

四元镁质胶凝材料增强与增韧机理研究

马新伟,夏佳军,郑泽鹏,侯岷杰

(哈尔滨工业大学(威海)土木工程系,山东 威海 264209)

摘 要 目的 研制一种强度高、韧性好的四元镁质胶凝材料。方法 以轻烧氧化镁、工业级氯化镁、硫酸镁和海水为主要原材料,制备四元镁质胶凝材料。利用扫描电子显微镜(SEM)分析评价晶须的生成量及形貌,以强度作为评价指标,对四元镁质胶凝材料的配比进行优化。结果 氯氧镁矿物相和硫氧镁晶须相均可在常温下自发生成。晶须相的矿物组成主要是硫酸镁的131、311和318相。当氧化镁、氯化镁、硫酸镁物质的量比为1:0.1:0.11时,水泥基中生成的硫氧镁晶须的数量较多,形态良好。实现了强度与韧性的平衡。利用柠檬酸和磷酸二氢铵作为外加剂,有助于晶须相的形成,对韧性的提高有促进作用。结论 四元镁质胶凝材料,以硫氧镁晶须作为强度组分,以硫氧镁晶须作为增韧组分,实现了胶凝材料本身的自增韧,海水的盐分成为胶凝材料的有效组成部分,有望在海洋工程中广泛使用。

关键词 镁质水泥;硫氧镁晶须;增强增韧;SEM

中图分类号 TU526

文献标志码 A

Study on Strengthening and Toughening Mechanism of Quaternary Magnesium Cementitious Materials

MA Xinwei, XIA Jiajun, ZHENG Zepeng, HOU Minjie

(Department of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology (Weihai), Weihai, China, 264209)

Abstract: A high-strength, tough quaternary magnesium cementitious material was prepared and its main raw materials were the light burnt magnesium oxide, magnesium chloride, magnesium sulfate and sea water. Its generation and appearance of the crystal whisker are evaluated by scanning electron microscope (SEM). Its mixture proportion ratio was optimized based on the strength. Both the magnesium oxychloride phase and the magnesium oxysulphate whisker could be spontaneously generated at normal temperature. The mineral composition of the whisker phase is mainly MOS131, 311, 318 etc. When the molar ratio of magnesium oxide, magnesium chloride and magnesium sulfate is 1:0.1:0.11, the balance of the strength and the toughness is realized. The use of citric acid and sodium dihydrogen phosphate as an additive can promote the formation of the crystal whisker phase and promote the appointment of the improvement of the toughness. The

收稿日期:2019-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51378158)

作者简介:马新伟(1969—),男,副教授,博士,主要从事无机非金属材料及施工技术方面研究。

Quaternary magnesium cementitious material, containing magnesium oxychloride as strength component, and the magnesium oxysulphate whiskers as the toughening component, and the self-toughening of the cementing material is realized, and the salts in the sea water serve as effective component of the cementing material, which is expected to be widely used in the ocean engineering.

Key words: magnesia cement; magnesium oxysulphate whisker; reinforcing and toughening; SEM

氯氧镁水泥以其凝结硬化快,强度高,防火性、保温性、耐久性、环保性优良等被普遍接受^[1].但未经改性的氯氧镁水泥存在吸潮返卤、耐水性差、容易发生翘曲变形等缺点^[2].20世纪比利时学者提出了硫氧镁水泥,硫氧镁水泥在养护过程中会产生一种硫氧镁晶须(MOS)^[3],该晶须的微观结构呈单晶纤维状,具备非常好的物理力学性能及优秀的防火性能,其优秀的力学性能也对镁质碱式盐胶凝材料的自增强增韧起着重要的作用^[4],其组成结构可用通式 $x\text{MgSO}_4 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 表示,也可以直接称为xyz型硫酸镁晶须^[5].目前发现的硫氧镁晶须相有MOS318、MOS512^[6]、MOS513、MOS517^[7-8]、MOS518、MOS123、MOS115、MOS414等类型.目前在试验室制备硫氧镁晶须主要采用水热法^[9-10].魏钟晴等^[11]在高温高压条件下合成了MOS5·1·3相晶须.岳涛等^[12]对硫氧镁晶须在复合材料中的增强增韧和阻燃性能进行了讨论.L. Xiang^[13]等探究了硫氧镁晶须的水热合成条件,使硫氧镁晶须的制备更加明了.邓德华和吴成友^[7-8]共同合成和发现了 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5·1·7相)晶须,该晶须相优异的物理力学特性为镁质碱式盐水泥的增强增韧研究指明了新方向.赵传等^[14]也合成了该类晶体相,证明该类晶须的推广可行性.笔者利用氧化镁粉末、氯化镁晶体、硫酸镁晶体以及海水制成一种由氧化镁、氯化镁、硫酸镁和水组成的四元镁质碱式盐水泥.该类水泥具有良好的力学性能、防火性能、强度增长快等特性,以及高耐火、高耐腐蚀、高耐磨等使用特性,并且不需“两磨一

