

煅烧硅灰石粉对硫氧镁水泥力学性能的影响

李知俊 胡智淇 关岩 毕万利

Effect of calcined wollastonite powder on mechanical properties of magnesium sulfade cement

LI Zhijun, HU Zhiqi, GUAN Yan, BI Wanli

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230511.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯增强水泥基复合材料的力学性能及微观结构

Mechanical properties and microstructure of graphene oxide reinforced cement-based composites

复合材料学报. 2018, 35(8): 2132–2139 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170919.001>

搅拌摩擦加工制备羟基磷灰石增强镁复合材料的微观组织和力学性能

Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite reinforced magnesium composites prepared by friction stirring processing

复合材料学报. 2019, 36(10): 2341–2347 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181109.001>

纳米纤维素增强SiO₂气凝胶力学性能与微观结构

Mechanical properties and microstructure of SiO₂ aerogel reinforced with cellulose nanofibrils

复合材料学报. 2018, 35(9): 2593–2599 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171212.003>

马来酸酐接枝氧化石墨烯并改性双马树脂复合材料的微观结构及力学性能

Microstructure and mechanical properties of bismaleimide composite modified by graphene oxide grafting with maleic anhydride

复合材料学报. 2021, 38(1): 137–144 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200605.001>

固相剪切碾磨对Al/低密度聚乙烯导热复合材料结构与性能的影响

Effect of solid-state shear milling on the structures and properties of thermally conductive Al/LLDPE composites

复合材料学报. 2017, 34(3): 530–539 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.008>

纳米SiO₂改性聚合物水泥基复合材料早期微观结构及性能

Microstructure and properties of polymer cement-based composites modified by nano SiO₂ in early age

复合材料学报. 2020, 37(9): 2272–2284 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200218.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

煅烧硅灰石粉对硫氧镁水泥力学性能的影响



分享本文

李知俊¹, 胡智淇², 关岩^{*3}, 毕万利³

(1. 辽宁科技大学 土木工程学院, 鞍山 114051; 2. 大连理工大学 建设工程学部, 大连 116081;

3. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 鞍山 114051)

摘要: 为增强硫氧镁水泥 (MOS) 的力学性能, 本文以煅烧前后硅灰石粉末 (WS) 作为外掺料, 研究了其对 MOS 力学性能的影响, 并利用 DSC-TG、XRD、FTIR、NMR、SEM、压汞法 (MIP) 对煅烧前后 (1 000 °C) 的硅灰石粉和 WS/MOS 混合体系进行分析。试验表明, 煅烧可以激发硅灰石粉中²⁹Si 的水化活性, 并且煅烧后的硅灰石粉在镁碱环境中可以激发其水化活性导致 WS/MOS 复合材料的性能更优。硅灰石能增强 MOS 的力学性能, 同时煅烧后的硅灰石粉对 WS/MOS 复合体系强度的增幅更明显, 当煅烧后 WS 掺量为 20wt% 时, MOS 28 天的抗折强度和抗压强度达到最大值, 分别为 11.4 MPa 和 63.4 MPa, 增量可达 71.4% 和 21.2%。WS 优化了 MOS 孔隙结构, 降低了 MOS 大于 100 nm 的孔的比例, 煅烧后的 WS 与 MOS 具有良好的界面相容性, 更有利于 MOS 的力学性能的提升。

关键词: 硅灰石; 煅烧; MOS; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TU525.9; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)01-0395-09

Effect of calcined wollastonite powder on mechanical properties of magnesium sulfide cement

LI Zhijun¹, HU Zhiqi², GUAN Yan^{*3}, BI Wanli³

(1. School of Civil Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China; 2. Department of Construction Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116081, China; 3. School of Materials and Metallurgy, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China)

Abstract: To enhance the mechanical properties of magnesium oxysulfate (MOS) cement, wollastonite powder (WS) was utilized as an additive before and after calcination to study its effect on the mechanical properties of MOS. The WS and WS/MOS composite system before and after calcination (1 000 °C) were analyzed by DSC-TG, XRD, FTIR, NMR, SEM, and mercury intrusion porosimetry (MIP). The results show that calcination stimulates the hydration activity of ²⁹Si in WS, and the calcined WS stimulates its hydration activity in magnesium alkali environment, resulting in better performance of WS/MOS composite materials. WS enhances the mechanical properties of MOS, and the strength of WS/MOS composite system with the calcined WS increases more significantly. The bending strength and compressive strength of MOS on the 28 days reach their maximum values when the after calcination WS content is 20wt%, which are 11.4 MPa and 63.4 MPa, respectively, with increments of 71.4% and 21.2%. WS optimizes the pore structure and reduces the proportion of pores larger than 100 nm in MOS. The calcined WS has good interface compatibility with MOS, which is more conducive to improving the mechanical properties of MOS.

Keywords: wollastonite; calcination; MOS; mechanical properties; microstructure

新型硫氧镁水泥 (MOS) 由于其早期强度高、优势, 广泛应用于建筑材料等领域^[1-2], 符合当前耐腐蚀性好、无需特殊养护条件、生产能耗低等社会的“低碳”发展要求。MOS 一般是由轻烧氧

收稿日期: 2023-03-08; 修回日期: 2023-04-19; 录用日期: 2023-05-06; 网络首发时间: 2023-05-12 10:15:04

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230511.004>

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFC1909304)

National Key R&D Plan of China (2020YFC1909304)

通信作者: 关岩, 硕士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为新型镁质胶凝材料 E-mail: 15841293909@163.com

引用格式: 李知俊, 胡智淇, 关岩, 等. 煅烧硅灰石粉对硫氧镁水泥力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 395-403.

LI Zhijun, HU Zhiqi, GUAN Yan, et al. Effect of calcined wollastonite powder on mechanical properties of magnesium sulfide cement[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 395-403(in Chinese).

