The hydrated new phase $(5Mg(OH)_2 \cdot MgSO \cdot 7H_2O)$ was one of the prime reasons which resulted a significant improvement on the water resistance and mechanical properties of the compound acid modified magnesium oxysulfide cement.

Key words: magnesium oxysulfate cement; compound modifier; mechanical property; $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO \cdot 7H_2O$

硫氧镁水泥是由一定活性 MgO 粉体和 一定浓度的 MgSO4 溶液组成构成的一种 MgO - MgSO₄ - H₂O 三元胶凝体系^[1-2].相 比吸潮返卤、对钢筋腐蚀性差的氯氧镁水 泥[3-4],硫氧镁水泥在耐水性、环保性、对钢 筋锈蚀性、以及抑制泛霜现象等方面有较大 的优势,但由于硫氧镁水泥的力学性能较差, 制约了其在土木工程领域的研究应用及推 广[5-7]. 硫氧镁水泥力学性能大部分是由物 相中碱式镁盐的类别和数目决定性的. T. DEMEDIUK,王海平等[8-9]指出硫氧镁水泥 的硬化体中存在4种碱式硫氧镁晶体. 邓德 华[10] 在国内首先采用 S 型外加剂剂对硫氧 镁水泥改性,得到改性后硫氧镁水泥的抗压 强度有显著的提高. 吴成友[11] 选用柠檬酸作 为改性剂,研究了有柠檬酸对硫氧镁水泥物 相构成的影响. 笔者以柠檬酸和草酸作为试 验改性剂[12],分析复合有机酸对硫氧镁水泥 物相构成的影响,测定改性硫氧镁水泥的耐 水性能及抗压强度,并且通过扫描电镜确定 了其新物相的构成成分.

1 试验

1.1 原材料

硫酸镁: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 纯度大于 99%; 轻烧氧化镁: 菱镁矿在 800 ℃左右煅烧磨细 制成的, 产于辽宁海城; 柠檬酸: $C_6H_8O_7 \cdot$ H_2O , 纯度大于 99. 5%; 草酸: $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, 纯度大于 99. 5%; 粉煤灰: 为辽阳热电厂生 产的Ⅱ级粉煤灰;水:自来水.

1.2 试验方法

1.2.1 硫氧镁水泥的基本配比设计

当质量分数固定为 30%^[13],通过对比 7 d的抗压强度,确定轻烧氧化镁质量与硫酸镁溶液质量的固液比范围. 固液比确定后,对比 7 d 的抗压强度,进行质量分数范围的确定试验. 在质量分数和固液比确定的条件下,用内掺法对粉煤灰的用量进行确定试验.

1.2.2 复合改性硫氧镁水泥的制备

先将 MgSO4·7H,0 溶于水中调制成质 量分数为30%的溶液取上清液,然后以1.2 的固液比称取硫酸镁溶液与粉体,粉体包括 70% 的轻烧氧化镁和 30% 的粉煤灰. 再分别 称取草酸与柠檬酸以 0:1、1:3、1:2、2:1、3:1 的质量比复合并占粉体质量(包括70%轻烧 氧化镁质量和30%的粉煤灰质量)的0%、 0.5%、1%、1.5%、2%的量加入硫酸镁溶液, 至彻底溶解于硫酸镁溶液,搅拌成均匀的溶 液,随后边拌和边缓慢地加入粉体,待粉体完 全加入后先快速搅拌 30 s 然后缓慢搅拌成 匀质的水泥净浆,最后倒入长宽高为 20 mm × 20 mm × 20 mm 的标准模具中. 水 泥净浆倒入标准模具,待(20±2)h 成型后脱 模,将成型的块放于自然条件下养护. 养护时 室内环境相对湿度(60 ± 10)%, 温度(20 ± 3)℃. 待试块养护 28 d 后,将其转移至水养 护7d,水养护选择在水温(20±3)℃的养护 瓶中进行,研究水泥试块的耐水性能.分别取 养护3d、7d、28d及浸水7d试块对其抗压强度进行测试,3个试块一组,得出平均抗压强度值.最后对未改性的硫氧镁水泥力学性能最好的改型硫氧镁水泥试块养护7d进行X射线衍射晶相分析及扫描电子显微镜进行微观形貌分析.

1.2.3 凝结时间测定

凝结时间试验根据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB1346—2011)测定硅酸盐水泥凝结时间.采用维卡仪,在湿度为70%,室内温(20±2)℃的条件下,测定不同掺量及不同配比下硫氧镁水泥浆体的初、终凝时间.

