

自然环境下氯氧镁水泥的长期水化产物及其相转变规律

刘倩倩¹, 余红发^{1,2}

(1 南京航空航天大学土木工程系, 江苏 南京 210016
2 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 为了研究氯氧镁水泥的长期耐久性机理, 用 XRD 分析了我国实际使用 12~16 a 的氯氧镁水泥材料的物相组成, 探讨了氯氧镁水泥在自然环境下的长期水化产物与转变规律。结果表明, 氯氧镁水泥的长期水化产物, 在室内大气环境下主要是氢氧化镁 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5° 1° 8) 和氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 在室外露天环境下主要是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 5° 1° 8 碳化氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (1^\circ 1^\circ 2^\circ 6)]$ 和水菱镁矿 $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (4^\circ 1^\circ 4)]$ 。在露天的使用环境中, 没有经过改性、或者改性效果不佳的氯氧镁水泥材料中的主要水化产物 5° 1° 8 同时发生了分解—碳化作用和碳化—分解作用, 其初级分解产物是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 初级碳化产物是 1° 1° 2° 6 最终碳化产物是 4° 1° 4 和 MgCO_3 , 氯氧镁水泥材料结构中大量形成 4° 1° 4 是导致其耐久性失效的根本原因。

关键词: 氯氧镁水泥; 水化产物; 耐久性; 碳化氢氧化镁; 水菱镁矿

中图分类号: TQ172 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2008)04—0015—06

1 引言

氯氧镁水泥是用氯化镁溶液调和轻烧氧化镁粉制成的气硬性胶凝材料, 当 MgO 与 MgCl_2 的摩尔比大于 5 时, 其主要水化产物是氢氧化镁 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5° 1° 8) 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。利用氯氧镁水泥制成的建筑材料既具有早强、高强、防火、与有机—无机材料的胶结能力强等优点, 又存在怕水、吸潮、变形和返卤等很多缺点。长期以来, 国内外学者一直致力于研究氯氧镁水泥材料的水化产物及其转化规律, 以期建立与长期耐久性之间的关系。Sorrel 等^[1] 发现在室外使用 30 d~50 a 的氯氧镁水泥砂浆中含有碳化氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (1^\circ 1^\circ 2^\circ 6)]$ 和水菱镁矿 $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (4^\circ 1^\circ 4)]$; Matkovic

等^[2] 发现龄期 22 a 的 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 试件内部存在 5° 1° 8 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 1° 1° 2° 6 而试件表层由于雨水作用则以 4° 1° 4 为主; Plekhanova 等^[3] 在俄罗斯使用 9 a 的用氟石膏改性的氯氧镁水泥锯末混凝土中检测到 *dypingite* $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (4^\circ 1^\circ 5)]$; 而 M D de Castella 等^[4] 在使用 150 a 的已经开裂的氯氧镁水泥模具中检测出 1° 1° 2° 6 夏树屏等^[5] 测定了我国辽宁、四川和山东等地室外使用 2~30 a 的实际氯氧镁水泥建筑物的相组成, 发现同时存在 5° 1° 8, $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3° 1° 8), 4° 1° 4 和 MgCO_3 等; 刘孟兴^[6] 研究发现我国辽宁营口地区使用 47 a 的氯氧镁水泥波形瓦的表层物相是 4° 1° 4 和 MgCO_3 ; Maravejak i Kala jtzak 等^[7] 研究了在古希腊大理石雕塑上修补的氯氧镁水泥砂浆相组成, 发现经过

收稿日期: 2008—06—02
基金项目: 中国科学院“百人计划”项目资助
作者简介: 刘倩倩 (1988—), 女, 本硕博连读生, 从事氯氧镁水泥研究。E-mail: lqqm@nuaa.edu.cn
通信作者: 余红发 (1964—), 男, 博士, 教授, 创新研究员, 博士生导师。E-mail: yuhongfa@nuaa.edu.cn

近 100 a 的使用后室外砂浆的主要物相是 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$, 受到雨水冲刷的砂浆则是 $4^{\circ}1^{\circ}4$ 室内砂浆主要物相是 $3^{\circ}1^{\circ}8$ 。

