

碳化对加填料氯氧镁胶凝材料力学性能的影响

曼阳阳^{1,2,3}, 肖学英^{1,2}, 董金美^{1,2}, 李颖^{1,2}, 文静^{1,2},
常成功^{1,2}, 郑卫新^{1,2}, 黄青^{1,2,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:以添加不同掺量填料的氯氧镁水泥(MOC)试件为基体,在空气和碳化箱中分别养护至规定龄期,研究碳化对掺加填料 MOC 力学性能的影响,并与空气环境进行对比,运用 XRD 和 SEM 分析碳化后水化产物和微观结构的变化规律。结果表明,28 d 龄期内,随着填料掺量的增加 MOC 试件碳化后的抗折强度均有所增加,碳化后的抗压强度均有提升,碳化过程反应生成了 MgCO_3 ,不同碳化龄期的主要物相均为 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5 相),而掺加填料不影响 MOC 的水化产物的组成。

关键词:氯氧镁胶凝材料;碳化;水化产物;力学性能;微观结构

中图分类号:TQ177.5

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)04-0042-07

氯氧镁胶凝材料(Magnesium Oxychloride Cement, MOC)也称为氯氧镁水泥,是由 Sorel^[1]发明于 1867 年,其主要由轻烧 MgO 、 MgCl_2 和 H_2O 按照一定比例配制而成。与普通硅酸盐水泥相比, MOC 具有诸多优点,如早强、高强^[2-4]、耐火^[5-6]、耐磨^[5,7]、凝结硬化快和易养护等,在土木工程建设和交通工程建设等领域有着广泛的应用^[8-10]。

活性矿物废渣填料通过改变 MOC 水化产物的结晶形貌或形成胶状絮凝物或聚合物网络结构填充在毛细孔中,从而有效提高 MOC 的力学性能^[11]。研究表明,在室外受大气中二氧化碳和水蒸气的作用,未经改性或改性效果差的 MOC 中水化产物 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5 相)和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3 相)会同时发生分解—碳化作用和碳化—分解作用,其初级分解产物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,初级碳化物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1·1·2·6),终极碳化产物为

$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4·1·4)及 MgCO_3 等,其中 MOC 结构中大量形成 4·1·4,是导致其耐久性失效的根本原因^[12-15]。

本文以添加不同掺量填料的 MOC 试件为基体,将其分别在室内空气和碳化箱 2 种条件下养护至 3 d、7 d、14 d、28 d 龄期,研究碳化对掺加填料 MOC 力学性能的影响规律,并与空气环境进行对比;同时利用 XRD、SEM 分析碳化 28 d 时水化产物和微观结构的变化规律。

1 实验

1.1 实验原料

1)轻烧氧化镁粉 产自辽宁海城,外观呈米黄色粉末,采用加水水合法^[16-17]测得活性(MgOa)为 55.00%,化学成分见表 1。

收稿日期:2018-08-02;修回日期:2018-09-10

基金项目:西宁市重大科技专项(2019-Z-08);青海省科技成果转化专项(2018-NN-152,2019-GX-165);青海省“高端创新人才千人计划”;中国科学院青年创新促进会项目(2018467,2019423)

作者简介:曼阳阳(1993-),女,硕士,研究方向为镁质凝胶材料。Email:manyang1016@yeah.net;2235296105@qq.com。

通信作者:肖学英(1964-),男,研究员。主要从事镁水泥材料及应用方面的研究。Email:xiaoxy@isl.ac.cn。

表 1 轻烧氧化镁粉化学成分							
Table 1 The chemical composition of magnesia							%
组 成	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	烧失量	MgOa
含 量	85.96	1.29	1.28	6.03	0.57	4.87	55.00

表 2 水氯镁石化学成分							%
Table 2 The chemical composition of bischofite							%
组 成	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	MgSO ₄	水不溶物	
含 量	46.43	0.21	0.36	0.01	0.02	0.07	

- 2)盐湖氯水镁石 产自青海格尔木,主要成分为六水氯化镁(MgCl₂·6H₂O),外观呈白色片状,用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)分析其化学成分见表2。
- 3)水 自来水。
- 4)二氧化碳 西宁星炜气体工业有限责任公司。
- 5)填料 课题组自制。

