

外加剂对硫氧镁水泥的改性作用

王海平^{1,2}, 肖学英¹, 王继东¹, 张全有¹, 常成功¹, 郑卫新¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通过对硫氧镁水泥材料进行改性, 使其试块在空气中性质稳定, 同时获得具有较高的抗压强度。为了对比外加剂对硫氧镁水泥试块抗水性能的影响, 试块水养护和空气养护同时进行, 并测试3 d、7 d、28 d龄期的抗压强度, 试块空气养护28 d后转置入水中养护, 取得水对硫氧镁水泥的软化影响(K)。对龄期为28 d样品进行扫描电子显微镜(SEM)微观形貌分析和X-射线衍射(XRD)物相分析。实验结果显示两种外加剂能够有效提高硫氧镁水泥材料的稳定性和抗压性能, 同时对提高材料抗水性能有一定的效果。

关键词: 硫氧镁水泥; 改性; 养护; 抗压强度

中图分类号: TQ172.12

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)01-0044-06

1 前言

硫氧镁水泥是指由活性MgO和一定浓度的MgSO₄水溶液组成的一种MgO-MgSO₄-H₂O三元胶凝体系, 在常温下MgO能与MgSO₄水溶液反应形成硫氧化镁水化物Mg_x(OH)_y(SO₄)_z·nH₂O。与氯化镁水化物一样, 硫氧化镁水化物也有很好的胶凝性能, 从而可以使硫氧镁水泥浆体凝结硬化为坚硬固体。硫氧镁水泥与氯化镁水泥最大的区别在于所用拌合溶液的酸根不同, 所以两种胶凝材料的诸如阻燃性、低热导率、耐磨性和环境友好等性质大体相似^[1-3]。

对硫氧镁水泥进行研究, 有利于盐湖资源的综合利用。国内诸如大柴旦、一里坪、尕斯库勒、茫崖、察尔汗盐湖别勒滩区段、东台乃吉尔、西台乃吉尔等盐湖的卤水均为硫酸盐型硫酸镁亚型盐湖, 这些盐湖在提钾利用后, 产生大量硫酸镁盐副产物。盐湖硼镁矿在经酸法提硼后, 也产生大量MgSO₄副产物, 硫氧镁水泥的

研究可以促进盐湖镁资源的综合利用。

硫氧镁水泥材料在空气中的不稳定性及遇水抗压性能下降这两个弊端大大的限制了其应用, 为了解决硫氧镁水泥材料该弊端, 对其进行改性实验, 本文选择某无机酸P和该无机酸的钙盐PC作为外加剂^[4], 研究对比在外加剂添加量不同情况下, 不同配比的硫氧镁水泥试样在不同养护条件下的抗压强度变化。

2 实验部分

2.1 实验原料

硫氧镁水泥的主要原料是轻烧氧化镁粉(轻烧粉)和硫酸镁。

轻烧氧化镁粉是由菱镁矿在800℃左右煅烧后磨粉而成的, 产自辽宁海城, 其主要化学组分及含量见表1。

硫酸镁为分析纯七水硫酸镁MgSO₄·7H₂O, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

收稿日期: 2012-10-22; 修回日期: 2012-10-29

作者简介: 王海平(1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硫氧镁水泥材料制备工艺。

通信作者: 肖学英。E-mail: xiaoxy@isl.ac.cn。

表 1 轻烧粉主要化学组分及含量

Table 1 The main components in light burnt magnesite powder

轻烧粉	组 分	MgO	MgCO ₃	CaCO ₃	游离 CaO	酸不溶物
	含 量	69.52	19.80	1.34	0.38	8.41

2.2 实验仪器

20 mm × 20 mm × 20 mm 标准模具,河北省献县沃得数控机械设备有限公司;

电子万能试验机,DL-D100KN 型,江都市新真威试验机械有限责任公司;

低真空扫描电子显微镜,JSM-5610LV/INCA,日本电子株式会社英国牛津仪器公司;

X-射线衍射仪,X'PRO Pert,荷兰帕纳科公司。

2.3 实验方法

称取一定质量的轻烧粉,与一定浓度的 MgSO₄ 溶液混和,充分搅拌后倒入 20 mm ×

20 mm × 20 mm 的标准模具中,成型(24 ± 2) h 后脱模,将试块置于不同养护条件下养护。空气养护和水养护同时进行,养护室环境温度(20 ± 3) °C,环境相对湿度(60 ± 10) %。水养护在密闭的养护瓶中进行,水温(20 ± 3) °C。空气养护的试块到达 28 d 龄期后转入水养护,以研究水对硫氧镁水泥试块的软化作用。在 3 d、7 d、28 d 养护龄期时测试试块抗压强度,3 个试块一组,取平均值。取养护 28 d 的试块进行 X 射线衍射晶相分析和扫描电子显微镜微观形貌分析。