烧”,能耗低.这些优异特点使其在滨海工程和岛礁建设中能够拥有出色表现.同时探究柠檬酸^[15]和磷酸二氢铵两种改性剂作用下镁质碱式盐水泥的力学性能和微观变化情况.

1 试验

1.1 原材料

纯度为85%的氧化镁(MgO)粉末、纯度为99%六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)晶体、纯度为99%的七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)晶体、海水、高纯度的柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)以及磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

1.2 主要仪器设备

DY-208型压折一体试验机、扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD).

1.3 配方设计

1.3.1 硫酸镁掺量对晶须生成影响的试验设计

反应液中硫酸镁的掺量对于晶须的形成非常关键. $n(\text{MgO}) : n(\text{MgCl}_2) = 1 : 0.1$ 时强度最高^[19].笔者以此为基础设计加入不同掺量的硫酸镁,研究硫酸镁掺量对于晶须生成的影响规律,硫酸镁掺量设计如表1所示.根据表1的原材料的配合比设计,首先称取相应质量的海水,将相应量的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于海水中,然后依据设计的比例,在溶液中分别添加不同量的硫酸镁晶体,待硫酸镁晶体充分溶完后作为调和剂备用.在搅拌机中加入定量的氧化镁粉末,徐徐倒入配制好的调和剂溶液,并充分搅拌制成镁质碱式盐水泥.

表1 硫酸镁掺量设计

Table 1 Magnesium sulphate dosage design table

试验 编号	$n(\text{MgO})/$ mol	$n(\text{MgCl}_2 \cdot n(\text{MgSO}_4 \cdot$ 海水		水胶 比	总含 水量/ g
		$6\text{H}_2\text{O})/$ mol	$7\text{H}_2\text{O})/$ mol		
			质量/ g		
I - 1	1	0.1	0.03	22.59	0.7 37.17
I - 2	1	0.1	0.05	21.75	0.7 38.85
I - 3	1	0.1	0.07	20.91	0.7 40.53
I - 4	1	0.1	0.09	20.07	0.7 42.21
I - 5	1	0.1	0.11	19.23	0.7 43.89
I - 6	1	0.1	0.13	18.39	0.7 45.57
I - 7	1	0.1	0.15	17.55	0.7 47.25
I - 8	1	0.1	0.17	16.71	0.7 48.93

1.3.2 改性剂对晶须生成影响的试验设计

从表1中选择试验效果最好的I-5的材料配比,分别加入柠檬酸和磷酸二氢铵来对晶须进行改性,研究两种改性剂对于晶须的影响规律,改性剂掺量设计如表2所示。

表2 改性剂掺量设计

Table 2 Modifier dosage design table

试验 编号	$n(\text{MgO})/$ mol	$n(\text{MgCl}_2 \cdot n(\text{MgSO}_4 \cdot$ 海水		水胶 比	柠檬酸 占比/ %	磷酸二 氢氨占 比例/%
		$6\text{H}_2\text{O})/$ mol	$7\text{H}_2\text{O})/$ mol			
			质量/g			
II - 1	10	1	1.1	192.3	0.7	1 0
II - 2	10	1	1.1	192.3	0.7	1.5 0
II - 3	10	1	1.1	192.3	0.7	2 0
II - 4	10	1	1.1	192.3	0.7	0 0.5
II - 5	10	1	1.1	192.3	0.7	0 1
II - 6	10	1	1.1	192.3	0.7	0 1.5

根据表2的试验材料配比,称取定量的工业级 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体和硫酸镁晶体溶于定量的海水中,分别加入高纯度柠檬酸和高纯度磷酸二氢氨,搅拌至充分溶解.再加入 MgO 粉末进行搅拌,搅拌充分后制成镁质水泥试件。

1.4 性能测试

利用DY-208型压折一体试验机对两组试验制得的水泥试件进行力学测试.用扫

描电子显微镜(SEM)进行水泥试件的表面形貌探究.并采用了X射线衍射仪(XRD)对水泥中晶须进行化学成分确定。

2 结果分析

2.1 外加剂对于水泥力学性能的影响规律

改性剂可以提高镁质水泥中晶须的生成数量,并使晶须形貌更加整齐,而晶须是镁质水泥中的增强增韧材料,因此改性剂对镁质水泥的力学强度提高必然有所帮助.为了验证改性剂对力学性能的影响,设计了8组试件,分别测试7 d、14 d以及28 d的抗压强度及抗折强度(见表3)。