1.2 实验方法

本实验固定 MgOa:MgCl₂:H₂O 的物质的量比为 7:1:15。将六水氯化镁溶于水,配制成 25°Be'的氯化镁溶液备用。按照原料配比称取轻烧氧化镁和氯化镁溶液混合,充分搅拌制备成均匀的料浆,加入占轻烧氧化镁质量为 0%、5%、10%、15% 的填料,浇筑成型 40 mm×40 mm×160 mm 试件,(24±2)h 后脱模。分别放入碳化箱和实验室内养护,其中碳化箱温度为(20±2)℃,相对湿度为(70±5)%,箱内二氧化碳浓度为(20±3)%,实验室温度为室温,相对湿度(50±10)%,分别取 3 d、7 d、14 d、28 d 龄期的试件用 HYE-300B 型水泥抗折抗压试验机测定其抗折强度和抗压强度。破型后的试样用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成,用 JSM-5610LV/INCA 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 碳化对 MOC 抗折强度的影响规律

图 1(a)(b) 分别为室内空气养护下和二氧

化碳养护下添加不同掺量填料的 MOC 的抗折强度随养护龄期的变化。由图可知,不同掺量填料在空气和二氧化碳养护下,其抗折强度均呈总体上升趋势。随着掺量的增加,所有龄期的变化趋势相似,且其抗折强度相差不大,只有小幅度波动,在二氧化碳养护条件下,碳化后随着填料掺量的增加,相同龄期的试件抗折强度差别较大,且成减小的趋势。造成这种现象的原因分析为,在快速碳化过程中保持强度的 5 相在二氧化碳作用下逐步分解生成 MgCO₃,且随着填料掺量的增加,孔隙增多,试件与二氧化碳的接触面积变大,抗折强度越低。3 d 龄期时,经过碳化后未掺加填料的试件抗折强度变化最大,且抗折强度增大,掺加填料 5% 的试件抗折强度也有相应的提高,但掺加填料 10% 和 15% 的试件其抗折强度均有不同程度的减小。7 d 龄期时,经过碳化后未掺加填料和掺加 5%、10% 填料的试件其抗折强度均有大幅度提高,掺加填料 15% 的试件其抗折强度下降。14 d 龄期时,经过碳化后未掺加填料和掺加填料 5%、10%、15% 的试件其抗折强度均有不同程度的提高,其中未掺加填料的试件其抗折强度提高幅度最大,掺加填料 10% 的提高幅度最小。28 d 龄期时,未掺加填料和掺加填料 5%、10%、15% 的试件经碳化以后抗折强度均有小幅度增加。综上所述,经过碳化后的未掺加填料的 MOC 试件抗折强度在不同龄期均有不同程度的提升,随着掺量的增加,碳化后的 MOC 试件抗折强度均有所下降。