本实验原料配比及外加剂添加量如表 2 所示,其中外加剂添加量以其酸根和轻烧粉中所含氧化镁量的摩尔比表示。

表 2 试样原料摩尔配比及外加剂添加量

Table 2 molar ratios of the mixtures

P 组	编号	MgO: MgSO ₄ : H ₂ O	(P: MgO) / ‰
1	S1P0	14.3: 1: 26.2	
2	S2P0	15.8: 1: 29.7	0
3	S3P0	17.3: 1: 33.1	
4	S1P1	14.3: 1: 26.2	
5	S2P1	15.8: 1: 29.7	2.58
6	S3P1	17.3: 1: 33.1	
7	S1P2	14.3: 1: 26.2	
8	S2P2	15.8: 1: 29.7	4.65
9	S3P2	17.3: 1: 33.1	
PC 组	编号	MgO: MgSO ₄ : H ₂ O	(PC: MgO) / ‰
10	S1PC1	14.3: 1: 26.2	
11	S2PC1	15.8: 1: 29.7	2.58
12	S3PC1	17.3: 1: 33.1	
13	S1PC2	14.3: 1: 26.2	
14	S2PC2	15.8: 1: 29.7	4.65
15	S3PC2	17.3: 1: 33.1	

3 结果讨论

3.1 抗压性能

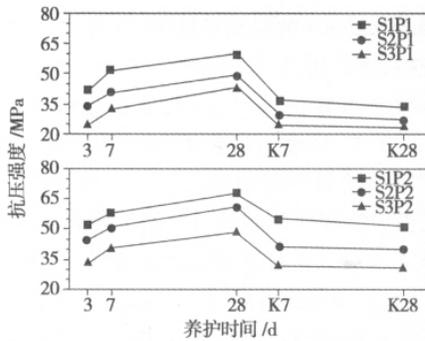


图 1 空气养护 P 改性试块抗压强度
Fig. 1 Samples with P curing in air

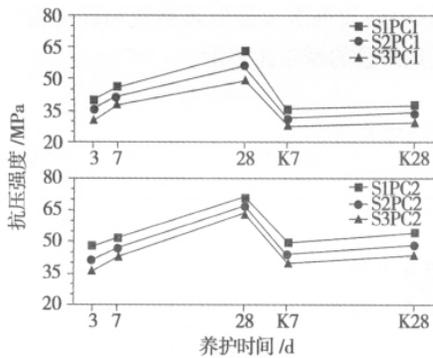


图 2 空气养护 PC 改性试块抗压强度
Fig. 2 Samples with PC curing in air

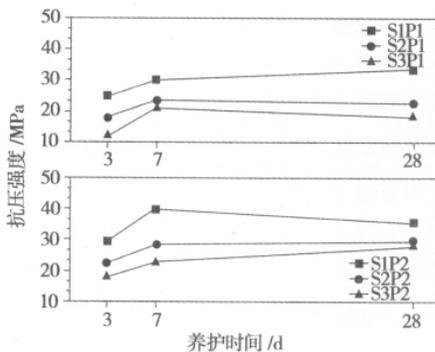


图 3 水养护 P 改性试块抗压强度
Fig. 3 Samples with P curing in water

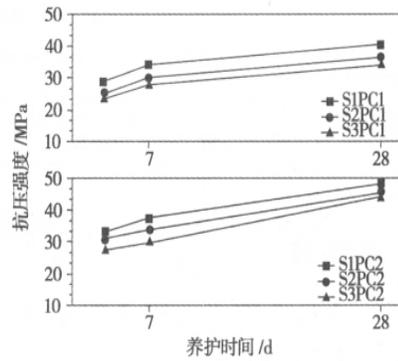


图 4 水养护 PC 改性试块抗压强度
Fig. 4 Samples with PC curing in water

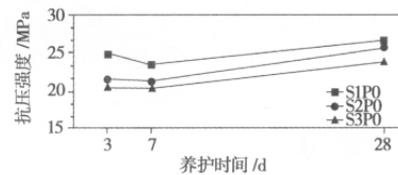


图 5 水养护未改性试块抗压强度
Fig. 5 Blank samples curing in water

实验表明,未经改性的上述配比的试块在空气中养护 1~3d 内即会产生贯通的裂纹,直至自身碎裂,不能得出其抗压数据。

图 1 和图 2 表示了改性试块在空气中养护 28d 后转入水养护的抗压强度变化情况。经两种外加剂改性后的试块在空气中稳定不发生开裂现象,这说明在提高硫氧镁水泥试块的稳定性方面,两种外加剂都是有效的。从图中可以发现,空气养护的 28d 龄期内,试块的抗压强度不断增长,至于后期趋于平缓。在试块所表现出的抗压强度方面,PC 改性的试块稍稍高于 P 改性试块。

