

文章编号:1007-9629(2022)08-0767-06

花岗岩石粉对硫氧镁水泥抗压强度和耐水性的影响

靳凯戎¹, 许星星¹, 陈啸洋², 毕万利^{1,3,*}, 李孟强⁴

(1. 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁鞍山 114051; 2. 辽宁科技大学化工学院, 辽宁鞍山 114051;
3. 辽宁科技大学科大峰驰镁建材研究院, 辽宁鞍山 114051; 4. 中国菱镁行业协会, 北京 100049)

摘要:以花岗岩石粉(GP)为掺合料,研究了其对硫氧镁(MOS)水泥抗压强度和耐水性的影响.利用X射线衍射仪(XRD)、同步综合热分析仪、扫描电镜(SEM)、压汞仪(MIP)等研究了MOS水泥的组成、微观形貌及孔结构.结果表明:当GP掺量为30%时,MOS水泥的28d抗压强度达到最大值,为74.1 MPa;当GP掺量为40%时,MOS水泥浸水6d时的耐水软化系数达到最大值,为1.18;浸水溶液中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度随着MOS水泥耐水软化系数的提高而降低;掺加GP的MOS水泥浸水后,体系中生成的 $Mg(OH)_2$ 结晶程度更高,MOS水泥的耐水性得以改善.

关键词:硫氧镁水泥;花岗岩石粉;耐水性;微观结构;水化产物

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.08.001

Effect of Granite Powder on Compressive Strength and Water Resistance of Magnesium Oxysulfate Cement

JIN Kairong¹, XU Xingxing¹, CHEN Xiaoyang², BI Wanli^{1,3,*}, LIMengqiang⁴

(1. College of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
2. College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
3. Research Institution of KedaFengchi Magnesium Building Materials, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 4. China Magnesite& Material Association, Beijing 100049, China)

Abstract: The effect of granite powder(GP) as a mixed material on the compressive strength and water resistance of magnesium oxysulfate (MOS) cement was investigated. The composition, microstructure, and pore structure of modified MOS cement were characterized by mercury porosimeter(MIP), X-ray diffraction(XRD), simultaneous comprehensive thermal analyzer, and scanning electron microscope(SEM). The result shows that when the granite powder content is 30% and 40%, the 28 d compressive strength and the 6 d water resistance softening coefficient of MOS can reach the maximum values, to be 74.1 MPa and 1.18, respectively. The concentration of the Mg^{2+} and SO_4^{2-} in the solution decreases with the increase of MOS water resistance softening coefficient. After soaking in water, the $Mg(OH)_2$ generated with a higher degree of crystallinity in MOS cement containing GP, and this can be conducive to the water resistance of MOS cement to a certain extent.

Key words: magnesium oxysulfate (MOS) cement; granite powder (GP); water resistance; microstructure; hydration product

硫氧镁(MOS)水泥由轻烧氧化镁、硫酸镁和水凝结硬化而成^[1-2].作为一种气硬性绿色建筑材料,

MOS水泥具有质轻、耐磨、难碳化及低导热系数等优点,可用于保温材料和装饰材料等^[3-5].然而MOS水

收稿日期:2021-06-01; 修订日期:2021-08-08

基金项目:辽宁科技大学服务地方经济发展项目(LKDFW201802);国家自然科学基金资助项目(51778101)

