

文章编号:1007-9629(2022)04-0360-07

# MgO 活性和摩尔比对碱式硫酸镁水泥强度的影响机理

吴成友<sup>1,2,\*</sup>, 苗梦<sup>1</sup>, 余红发<sup>1,3</sup>

(1. 青海大学 土木工程学院, 青海 西宁 810016; 2. 青海大学 青海省建筑节能材料与工程安全重点实验室, 青海 西宁 810016; 3. 南京航空航天大学 土木工程系, 江苏 南京 210016)

**摘要:**利用  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  煅烧分解的不同活性 MgO 制备了不同摩尔比 ( $n(\text{MgO})/n(\text{MgSO}_4)$ ) 的碱式硫酸镁水泥 (BMSC), 分析了其抗压强度发展规律; 结合水化放热、液相电导率、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和压汞仪 (MIP) 等测试手段, 分析了其影响机理. 结果表明: 当摩尔比为 5 时, 随着 MgO 活性的升高, BMSC 早期 1 d 抗压强度呈现先增后减趋势, 原因是 MgO 活性越高, 水化越快, 但 MgO 活性过高不利于水化强度相 (5·1·7 相) 的形成; BMSC 后期抗压强度随着 MgO 活性的降低而增大, 原因是低活性 MgO 制备的 BMSC 中 5·1·7 相结晶程度较高. 当摩尔比为 7 时, BMSC 水化过程中出现  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  成核和生长的第 3 放热峰, 导致水泥抗压强度出现倒缩. 高强度 BMSC 中孔的类型主要为晶间孔, 且水化产物结晶程度越高, 孔径越大.

**关键词:**碱式硫酸镁水泥; 氧化镁; 活性; 抗压强度; 水化

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2022.04.005

## Effect of MgO Activity and Molar Ratio on Strength of Basic Magnesium Sulfate Cement and Its Mechanism

WU Chengyou<sup>1,2,\*</sup>, MIAO Meng<sup>1</sup>, YU Hongfa<sup>1,3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China; 2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Building Energy-Saving Materials and Engineering Safety, Qinghai University, Xining 810016, China; 3. Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** Basic magnesium sulfate cement (BMSC) with different molar ratios was prepared from different active MgO decomposed by calcination of magnesium hydroxide. The development law of compressive strength was analyzed. The influence mechanism was analyzed by hydration exothermic, liquid conductivity, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and mercury intrusion porosimetry (MIP). The results show that when molar ratio ( $n(\text{MgO})/n(\text{MgSO}_4)$ ) is 5, the strength increases first and then decreases with the increase of MgO activity in the first day, resulting from the fact that the higher MgO activity yields the faster hydration, on the contrary, too high MgO activity is not conducive to the formation of hydration strength phase (5·1·7 phase). With the complete hydration of MgO, the strength increases with the decrease of MgO activity in the later days due to the 5·1·7 phase in BMSC prepared with low MgO activity. The degree of crystallization is high. When the molar ratio is 7, the third exothermic peak of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nucleation and growth appeared in the hydration process of BMSC, which led to the strength of BMSC to shrink. The main pores in high strength BMSC are intergranular pores, and

收稿日期: 2021-01-02; 修订日期: 2021-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52002202, 51662035); 青海省应用基础研究项目 (2019-ZJ-7005); 青海省科技基础条件平台 (2018-ZJ-T01); 中国科学院西部之光项目

第一作者 (通讯作者): 吴成友 (1986—), 男, 山东临沂人, 青海大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: wuchengyou86@163.com

the higher the crystallinity of hydration products, the larger the pore size.

**Key words:** basic magnesium sulfate cement (BMSC); magnesia; reactivity; compressive strength; hydration

碱式硫酸镁水泥(basic magnesium sulfate cement, BMSC)是以活性MgO、MgSO<sub>4</sub>、外加剂和水为主要原料,以5MgSO<sub>4</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O(5·1·7相)为主要水化相的镁质胶凝材料,具有轻质、高强、高韧和防火等优异性能,可用于生产装饰板材、防火板、工艺品和保温材料等<sup>[1-4]</sup>.目前制备BMSC所采用的活性MgO主要为轻烧菱镁矿粉(light burnt magnesite, LBM).中国90%以上的菱镁矿分布在辽宁省和山东省,其高额的运输成本限制了中国西部地区BMSC制品的大规模生产.