表3 各改性剂组分对力学性能的影响

试验编号	mechanical properties					
	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
	7 d	14 d	28 d	7 d	14 d	28 d
I - 5	3.2	2.6	5.4	23.3	23.6	35.2
II - 1	5.4	6	12.6	30.3	45.5	48.0
II - 2	5.6	5.4	11.6	30.4	45.2	53.5
II - 3	4.5	5.6	10.1	31.5	45.0	52.6
II - 4	5.6	6.0	6.7	35.0	37.6	51.0
II - 5	5	4.5	6.4	30.3	35.0	43.1
II - 6	1.4	2.8	3.6	17.2	28.3	40.9

笔者通过改变外加剂掺量、外加剂品种来研究柠檬酸和磷酸二氢铵对镁质水泥力学性能的影响规律(见图1).从图1(a)可以看出,柠檬酸最佳的掺入量为1%,这时镁质水泥28 d抗折强度达到最大,为12.6 MPa;当柠檬酸掺量在0%~1%时,镁质水泥试件的抗折强度随掺量增加而逐渐增加,当柠檬酸掺量在1%~2%时,试件抗折强度随添加剂的掺量的增加而逐渐下降,试件28 d时的抗折强度是14 d抗折强度的2倍左右.从图1(b)可知当磷酸二氢铵掺量为0.5%时,水泥试件的28 d抗折强度达到最大值为6.7 MPa,当添加剂掺量从0%~0.5%时,试件的抗折强度逐渐增大,掺量为0.5%时强度达

到最大;而当磷酸二氢铵掺量为 0.5% ~ 1.5% 时,试件的抗折强度迅速下降. 从图 1 (c) 可以看出,当柠檬酸掺量为 1.5%, 镁质水泥试件的 28 d 抗压强度达到最大,强度达到 53.5 MPa,当掺入量在 0% ~ 1.5% 时,抗压强度逐渐增加,掺入量为 1.5% ~ 2% 时,抗压强度逐渐下降. 图 1(d) 中掺入磷酸二氢

铵量为 0.5%, 试件的 28 d 抗压强度达到最大,掺量超过 0.5% 时,试件的抗压强度逐渐减小. 在同等掺量下,柠檬酸对于水泥试件抗折强度的影响比磷酸二氢铵更加明显,抗折强度约为磷酸二氢铵的 2 倍. 同等掺量下,经柠檬酸改性的水泥试件的抗压强度是磷酸二氢铵的 1.3 倍.