1.2.4 抗压强度和耐水性测试

将拌和均匀的硫氧镁水泥净浆注入长宽高为 20 mm×20 mm×20 mm模具中,用保鲜膜进行密封,在室温下养护 24 h 成型后脱模,将成型的试块置于自然条件下养护测试 3 d、7 d、28 d 的抗压强度值.28 d 后,其中一半测试其抗压强度,另一半放在水里浸泡 7 d 测量浸水后的抗压强度值,最后求软化系数 K 判断其耐水性.

1.2.5 扫描电镜和 X 光谱衍射分析

通过 SEM 电镜扫描,观察硫氧镁水泥微 观形貌的变化.即抗压强度测试完毕后,取水 泥试样内部的断面磨细,表面经过喷金处理 进行场发射扫描电子显微镜对微观形貌进行分析. X 光谱衍射分析法, X 射线射入结晶物 质中发生衍射现象,通过测定不同的衍射最终确定结晶体的物相.

2 结果与分析

2.1 基本配比试验

(1)当质量分数固定为 30%,粉煤灰和 改性剂掺量为 0时,通过对比 7 d 的抗压强 度确定轻烧氧化镁质量与硫酸镁溶液质量的 固液比范围,试验结果如表 1 所示.

在不加外加剂及掺合料情况下对比7d 抗压强度.表1中水泥的7d抗压强度可以 得出固液比取 1.2 时,水泥的抗压强度值较高,因此确定固液比取 1.2.

表 1 不同固液比下硫氧镁水泥的抗压强度

Table 1 Compressive strength with different solid and liquid ratios

固液比	7 d 抗压强度/MPa
0. 8	22. 38
1.0	27. 61
1.2	33. 52
1.4	31. 03
1.6	29. 18

(2)固液比为1.2,粉煤灰和外加剂掺量为0时,对比7d的抗压强度,进行质量分数确定试验,试验结果如表2所示.

在不加外加剂及掺合料情况下对比7 d 抗压强度. 表 2 中水泥的7 d 抗压强度可以得出质量分数取30%时,水泥的抗压强度较高,因此确定质量分数取30%.

表 2 不同质量分数下硫氧镁水泥的抗压强度

 Table 2
 Compressive strength under different mass fraction

质量分数/%	7 d 抗压强度/MPa
24	23. 78
26	27. 20
28	31. 82
30	34. 74
32	30. 55

(3)粉煤灰占粉体掺量为 10%~50% 均等分 5组,固液比固定为 1.2,质量分数为 30%,外加剂掺量为 0时,采用内掺法进行粉煤灰掺量的确定试验,试验结果如表 3 所示.

表3 不同粉煤灰掺量下硫氧镁水泥的强度

 Table 3
 Compressive strength with different fly

 ash content

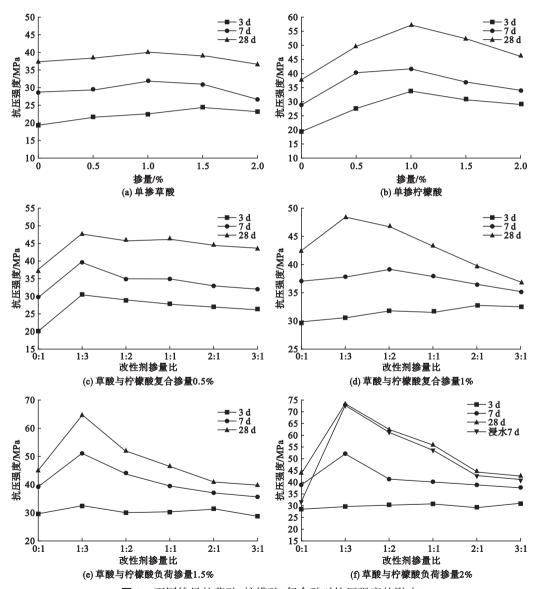
粉煤灰掺量/%	28 d 抗压强度/MPa
10	32. 39
20	35. 23
30	39. 40
40	34. 55
50	29. 16

硫氧镁水泥中加入粉煤灰掺合料时,后 期强度增加,取28 d 抗压强度值进行对比. 表 3 中水泥的 28 d 抗压强度可以得出粉煤 灰取掺量30%时,水泥的抗压强度值较高, 因此确定粉煤灰掺量取30%.

由表 1、表 2、表 3 可知,具有较好力学性 能硫氧镁水泥的基本配比为:质量分数为 30%, 固液比为1.2, 粉煤灰掺量为30%.