中国西部盐湖地区钾锂产业可副产大量盐湖镁资源,例如每生产1 t钾肥,可副产8~10 t的水氯镁石<sup>[5]</sup>;另外,中国盐湖卤水中镁锂比(摩尔比)超过20,生产碳酸锂时也会产生大量的镁渣<sup>[6-7]</sup>.无论以哪种前驱体(如MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Mg(OH)<sub>2</sub>和 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 等)制备MgO,均须经历煅烧阶段.不同煅烧工艺生产的MgO具有不同比表面积和结晶程度,呈现不同活性,从而影响MgO-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O的水化过程和微观结构,进而影响BMSC的性能.Chen等<sup>[8]</sup>研究了使用轻烧白云石制备的BMSC,发现在850℃煅烧温度下制备的BMSC强度最高.李振国等<sup>[9]</sup>研究发现,采用60.0%活性MgO制备的水泥中,5·1·7相相对含量最高,强度最高.目前,有关MgO活性和配比对BMSC性能的影响机理尚缺乏较为系统的研究.考虑到抗压强度是胶凝材料最重要的性能指标,本研究以Mg(OH)<sub>2</sub>为前驱体,通过控制煅烧温度获得不同结晶特征的活性MgO,分析了

MgO活性和摩尔比 $M(n(\text{MgO})/n(\text{MgSO}_4))$ 对BMSC抗压强度的影响规律,同时结合水化热、水化相组成、微观形貌和孔隙结构等测试手段,分析其影响机理,以期为基于非菱镁矿资源生产BMSC制品提供理论基础.

## 1 试验

### 1.1 原材料

氢氧化镁(Mg(OH)<sub>2</sub>),分析纯;硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),分析纯;外加剂为柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>),分析纯.需要说明的是,为更好地比较以非菱镁矿为前驱体制备BMSC与以传统轻烧菱镁粉(LBM)制备BMSC的不同,本文同时进行了LBM制备BMSC的试验.所采用的LBM比表面积为14.35 m<sup>2</sup>/g, D<sub>90</sub>为12 μm,其化学组成见表1.

表1 轻烧菱镁粉的化学组成

Table 1 Chemical composition of light burned magnesia

w/%					
MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	IL
82.62	5.94	0.16	0.46	1.18	9.64

### 1.2 活性MgO的制备与表征

将Mg(OH)<sub>2</sub>在600~1 000℃下进行煅烧,保温时间为1 h,得到不同活性的MgO.表2为不同活性MgO的BET比表面积和晶粒尺寸.由表2可见:随着煅烧温度的升高,MgO的结晶程度逐渐提高,且其BET比表面积逐渐降低,活性降低;LBM活性低于采用煅烧Mg(OH)<sub>2</sub>制备的MgO活性.

表2 不同活性MgO的比表面积和晶粒尺寸

Table 2 BET specific surface area and crystallite dimension of different active magnesias

Temperature/℃	Crystallite dimension/nm	BET specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	w(MgO)/%
600	12.4	103.48	89.30
700	15.3	70.30	90.05
800	18.1	45.90	94.57
900	22.3	32.91	97.92
1 000	25.3	24.70	100.00
LBM	32.0	14.34	73.85

Note: The MgO content in LBM is the result of Topas4.2 quantitative analysis, and the remaining MgO content is the result of mass loss calculation before and after calcination of magnesium hydroxide.

### 1.3 试件制备

控制摩尔比 $M(n(\text{MgO})/n(\text{MgSO}_4))$ 为5和7,柠檬酸添加量为0.5%(以MgO质量计);将活性MgO与25.0%(质量分数)的MgSO<sub>4</sub>溶液混合,搅拌

均匀得到BMSC浆体;将其注入20 mm×20 mm×20 mm的不锈钢模具中,养护温度为(20±3)℃,相对湿度为(40~50)%,养护1 d后拆模,再继续养护至规定龄期.样品编号为“TmMn”,其中m代表煅烧温

度,  $n$ 代表摩尔比. 例如编号 T6M5表示用 600 °C 煅烧温度得到的活性 MgO 制备而成的摩尔比为 5 的 BMSC. 采用 LBM 制备而成的样品编号为 LBM- $Mn$ .

#### 1.4 测试分析与表征

采用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试 BMSC 的物相组成; 采用 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析其微观形貌; 采用 Auto Pore IV 9500 型压汞仪 (MIP) 测试其孔隙分布; 采用 Calmetrix-4000HPC 型等温微量热仪测试其水化放热. 为分析不同 BMSC 水化过程中  $MgSO_4$  的结合情况, 采用 FEI38-Standard 型电导率仪来分析采用  $n(MgO):n(MgSO_4):n(H_2O)=5:1:80$  ( $MgSO_4$  质量分数为 7.69%) 制备的 BMSC 液相电导率, 其液相采用高速离心并过滤分离得到.