化镁粉和七水硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶液拌合而成的 $\text{MgO} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 三元凝胶体系^[3]。研究人员通过加入改性剂和外掺料增强 MOS 的相关性能并对其复合体系进行了系统研究,发现在 MOS 中掺入改性剂和外掺料可增强其复合材料性能。研究发现在 MOS 中加入适量的柠檬酸和柠檬酸钠^[4-6]、乙二胺四乙酸 (EDTA)/EDTA- Na ^[7]、硅酸钠^[8]、粉煤灰^[9] 等可增强 MOS 的力学性能和耐水性,并优化了其复合体系。研究发现影响 MOS 力学性能的主要原因是其主要水化产物 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (517 相) 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 凝胶相的含量和结晶度,通过促进 517 相发育的同时抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成和发育改善其复合体系孔隙结构达到增强复合体系性能的目的^[10-11]。研究人员^[12-14]发现影响 MOS 耐水性和后期稳定性的主要原因是体系中存在过量未反应 MgO ,对此可利用铝酸盐等矿物与其复掺改善 MOS 的性能。李振国等^[15]研究了玻璃纤维对 MOS 耐久性的影响,发现玻璃纤维与 MOS 复掺也能增强 MOS 的耐久性。

硅灰石 (WS) 用途较广,现在主要应用于橡胶、塑料、陶瓷、造纸等领域^[16],一般旨在保持硅灰石微纤维稳定的长径比,利用其良好的物理特性达到增强材料韧性目的^[17]。硅灰石由于其独特的纤维状结构,经常被用作水泥基材料外加剂,Wahab 等^[18]研究了硅灰石对混合砂浆力学性能的影响,发现硅灰石可以代替部分砂提高砂浆的力学性能。He 等^[19]研究发现适量的硅灰石超细纤维和适当的微纤维尺寸可以提高水泥基复合材料的抗弯强度、抗收缩裂缝性和耐久性。

根据硅灰石已有的研究表明^[20-21],煅烧后的硅灰石具有自胶凝的特性,自凝胶特性与水化活性有关。同时其胶凝性随着温度的升高逐渐增加,且硅灰石在 $1\ 125^\circ\text{C}$ 左右会发生晶型转变,同时研究了碱激发剂对煅烧后的硅灰石自胶凝的特性影响,发现煅烧后的硅灰石在碱性环境下会受到碱激发作用使其性能更优,说明硅灰石在煅烧后发生了改变导致其具有一定的水化活性,但其并未证明出其具体水化产物及在镁水泥的碱性环境中产生的作用效果,因此,本文将对煅烧后的硅灰石在

镁碱环境下的具体作用和相关变化进行深入分析。

本文将硅灰石在 $1\ 000^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h,利用 DSC-TG、XRD、FTIR、NMR、SEM 对煅烧前后硅灰石的结构组成和组分及其水化反应活性进行分析,并将其掺加到硫氧镁水泥中,旨在最大程度利用硅灰石纤维增韧效果和 MOS 提供的碱性环境激发煅烧后硅灰石的水化活性,同时研究了煅烧前后不同掺量的硅灰石粉对 MOS 力学性能的影响,根据 MOS/WS 混合材料的强度规律,使用相关设备及软件分析加入煅烧前后的 WS 对 MOS 体系孔隙结构及微观组成影响。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

硅灰石来自辽宁省某市,轻烧氧化镁粉 (LBM) 来自于辽宁省海城市,其活性氧化镁 ($\alpha\text{-MgO}$) 含量使用水合法测出活性为 62%。硅灰石粉和氧化镁粉的化学成分见表 1,粒度分析曲线如图 1 所示,试验所用硅灰石粉粒度明显大于氧化镁粉。试验所用七水硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 来自辽宁省营口市,其纯度大约为 99.5%。使用天津市大茂化学试剂厂的柠檬酸作为外加剂,试验用水为自来水,符合《混凝土用水标准》(JGJ 63—2006)^[22] 中的各项规定。在此试验中均采用外掺法确定改性剂和掺合料的掺量,即柠檬酸 (CA) 和硅灰石粉的掺入量均以 LBM 的质量百分数计算。

1.2 试块制备

试块的制作采用原料摩尔比为 $n(\alpha\text{-MgO}) : n(\text{MgSO}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 8 : 1 : 20$,试验配比如表 2 所示。将七水硫酸镁预先溶于温水中,配制为波美度为 30 的溶液,静置 24 h。试验前,先将柠檬酸与硫酸镁溶液于搅拌锅内搅拌 3 min,倒入事先预混好的氧化镁粉和硅灰石粉,继续搅拌 3 min,得到混合均匀的 MOS 料浆,将料浆注入至 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 和 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 的模具中,刮出多余料浆,室温养护 24 h 后测试 1 天的强度,将剩余试块放至温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 (RH) 为 $60\% \pm 5\%$ 的恒温恒湿养护箱中养护至相应龄期,并进行相关测试,强度检测按照《水泥

表 1 轻烧氧化镁粉 (LBM) 和硅灰石粉 (WS) 的化学组成

Table 1 Chemical composition of light burned magnesium oxide powder (LBM) and wollastonite (WS)

Component	MgO/wt%	SiO ₂ /wt%	CaO/wt%	Fe ₂ O ₃ /wt%	Al ₂ O ₃ /wt%	Others/wt%
LBM	83.66	7.15	1.25	0.47	0.69	6.78
WS	1.11	51.34	45.74	0.28	0.59	0.94

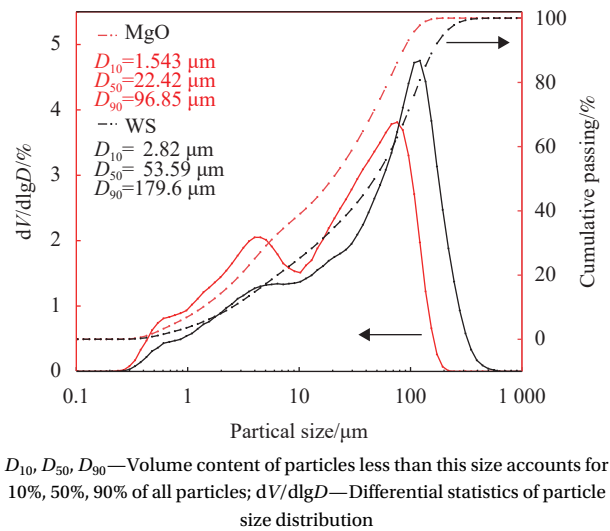


图1 LBM和WS的粒度分布

Fig. 1 Partical size distribution of LBM and WS

胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—1999)^[23]中的要求进行测试并选取有效强度值,文中抗压强度和抗折强度均取3个试样的平均值。

1.3 测试方法

1.3.1 力学性能测试

使用量程为30 kN的全自动恒应力试验机(DYE-300S型,河北荣耀试验仪器厂)对不同龄期的试样进行抗压强度检测,加载速度为1 kN/s;使用万能试验机(WSW-20型,沈阳紫薇机电设备有限公司)测试抗折强度,加载速度为5 mm/min;将试验后各龄期的试块取中心部分留样并用无水乙醇浸泡24 h终止水化,取出于烘箱中(40~45℃)烘至恒重以备后续微观测试。