2.2 复合改性剂对抗压强度及耐水性能的

在基本配比条件下,笔者对外加剂总掺 量为0%、0.5%、1%、1.5%、2%的改性硫氧 镁水泥试块进行3 d、7 d、28 d 的抗压强度测 试,分析草酸、柠檬酸、复合酸3种改性剂对 硫氧镁水泥抗压强度的影响(见图1).



不同掺量的草酸、柠檬酸、复合酸对抗压强度的影响

由图 1(a)、(b)知,单掺草酸时对硫氧 镁水泥 3 d、7 d、28 d 强度的影响不显著,而 单掺 1% 的柠檬酸作为改性剂时,3 d、7 d、28

The effects of oxalic acid citric acid and compound acid with different content on the compressive strength d抗压强度值是未改性硫氧镁水泥最高强度 值的 1.5 倍. 由图 1(c)、(d)、(e)、(f) 知,复 合改性剂中当草酸: 柠檬酸为 1:3 时,其 3 d、

7 d、28 d 抗压强度值最高.

在复合改性剂总掺量取 2%, 柠檬酸与草酸质量比为 1:3 时, 其 28 d 抗压强度最高,强度值达到了 75 MPa 左右,是不添加改性剂的水泥强度最高值的 2.5 倍,是单一改性硫氧镁水泥最高强度值的 1.5 倍. 且软化系数均在 0.95 以上,表现出较好的耐水性能.强度提高的原因包括两个方面:一是以轻烧 MgO 和 MgSO₄·7H₂O 为原料,在外加剂作用下,合成一种新物相,化学组成为 xMg(OH)₂·MgSO₄·yH₂O,新物相对水泥体有增强的效果,从而获得高强的复合改性硫氧镁水泥. 二是单掺草酸对硫氧镁水泥强度的影响不显著,但在柠檬酸改性的基础上,加入草酸更有利于发挥新物相的晶须对水泥基体的增强效果,获得高强度的硫氧镁水泥.

2.3 凝结时间的确定

在基本配比的条件下,笔者对外加剂总 掺量为0%、0.5%、1%、1.5%、2%的改性硫 氧镁水泥试块进行凝结时间测试,分析草酸、 柠檬酸、复合酸3种改性剂对硫氧镁水泥凝 结时间的影响.复合酸掺量取最优力学性能下 的配比改性剂对凝结时间的影响如图2所示.

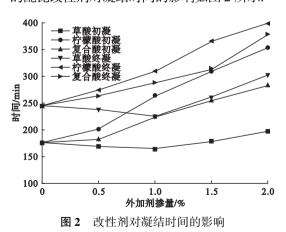


Fig. 2 Effect of modifier on the setting time

由图 2 可知,3 种改性硫氧镁水泥的凝结时间均满足普通硅酸盐水泥的要求^[14-15],初凝时间不少于 45 min,终凝时间不大于 6.5 h,且草酸凝结时间最快,复合酸次之,柠檬酸最慢.原因是草酸对硫氧镁水泥的凝结

时间起的促凝作用,柠檬酸起一定的缓凝作用,而复合酸随着掺量增多,硫氧镁水泥的凝结时间逐渐变长,但均满足普通硅酸盐凝结时间的要求.

2.4 微观分析

2.4.1 XRD 衍射分析

对未改性的硫氧镁水泥和力学性能最优的复合改性硫氧镁水泥在同样的自然条件下养护7 d 后,取内部结构磨成粉末状,用XRD 衍射仪测试硫氧镁水泥生成物的物相^[16],X 射线衍射分析结果如图3 所示.

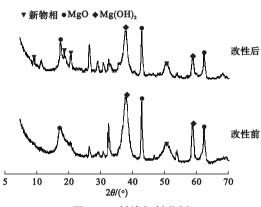


图3 X 射线衍射分析

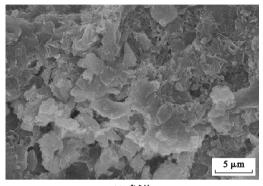
Fig. 3 X-ray diffraction analysis

由图 3 可知,复合改性硫氧镁水泥较未 改性硫氧镁水泥有较多的新物相生成,使其 耐水性能和抗压强度显著提高. 出现这一现 象的可能原因是:不添加改性剂的硫氧镁水 泥,生成的物相有 MgO、Mg(OH)。、少量新 物相等. 掺入外加剂后反应能促使某几种硫 氧镁凝胶相的生成,其中含有5Mg(OH)。· MgSO₄·7H₂O相,3Mg(OH)₂·MgSO₄·8H₂O 相,5Mg(OH),·MgSO₄·3H,O 相,在改性剂 作用下水泥中新物相显著增多,Mg(OH)。、 MgO 的含量明显下降. 因此得出添加改性剂 后,抑制 MgO 在 MgSO₄ 溶液中向Mg(OH)。 的转化,而促进向新物相的转化,不添加改性 剂的硫氧镁水泥其 28 d 抗压强度值仅为 33.32 MPa.复合改性后硫氧镁水泥的7d抗 压强度值达到 57.3 MPa. 28 d 抗压强度达到 72.54 MPa 左右, 是未改性硫氧镁水泥的 2

倍多. 得出硫氧镁水泥强度提高的主要原因之一是新物相的生成.