## 2 结果与讨论

### 2.1 BMSC 的抗压强度

图 1 为 MgO 活性和摩尔比 ( $M$ ) 对 BMSC 抗压强度的影响. 由图 1(a) 可见: (1) 当  $M=5$  时, 除 LBM-M5 外, 各 BMSC 早期 1 d 抗压强度均随着 MgO 活性的升高呈先增后减趋势, 其中 T8M5 的早期 1 d 抗压强度最

高, 达 47.3 MPa; LBM 的活性最低, 但 LBM-M5 的 1 d 抗压强度高于 T10M5, 原因是 LBM 中的  $MgCO_3$ 、 $MgSiO_3$  等起到了填充作用. (2) 当  $M=5$  时, 各 BMSC 后期抗压强度随着 MgO 活性的降低而增大, 特别需要说明的是, T6M5 养护 7 d、T7M5 养护 28 d 时严重开裂, 未测其抗压强度, T10M5 养护 1 d 时由于水化速率过慢, 抗压强度小于 0.5 MPa, 低于试验机检测极限, 未检测出其强度; LBM-M5 28 d 抗压强度为 61.0 MPa, 较 T10M5 28 d 抗压强度 (103.3 MPa) 低 40.94%, 原因是 LBM-M5 中的 MgO 含量比 T10M5 低 (表 2), 其中的水化强度相比较少. 由图 1(b) 可见: 当  $M=7$  时, 各 BMSC 的抗压强度发展规律与  $M=5$  时有所不同, 除 1 d 抗压强度较高外, 后期抗压强度均出现不同程度的倒缩, 且 MgO 活性越高, BMSC 越早出现倒缩现象. 例如 T8M7 28 d 抗压强度由 1 d 时的 58.8 MPa 降至 45.5 MPa, 较 T8M5 低 47.52%; LBM-M7 养护 28 d 内未出现强度倒缩现象, 其 28 d 抗压强度达 82.4 MPa, 较 LBM-M5 高 35.08%. 由此可见, 采用  $Mg(OH)_2$  煅烧分解所得活性 MgO 制备而成的 BMSC, 其抗压强度和  $M$  的关系与采用 LBM 制备的不同, 即水泥抗压强度不随  $M$  的增大而提高.

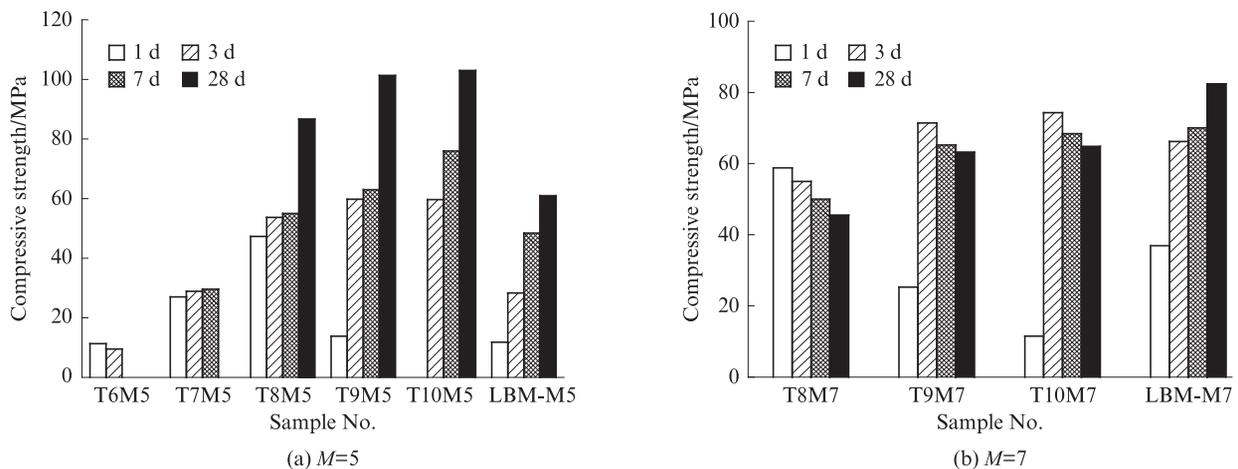


图 1 MgO 活性和摩尔比对 BMSC 抗压强度的影响

Fig. 1 Effect of MgO activity and molar ratio on compressive strength of BMSC

### 2.2 BMSC 的水化规律

胶凝材料的水化行为是决定水泥抗压强度发展的重要因素. 图 2 为 MgO 活性和摩尔比 ( $M$ ) 对 BMSC 水化放热速率的影响. 由图 2(a) 可见: 当  $M=5$  时, BMSC 的水化放热规律与硅酸盐水泥中  $C_3S$  的水化规律相似, 分为诱导前期、诱导期、加速期、减速期和稳定期 5 个阶段; 诱导期结束时间随 MgO 活性降低而延长; 在加速期之前, 主要为 MgO 的溶解和水化相成核<sup>[10-11]</sup>, 当液相中的离子 ( $OH^-$  和