关于碳化相 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 和 $4^{\circ}1^{\circ}4$ 的形成机理, Uwongse 等^[8]认为, 大气中的 CO_2 气体都能够与 $5^{\circ}1^{\circ}8$ 或 $3^{\circ}1^{\circ}8$ 发生碳化作用, 形成 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 而 M D de Castilla 等^[4]则认为, $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 是 $3^{\circ}1^{\circ}8$ 受到 CO_2 气体作用的碳化产物; Maravek ki-Kalaitzak 等^[7]的研究支持了 M D de Castilla 等人的观点, 他们认为 $5^{\circ}1^{\circ}8$ 结构不稳定, 会转化成 $3^{\circ}1^{\circ}8$ 而 $3^{\circ}1^{\circ}8$ 会和大气中的 CO_2 反应, 进而转化成 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 并且指出, 碳化作用在室内和室外环境下都有发生, 只不过在室外环境下的碳化速度更快。Ba H^[9] 研究指出, $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 的形成受温度和湿度的影响, 当湿度大于 60% 时有利于 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 的形成。这些工作表明, 在 $5^{\circ}1^{\circ}8$ 转变成 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 的过程中, 究竟是一步法形成, 即直接与 CO_2 气体反应, 还是按照二步法形成, 即先转变成 $3^{\circ}1^{\circ}8$, 而后间接通过 $3^{\circ}1^{\circ}8$ 与 CO_2 气体的反应来形成, 存在较大的争议。多数学者^[1, 2, 7, 10]认为, $4^{\circ}1^{\circ}4$ 是 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 在雨水侵蚀作用下 MgCl_2 被溶出的产物。这里, $4^{\circ}1^{\circ}4$ (hydromagnesite) 与 Pekhanova 等^[3]在俄罗斯样品中发现的 $4^{\circ}1^{\circ}5$ (dypingite) 是两种不同的碱式碳酸镁, 童义平^[11]研究表明, $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 的转化产物所含的结晶水数量与温度关系密切, 在 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 时形成 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($4^{\circ}1^{\circ}8$), 在 30°C 时形成 $4^{\circ}1^{\circ}5$ 在 35°C 时则形成 $4^{\circ}1^{\circ}4$ 。

关于 $5^{\circ}1^{\circ}8$ 在自然环境中逐渐转化成 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 和 $4^{\circ}1^{\circ}4$, 与氯氧镁水泥的长期耐久性之间的关系问题, Somei 等^[1]指出, 氯氧镁水泥材料早期的耐候性取决于受大气 CO_2 碳化作用形成的 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 表层的 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 碳酸盐层有助于防止材料被迅速侵蚀, 其长期耐候性则取决于 MgCl_2 的缓慢浸出和 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 向 $4^{\circ}1^{\circ}4$ 的转变过程。Shand^[12]认为, 氯氧镁水泥的表面层由于 $5^{\circ}1^{\circ}8$ 和 CO_2 作用生成了 $1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 长期会发生向 $4^{\circ}1^{\circ}4$ 的转变, 是导致材料耐久性劣化的根本原因; 而刘孟兴^[6]认为, 氯氧镁水泥表面形成的 $4^{\circ}1^{\circ}4$ 是一种致密坚实、难溶的物相, 对内部结构起了很好的保护作用。可见, 关于

$1^{\circ}1^{\circ}2^{\circ}6$ 和 $4^{\circ}1^{\circ}4$ 的形成, 对于材料耐久性的利弊影响, 尚存在很大的争议。

本文通过对实际使用 12 ~ 16 a 的氯氧镁水泥制品进行的 XRD 分析, 系统地探讨了在自然环境下氯氧镁水泥的长期水化产物与转变规律, 为研究该材料的长期耐久性提供理论基础。

2 实 验

2.1 试样准备

共收集到 7 个浙江样品, 其相关信息如下:

(1) ZJ-1. 1992 年产, 长期放在室内的抽屉中, 双面增强材料采用中碱玻纤布, 中间采用高碱玻纤布, 改性材料是掺加了 0.5% 左右的 H_3PO_4 ;