1.3.2 pH测试

分别称取1.000 g煅烧前、煅烧后硅灰石粉(WS)放入10 mL去离子水中,超声振动20 min后,静置12 h,取上层清液,进行pH测试(PHS-3C型,上海仪电科学仪器股份有限公司)。

1.3.3 综合热分析测试

使用综合热分析仪(STA 449F3型,德国耐驰仪器制造有限公司)进行硅灰石粉的TG及DSC分析,气氛采用氮气气氛,以10℃/min升至1 400℃。

1.3.4 核磁共振分析

使用平均功率为30 W的全数字化傅里叶超导核磁共振波谱仪(Advance III 500 MHz型,德国布鲁克公司)对²⁹Si进行测试。

1.3.5 红外光谱测试

使用信噪比为36 000:1、分辨率为0.5 cm⁻¹红外光谱仪(EQUINOX55型,德国布鲁克公司)对其红外图谱进行分析。

1.3.6 扫描电子显微镜

利用配置有能谱的场发射扫描电镜(SIGMA HD,德国卡尔·蔡司公司)进行微观形貌观察。

1.3.7 孔结构分析

使用压汞仪(AutoPore IV 9500型,美国麦克仪器公司)对28天龄期的试样进行孔隙分布的测试。

1.3.8 X射线衍射仪

使用荷兰帕纳科X'Pert powder型X射线衍射仪,Cu靶,管压40 kV,电流40 mA,扫描步长0.02°,速度8°/min,扫描范围5°~70°,对试样进行矿物组成分析。

表2 试验配比

Table 2 Test ratio

Sample	Molar ratio		CA content/ wt%	WS content/ wt%
	$n(\alpha\text{-MgO}) : n(\text{MgSO}_4)$	$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{MgSO}_4)$		
0%WS/MOS	8	20	0.3	—
5%CW/MOS	8	20	0.3	5
10%CW/MOS	8	20	0.3	10
15%CW/MOS	8	20	0.3	15
20%CW/MOS	8	20	0.3	20
25%CW/MOS	8	20	0.3	25
30%CW/MOS	8	20	0.3	30
5%CY/MOS	8	20	0.3	5
10%CY/MOS	8	20	0.3	10
15%CY/MOS	8	20	0.3	15
20%CY/MOS	8	20	0.3	20
25%CY/MOS	8	20	0.3	25
30%CY/MOS	8	20	0.3	30

Notes: CW—WS not calcined; CA—Citric acid; CY—WS calcined at 1 000℃ for 2 h; MOS—Magnesium oxysulfate.

2 结果与讨论

2.1 煅烧前后硅灰石粉的变化

2.1.1 硅灰石粉原矿 TG/DSC 变化

对硅灰石原矿粉进行综合热分析，实验结果见图 2。可知，WS 烧至 1 400℃ 时，总质量损失为 4wt%，其中质量损失最大的部分为 CaCO₃ 的分解 (CaCO₃ $\xrightarrow{\Delta}$ CaO + CO₂ ↑)，质量损失为 2.7wt%。同时，900~1 200℃ 质量损失为 0.45wt%，但无明显的吸热和放热峰，说明可能在此阶段开始发生晶型转变，由低温三斜硅灰石 (α-硅灰石) 转变为假硅灰石 (β-硅灰石)，因此此阶段可能是发生晶型转变所致^[18]。为了提倡节能减排，因此此试验煅烧 1 000℃。但此阶段是否真正能发生反应还需进一步研究。

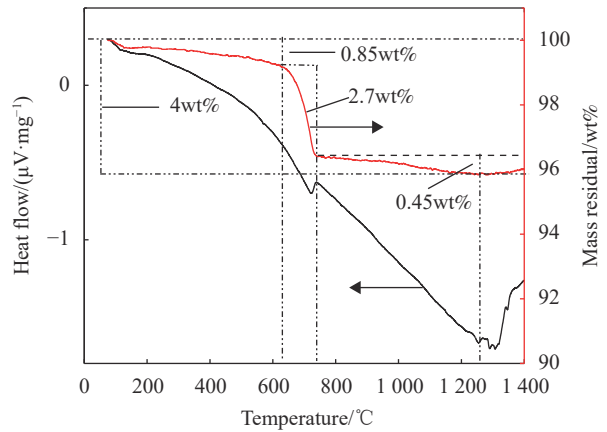
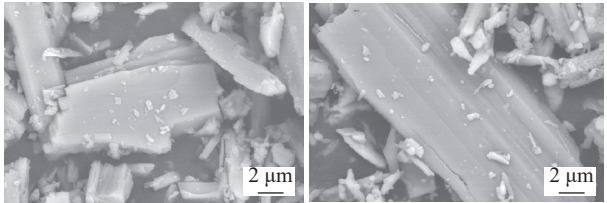


图2 WS 的 TG 和 DSC 曲线
Fig.2 TG and DSC curves of WS

2.1.2 煅烧对硅灰石纤维微观形貌的影响

使用 SEM 对煅烧前后硅灰石粉的微观形貌进行了分析，如图 3 所示。可以看出，煅烧后的硅灰石纤维的表面出现了部分裂纹，这主要是 CaCO₃ 分解生成 CO₂ 后造成的，同时煅烧后的硅灰石仍保持着纤维状结构，1 000℃ 煅烧对硅灰石的结构没有产生较大影响。



(a) Uncalcined WS (b) WS after calcination

图3 煅烧前后 WS 的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of WS before and after calcination

2.1.3 煅烧对硅灰石的 XRD 的影响及 pH 值变化

为了验证煅烧后的 WS 具有水化活性，对煅烧前后及煅烧后浸水 20 天的硅灰石粉进行了矿物组成分析，结果如图 4 所示。

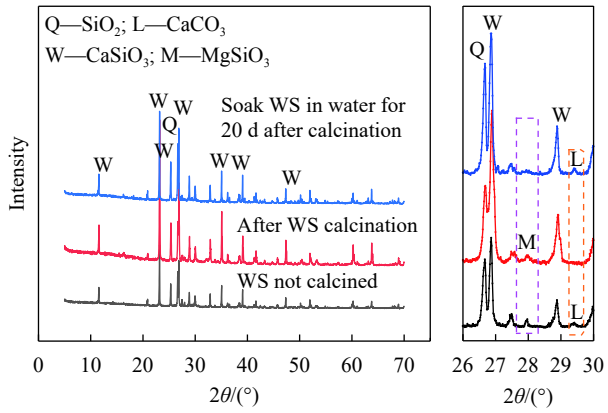


图4 煅烧前后 WS 及煅烧后浸水 20 天的 WS 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of WS before and after calcination and soaking in water after WS calcination for 20 days