水合羟基镁) 浓度达到一定过饱和时水化相开始成核, 当晶核的晶粒尺寸达临界值时, 晶体快速生长, 加速期开始; 随着 MgO 活性的升高, 其溶解速率加快, 较早达到过饱和度和晶核临界尺寸, 即诱导期缩短. 根据表面化学理论<sup>[4]</sup>, MgO 的比表面积越大, 其溶解度越大, 即过饱和度越大, 晶体成核与生长就越快, 导致诱导期之后水化放热速率越快. 由图 2(b) 可见: 当  $M=7$  时, 除 LBM-M7 和 T7M7 出现新水化放热峰 (第 3 放热峰) 外, 其余各 BMSC 的水

化阶段分为诱导前期、诱导期、第1加速期、第1减速期、第2加速期、第2减速期和稳定期7个阶段; MgO活性越高,越早出现新水化放热峰.新放热峰

出现是因为产生了与水化早期不同的水化产物,需借助不同水化龄期的水化产物进行分析(2.3进行讨论).

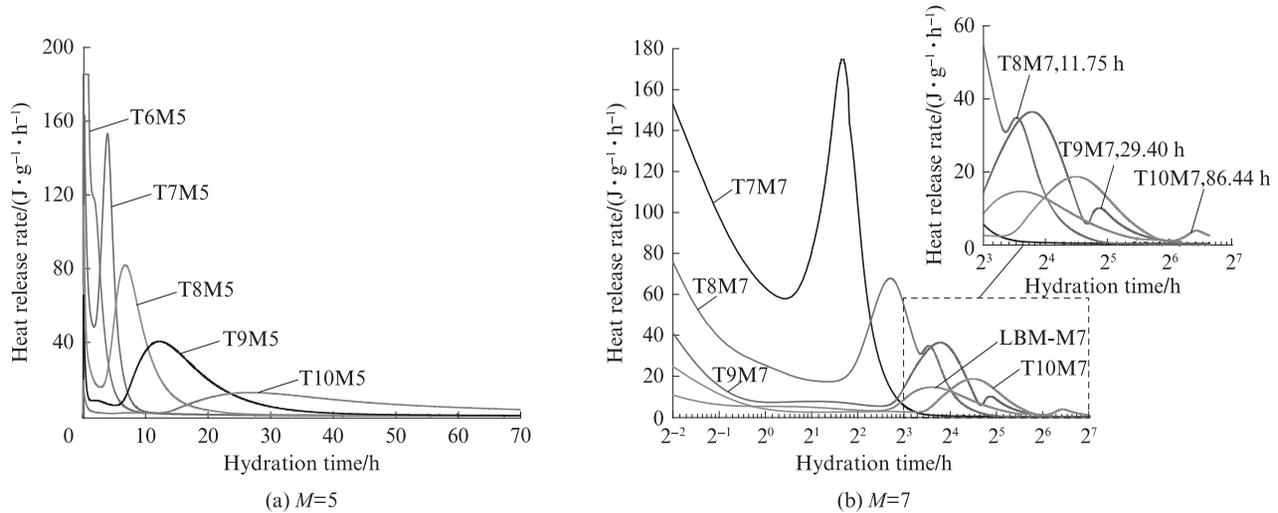


图2 MgO活性和摩尔比对BMSC水化放热速率的影响  
Fig. 2 Effect of MgO activity and molar ratio on hydration exothermic rate of BMSC

图3为用2种活性MgO制备的BMSC浆体( $n(\text{MgO}):n(\text{MgSO}_4):n(\text{H}_2\text{O})=5:1:80$ )的液相电导率.由图3可见:对于1000℃煅烧得到的MgO,其溶解后BMSC液相电导率开始略有上升;随着水化时间的延长,BMSC液相电导率逐渐下降,当水化72h时,BMSC液相电导率降至13.89 mS/cm,相当于质量分数为1.76%的MgSO<sub>4</sub>溶液的电导率,即MgSO<sub>4</sub>质量分数下降了77.11%左右.这说明液相中的大多数离子参与了固相水化产物的形成;液相电导率的变化与水化放热规律相似,诱导结束时间约为5.4h,而采用水化热测试的T10M5的诱导结束期为6.0h,两者相近.由图3还可见:对于700℃煅烧得到的MgO,其溶解后BMSC液相电导率在水化1.5h内略有

下降,后又上升至38.4 mS/cm(相当于7.51% MgSO<sub>4</sub>溶液的电导率)左右,可能是液相中MgSO<sub>4</sub>开始参与水化产物的形成,但水化产物不稳定,后期有溶解趋势,因此采用高活性MgO制备的BMSC后期抗压强度较低.

### 2.3 BMSC的水化产物与微观形貌

图4为用不同活性MgO制备的BMSC在1、28d龄期的XRD图谱.由图4可见:(1)当M=5且养护1d时,用高活性MgO制备的BMSC(T6M5和T7M5)几乎无MgO剩余,但其水化相中存在Mg(OH)<sub>2</sub>;用低活性MgO制备的BMSC(T8M5)的水化相仅为5·1·7相.在BMSC中,5·1·7相为主要强度相,其含量越高,强度越高;T8M5养护1d后无MgO剩余,且无Mg(OH)<sub>2</sub>生成,即MgO均反应生成5·1·7相,由此也证明T8M5的1d强度最高.(2)当M=5且养护28d时,除LBM-M5外,其余BMSC中均无未参与水化的MgO.