(2) ZJ-2. 1993 年生产的建筑垃圾道, 2008 年 1 月 22 日从实际工程上取下, 其中, 材料的双面增强材料采用细的中碱玻纤布, 中间采用粗的高碱玻纤布, 改性材料是掺加了 0.5% 左右的 H_3PO_4 ;

(3) ZJ-3. 1994 年生产的通风管道, 在室外露天的地下土壤中埋 12 a, 2008 年 1 月 22 日取出, 增强材料是高碱玻纤布, 改性措施是掺加了由 15% FA 少量盐酸和少量过磷酸钙复合而成的复合改性剂;

(4) ZJ-4. 1994 年生产的防火板, 一直在室外立放, 经常受到雨淋影响, 下端有时泡在水中, 其配比同 ZJ-3, 2008 年 1 月 22 日取样;

(5) ZJ-5. 1996 年生产的电缆桥架, 双面采用细的中碱玻纤布增强, 中间采用粗的高碱玻纤布增强, 改性材料是 0.5% 左右的 H_3PO_4 , 添加了锯末作为填料, 2008 年 1 月 22 日取样时, 该样品一直埋藏在泥土中, 时间有 12 a;

(6) ZJ-B. 1993 年生产的氯氧镁水泥防火板样品, 2006 年 8 月取样时已经在室内大气中放置了 13 a, 增强材料是高碱玻纤布, 其中掺加 0.6% 的 H_3PO_4 ;

(7) ZJ-H. 1993 年生产的氯氧镁水泥通风管道样品, 2006 年 8 月取样时已经在室内大气中放置了 13 a, 增强材料是高碱玻纤布, 采用

了改性措施, 添加剂由粉煤灰、盐酸和过磷酸钙经过 80 ~90 °C温度反应制成。

3 结果与讨论

2 2 实验方法

采用日本理学公司产的 D/max-3 B型 X射线衍射仪, Cu K α 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速度 4 °/min, 扫描范围 (2 θ) 5 °~80 °。

3 1 长期水化产物的 X射线衍射 (XRD)分析

图 1是取自浙江嵊州的氯氧镁水泥防火板样品 ZJ-1、ZJ-4和 ZJ-B建筑垃圾道样品 ZJ-2、通风管道样品 ZJ-3、ZJ-H和电缆桥架样品 ZJ-5的 XRD图谱。