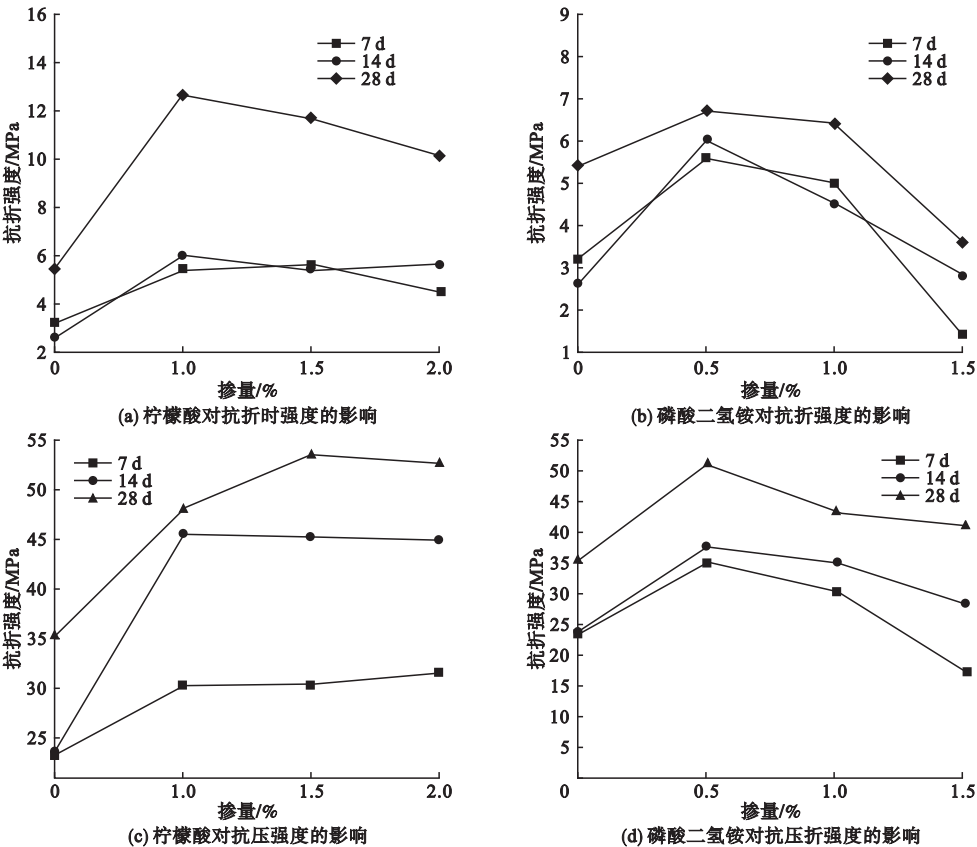


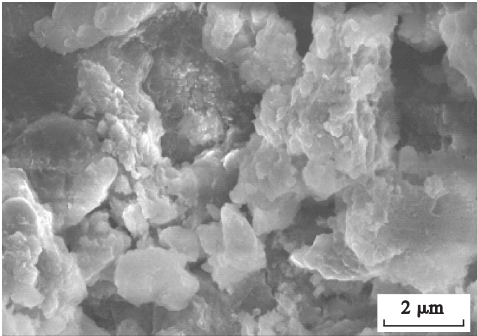
图 1 两组改性剂组对抗折强度、抗压强度的影响

Fig. 1 Analysis of mechanical test of each modifier group

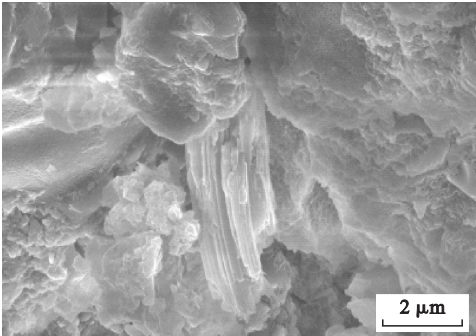
2.2 硫酸镁掺量对晶须的影响规律

试验拟在镁质水泥中生成晶须,对水泥

进行增强增韧. 不同硫酸镁掺量下镁质水泥的微观分析如图 2 所示.