图 1~图 4 的上下两部分代表了在外加剂添加量不同的情况下,试块抗压强度与所使用 $MgSO_4$ 溶液浓度的对比。对比发现,试块的抗压强度随着 $MgSO_4$ 溶液浓度的提高而增大。对比改性剂添加量和试块抗压强度的关系可以发现,在使用的 $MgSO_4$ 溶液浓度相同的情况下,外加剂添加量大的试块,抗压强度也高。

3.2 抗水性能

从试块的抗压强度图中可以看到,当试块

转入水养护后,抗压强度明显降低,P改性的试块后期抗压强度的降低减缓,经PC改性的试块后期抗压强度出现了增长,这说明PC改性剂在提高硫氧镁水泥材料抗水性作用方面要优于P。

图3、图4和图5分别表示了不同试块在水养护情况下抗压强度随养护龄期的变化。硫氧镁水泥净浆试块在空气养护条件下会在块体内部形成贯通的裂缝,最终导致试块开裂;但在水养护的条件下,硫氧镁水泥试块保持稳定,不会产生裂纹,可用于抗压性能的测试,其抗压强度如图5所示。水养护的硫氧镁水泥净浆试块的抗压强度也和所用 $MgSO_4$ 溶液的浓度成正比,但强度不高,且在3至7d的养护龄期内出现负增长,7d龄期后缓慢增加。此配比的试块在水养护28d时表现出的最高抗压强度仅为27MPa左右。经改性后的试块在早期养护龄期内抗压强度未出现净浆试块所发生的负增长。至养护后期,P改性的试块抗压强度降低或增长平缓。而同配比下的PC改性试块的表现则不同,在28d养护龄期内,试块抗压强度增长明显,最高抗压强度可以达到48MPa。综合对比发现,PC改性剂在提高试块抗水性作用方面要优于P改性剂。

3.3 XRD 相分析

图6为3组代表试样的XRD图谱,从上到下依次是S1P0、S1P2、S1PC2试样,图谱显示3种配比下的试样均残有大量未反应的 MgO 及其水化生成的 $Mg(OH)_2$ 。对比改性试样与未改性试样的XRD图谱可以发现,在 $d = 4.959$ 位置处,改性试样有一明显的峰,而未改性试样在该位置上的峰则不明显,可见该物相与硫氧镁水泥材料的稳定性之间存在一种比较积极的关系,对比有关文献中提到的几种硫氧镁三元体系中存在的胶凝相 $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 3$ 或 $2H_2O(5 \cdot 1 \cdot 3$ 或 $2)$ 相、 $3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O(3 \cdot 1 \cdot 8$ 相)、 $Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 5H_2O(1 \cdot 1 \cdot 5$ 相)和 $Mg(OH)_2 \cdot 2MgSO_4 \cdot 3H_2O(1 \cdot 2 \cdot 3$ 相)^[5-6]的XRD图谱数据发现,该峰位置均不吻合,但结合邓德华的研究^[7]及改性与未改性试块的性质表现可初步

判定,该物相为硫氧镁水泥材料的主要胶凝相。

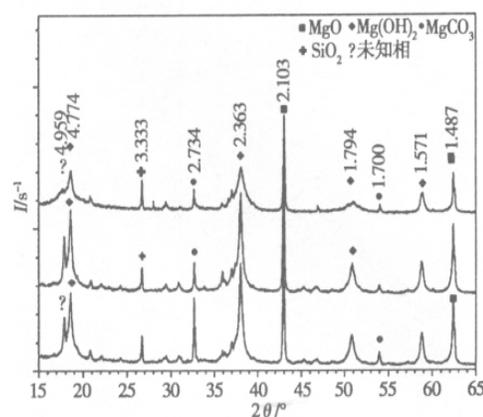


图6 试样的XRD图谱(从上至下: S1P0、S1P2、S1PC2)