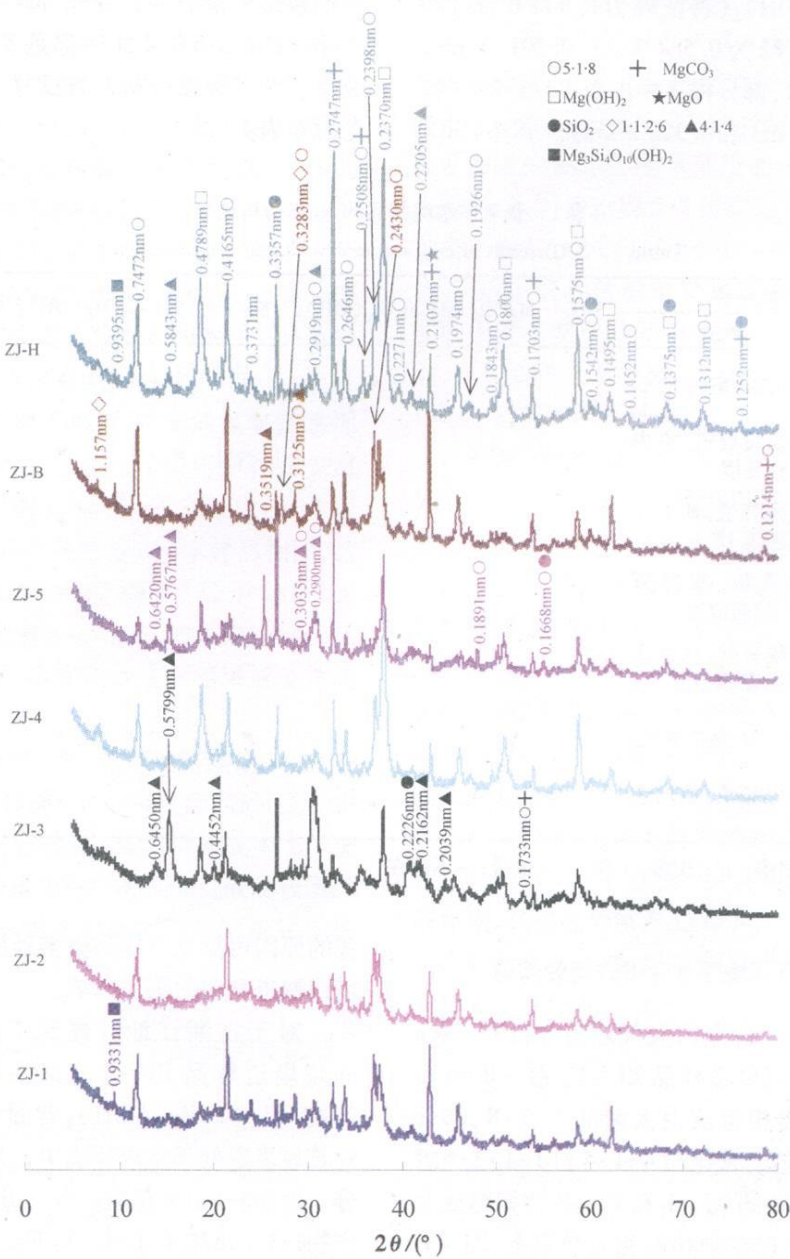


图 1 试样的 XRD谱
Fig 1 XRD Patterns of samples

表 1 汇总了这些样品的 XRD 分析结果。结果表明, ZJ 样品中包含 SiO_2 (特征峰为 $0.335\ 7\ \text{nm}$ 、 $0.154\ 2\ \text{nm}$ 、 $0.137\ 5\ \text{nm}$ 等), MgCO_3 (特征峰为 $0.274\ 7\ \text{nm}$ 、 $0.210\ 7\ \text{nm}$ 、 $0.170\ 3\ \text{nm}$ 等), MgO (特征峰为 $0.210\ 7\ \text{nm}$), $5^\circ\ 1'\ 8''$ (特征峰为 $0.747\ 2\ \text{nm}$ 、 $0.416\ 5\ \text{nm}$ 、 $0.264\ 6\ \text{nm}$ 等), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (特征峰为 $0.237\ 0\ \text{nm}$ 、 $0.478\ 9\ \text{nm}$ 、 $0.180\ 0\ \text{nm}$ 等), 滑石粉 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (特征峰为 $0.934\ 0\ \text{nm}$) 和 $4^\circ\ 1'\ 4''$ (特征峰为 $0.584\ 3\ \text{nm}$ 、 $0.291\ 9\ \text{nm}$ 、 $0.642\ 0\ \text{nm}$ 等), 部分样品中出现了 $1^\circ\ 1'\ 2''\ 6''$ (特征峰为 $1.157\ \text{nm}$ 和 $0.328\ 3\ \text{nm}$)。其中, SiO_2

是来自于轻烧氧化镁原料中的石英杂质; 微量 MgO 属于轻烧氧化镁原料中的低活性成分; MgCO_3 有 2 个来源, 一是来自于轻烧氧化镁原料中的没有分解的菱镁矿, 二是来源于氯氧镁水泥水化产物在大气中的碳化产物; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也有 2 个来源, 一是轻烧氧化镁的水化产物, 二是 $5^\circ\ 1'\ 8''$ 遇水分解后的残余产物; $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 是生产轻氧化镁粉时作为增白剂掺加的滑石粉, 并非 MgO 与 SiO_2 的水化产物; $1^\circ\ 1'\ 2''\ 6''$ 和 $4^\circ\ 1'\ 4''$ 都是 $5^\circ\ 1'\ 8''$ 的碳化产物^[1]。为了方便分析, 将试样 XRD 分析结果汇总至表 1。