由图4还可见:养护1d时,T7M7和T7M5主要水化产物分别为Mg(OH)<sub>2</sub>和5·1·7相,说明BMSC的主要水化相组成除与MgO活性有关外,还与摩尔比(M)有关;MgO不断水化,同时液相中的MgSO<sub>4</sub>消耗生成5·1·7相之后,BMSC(LBM-M7除外)中陆续出现Mg(OH)<sub>2</sub>,因此当M=7时,早期水化产物的不同导致出现新的水化放热峰;过量的MgO水化形成Mg(OH)<sub>2</sub>,易引起固相膨胀,且过量MgO水化速率越快,结晶膨胀应力越大,越易引起水泥基材料内

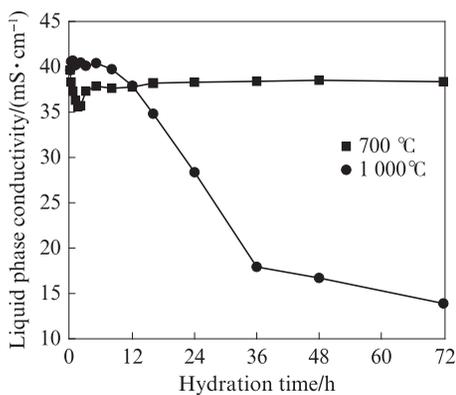


图3 用2种活性MgO制备的BMSC浆体的液相电导率  
Fig. 3 Liquid phase conductivity of BMSC slurry prepared by two kinds of active MgO with hydration time

部出现开裂,即BMSC越早出现强度倒缩现象.

采用谢乐公式计算BMSC晶粒(5·1·7相晶粒)尺寸.图5为用不同活性MgO制备的BMSC(M=5)晶粒尺寸及其随过饱和度变化的示意图.由图5可见:(1)当M=5时,随MgO水化完全,用低活性MgO制备的BMSC具有较高强度,是因为生成了高

结晶程度的5·1·7相;当MgO活性过高时,如T6M5和T7M5,出现了低胶凝性Mg(OH)<sub>2</sub>,其结晶的膨胀应力(未参与反应的MgSO<sub>4</sub>析出也产生结晶应力)超过材料自身抗拉强度,导致开裂.(2)晶体成核和生长速率均随过饱和度升高而增大,但成核速率增加的程度高于生长速率,即晶体生长位点增多导致晶体