(a) I-1



(b) I-2

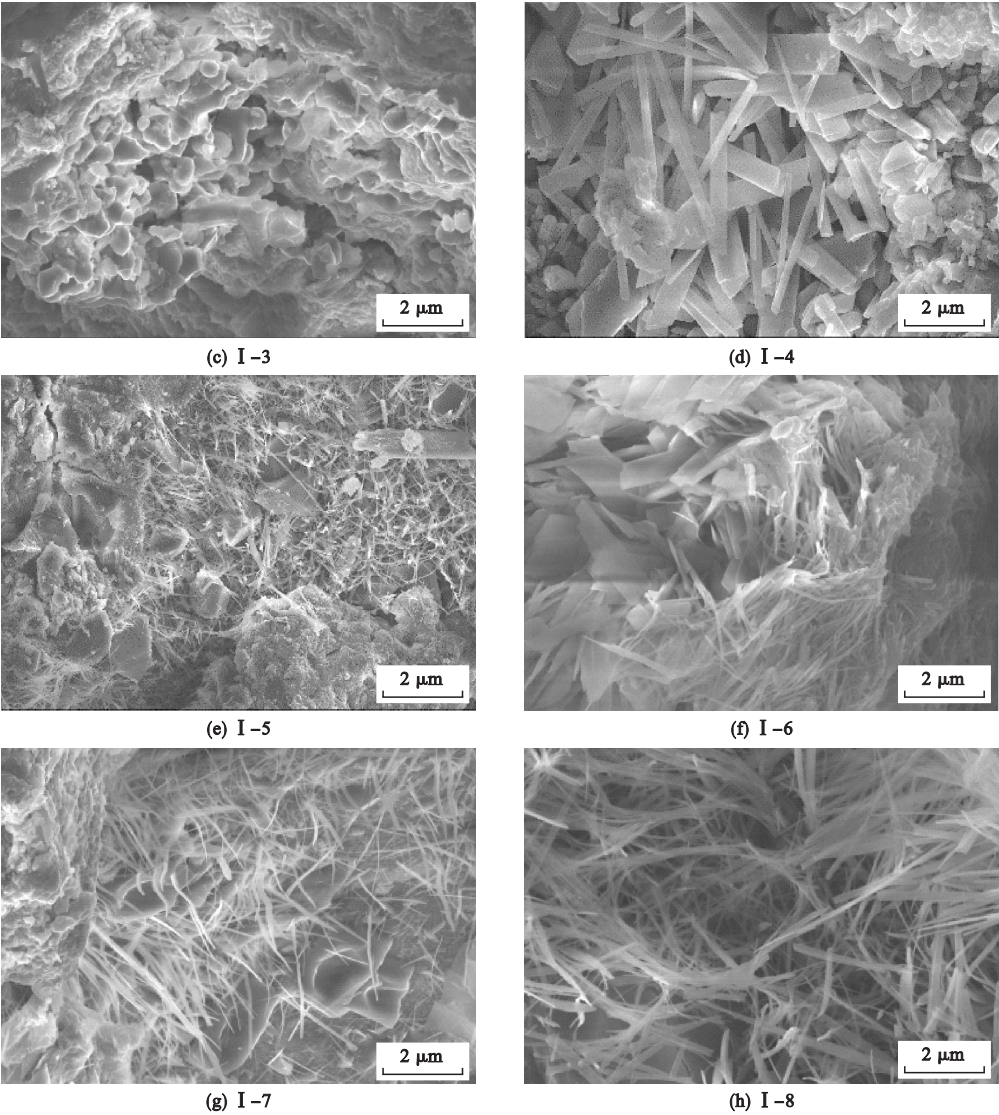


图 2 各组硫酸镁水泥的微观 SEM 图

Fig. 2 Microscopic SEM image of cement specimens of magnesium sulfate in each group

从 SEM 分析图可以看出,试验 I - 1、I - 2、I - 3 均未发现明显的晶须存在. 试验 I - 4,当硫酸镁摩尔数为 0.09 时出现了较粗大的针状晶体. 随着硫酸镁掺量的增加,晶须的数量也不断增加,直至成为主要矿物,且晶须不断细化. 考虑到氯氧镁矿物强度高而韧性差,而硫氧镁晶矿物韧性好而强度低,通过对比发现,试验 I - 5 组中出现的晶须无论是数量还是形态都是最好的. 该组中硫氧镁晶须长度约 5 ~ 10 μm ,直径约 0.5 μm ,且晶须形态呈现针棒状,对水泥有较好的增韧作用.

2.3 外加剂对于晶须生成的影响规律及机理

试验利用柠檬酸和磷酸二氢铵对镁质水泥中生成的晶须进行改性,采用扫描电子显微镜(SEM)对镁质水泥试件的微观形貌进行分析(见图 3). 从图 3 可以看出,当镁质水泥中加入 1% 柠檬酸时(见图 3(a)),晶须变得较为尖细,但是数量更多,呈现局部紧凑生长,其形貌如针棒状,晶须的直径为 10 μm 左右,且该类晶须大部分生长在裂缝处,在一定程度上起到了修补裂缝的作用. 随着柠檬酸的增加,即当柠檬酸掺量为 1.5% ~ 2% 时

(见图 3(b)和图 3(c)),晶须出现在较粗大的晶体状水化产物颗粒的表面,且分布不均匀,数量也相对减少. 所以加入柠檬酸对晶须的生成影响不大,增加掺量也无益于晶须的生成.

磷酸二氢铵的掺入量分别为 0.5%、1%、1.5%;SEM 试验结果图依次为图 3(d)

到图 3(f),总体来说掺入磷酸二氢铵后,生成的晶须如针棒状,直径约为 0.2~0.5 μm,相较于柠檬酸组,掺入磷酸二氢铵出现了更多的晶须,且随着添加的磷酸二氢铵物质的量逐渐增加,晶须反而越来越少,当磷酸二氢铵掺入量为 1.5% 时(见图 3(f))时出现的晶须最多,晶须的形态及其分布较好.