2.2 碳化对 MOC 抗压强度的影响规律

图 2(a)(b) 分别为室内空气养护下和二氧化碳养护下添加不同掺量填料的 MOC 的抗压强

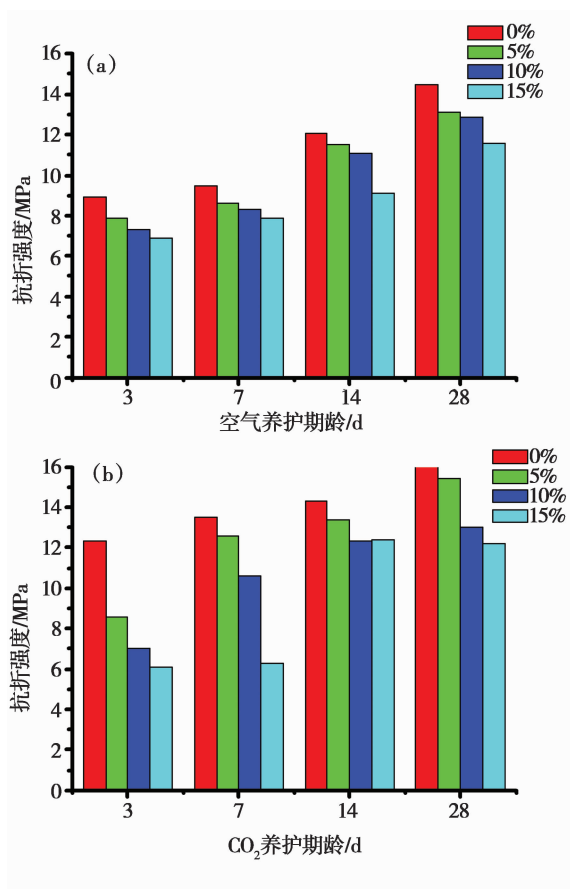


图 1 抗折强度随养护龄期的变化

Fig. 1 Change in flexural strength with age of curing

度随养护龄期的变化。由图可知,不同掺量填料在空气和二氧化碳养护下,其抗压强度均呈总体上升趋势。且在空气中养护的试件在 14 d 龄期后呈现平稳的趋势,而经过碳化后的试件变化幅度较大,其抗压强度有升高的趋势。在空气养护条件下,随着掺量的增加,试件各龄期时的抗压强度变化趋势相似,原因分析为填料的加入填充了孔隙和孔道从而使其强度增加。在二氧化碳养护条件下,随着掺量的增加,在相同龄期,抗压强度呈现逐渐减小的趋势。3 d 龄期时,经过碳化后掺加 10% 填料的试件抗压强度变化最大,且抗压强度增大,未掺加填料和掺加填料 5%、10% 的试件抗压强度也有相应的提高。7 d 龄期时,经过碳化后的未掺加填料和掺量 15% 的试件其抗压强度有小幅减少,掺加填料 5%、10% 的试件其抗压强度均有不同程度的增高。14 d 龄期时,经过碳化后未掺加填料的试件其抗压强度有所下降,掺加填料 5%、10% 的试件其抗压强度均有不

同程度的提高,掺加填料 15% 的试件其抗压强度基本保持不变。28 d 龄期时,所有掺量的试件其抗压强度均有小幅度的增加。综上所述,掺加填料的 MOC 试件的抗压强度在碳化后均有提升,且随着掺量的增加而减小。

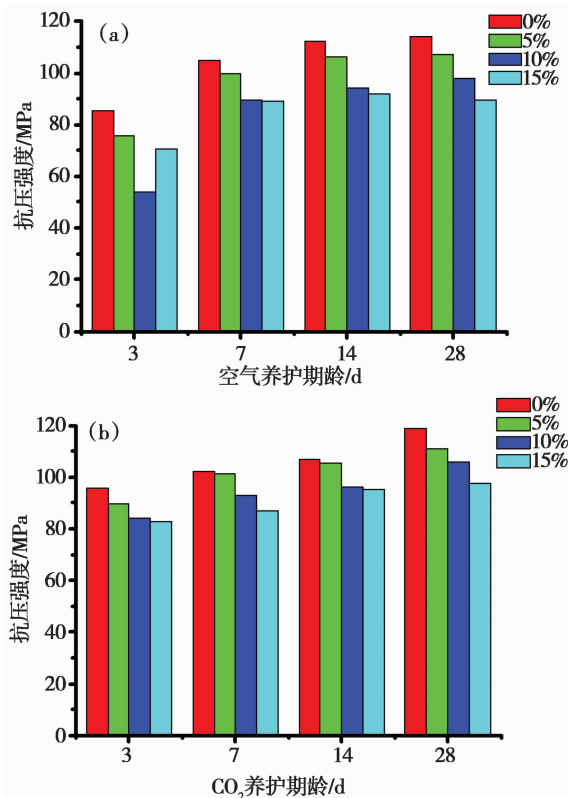


图 2 不同掺量复合改性剂抗压强度变化

Fig. 2 Change in compressive strength of composite modifiers with different blending amounts