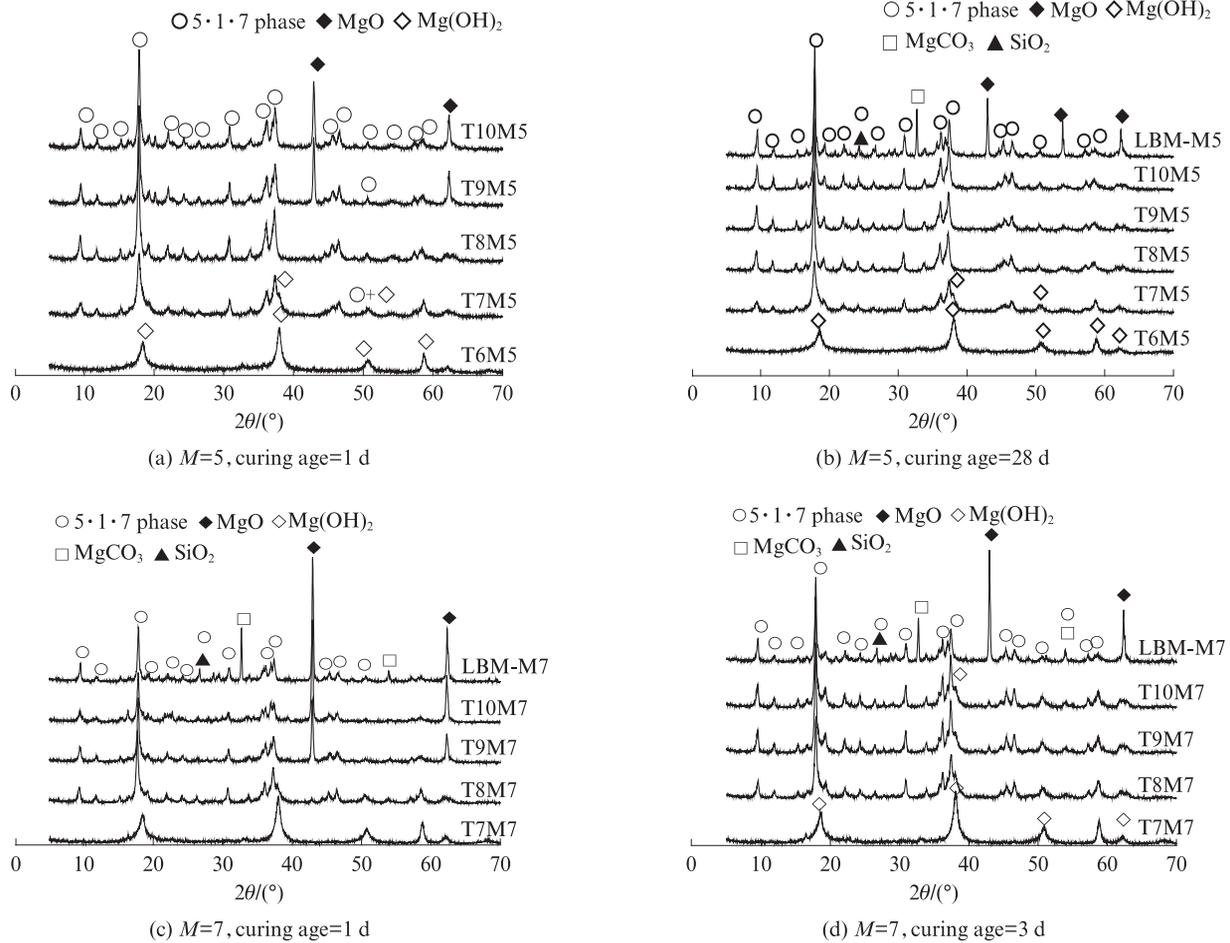


图4 用不同活性MgO制备的BMSC在不同龄期的XRD图谱  
Fig. 4 XRD pattern of BMSC prepared by different active MgO at different ages

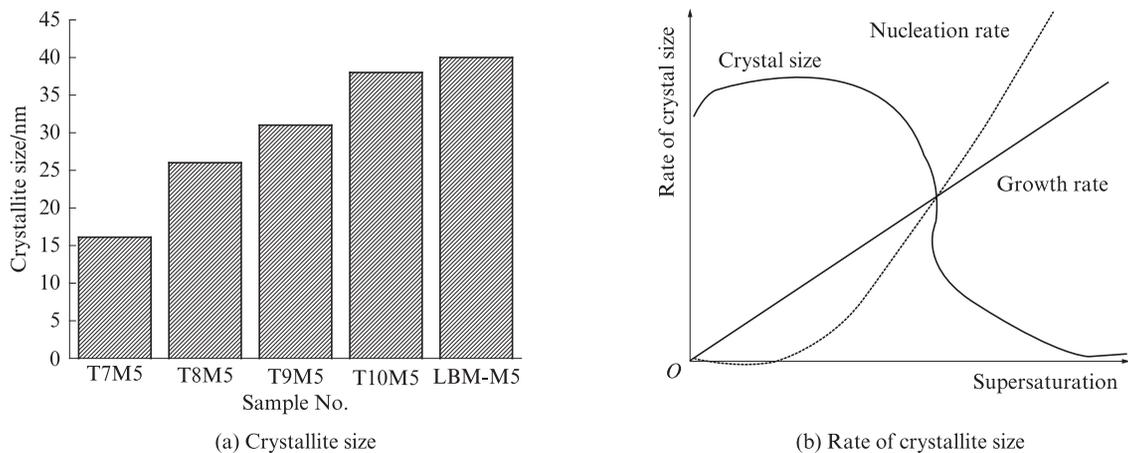


图5 用不同活性MgO制备的BMSC的晶粒尺寸及其随过饱和度变化示意图

Fig. 5 Change of crystallite size and rate of crystallite size with supersaturation of BMSC prepared by different active MgOs

尺寸减小,因此随MgO活性升高,5·1·7相的晶粒尺寸减小,结晶程度降低.

图6为BMSC养护28d的SEM照片.表3为图6中各区域的EDS分析结果.由图6可以看出:(1)T6M5的孔隙中出现大量棒状晶体,其 $n(\text{Mg})/n(\text{S})$ 为1.27.T6M5主要水化相为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,即大部分 $\text{MgSO}_4$ 未参与水化,然而XRD分析中未检测到 $\text{MgSO}_4$ 晶体(图4),这可能是SEM样品在制备过程中 $\text{MgSO}_4$ 就已经以晶体形式析出.(2)T10M5孔隙中主要为针杆状晶体,其 $n(\text{Mg})/n(\text{S})$ 为6.51,接近5·1·7相中的 $n(\text{Mg})/n(\text{S})$ ,结合图4可知,此针杆状晶体为5·1·7相晶体.(3)T10M7孔隙中除了有5·1·7相晶体外,还存在少量片状晶体,其 $n(\text{Mg})/n(\text{S})$ 约为17.39,即S元素较少,结合图4可知,该片状晶体

可能为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体.