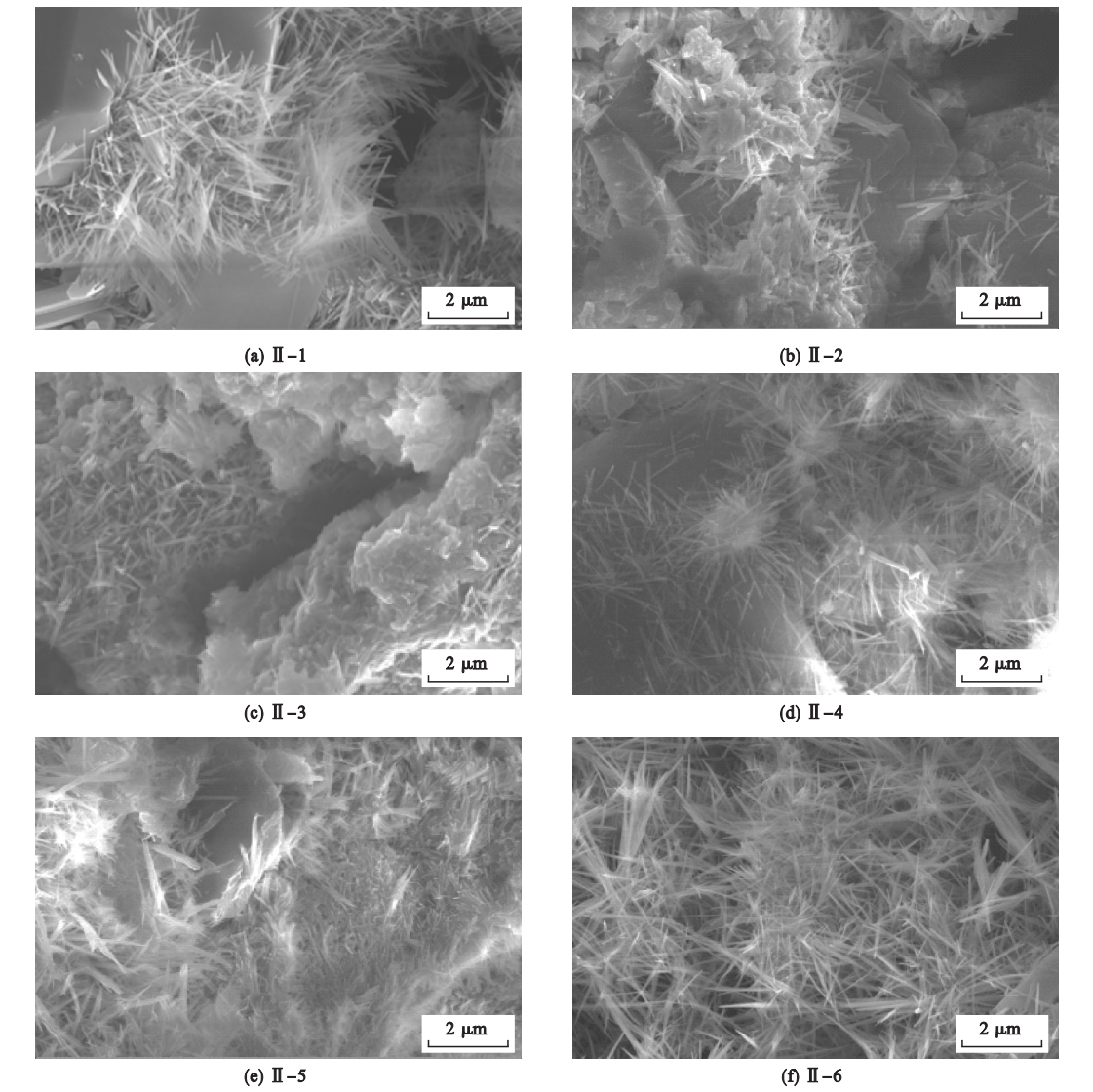


图 3 各组改性剂试验水泥微观 SEM 图

Fig. 3 Microscopic SEM image of cement in each group test

2.4 镁质碱式盐水泥中晶须化学成分分析

为了确定试验中镁质水泥中发现的大量晶须的矿物成分,笔者选取了试验编号分别为 I-5、II-1、II-2、II-3、II-5、II-6 晶须相较明显的水泥试件,将其制成粉末,以

X 射线衍射仪(XRD)进行矿物成分分析(见图 4). 利用 Jada 软件将各组试验测得的衍射峰与各物质特有衍射峰进行对比, I-5 不添加外加剂检测到了 MOS311、MOS318、MOCL518、MgO 的衍射峰, II-1、II-2、