可以看出，图谱中主要矿相包括硅酸钙、方石英及方解石相。煅烧前后的主要变化是煅烧后 2θ=29.46° 处的方解石的衍射峰消失，原因是 CaCO₃ 分解生成 CO₂，这与热分析曲线相对应，煅烧后的 WS 在浸水后又生成了 CaCO₃，原因是煅烧后产生的 CaO 与水反应后再与空气中的 CO₂ 反应最终生成了 CaCO₃，而煅烧后的硅灰石在浸水后 2θ=27.95° 处有一个钙钛矿结构的硅酸镁的衍射峰在浸水后消失了，说明煅烧后可能具有了水化活性，这与煅烧后硅灰石具有自胶凝特性有联系^[19]。

使用 pH 计对未煅烧 WS 和煅烧后 WS 的上清液进行测试，未煅烧 WS 的上清液 pH 为 9.35，煅烧后 WS 的上清液 pH 为 12.15，原因是煅烧后 CaCO₃ 分解产生了部分游离钙导致 pH 的上升，同时 pH 的高低也会影响 MOS 的力学性能^[24]。

2.1.4 煅烧对硅灰石反应活性的影响

为了验证 MOS 提供的碱性环境能激发煅烧后的硅灰石的水化活性，对煅烧后的硅灰石粉正常水化和 MgO 碱性环境下进行了 FTIR 和 NMR 分析，如图 5、图 6 所示。

如图 5 所示，682 cm⁻¹ 是硅灰石结构中 3 个重复排列的四面体中 Si—O—Si 的对称拉伸振动。1 010 cm⁻¹ 和 1 065 cm⁻¹ 处是 Si—O—Mg 的非对称伸缩振动峰，证明了 Si—O—Mg 化学键的生成，说明有新的硅质物相的生成。3 695 cm⁻¹ 的吸收峰

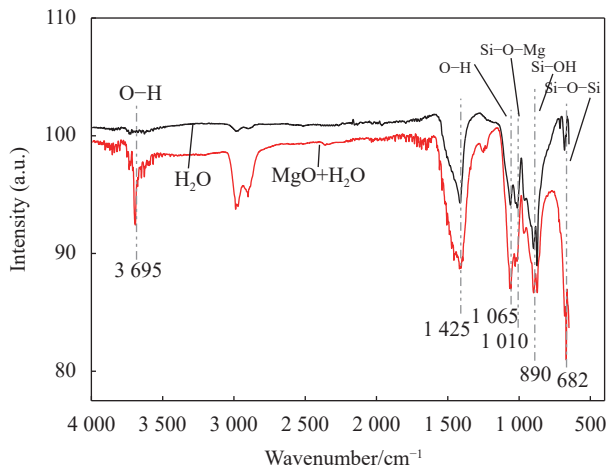


图5 煅烧后WS浸水及煅烧后的WS和MgO共混后浸水的FTIR图谱
Fig. 5 FTIR spectra of calcined WS immersed in water and calcined WS mixed with MgO immersed in water

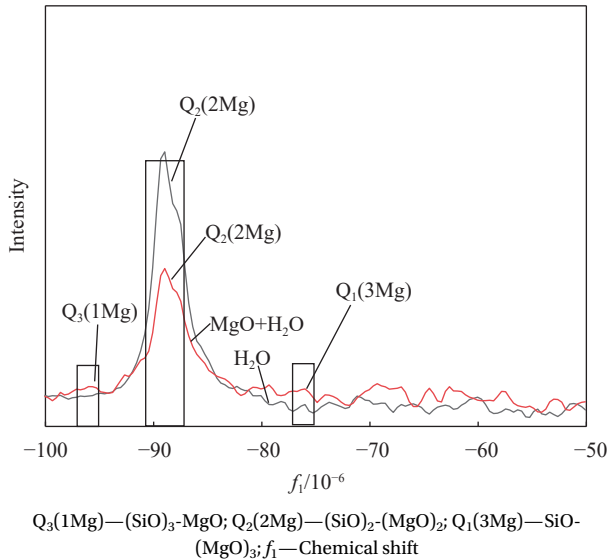


图6 煅烧后WS浸水及煅烧后WS和MgO共混后浸水的NMR图谱
Fig. 6 NMR spectra of calcined WS immersed in water and the mixture of calcined WS and MgO immersed in water

为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动。 $1\,425\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动的特征吸收峰,同时,在 890 cm^{-1} 处存在较明显的吸收峰,这是 $\text{Si}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ 非对称伸缩振动峰和 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动峰的出现说明了煅烧后 WS 在浸水后参与了水化反应,且煅烧后 WS 在 MgO 的碱性环境中的吸收峰更强,说明有更多硅质物相的生成且煅烧后 WS 在 MgO 的碱性环境中其水化作用更加明显。

Benhelal 等^[25] 证明了热处理会激发 ^{29}Si 活性,提出了 Si 配位 ($Q_n, n=1、2、3$) 对 Mg-硅酸盐的溶解程度的影响,发现了 Mg 溶解度对析出相结

构和 Mg 含量的影响,而具有 $Q_1(3\text{Mg})$ ($\text{SiO}-(\text{MgO})_3$)、 $Q_2(2\text{Mg})$ ($(\text{SiO})_2-(\text{MgO})_2$) 和 $Q_3(1\text{Mg})$ ($(\text{SiO})_3-\text{MgO}$) 3 种结构的 Mg-硅酸盐可以在碱性环境中析出,而在煅烧后 WS 的水溶液即为碱性溶液。如图 6 所示, ^{29}Si 的魔角旋转核磁共振 (Magic angle spinning-nuclear magnetic resonance, MAS-NMR) 进一步证实了硅灰石在煅烧后析出了有反应活性的可熔硅,使其煅烧后具有更好的胶凝性和反应活性,且煅烧后的 WS 会被 MgO 所产生的碱性环境影响,煅烧后的 WS 与 MgO 共混后 Q_2 的峰明显减弱且变宽^[26-27],说明煅烧后的 WS 在正常加水后结晶性较好、水化较弱,而在加入 MgO 后导致其结晶性变差,说明 MgO 的加入增强其水化反应,生成了更多有利于 MOS 体系的凝胶相。同时, Q_1 和 Q_3 的发现说明有 Mg-硅酸盐化学键的产生,生成了不定形的水化硅酸镁,这与煅烧后浸水的衍射图谱相对应,进一步说明煅烧后的 WS 具有一定的水化活性。