2.3 碳化对 MOC 质量的影响

图 3 为掺加不同填料的 MOC 试件分别在空

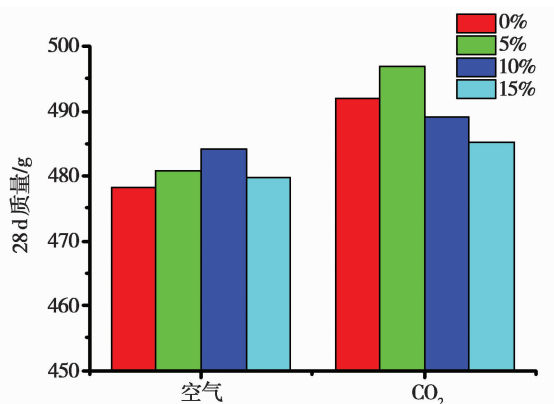


图 3 28 d 龄期质量对比

Fig. 3 Comparison of 28 d age Mass

气和二氧化碳养护下 28 d 龄期时的质量对比图。由图可知,碳化后的试件的质量总体较高,所有掺量的试件在碳化后质量都有不同幅度的提高。原因分析为在二氧化碳养护下,试件进行碳化分解,生成 MgCO_3 进而导致质量的相对增加。

2.4 碳化对 MOC 物相的影响

图 4 为掺加 0%、5%、10%、15% 填料 MOC 试件二氧化碳养护 3 d 的 XRD 图谱。图 4 为掺加 0%、5%、10%、15% 填料 MOC 试件二氧化碳养护 28 d 的 XRD 图谱。由图 4 和图 5 可知,四组试件的物相组成相似,主要物相是 $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 即 518 相、 MgCO_3 、 MgO 、 SiO_2 , 其中,518

相、 MgCO_3 、 MgO 含量较多。对比参照图谱可知,填料加入 MOC 试件中没有生成新的水化产物。518 相是水化反应的产物, MgO 来源于未反应的原料,微量的 SiO_2 来源于原料中的杂质,对比图 4 和图 5 的 XRD 图谱,图 5 中 MgCO_3 峰高大于图 4 MgCO_3 峰高,说明经过 28 d 碳化后 MgCO_3 量增多,且来源于碳化过程的反应。这也解释了碳化前后质量的变化。而碳化后试件强度仍有所增加,原因分析为保持强度的 518 相增加量较多, MgCO_3 增加量在 28d 龄期内不足以使试件强度降低,相反, MgCO_3 填充了试件孔隙,试件的密实度增加,强度增加。

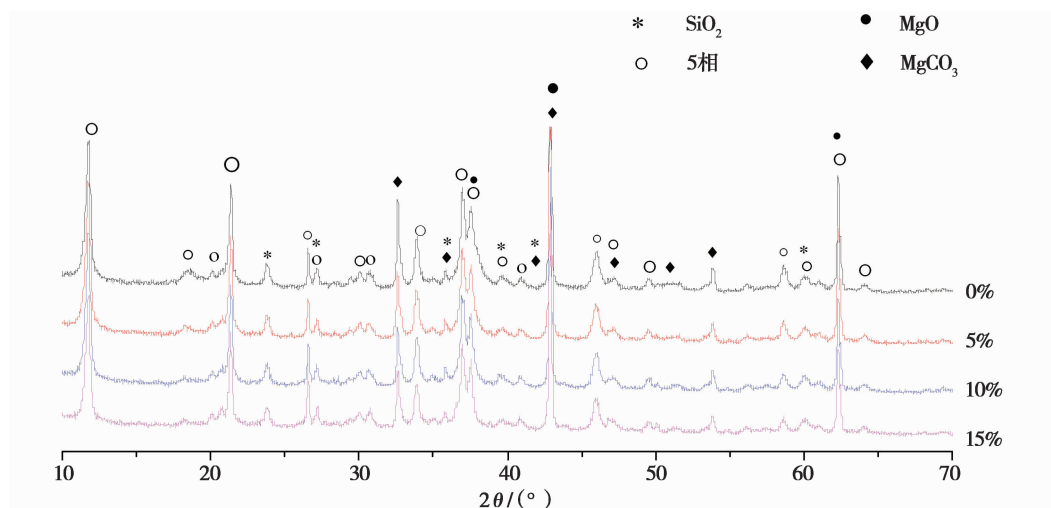


图 4 二氧化碳养护 3 d 试件 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of 3 d carbon dioxide curing