表 1 氯氧镁水泥样品的 XRD 分析结果
Table 1 XRD result of magnesium oxychloride cement samples

样品 编号	存放条件 龄期 环境	SiO_2	MgCO_3	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	MgO	$5^\circ\ 1'\ 8''$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$4^\circ\ 1'\ 4''$	$1^\circ\ 1'\ 2''\ 6''$
ZJ-1	16 ^a 防火板, 室内大气	+	+	*	*	+++	+	*	*
ZJ-2	15 ^a 建筑垃圾道, 室内工程环境	+	+	—	—	+++	*	*	*
ZJ-3	14 ^a 通风管道, 地下土壤埋置 12 ^a	+	+	—	—	—	+	+++	*
ZJ-4	14 ^a 防火板, 室外露天, 竖向放置	+	+	—	—	++	+++	*	+
ZJ-5	12 ^a 电缆桥架, 地下土壤埋置 12 ^a	+++	++	—	—	+	+	+	—
ZJ-B	13 ^a 防火板, 室内大气	+	+	*	*	+++	+	*	*
ZJ-H	13 ^a 通风管道, 室内大气	+	++	*	*	++	+++	+	*

注: +++ 很多; ++ 较多; + 较少; * 微量; — 不存在

3.2 室内大气环境下 $5^\circ\ 1'\ 8''$ 的转变规律

在浙江地区的室内大气环境下, 13 ~ 16^a 的防火板和通风管道样品 ZJ-1、ZJ-B 和 ZJ-H 其主要物相组成由大量的 $5^\circ\ 1'\ 8''$ 部分 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、微量的碳化相 $4^\circ\ 1'\ 4''$ 和 $1^\circ\ 1'\ 2''\ 6''$ 组成, 其中, ZJ-H 同 ZJ-1 和 ZJ-B 物相组成上的差异主要体现在物相的相对数量上, ZJ-H 中的 $5^\circ\ 1'\ 8''$ 数量相对少一些, 但是 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $4^\circ\ 1'\ 4''$ 的含量相对增多。依据文献^[1-3]等的分析可知, ZJ-H 中 $4^\circ\ 1'\ 4''$ 相对多一

些的原因可能是该样品更多地接触到了潮气环境或飘进室内的雨水影响。

对于在浙江地区建筑工程中使用 15^a 的建筑垃圾道样品 ZJ-2, 其主要物相是水化产物 $5^\circ\ 1'\ 8''$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量比较少, 由于建筑垃圾道处于室内环境中, 几乎接触不到水分, 因而 $5^\circ\ 1'\ 8''$ 很稳定, 仅仅出现微量的碳化产物 $1^\circ\ 1'\ 2''\ 6''$ 和 $4^\circ\ 1'\ 4''$ 。可见, 在室内大气环境下, 氯氧镁水泥主要水化产物 $5^\circ\ 1'\ 8''$ 基本保持稳定, 不易分解, 仅受到极其轻微的碳化影响。

3.3 室外潮湿环境下 5°1°8的转变规律及其对材料耐久性的影响分析

在 7 个 Z 样品中, 通风管道 ZJ-3 样品的 XRD 图谱和其它样品大不相同, 其中出现了大量的 4°1°4, 少量的 $Mg(OH)_2$ 和微量的 1°1°2°6, 证明在此条件下氯氧镁水泥材料的碳化速度比较快, 该样品几乎发生了完全的碳化作用。ZJ-3 样品的龄期有 14 a, 但是在土中就埋了 12 a, 鉴于浙江处于南方, 土壤湿润, 水分含量多, 因而可以说 ZJ-3 样品是长期与水接触的, 因而 5°1°8 已经完全分解。由于在此条件下 5°1°8 同时受到地下水分和 CO_2 气体的共同作用, 几乎全部转变成了 4°1°4, 其中仅有微量 1°1°2°6 的原因在于 1°1°2°6 在地下水分的影响下, 其结构中的 $MgCO_3$ 流失了, 这充分证明, 1°1°2°6 在有大量水分存在的条件下是不稳定的, 能够继续转化成 4°1°4^[1, 2, 7, 10, 12]。

在浙江地区地下埋置 12 a 的氯氧镁水泥电缆桥架样品 ZJ-5, 其主要物相中存在少量的 5°1°8、 $Mg(OH)_2$ 和 4°1°4, 没有出现 1°1°2°6。由于存在条件与 ZJ-3 样品相同, 这说明 ZJ-5 样品的物相组成只是处于 5°1°8 正在向碳化相转化的中间状态, 如果继续延长在地下的埋置时间, 其中的 5°1°8 相将更多地碳化成 4°1°4。