2.2 不同掺量硅灰石粉对 MOS 水泥力学性能的影响

图 7 为不同掺量的 WS 对 MOS 不同龄期抗压强度的影响。可见,随着龄期的增加,掺入 WS 后 MOS 的抗压强度逐渐增加,试样 28 天的抗压强度随掺量增加呈现先增加后减少的趋势。10%CW/MOS、15%CW/MOS、20%CW/MOS、25%CW/MOS 试样 28 天的抗压强度分别为空白对照组的 103.6%、100.1%、115.6%、109.7%; 10%CY/MOS、15%CY/MOS、20%CY/MOS、25%CY/MOS 试样 28 天抗压强度分别为空白对照组的 106.7%、109.3%、121.5%、110.9%。加入煅烧后的 WS 的试样对抗压强度的提升比加入未煅烧 WS 的试样明显。

图 8 为不同掺量的 WS 对 MOS 28 天抗折强度的影响。可知,在 WS 掺至 20wt% 时,其抗折强度随掺量的增加;当掺量大于 20wt% 时强度下降,说明最佳掺量为 20wt%;同时,5%CW/MOS、10%CW/MOS、15%CW/MOS、20%CW/MOS、25%CW/MOS 试样相对于空白组分别提高了 13.6%、24.2%、28.8%、37.9%、9.1%; 5%CY/MOS、10%CY/MOS、15%CY/MOS、20%CY/MOS、25%CY/MOS 试样相对于空白组分别提高了 15.2%、34.8%、42.4%、71.2%、19.7%;说明加入煅烧前后的 WS 均可提高 MOS 的抗折强度,加入煅烧后 WS 试样的抗折强度的提升比掺入未煅烧 WS 的试样明显。

2.3 WS 对 MOS 水化产物物相的影响

图 9 为不同掺量煅烧前后的 WS 对 MOS 体系

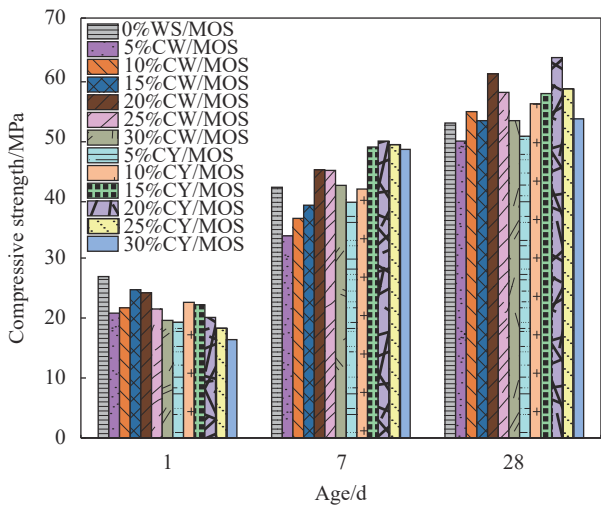


图7 各组试样不同龄期的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of each group of samples at different ages

物相组成的影响。可以看出，在 MOS 中掺入煅烧前后的 WS，MOS 的主要水化产物也是 517 相、水镁石、方镁石、碳酸镁和方石英。同时 MOS 体系中没有新相的生成，说明加入 WS 对 MOS 的水化产物没有影响。当掺量为 5wt%、10wt%、15wt%、20wt% 时，掺入煅烧前后的 WS 会使 517 相衍射峰增强，而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰则逐渐减小；当掺量为 25wt% 和 30wt% 时，517 相的衍射峰则逐渐减弱，而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰则逐渐增强，说明当掺入适量的 WS 有利于 517 相的发展，这与 WS/MOS 强度的发展相对应。

2.4 WS 对 MOS 体系孔隙及微观结构的影响

图 10 为 WS/MOS 复合体系孔径分布。表 3 为孔径分布的具体数值。WS/MOS 孔径主要在 100 nm

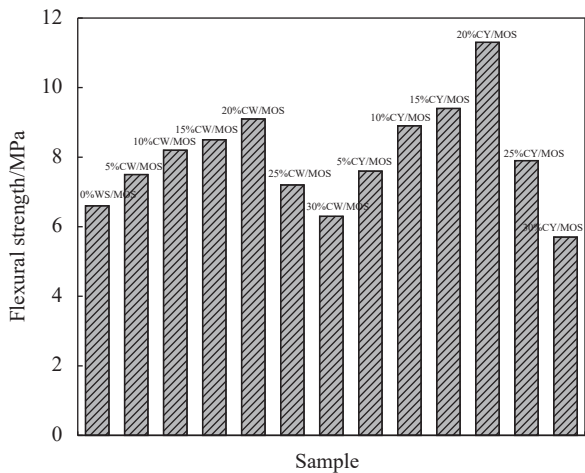


图8 各组试样养护 28 天后的抗折强度

Fig. 8 Flexural strength of each sample after 28 days of curing

以内，空白组总孔隙率最大，达到 12.9%，由于掺入 WS 的粒度较大，总孔隙率没有比较大的变化，说明影响 MOS 力学性能的主要原因是孔隙的大小，大于 100 nm 孔的比例也都大于掺入 WS 的组别，达到 34.63%，掺入 WS 后，降低了大于 100 nm 孔的比例，分别降至 28.88%、23.49%、26.05%、18.46%，而介于 10~100 nm 的孔比例相应提高，掺入煅烧后 WS 小于 10 nm 的孔的比例也都大于掺入未煅烧 WS 的试样，说明 WS 对整个 MOS 体系起到填充作用，改善了 MOS 的孔隙结构；煅烧后 WS 的总孔隙率和大于 100 nm 的孔比例比未煅烧 WS 更低，说明煅烧后 WS 的胶凝性更好，这是煅烧后 WS 水化活性与物理填充作用协同联动的结果，这与掺入煅烧后 WS 强度的提升更明显相对应。