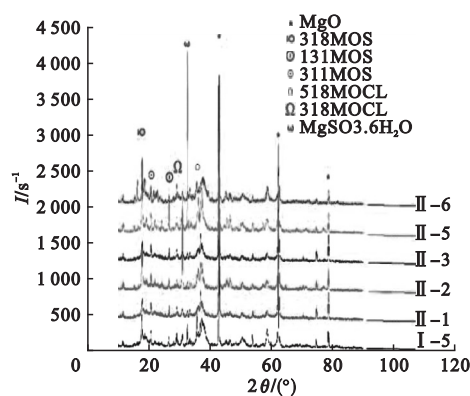


图4 XRD 矿物成分分析图

Fig. 4 XRD composition analysis

II-3分别为添加柠檬酸量为1%、1.5%、2%的,当加入质量占比为1%和2.0%的柠檬酸后,MOS518、MOS311、MOS131的衍射峰强度与不加柠檬酸组衍射峰强度相差不大,而添加质量占比为1%的柠檬酸可以增强MOS518的衍射峰强度,MOS311、MOS131的衍射峰强度与不加柠檬酸组的差别不大.总体来说加入柠檬酸后,硫氧镁晶须的总量变化不大,但单位晶须体积变小,形貌更统一,晶须数量也大幅增加.从II-4、II-6衍射峰强度可以看出,当加入0.5%的磷酸二氢铵后,518MOS的衍射峰强度显著提高,而添加质量占比为1.5%的磷酸二氢铵后对于518MOS衍射峰强度增加不明显,说明0.5%掺量的磷酸二氢铵对于硫氧镁晶须的改性效果更好.对于MgO、518MgOCL、318MgOCL的衍射峰强度,加入改性剂后变化不大.

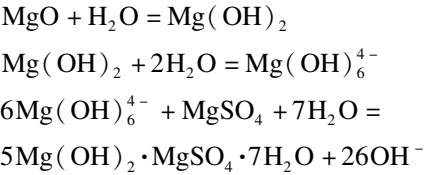
微观图中大量出现的晶须即为硫氧镁晶须,并且硫氧镁晶须的类型为131、311、318相,而加入改性剂后硫氧镁晶须的总量变化不大,但晶须数量增加,形貌更加统一,呈针棒状,具备更好的增强增韧效果.

2.5 晶须生成机理分析

2.5.1 硫酸镁对晶须生成影响机理

硫氧镁晶须的生成首先是由MgO与H₂O反应生成Mg(OH)₂,然后Mg(OH)₂再与水反应生成八面体的Mg(OH)₆⁴⁻,该类八

面体晶须与六面体的硫酸镁离子外加水反应生成硫氧镁晶须,外加氢氧根离子.反应过程化学方程为



结合化学反应过程与表1,当掺入的硫酸镁物质的量范围为0.03到0.07mol时,溶液中的硫酸镁离子很少,无法达到硫氧镁晶须生成反映的离子浓度要求,所以镁质水泥中几乎没有晶须生成.而当硫酸镁掺量逐渐增大时,其离子溶度逐渐增大,使生成反应充分进行,水泥中开始出现晶须,但当硫酸镁掺量增加到一定程度时,晶须生成的数量变化不大,这可能是因为海水对于硫酸镁的溶解度有限,溶液中的硫酸镁离子已经达到饱和,也解释了为什么硫氧镁掺量超过0.13mol以后,晶须生成数量无明显变化.

2.5.2 改性剂对硫氧镁晶须生成影响机理

通过硫氧镁晶须的生成化学式发现,其生成的主要环境为碱性,而柠檬酸和磷酸二氢铵是呈现酸性的,柠檬酸和磷酸二氢铵在溶液中会电离出H⁺离子,电离出的H⁺与溶液中的OH⁻进行反应,使溶液中OH⁻的溶度降低,晶须生成反应式继续向生成硫氧镁晶须的方向进行,使得生成硫氧镁晶须的数量变多.

从化学动力学的角度分析,可知硫氧镁晶体是由八面体的氢氧化镁离子与六面体的硫酸镁反应生成的,当这些材料刚混合在一起时,反应并不充分,因为所生成的硫氧镁晶体将覆盖在反应料表面,阻止反应进一步进行,而加入改性剂之后,它将与覆盖在材料表面的硫氧镁晶体反应,使原材料进一步接触,更加充分的反应,生成更多的硫氧镁晶须.此外,改性剂电离出来的氢离子会与硫氧镁晶须反应,这就导致了生成的硫氧镁晶须相较于不加改性剂时更加细小,形貌更加整齐划

一.然后过量的氢离子会将硫氧镁晶须全部消耗掉,所以当改性剂过量时,镁质水泥中无硫氧镁晶须生成。

3 结 论

(1) 当 $n(\text{MgO}):n(\text{MgCl}_2) = 1:0.1$ 时,水泥基中出现的晶须最多,形态最好。经XRD成分分析发现该类晶须为硫氧镁晶须的MOS131、MOS311、MOS318相。