根据 ZJ-3 样品已经测不出强度, 可以得出当 5°1°8 完全转变成 4°1°4 以后, 氯氧镁水泥材料发生了耐久性破坏, 这说明形成 4°1°4 确实是导致氯氧镁水泥材料耐久性失效的根本原因^[12], 4°1°4 并不具备对材料内部结构的保护作用。

3.4 室外潮湿环境下 5°1°8的碳化相变机理

在浙江地区的室外露天中立放 14 a 以后, 氯氧镁水泥防火板样品 ZJ-4 的物相组成中存在大量的 $Mg(OH)_2$ 、较多的 5°1°8、少量的 1°1°2°6 以及微量的 4°1°4。该防火板样品 ZJ-4 的配比与通风管道 ZJ-3 的配比完全相同, 都掺加了由 15% 粉煤灰、少量盐酸和过磷酸钙复合而成的改性外加剂, 与同时生产、在地

下埋置 14 a 并长期接触水分的 ZJ-3 样品相比, 其物相组成的相对含量存在重大的差异。由于样品暴露到露天大气中只是偶尔与雨水接触, 并不是长期受到水分的影响, 因而保留下来较多的 5°1°8, 其碳化相则是以 1°1°2°6 为主, 这与 ZJ-3 样品的主要碳化相是 4°1°4 存在很大的不同。根据两者暴露条件的差异, 我们可以得到一个重要的结论: 在有水分和 CO_2 气体存在的条件下, 5°1°8 可能首先被碳化成了 1°1°2°6。如果碳化相 1°1°2°6 长期接触水分, 则发生分解、要进一步转化成 4°1°4。1°1°2°6 与 4°1°4 的重要区别就是前者结构中的 $MgCO_3$ 流能够被水分溶出、进入周围的水环境中, 这与文献 [1, 2, 9] 提出的 5°1°8 碳化相变规律是一致的。根据 5°1°8 向 1°1°2°6 和 4°1°4 的转变历程, 可以把这种过程定义为碳化—分解作用。实验中没有发现样品中存在 3°1°8 的迹象, 因而, 5°1°8 究竟是一步法、还是二步法碳化成 1°1°2°6 仍然需要研究。

同时, 比较 ZJ-4 和 ZJ-3 中 5°1°8 和 $Mg(OH)_2$ 的含量多少, 还可以发现在 5°1°8 受到雨水和 CO_2 气体的双重影响作用之下, 除了一部分发生碳化作用以外, 还存在大量被水分分解、转化成 $Mg(OH)_2$ 的现象。对于 5°1°8 在水分作用下的分解产物 $Mg(OH)_2$ 也能够受到碳化影响, 其最终碳化产物是 $MgCO_3$ ^[13], 这种过程可以称之为分解—碳化作用。这表明, 在露天的使用环境中, 没有经过改性、或者改性效果不佳的氯氧镁水泥材料中的主要水化产物 5°1°8 同时发生了分解—碳化作用和碳化—分解作用, 其初级分解产物是 $Mg(OH)_2$, 初级碳化产物是 1°1°2°6, 终极碳化产物是 4°1°4 和 $MgCO_3$ 。

4 结 论

(1) 氯氧镁水泥的长期水化产物, 在室内大气环境下主要是 5°1°8 和 $Mg(OH)_2$, 在室外露天环境下, 主要是 $Mg(OH)_2$ 、5°1°8、1°1°2°6 和 4°1°4。其中碳化相 (1°1°2°6 和 4°1°4) 含量受到雨水或水分的影响存在一定的差异, 在水分充足的条件下碳化相 1°1°2°6 能够继续转化

成 4° 1° 4 最终其物相组成以 4° 1° 4为主;

(2)在室内大气环境下, 氯氧镁水泥的主要水化产物 5° 1° 8基本保持稳定, 不易分解, 仅受到极其轻微的碳化影响;