### 2.4 BMSC的孔隙结构

胶凝材料的强度除与水化相组成和微观形貌有关外,还可能与孔隙结构有关.表4为BMSC孔径分布统计分析结果.由表4可见:(1)当摩尔比( $M$ )相同时,用高活性MgO制备的BMSC具有较低的孔隙率,原因是由于胶凝材料的孔隙率与水化相填充体积有关,BMSC中的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 未参与反应,其密度为 $1.65 \text{ g/cm}^3$ ,若以非晶形式析出,密度会更小,小于5·1·7相晶体密度( $1.91 \text{ g/cm}^3$ ),因此导致具有更低的孔隙率.(2)采用相同活性MgO制备的BMSC中, $M=7$ 时的孔隙率显著低于 $M=5$ 时,但前者强度较低.这说明孔隙率并不是决定BMSC强度的最重要因素.

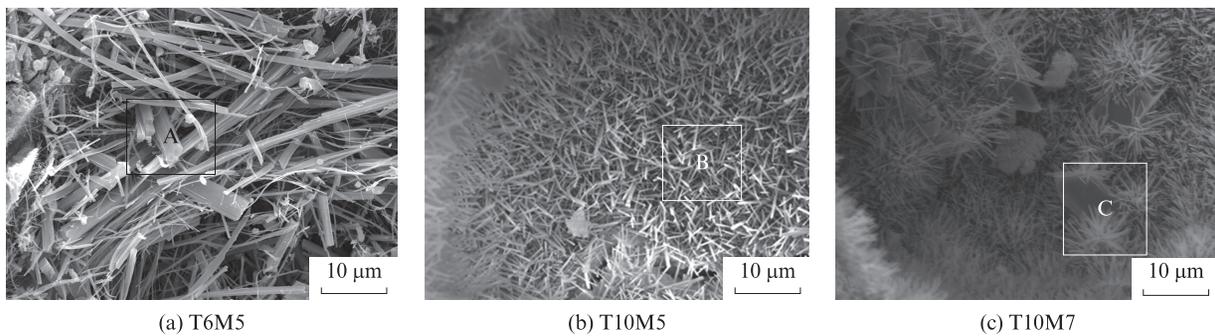


图6 BMSC养护28d的SEM照片  
Fig. 6 SEM image of BMSC cured for 28 days

表3 图6中各区域的EDS分析  
Table 3 EDS analysis of each region in Fig. 6

Area	$w(\text{O})/\%$	$w(\text{Mg})/\%$	$w(\text{S})/\%$	$n(\text{Mg})/n(\text{S})$
A	79.10	10.21	10.69	1.27
B	64.79	29.23	5.98	6.51
C	54.29	42.47	3.24	17.39

BMSC中的孔分为凝胶孔( $d < 20 \text{ nm}$ )、小晶间孔( $d = 20 \sim 100 \text{ nm}$ )和大晶间孔( $d > 100 \text{ nm}$ )3种.晶间孔为水化结晶产物相互交错形成的孔<sup>[12-13]</sup>.由表4还可见:除LBM-M7外,BMSC的平均孔径随着MgO活性的降低而增大,凝胶孔占比减少,而晶间孔占比增大,这是由水化相结晶程度较高引起的.如

表4 BMSC孔径分布统计分析结果  
Table 4 Statistical analysis result of pore size distribution of BMSC

Sample No.	Porosity (by volume)/%	Average pore diameter/nm	Proportion /%		
			$d \leq 20 \text{ nm}$	$d = 20 \sim 100 \text{ nm}$	$d > 100 \text{ nm}$
T7M5	24.75	34.81	25.41	65.26	9.33
T8M5	38.90	40.97	9.25	84.02	6.73
T9M5	39.44	55.40	4.23	87.03	12.93
T10M5	38.88	65.73	7.01	67.15	25.85
T7M7	17.00	10.55	83.17	3.42	13.41
T8M7	22.36	46.17	36.47	30.80	32.73
T9M7	23.77	142.88	6.79	24.26	68.65
T10M7	28.49	155.32	5.33	3.16	72.58
LBM-M7	31.21	64.03	10.00	65.73	24.27

T7M7中未参与水化的 $MgSO_4$ 以非晶或孔隙溶液的形式存在,形成较多的凝胶孔;LBM-M7的平均孔径小于T10M7,是因为LBM中的 $MgCO_3$ 、少量 $SiO_2$ 和部分未反应的过烧 $MgO$ 填充了BMSC中的晶间孔。尽管采用高活性 $MgO$ 制备的BMSC具有较低的平均孔径,但强度较低。综上可知,影响BMSC强度的主要因素为水化相的类型、相对含量和结晶程度,而不是BMSC的孔隙率或孔径,即高强度的BMSC中具有高含量、高结晶程度的5·1·7相。