(2) 在反应物中分别加入柠檬酸和磷酸二氢铵,当柠檬酸掺量在1%时,镁质水泥中出现的形貌规整,数量众多的硫氧镁晶须,并且该水泥试件的28 d抗折强度达到最大值,为12.6 MPa,抗折强度比不加改性剂时提高了130%,而当柠檬酸掺量在1.5%时,其28 d抗压强度达到最大,为53.5 MPa,抗压强度较未加改性剂时提高了52%。当磷酸二氢铵的掺量为0.5%时,镁质水泥试件的抗折强度和抗压强度都达到最大,比不加磷酸二氢铵时抗折和抗压强度分别提高了24%、45%。

参考文献

- [1] SOREL S. On a new magnesium cement[J]. Comptes rendus-academie des sciences, 1867, 65:102 - 104.
- [2] 马慧,关博文,王永维,等. 氯氧镁水泥胶凝材料的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(15): 103 - 107.
(MA Hui, GUAN Bowen, WANG Yongwei, et al. Research progress of magnesium oxychloride cement cement gelled material[J]. Materials review. 2015, 29(15): 103 - 107.)
- [3] 岳涛,高世扬,朱黎霞,等. 5·2晶须生长过程中的形貌研究[J]. 无机化学学报, 2002(3): 313 - 316.
(YUE Tao, GAO Shiyang, ZHU Lixia, et al. Study on the morphology of 5·2 in whisker growth process [J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2002(3): 313 - 316.)
- [4] 高传慧. 碱式硫酸镁晶须的合成及表面改性研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2010.
(GAO Chuanhui. Preparation and surface modification of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.)
- [5] 张大海. 镁盐晶须的制备及其性能表征[D]. 青岛:中国海洋大学, 2004.
(ZHANG Dahai. Preparation and characterization of

magnesium salt whisker [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2004.)

- [6] HAMADA E, ISHIZAWA N, MARUMO F, et al. Structure of $\text{Mg}_6\text{SO}_2(\text{OH})_{14}$ determined by micro single-crystal X-ray diffraction [J]. Acta crystallographica, 1996, 52(2): 266 - 269.
- [7] 邓德华. 提高镁质碱式盐水泥性能的理论与应用研究[D]. 长沙:中南大学, 2005.
(DENG Dehua. A study on the theories and techniques for improving the properties of MgO-based basic salt cements and their articles [D]. Changsha: Central South University, 2005.)
- [8] 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 [D]. Xining: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences (Qinghai Institute of Salt Lakes), 2014.)
- [9] Ube Industries LTD. Preparation fibro-us anhydrous magnesium hydroxide s-ulfate; EP, 0509473A1 [P]. 1992 - 10 - 21.
- [10] HIROSHI I, TAKEHIKO D, KOUJI R, et al. Growth mechanism and properties of sector like magnesium hydroxide sulfate[J]. J. Cera. Soc. Jap. Int. Edit., 1994, 102(5): 438 - 443.
- [11] 魏钟晴, 马培华, 保积庆, 等. 水合碱式硫酸镁晶须材料的水热合成[J]. 盐湖研究, 1997(增刊1): 16 - 23.
(WEI Zhongqing, MA Peihua, BAO Jiqing, et al. Hydrothermal synthesis of hydrous magnesium oxysulfate [J]. Journal of salt lake science, 1997 (S1): 16 - 23.)
- [12] 岳涛, 朱黎霞, 杨荣榛, 等. 无机镁盐晶须的应用研究进展[J]. 无机盐工业, 2003(4): 11 - 13.
(YUE Tao, ZHU Lixia, YANG Rongzhen, et al. Advances in the application of inorganic magnesium salt whiskers[J]. Inorganic chemicals industry, 2003(4): 11 - 13.)
- [13] XIANG L, LIU F, LI J, et al. Hydrothermal formation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers [J]. Materials chemistry and physics, 2004, 87(2/3): 424 - 429.
- [14] 赵传. 镁质碱式盐胶凝材料微观结构及自增韧机理研究[D]. 威海: 哈尔滨工业大学, 2017.
(ZHAO Zhuhan. Study on micro structure and self-toughening mechanism of MgO-based basic salt cementitious materials [D]. Weihai: Harbin Institute of Technology, 2017.)
- [15] 郑直, 詹炳根. 柠檬酸对硫氧镁水泥改性作用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2013, 36(4): 461 - 464.
(ZHENG Zhi, ZHAN Binggen. Research on modification effects of citric acid on magnesium oxysulfate cement [J]. Journal of Hefei university of technology (natural science edition) 2013, 36(4): 461 - 464.)

(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)