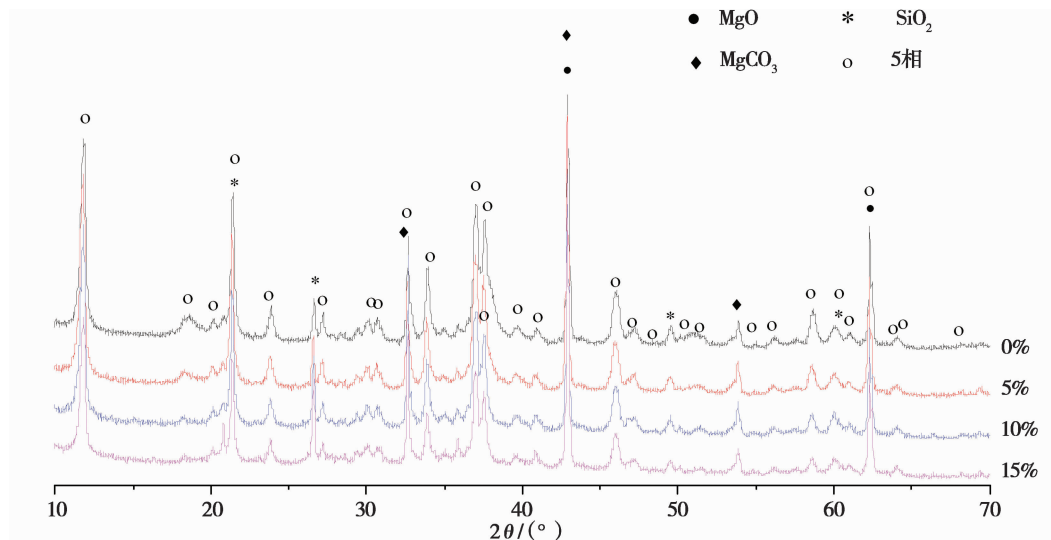


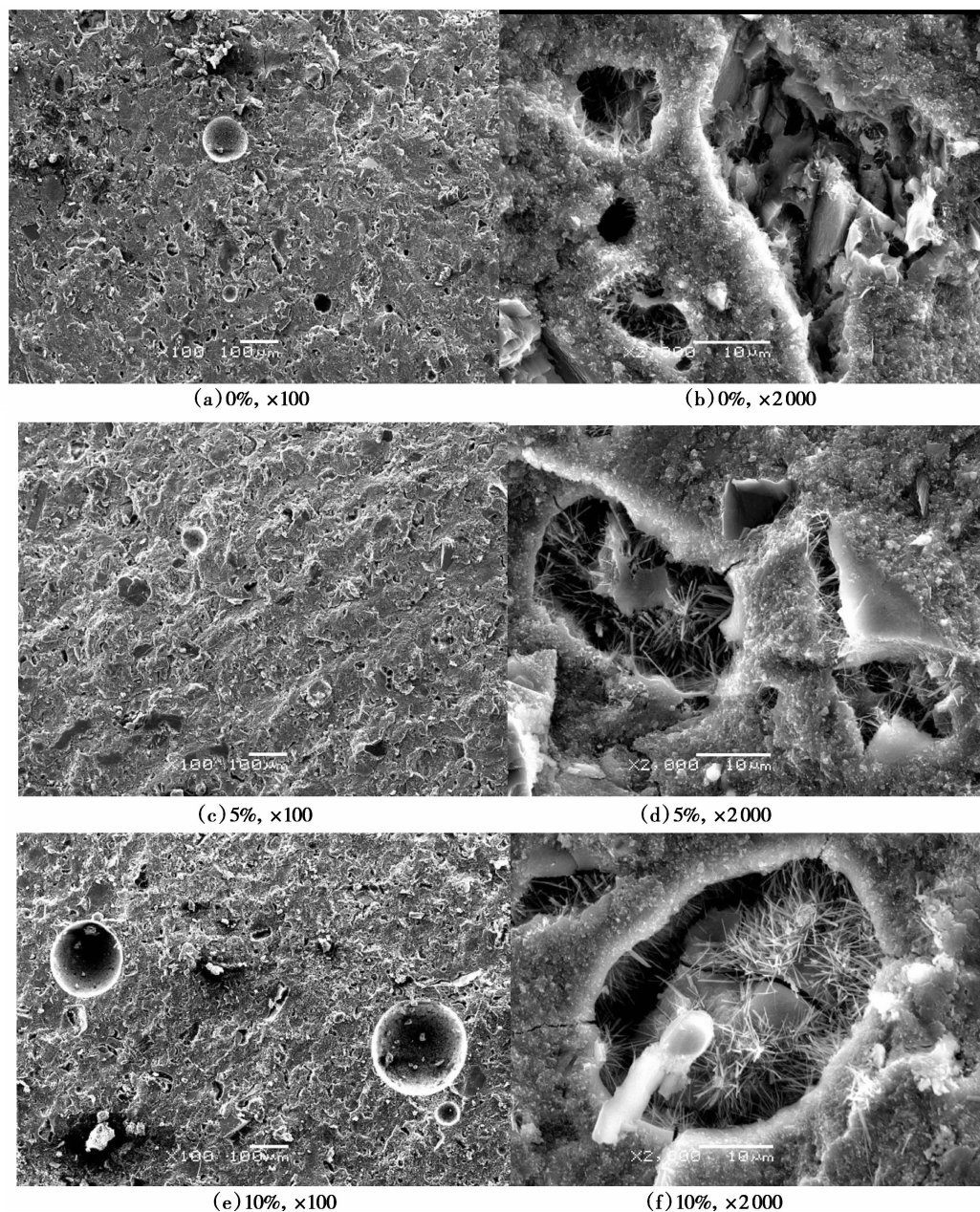
图 5 二氧化碳养护 28 d 试件 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of 28 d carbon dioxide curing