Fig. 6 XRD spectrum of S1P0, S1P2, S1PC2 (from top to bottom)

3.4 微观形貌分析

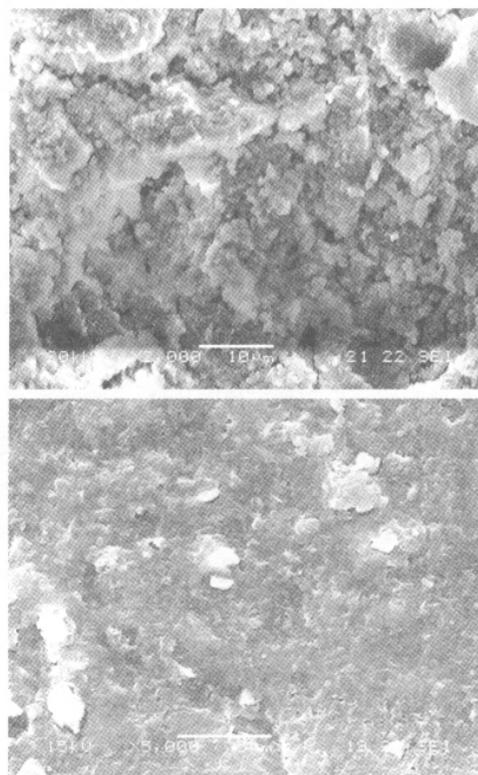


图7 净浆S1P0 28 d SEM图(上图空气养护,下图水养护)

Fig. 7 SEM image of S1P0 curing 28 days in air (top) and water (bottom)

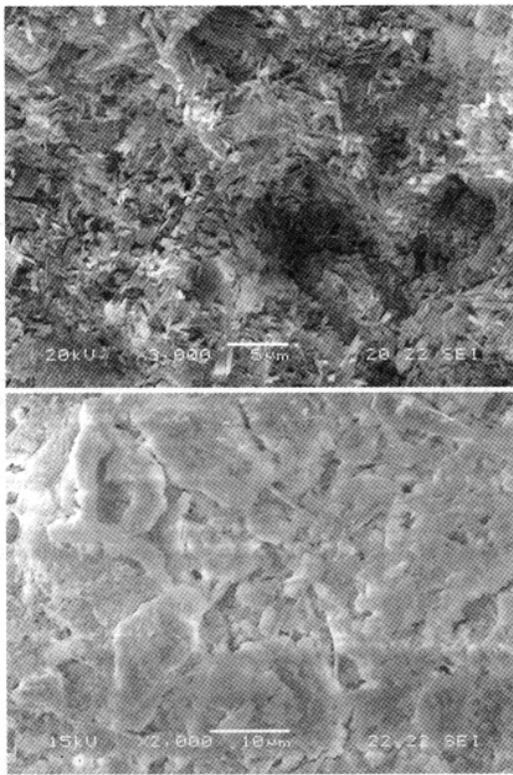


图8 S1P2 试块 28 d SEM 图(上图空气养护 ,下图水养护)

Fig. 8 SEM image of S1P2 curing 28 days in air(top) and in water(bottom)

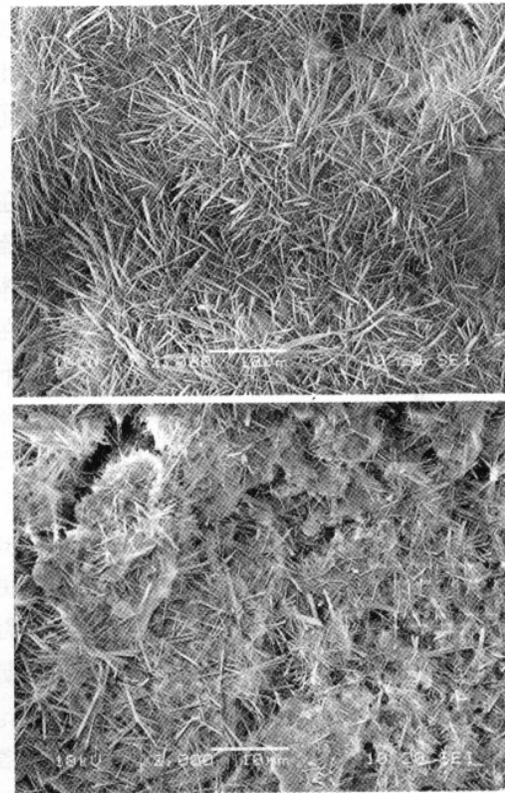


图9 S1PC2 试块 28 d SEM 图(上图空气养护 ,下图水养护)