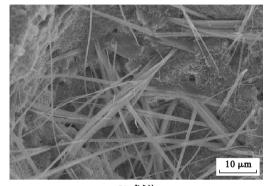
2.4.2 扫描电镜分析

笔者对不添加的硫氧镁水泥试块和力学



(a) 0*试块

性能最优的复合改性硫氧镁水泥在同样的自然条件下养护7d,然后使用扫描电镜观察硫氧镁水泥反应物的微观形貌^[17],扫描电镜结果如图4所示。



(b) 1^{*}试块

图 4 扫描电镜图片

Fig. 4 SEM picture figure

由图 4(a) 可知,未掺入外加剂的试块在 电子显微镜下观察水泥石中孔洞的形貌,该 微孔有裂纹,试块大部分呈现块形或片形的 胶凝相,而针形的硫氧镁胶凝相很少.由图 4 (b)可知,SEM 形貌表现为细长的纤维状晶 须,当掺入最优配比的复合改性剂时,使硫氧 镁水泥石内部孔洞的位置生成一种颗粒状的 晶体和互相交织在一起的针棒状晶体, 使该 水泥的硬化体结构相对密实,晶须分布较平 均,参照相关文献[17]得出硬化体中产生大 量的水化产物,该水化产物主要是 5Mg (OH),·MgSO₄·7H,O,因此耐水性能和抗压 强度较高. 主要原因是:未添加外加剂的硫氧 镁水泥中试块大部分呈现块形或片形的胶凝 相,而针棒状的硫氧镁胶凝相很少,且硫氧镁 水泥生成物中存在连通孔,因此其抗压强度 较低,复合外加剂的加入使水泥石内部有孔 洞的位置生成一种颗粒状晶体和针棒状晶体 互相交织在一起,这种针棒状晶体和颗粒会 交错填充到孔隙内,相互搭连形成网状结构 使其内部被充满密实,孔隙率降低,因此其抗 压强度和软化系数提高.

3 结 论

(1)未添加改性剂条件下,对单一变量

逐个进行基本配比试验,确定硫氧镁水泥的 质量分数为30%,固液比为1.2,粉煤灰掺量 为30%时抗压强度值达到最大.

- (2)单掺草酸时对硫氧镁水泥抗压强度值的影响不显著,但凝结时间加快.单掺 1%柠檬酸改性时其抗压强度值是未改性硫氧镁水泥最高强度值的 1.5 倍,凝结时间延长.而用复合酸总掺量取 2%,草酸质量与柠檬酸质量以 1:3 的配比时对硫氧镁水泥进行了改性,28 d 抗压强度值为 72.5 MPa 左右,是不添加改性剂硫氧镁水泥的 2 倍多,凝结时间居中满足普通硅酸盐水泥的基本要求.
- (3)复合酸的加入使水泥石内部有孔洞的位置生成一种颗粒状的晶体和针棒状晶体互相交织在一起,这种针棒状晶体和颗粒会交错填充到孔隙内,使其内部被充满密实,孔隙率降低,抗压强度较高,且软化系数均在0.95以上,表现出较好的耐水性能和力学性能,并利用 XRD 进一步确定了这种针状晶体主要为5Mg(OH)₂·MgSO₄·7H₂O 的形貌改性之后硫氧镁水泥产生新的碱式硫酸镁晶体相,另外还有少量3Mg(OH)₂·MgSO₄·3H₂O.可见硫氧镁水泥强度和耐水性能提高的主要原因

之一是新物相的生成.