### 3 结论

(1) $MgO$ 活性对BMSC的抗压强度具有重要影响。BMSC的早期1d抗压强度随着 $MgO$ 活性增大呈先增后减趋势,后期抗压强度随着 $MgO$ 活性减小而增大。 $MgO$ 活性过高易引起BMSC开裂,原因是高活性 $MgO$ 与 $MgSO_4$ 溶液中的离子结合能力差,不利于高结晶程度的5·1·7相形成,而是出现大量 $Mg(OH)_2$ 。因此,在制备BMSC制品时,不能因过分追求生产效率而一味地提高 $MgO$ 的活性。

(2)当摩尔比为5时,BMSC水化过程经历诱导前期、诱导期、加速期、减速期和稳定期;而当 $M$ 高于5时,随着胶凝体系中 $SO_4^{2-}$ 、 $Mg^{2+}$ 质量分数的降低,出现了 $Mg(OH)_2$ 成核与生长的新水化放热峰,且 $MgO$ 活性越高,该放热峰出现得越早,从而导致BMSC的抗压强度越易出现倒缩。因此,制备BMSC制品时,应针对 $MgO$ 的活性合理选择摩尔比。

(3)对于以5·1·7相为主要水化相的BMSC,其孔类型主要为晶间孔。5·1·7相结晶程度越强,晶间孔的平均孔径越大。

#### 参考文献:

- [1] 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]. 北京: 中国科学院大学, 2014.  
WU Chengyou. Fundamental theory and civil engineering application of basic magnesium sulfate cement [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014. (in Chinese)
- [2] 邢赛男, 吴成友, 余红发. 玻璃纤维增强碱式硫酸镁水泥的加速老化试验与微观机理[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 411-416.  
XING Sainan, WU Chengyou, YU Hongfa. Accelerated aging test and microscopic mechanism of glass fiber reinforced basic magnesium sulfate cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(2): 411-416. (in Chinese)
- [3] 罗学如, 范文强, 李春庆, 等. 苹果酸改性发泡硫氧镁水泥[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 222-230.  
LUO Xueru, FAN Wenqiang, LI Chunqing, et al. Malic acid modified foamed magnesium oxysulfate cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(2): 222-230. (in Chinese)
- [4] WU C Y, CHEN W H, ZHANG H F, et al. The hydration mechanism and performance of modified magnesium oxysulfate cement by tartaric acid [J]. Construction and Building Materials, 2017, 144: 516-524.
- [5] 乌志明, 李法强. 青海盐湖氯化镁资源开发[J]. 盐湖研究, 2001, 9(2): 61-65.  
WU Zhiming, LI Faqiang. Development of magnesium chloride resources in salt lakes of Qinghai [J]. Journal of Salt Lake Research, 2011, 9(2): 61-65. (in Chinese)
- [6] WU C Y, CHEN C, ZHANG H F, et al. Preparation of magnesium oxysulfate cement using magnesium-rich byproducts from the production of lithium carbonate from salt lakes [J]. Construction and Building Materials, 2018, 172: 597-607.
- [7] 谭永山, 余红发, 李颖, 等. 利用盐湖提锂副产含硼氧化镁制备粉煤灰磷酸钾镁水泥[J]. 硅酸盐学报, 2014, 41(11): 1362-1369.  
TAN Yongshan, YU Hongfa, LI Ying, et al. Preparation of fly ash magnesium potassium phosphate cement using byproduct magnesium oxide containing boron from salt lakes [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 41(11): 1362-1369. (in Chinese)
- [8] CHEN Y J, WU C Y, YU H F, et al. Study of using light-burned dolomite ores as raw material to produce magnesium oxysulfate cement [J]. Advances in Cement Research, 2018, 30: 437-450.
- [9] 李振国, 余四文, 刘同海. 活性 $MgO$ 含量对碱式硫酸镁水泥强度及水化产物的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(7): 2259-2272, 2276.  
LI Zhenguo, YU Siwen, LIU Tonghai. Effect of active  $MgO$  content on strength and hydration products of basic magnesium sulfate cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(7): 2259-2272, 2276. (in Chinese)
- [10] RUNČEVSKI T, WU C Y, YU H F, 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.
- [11] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学: 下册[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 318-323.  
FU Xiancai, SHEN Wenxia, YAO Tianyang. Physical chemistry: Volume 2 [M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 318-323. (in Chinese)
- [12] XU X, HU Z, DUAN L, et al. Investigation of high volume of CFBC ash on performance of basic magnesium sulfate cement [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 256: 109878.
- [13] WANG N, YU H F, BI W L. Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate cement [J]. Construction and Building Materials, 2018, 169: 697-704.