2.5 微观形貌

图 6 是不同填料掺量二氧化碳养护 28 d 的 SEM 图。从图 6 可以看出, MOC 试件表面上存在许多的孔隙和裂缝, 且孔径较大, 随着掺量的增加, 孔隙和裂缝越明显, 孔径有所增大, 这导致 MOC 试件的强度有所下降。从图 6(d)、(f)、(h) 可知, 随着掺量的增加, 碳化后的 MOC 试件的形貌有明显的变化, 针状晶体逐渐增多, 试件表面结构变得松散, 其中, 掺加填料 15% 的 MOC 试件表

面孔径最大, 针状晶体最多, 这是导致其强度相对较低的原因。相反, 掺量 5% 的 MOC 试件形成较多的针状晶体, 这种针状晶体相对均匀的分布在胶凝状晶体中, 形成交叉互联的结构, 这种结构可能是导致碳化后相较于空气中养护的试件其强度增加的原因和其强度高于其他掺加填料试件的原因。同时也说明填料掺量有最佳值, 这有待进一步探索。图 6(b) 主要为少量针状晶体分布在胶凝状晶体中, 这种交叉分布的结构是 MOC 试件在碳化后保持良好强度的原因。



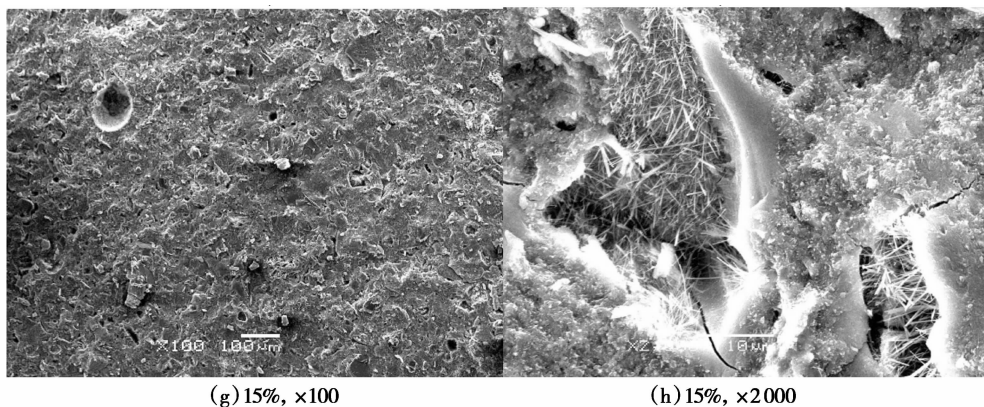


图6 二氧化碳养护 28 d 试件 SEM 图谱

Fig. 6 SEM image of carbon dioxide curing 28 d specimen

3 结 论

1) 28 d 龄期内,未掺加填料的 MOC 试件经过碳化后的抗折强度在不同龄期均有不同程度的提升,随着掺量的增加,碳化后的 MOC 试件抗折强度均有所下降。

2) 28 d 龄期内,掺加填料的 MOC 试件的抗压强度在碳化后各个龄期均有提升,且随着掺量的增加而减小。

3) XRD 分析说明,碳化过程的反应生成了 MgCO_3 , 填料加入 MOC 试件中没有生成新的水化产物,说明该材料具有吸收二氧化碳的作用,对生态环境的保护具有积极的意义。