参考文献

- [1] 李振国,王兴健,高登科,等. 硫氧镁水泥凝结性能试验研究[J]. 硅酸盐通报 2015,34(5): 1215-1218.
 - (LI Zhenguo, WANG Xingjian, GAO Dengke, et al. Experimental investigation on setting property of magnesium oxysulfate cement [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2015, 34(5):1215-1218)
- [2] 朱会荣. 硫氧镁胶凝材料性能的研究[D]. 长春: 吉林建筑工程学院,2010. (ZHU Huirong. A study on the properties magnesium oxysulfate cementitious material [D]. Changchun: Jilin Construction Engineering College, 2010.)
- [3] 李颖,余红发,董金美,等. 氯氧镁胶凝材料吸潮返卤泛霜的研究进展[J]. 硅酸盐通报2010,29(4);858 865.
 (LI Ying, YU Hongfa, DONG Jinmei, et al. Research progress in deliquescence dehalogenation and efflorescence of magnesium oxychloride cement[J]. Bulletin of the Chinese ceramic society,2010,29(4);858 865.)
- [4] 安生霞,肖学英,李颖,等.硫、氯氧镁混合胶凝体系凝结硬化性能及微观结构[J].硅酸盐通报,2017,36(8):2607-2613.

 (AN Shengxia, XIAO Xueying, LI Ying, et al. Setting, Hardenging characteristics and microstructure of magnesium oxysulfate and magnesium oxychloride mixed cementitous system [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2017,36(8):2607-2613.)
- [5] DEMEDIUK T. A method for overcoming unsoundness in magnesian limes [J]. Nature, 1952,170;799.
- [6] BEAUDION J J, RAMACHANDRAN V S. Strength development in magnesium oxysulfate cement[J]. Cement & concrete research, 1977, 8(1):103-112.
- [7] DEMEDIUK T, COLE W F. A study on magnesium oxy sulfates [J]. Australian journal of chemistry, 1957, 10(3):287 294.
- [8] DEMEDIUK T, Cole W F, HUEBER H V. Studies on magnesium and calcium oxychlorides [J]. Australian jounal of chemistry, 1955, 8(2):215-233.
- [9] 王海平,肖学英,王继东,等.外加剂对硫氧镁水泥的改性作用[J]. 盐湖研究,2013,21 (1):44-49. (WANG Haiping,XIAO Xueying,WANG Jidong,et al. Modification of magnesium oxysulfate cement by admixture[J]. Journal of salt

- lake research, 2013, 21(1):44 49.)
- [10] 刘涛,郑亚林,杜沛,等. 耐水高强硫氧镁质胶凝材料的研制[J]. 四川建筑科学研究,2013 (3):214-217. (LIU Tao, ZHENG Yalin, DU Pei, et al. The development of good water resistance and high strength for magnesium oxysulfate cementmaterial[J]. Sichuan building science,2013(3): 214-217.)
- [11] 吴成友,余红发,文静,等. 改性硫氧镁水泥物相组成及性能研究[J]. 新型建筑材料,2013,(5):68-72.
 (WU Chengyou, YU Hongfa, WEN Jin, et al. Study of phase compositions and properties of modified magnesium oxysulphate cement[J]. New building materials,2013(5):68-72.)
- [12] 刘欢颜,张萌,刘冰冰,等.外加剂柠檬酸对硫氧镁水泥性能影响的研究[J]. 齐齐哈尔大学学报,2016(7):38 40.
 (LIU Huanyan,ZHANG Meng,LIU Bingbing, et al. Study on the effect of citric acid on the properties of the cement[J]. Journal of Qiqihar university,2016(7):38 40.)
- [13] 吴成友,余洪发,董金美. —种改性硫氧镁水泥:102924038A [P]. 2013 02 13. (WU Chengyou, YU Hongfa, DONG Jinmei. A modified magnesium oxysulfate cement: 102924038A[P]. 2013 - 02 - 13.)
- [14] 张巨松. 混凝土学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社,2011. (ZHANG Jusong. Concrete study[M]. Harbin; Institute of Technology Press,2011.)
- [15] 王磊. 硫氧镁水泥改性技术研究[D]. 重庆: 重庆大学,2016. (WANG Lei. Study on measures for modification the properties of magnesium oxysulfate cement[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.)
- [16] 王海平,肖学英,王继东,等. 外加剂对硫氧镁水泥的改性作用[J]. 盐湖研究, 2013, 21 (1):44-49. (WANG Haiping, XIAO Xueying, WANG Jidong, et al. Modification of magnesium oxide by admixture[J]. Journal of salt lake research,
- [17] 余红发,吴成友,王常清. 碱式硫酸镁水泥的 理论创新及其发泡混凝土的应用前景[C]. 太原:中国混凝土协会建筑材料工业技术研究中心,2014. (YU Hongfa, WU Chengyou, WANG Changring, Theoretical invovation of botic magnetic

2013,21(1):44 - 49.)

gqing. Theoretical innovation of basic magnesium sulfate cement and application prospect of foamed concrete [C]. Taiyuan: Technical Research Center of Building Materials Industry of China Concrete Association, 2014.)