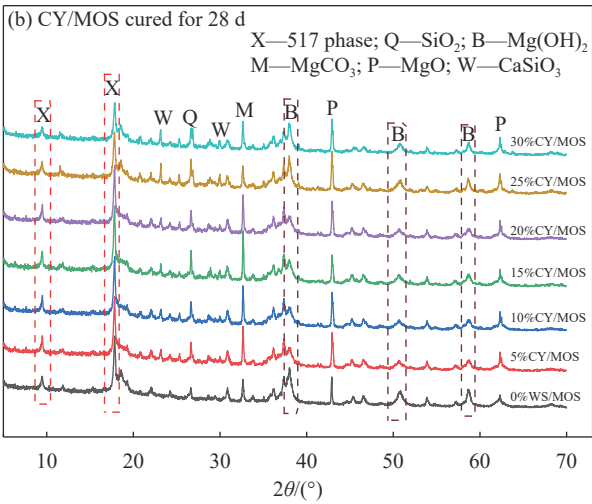
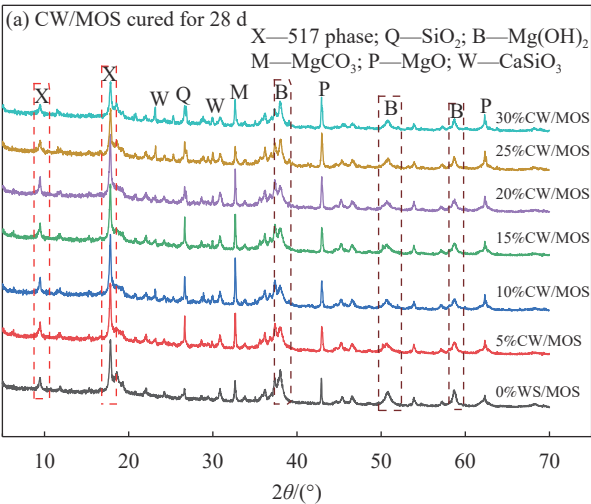


图9 各组试样养护 28 天的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of each group of samples cured for 28 days

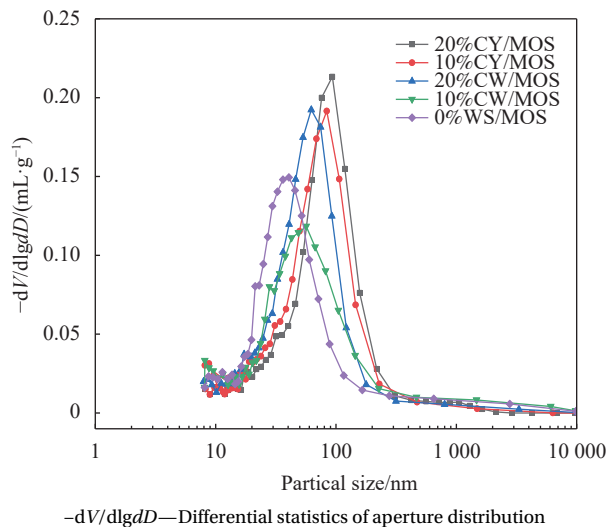


图 10 养护 28 天的 WS/MOS 复合体系孔结构的压汞法 (MIP) 测试

Fig. 10 Mercury intrusion porosimetry (MIP) test of the pore structure of WS/MOS composite system cured for 28 days

表 3 WS/MOS 养护至 28 天的孔径分布

Sample	Total intruded volume/ (mL·g ⁻¹)	Total porosity/ %	Volume of pore in each range/%		
			>100 nm	10-100 nm	<10 nm
0%WS/MOS	0.1294	12.9132	34.63	64.05	1.32
10%CW/MOS	0.1220	12.2003	28.88	68.54	2.58
20%CW/MOS	0.1285	12.8457	23.49	75.04	1.47
10%CY/MOS	0.1100	11.0001	26.05	71.02	2.93
20%CY/MOS	0.1101	11.0141	18.46	79.63	1.91

图 11(a)、图 11(c)、图 11(b)、11(d) 为 20%CW/MOS 和 20%CY/MOS 养护 28 天后相同倍数下的 SEM 图像。可以看出未煅烧 WS 与 MOS 体系的结合处有明显的缝隙且界限分明，而煅烧后 WS 与 MOS 体系界面的结合更紧密，因此掺入煅烧后 WS 的试样总孔隙率和大于 100 nm 孔的比例比掺入未煅烧 WS 低，导致 MOS 力学性能的提升更明显。

图 11(c)、图 11(d) 为掺入煅烧后 WS 的 MOS 微观形貌图像，可以发现煅烧后 WS 表面有许多类似于 517 相的晶须。图 11(e) 为图 11(c) 的局部 EDS 图谱，由 Mg、Si、Ca、S、O 元素的分布和 517 相的元素原子比 (M : O : S=6.98 : 10.01 : 0.99)，可确定 WS 表面为 517 相，而在掺入未煅烧 WS 的 MOS 中却未有此发现，说明 517 相可以在煅烧后的 WS 上生长，煅烧后的 WS 比未煅烧的 WS 与 MOS 体系的联系更紧密，硅灰石纤维与 517 相界面结合良好，最大程度地利用了硅灰石微纤维的增韧效果和水化活性，导致抗折强度的提升更加明显。