Fig. 9 SEM image of S1PC2 curing 28 days in air (top) and water(bottom)

图7、图8和图9为各组试样代表试块的SEM图。图7为未改性的硫氧镁水泥材料的微观结构,从图中可以看到空气养护的试块内部晶体为层状堆积的不规则片状,且交联度差,晶体和晶体之间的聚集度比较小,聚集晶粒之间存在较大的空隙,宏观表现在试块稳定性差,易开裂。水养护净浆的微观结构比较整齐,晶体呈片状,且紧密堆积,晶粒之间无缝隙,从而试块稳定不发生开裂现象,但内部晶体也为片状堆积,所以抗压表现不佳。图8和图9为经改性后试块的微观结构图。从图中可以看到改性试块内部有大量针状和长片状的晶体生成,这些晶体相互交错堆积,提高了晶体之间交联度,晶粒之间紧密相接,从而提高了试块的抗压强度。但观察水养护改性试块的微观结构发现,内部针状和长片状晶体发育较差,从而降低了晶粒之间的联系紧密度,使得水养护试块

的抗压强度不如空气养护的试块。

4 结 论

1) 硫氧镁水泥材料的抗压强度随着所使用的 $MgSO_4$ 溶液的浓度的提高而增加。

2) 在提高材料空气稳定性方面,两种外加剂作用明显,且能提高硫氧镁水泥材料的抗压性能。在提高材料抗水性方面,该无机酸外加剂表现不佳,其钙盐能够有效提高水养护试块的抗压性能,且在提高材料抗水性方面能够起到一定的效果。

3) 外加剂的加入,能够有效改善材料的微观晶体生长情况,使晶体从松散堆积的片状转变为交织相连的针状或者长片状,有效提高了材料的稳定性和抗压性能。

4) 外加剂的加入,促使了一种新胶凝相的

生成,该胶凝相有效地提高了材料的稳定性和抗压性能。

参考文献:

- [1] Misra A K ,Mathur R. Magnesium oxychloride cement concrete[J]. Bull. Mater. Sci 2007 30(3) : 239 - 246.
- [2] Beaudoin J J ,Ramachandran V S. Strength development in magnesium oxysulfate cement[J]. Cement and concrete research ,1978 8(1) : 103 - 112.
- [3] Beaudoin J J ,Ramachandran V S. Strength development in magnesium oxychloride and other cements [J]. Cement and Concrete Research ,1975 5 (6) : 617 - 630.
- [4] Deng D H. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement [J]. Cement and Concrete Research 2003 33 (9) : 1311 - 1317.
- [5] Urwongse L ,Sorrell C A. Phase relations in magnesium oxysulfate cements [J]. Journal of American Ceramic Society , 1980 63 (9 - 10) : 523 - 526.
- [6] Demediuk T ,Cole W F. A study of Magnesium Oxysulfates [J]. Australian Journal of Chemistry ,1957 ,10 (3) : 287 - 294.
- [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 2005:9.

Influence of Modifiers on Magnesium Oxysulfate Cement

WANG Hai-ping^{1,2} ,XIAO Xue-ying¹ ,WANG Ji-dong¹ ,ZHANG Quan-you¹ ,
CHANG Cheng-gong¹ ,ZHENG Wei-xin¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes ,Chinese Academy of Sciences Xining 810008 ,China;
2. University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 ,China)

Abstract: To investigate the influence of modifiers on the properties of magnesium oxysulfate cement ,a contrastive study has been conducted. The modified and unmodified mixtures are curing in air or in water independently and simultaneously. The compressive strengths of the samples are recorded after curing 3 ,7 and 28 days. Options like scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were utilized to characterize the phases and their transforms caused by modification and curing process. The results reveal that the modified samples are stable enough and are stronger in compressive strength ,in water-resistant aspect; the modifiers show a good quality in resisting water attack.

Key words: Magnesium oxysulfate cement; Modify; Curing; Compressive Strength