4) 少量针状晶体分布在胶凝状晶体中,这种交叉分布的结构是 MOC 试件在碳化后保持良好强度的原因。

参考文献:

- [1] Sorrel S. On a new magnesium cement [J]. *Comptes Rendus - Academies Sciences*, 1867, 65: 102 - 104.
- [2] Beaudoin J J, Ramachandran V S. Strength development in magnesium oxychloride and other cements [J]. *Cement & Concrete Research*, 1975, 5(6): 617 - 630.
- [3] Xu B, Ma H, Hu C, *et al.* Influence of cenospheres on properties of magnesium oxychloride cement-based composites [J]. *Materials and Structures*, 2016, 49(4): 1319 - 1326.
- [4] Ma H, Xu B, Li Z. Magnesium potassium phosphate cement paste: Degree of reaction, porosity and pore structure [J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 65: 96 - 104.
- [5] Li Z, Chau C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(6): 866 - 870.
- [6] Montle J, Mayhan K G. Magnesium oxychloride as a fire retardant material [J]. *J Fire Flammabil/Fire Retard Chem*, 1974, 1: 243 - 254.
- [7] Chau C K, Chan J, Li Z. Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2009, 31(4): 250 - 254.
- [8] 王明英,肖学英,王继东,等.白云石镁水泥材料的初步研究 [J]. *盐湖研究*, 2012, 20(1): 44 - 48.
- [9] 王雪,丁益民.镁水泥的应用研究与进展 [J]. *粉煤灰综合利用*, 2013, (4): 53 - 55.
- [10] 镁制胶凝材料及制品技术 [M]. 北京:中国建材工业出版社, 2016.
- [11] 涂平涛.影响氯氧镁胶凝材料制品性能因素分析 [J]. *新型墙材*, 2004, (9): 32 - 34, 22 - 22.
- [12] 刘倩倩,余红发. 自然环境下氯氧镁水泥的长期水化产物及其相转变规律 [J]. *盐湖研究*, 2008, 16(4): 15 - 20.
- [13] 李颖. 氯氧镁水泥的溶蚀动力学、强度退化规律及抗水性快速评价方法 [D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所, 2012.
- [14] 董金美,余红发,张立明. 水合法测定活性 MgO 含量的试验条件研究 [J]. *盐湖研究*, 2010, 18(1): 38 - 41.
- [15] 余红发,董金美,刘倩倩,等. 高性能玻璃纤维增强氯氧镁水泥的加速寿命试验与微观机理 [J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(1): 111 - 116.

Effect of Carbonization on Mechanical Properties of Filled Magnesium Oxychloride Cementitious Materials

MAN Yang-yang^{1,2,3}, XIAO Xue-ying^{1,2}, DONG Jin-mei^{1,2}, LI Ying^{1,2}, WEN Jing^{1,2},
CHANG Cheng-gong^{1,2}, ZHENG Wei-xin^{1,2}, HUANG Qing^{1,2,3}

- (1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*
2. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China;*
3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: The magnesium oxychloride cement (MOC) specimens with different filler contents were added as the matrix, and were respectively maintained in the air and carbonization tanks to the specified age. The effects of carbonization on the mechanical properties of the mixed filler MOC were studied and compared with the air environment. The XRD and SEM were used to analyze the changes of hydration products and microstructure after carbonization. During the 28-day period, the results showed that with the increase of filler content, the flexural strength of MOC specimens increases after carbonization, and the compressive strength after carbonization increases. The carbonation process produces MgCO_3 , and the main phases of different carbon ages are average. It is $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (phase 5), and the addition of filler does not affect the composition of the hydration product of MOC.

Key words: Magnesium oxychloride gelling materials; Carbonization; Hydration products; Mechanical properties; Microstructure