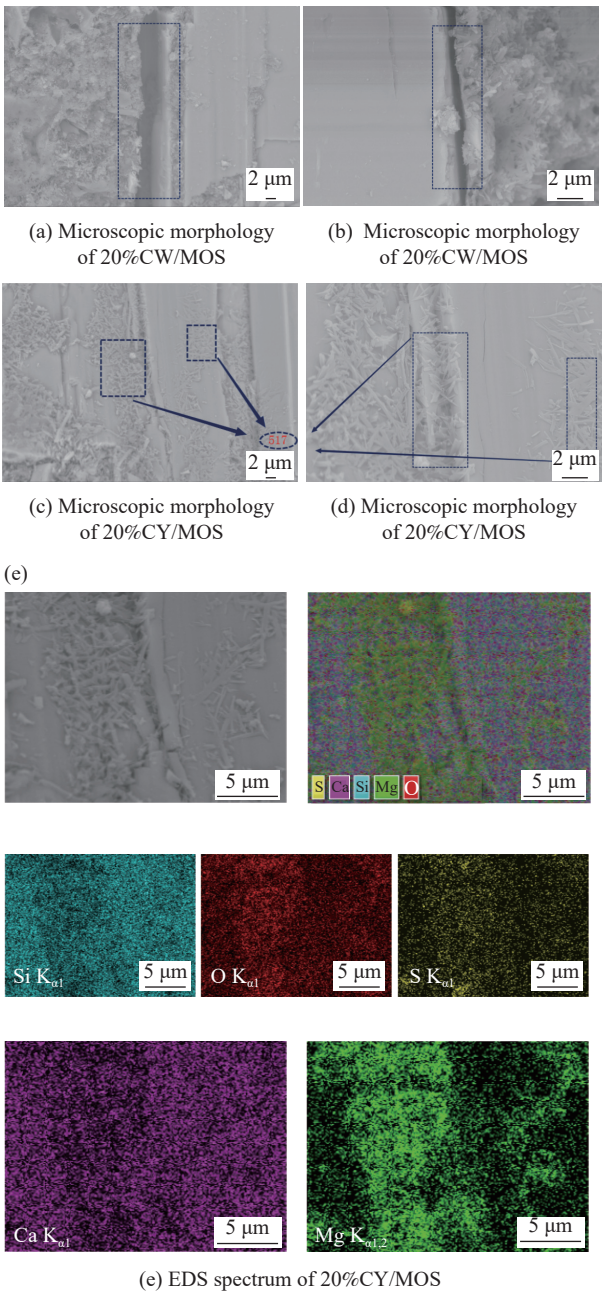


图 11 ((a)-(d)) 20%CW/MOS 和 20%CY/MOS 养护 28 天后的 SEM 图像；
(e) 20%CY/MOS 养护 28 天后的 EDS 图谱

Fig. 11 ((a)-(d)) SEM images of 20%CW/MOS and 20%CY/MOS cured for 28 days; (e) EDS spectrum of 20%CY/MOS cured for 28 days

图 12 为 20%CW/MOS 和 20%CY/MOS 经过抛光处理后的 EDS 图谱。从电子图像和元素分布可以看出，掺入未煅烧 WS 与 MOS 分界处有明显的界面且元素分布的界限比较明显，而掺入煅烧后 WS 与 MOS 界面比较模糊，且煅烧后 WS 元素扩散趋势与图 11(c)、图 11(d) 相对应，即煅烧后的 WS 与 MOS 有较好的界面相容性，煅烧后 WS 表面环境更有利于 517 相的生长，说明煅烧后的

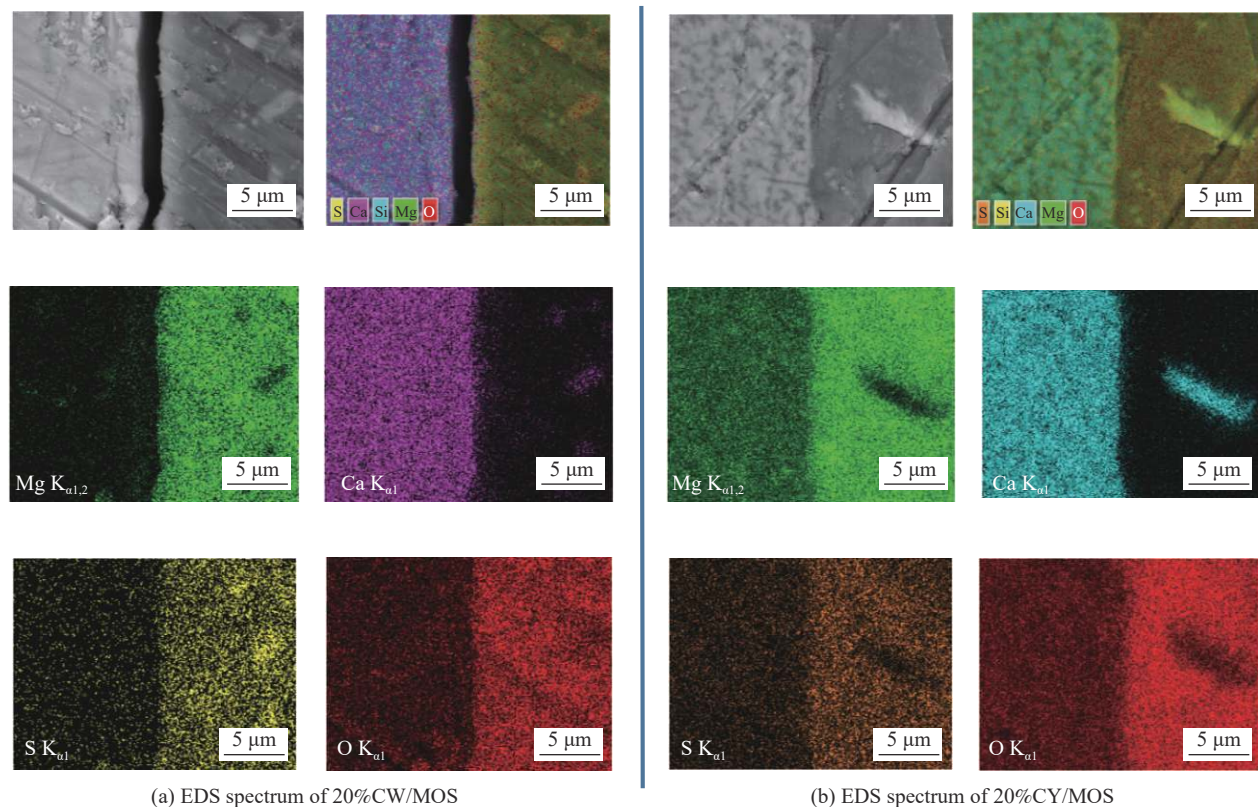


图 12 利用 SEM 观察 20%CW/MOS 和 20%CY/MOS 养护 28 天后的 EDS 图谱

Fig. 12 Observation of EDS spectra of 20%CW/MOS and 20%CY/MOS cured for 28 days using SEM

WS 与 MOS 的结合更紧密且提高了基体致密度，这与孔径分布相对应，从而提高了 MOS 抗压、抗折强度。

3 结论

(1) 掺入硅灰石 (WS) 有利于硫氧镁水泥 (MOS) 力学性能的提升，煅烧后 WS 对其力学性能的提升更加明显。当煅烧前后 WS 掺量为 20wt% 时效果最佳，MOS 的抗折强度和抗压强度达到最大值，抗折强度分别增加 37.9% 和 71.4%；抗压强度分别增加 15.6% 和 21.2%。

(2) 煅烧会激发 WS 水化活性且 MgO 提供的碱性环境对其反应活性的激发效果更佳，煅烧后的 WS 对 MOS 力学性能的提升较大且两者有较好的界面相容性，同时 517 相 ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 还可以在煅烧后的 WS 上生长。相同掺量下，煅烧后 WS 纤维增韧效果更好，更有利于 MOS 力学性能的提升。