(3)在室外露天环境下, 由于受到大气 CO₂、雨水或水分的共同影响, 5° 1° 8会发生碳化—分解和分解—碳化的双重作用, 5° 1° 8的碳化—分解作用的初级产物是 1° 1° 2° 6 终极碳化产物是 4° 1° 4 5° 1° 8的分解—碳化作用的初级产物是 Mg(OH)₂, 终极碳化产物是 MgCO₃;

(4)在室外露天环境下, 4° 1° 4的大量形成并不具备对氯氧镁水泥材料内部结构的保护作用, 氯氧镁水泥材料结构中大量形成 4° 1° 4 是导致其耐久性失效的根本原因;

(5)关于 5° 1° 8碳化形成 1° 1° 2° 6的反应历程, 究竟是一步法形成, 还是二步法形成, 仍然需要继续进行研究。

参考文献:

[1] Sorrell C A, Armstrong C R. Reactions and equilibria in magnesium oxychloride cements[J]. J Am Ceram Soc, 1976, 59(1—2): 51—59
[2] Markovic B, Popovic S, Rogic V, et al. Reaction products in magnesium oxychloride cement pastes system MgO·MgCl₂·H₂O [J]. J Am Ceram Soc, 1977, 60(11—12): 504—507.
[3] Plekhanova T A, Kerjane J, Gajlus A, et al. Structural

Physical and mechanical properties of modified wood magnesia composite[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(9): 1833—1838.
[4] Castellar M D, Lorente J C, Travería A, et al. Cracks in Sorel's cement Polishng bricks as a result of magnesium oxychloride carbonation [J]. Cem Concr Res, 1996, 26(8): 1199—1202
[5] 夏树屏. 氯氧镁水泥[J]. 海湖盐与化工, 1995, 24(3): 12—15.
[6] 刘孟兴, 由世宽, 等. 制订氯氧镁水泥板块行业标准调研报告[R]. 沈阳: 辽宁省建材材料所《氯氧镁水泥板块》标准起草小组, 1992
[7] Maravejak i, Kala izak i P, Moraitou G. Sorel's cement mortars decay susceptibility and effect on Penetrationable [J]. Cem Concr Res, 1999, 29(12): 1929—1935.
[8] Uvongse L, Sorrell C A. The system MgO·MgCl₂·H₂O at 23°C[J]. J Am Ceram Soc, 1980, 63(9—10): 501—504
[9] Ball M C. Reactions of compounds occurring in Sorel's cement [J]. Cem Concr Res, 1977, 7(5): 575—584
[10] 夏树屏, 董义平, 高世扬. 氯碳酸镁盐的溶解、转化机制及动力学研究[J]. 无机化学学报, 1995, 11(1): 8—14
[11] 董义平. 2MgCO₃·Mg(OH)₂·MgCl₂·6H₂O溶解转化动力学和热行为的研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 1990
[12] Shand M A. Magnesium cement DB/OLj. <http://www.premierchemicals.com/comey/articles/cements.htm>
[13] 曲广善, 谢凤琴, 宋良国, 等. 氯氧镁水泥耐久性研究[J]. 混凝土与水泥制品, 1999(2): 42—44.

Long-term Hydration Products and Phase Transition of the Magnesium Oxychloride Cement Materials Exposed to Natural Environment

LIU Qian-qian¹, YU Hong-fa²

(1 Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, 210016 China; 2 Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China.)
Abstract: To research long-term durability mechanism of magnesium oxychloride cement, the paper analyzed magnesium oxychloride cement phase composition by XRD, which had been used about 12—16 years in natural environment in China. By the assaying, the paper probed into the long-term hydration products and their phase transition. It is discovered that the main long-term hydration products of the cement are magnesium oxychloride and brucite indoor, and magnesium oxychlorocarbonate and hydromagnesite outdoor. The magnesium oxychloride will be decomposed and carbonized if not being modified or the additive being not good enough. Early decomposition product is Mg(OH)₂, early carbonization product is magnesium oxychlorocarbonate and final carbonization product is hydromagnesite and magnesium carbonate. The formation of hydromagnesite is the fundamental factor of durability decay.
Key words: Magnesium oxychloride cement; Hydration product; Durability; Magnesium oxychlorocarbonate; Hydromagnesite