(3) 加入 WS 有利于 MOS 的孔隙结构，降低了大于 100 nm 孔的比例，当煅烧前后 WS 掺量 20wt% 时，分别从 34.63% 降至 23.49% 和 18.46%，MgO 提供的碱性环境对 WS 水化活性的激发进一

步导致了加入煅烧后的 WS 的孔隙结构更优。

(4) WS 掺入 MOS 中，可显著改善其性能。同时，添加一些硅灰石可以减少轻烧氧化镁的使用量，可以减少能耗，更加符合当前社会低碳环保的发展要求。

参考文献：

- [1] WU C, YU H, ZHANG H, et al. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement[J]. *Materials and Structures*, 2015, 48: 907-917.
- [2] 柳俊哲, 孙武, 巴明芳, 等. 碳化对水泥石中硫元素分布的影响[J]. *建筑材料学报*, 2015, 18(3): 477-481.
LIU Junzhe, SUN Wu, BA Mingfang, et al. The effect of carbonization on the distribution of sulfur elements in cement paste[J]. *Journal of Building Materials*, 2015, 18(3): 477-481(in Chinese).
- [3] URWONGSE L, SORRELL C A. Phase relations in magnesium oxysulfate cements[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, 63(9-10): 523-526.
- [4] WANG R, QIN L, GAO X. Mechanical strength and water resistance of magnesium oxysulfate cement based lightweight materials[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 109: 103554.
- [5] WANG N, YU H, BI W, et al. Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate

- cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 169: 697-704.
- [6] LIU H, YU Y, LIU H, et al. Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 191: 311-319.
- [7] GU K, MAIERDAN Y, CHEN B. Effects of ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA) and its disodium salt derivative (EDTA-Na) on the characteristics of magnesium oxysulfate (MOS) cement[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 232: 109654.
- [8] BA M, GAO Q, MA Y, et al. Improved hydration and properties of magnesium oxysulfate (MOS) cement using sodium silicate as an additive[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267: 120988.
- [9] ZHANG N, YU H, GONG W, et al. Effects of low-and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 230: 116951.
- [10] 靳凯戎, 许星星, 陈啸洋, 等. 花岗岩石粉对硫氧镁水泥抗压强度和耐水性的影响[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(8): 767-772, 780. JIN Kairong, XU Xingxing, CHEN Xiaoyang, et al. The effect of granite powder on the water resistance of magnesium oxysulfide cement[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(8): 767-772, 780(in Chinese).
- [11] GUO T, WANG H, YANG H, et al. The mechanical properties of magnesium oxysulfate cement enhanced with 517 phase magnesium oxysulfate whiskers[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 150: 844-850.
- [12] RUNCEVSKI T, WU C, YU H, et al. Structural characterization of a new magnesium oxysulfate hydrate cement phase and its surface reactions with atmospheric carbon dioxide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(11): 3609-3616.
- [13] 胡智洪, 关岩, 毕万利. 含镁碳酸盐矿物对硫氧镁水泥耐水性的影响[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(2): 184-190. HU Zhiqi, GUAN Yan, BI Wanli. The effect of magnesium carbonate minerals on the water resistance of magnesium oxysulfide cement[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(2): 184-190(in Chinese).
- [14] 房卉, 毕万利, 张婷婷, 等. 铝酸盐水泥对硫氧镁水泥强度和耐水性的影响[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(4): 367-374. FANG Hui, BI Wanli, ZHANG Tingting, et al. Effect of aluminate cement on strength and water resistance of magnesium oxysulfide cement[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(4): 367-374(in Chinese).
- [15] 李振国, 王博, 刘博, 等. 玻璃纤维增强碱式硫酸镁水泥耐久性研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(9): 2904-2907. LI Zhenguo, WANG Bo, LIU Bo, et al. Study on the durability of glass fiber reinforced alkaline magnesium sulfate cement[J]. *Silicate Bulletin*, 2018, 37(9): 2904-2907(in Chinese).
- [16] 汪先三. 硅灰石开发利用及发展趋势[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2016(1): 13-15. WANG Xiansan. Development, utilization and development trend of wollastonite[J]. *Introduction to China's Non-metallic Mining Industry*, 2016(1): 13-15(in Chinese).
- [17] 李渴, 彭春艳, 魏博, 等. 国外硅灰石资源开发利用情况[J]. *建材世界*, 2019, 40(5): 12-16. LI Ke, PENG Chunyan, WEI Bo, et al. Development and utilization of wollastonite resources abroad[J]. *Building Materials World*, 2019, 40(5): 12-16(in Chinese).
- [18] WAHAB M A, LATIF I A, KOHAIL M, et al. The use of wollastonite to enhance the mechanical properties of mortar mixes[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 152: 304-309.
- [19] HE Z, SHEN A, LYU Z, et al. Effect of wollastonite microfibers as cement replacement on the properties of cementitious composites: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 261: 119920.
- [20] 骆超群. 煅烧硅灰石的结构与特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018. LUO Chaoqun. Study on the structure and characteristics of calcined wollastonite[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018(in Chinese).
- [21] ZHENG Y, WANG C, ZHOU S, et al. The self-gelation properties of calcined wollastonite powder[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 290: 123061.
- [22] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土用水标准: JGJ 63—2006[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006. Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Concrete water standard: JGJ 63—2006[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006(in Chinese).
- [23] 国家质量技术监督局. 水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法): GB/T 17671—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999. State Bureau of Quality and Technical Supervision. Method of testing cements—Determination of strength: GB/T 17671—1999[S]. Beijing: Standards Press of China, 1999(in Chinese).
- [24] GUAN Y, HU Z, ZHANG Z, et al. Effect of hydromagnesite addition on the properties and water resistance of magnesium oxysulfate (MOS) cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 143: 106387.
- [25] BENHELAL E, HOOK J M, RASHID M I, et al. Insights into chemical stability of Mg-silicates and silica in aqueous systems using ^{25}Mg and ^{29}Si solid-state MAS NMR spectroscopy: Applications for CO_2 capture and utilisation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127656.
- [26] DUNG N T, HOOPER T J N, UNLUER C. Enhancing the performance of MgO-activated slag-fly ash mixes by accelerated carbonation[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2020, 42: 101356.
- [27] ZHANG Y, ZHAO Q, GAO Z, et al. Nanostructural evolution of $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel formed by the cubic and orthorhombic ye'elimite clinkers of calcium sulfoaluminate cements in an ultra-wide hydration temperature range[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 150: 106607.