第一作者:靳凯戎(1994—),男,河南平顶山人,辽宁科技大学硕士生.E-mail:yefeng981904494@163.com

通讯作者:毕万利(1963—),男,辽宁鞍山人,辽宁科技大学教授,硕士生导师,硕士.E-mail:asbwl@126.com

泥耐水性较差,限制了其广泛应用.MOS水泥的水化产物主要包括 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1·1·5相)、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1·2·3相)、 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5·1·3相)和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3·1·8相).上述4种胶凝相只在30~120℃下存在.为扩大MOS的应用范围,研究人员通过添加外加剂和掺合料^[6-8]来改善MOS水泥的力学性能.如Tome等^[9]向MOS水泥中掺入微量柠檬酸后,发现了以 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5·1·7相)为主要水化产物的新型MOS水泥胶凝材料;Barbieri等^[10]在MOS水泥中掺入淀粉,延长MgO的水化过程,提高了MOS水泥中5·1·7相的结晶度和MOS水泥的抗压强度.花岗石粉(GP)作为石材加工的副产品,产量大、价格低,已被广泛应用于混凝土中.Reddy等^[11]研究发现,利用GP部分取代混凝土中的细骨料,可以提高混凝土的耐久性;Singh等^[12]研究表明,水泥中掺入适量GP,可促进C-S-H凝胶的生成,提高微观结构的致密性.

本文重点研究了GP对MOS水泥抗压强度和耐水性的影响,并使用万能试验机、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和压汞仪(MIP)等分析了GP的掺入对MOS水泥抗压强度、物相组成、微观结构和耐水软化系数的影响.

1 试验

1.1 原材料

轻烧氧化镁粉(LBM)来源于辽宁省海城市,其活性氧化镁(a-MgO)含量(水合法)约为65.5%(质量分数,文中涉及的含量、纯度等除特别指明外均为质量分数);花岗石粉(GP)来自湖北省;七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)来自辽宁省营口市,纯度约为99.5%;外加剂为柠檬酸(CA),分析纯;试验用水为自来水,符合JGJ 63—2006《混凝土用水标准》.本试验采用外掺法确定改性剂和掺合料的掺量,即CA和GP掺量均以LBM的质量计.LBM和GP的化学组成及粒度分布见表1和图1.

1.2 试件制备

本试验用原材料摩尔比 $n(\text{a-MgO}) : n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 8 : 1 : 20$.将CA掺量固定为0.5%,GP

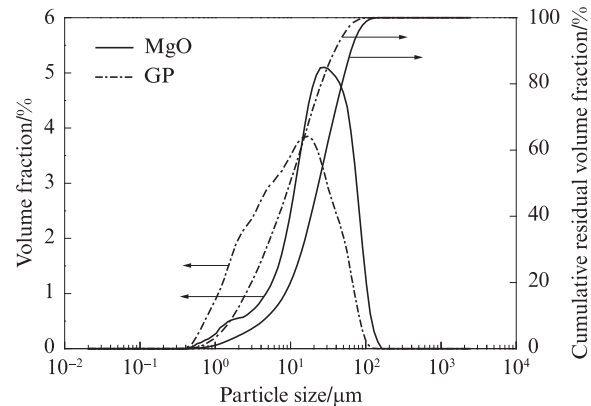


图1 LBM和GP的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of LBM and GP

掺量分别为0%、10%、20%、30%、40%和50%来制备MOS水泥试样,编号依次为C0、C10、C20、C30、C40和C50.具体制备步骤如下:按照原材料摩尔比分别称取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O ,混合搅拌至 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 全部溶解,得到 MgSO_4 溶液;将称量好的CA与静置1d的 MgSO_4 溶液混合搅拌,得到澄清的混合溶液;将称量好的LBM与不同掺量的GP干混,待混合均匀后倒入澄清的混合溶液中,搅拌直至得到均匀的MOS混合料浆;将MOS混合料浆注入40 mm×40 mm×40 mm的模具中,置于机械振动台上振动20 s,先在室温环境下养护24 h后拆模,再放至恒温恒湿养护箱((20±2)℃、相对湿度为(60±5)%)中养护至规定龄期.使用最大量程为300 kN的万能试验机(DYE-300D型),对MOS水泥试件进行抗压强度测试.每组MOS水泥试件的抗压强度值取3个平行试件的平均值.

1.3 耐水性测试

为快速评定MOS的耐水性,将养护28 d的MOS水泥试件放入50℃^[13-14]水中浸泡至相应时间后取出,用棉布擦干表面水分,测试MOS水泥试件浸水后的抗压强度.按照式(1)计算试件的耐水软化系数(R_f).

$$R_f = \frac{f_n}{f_{28}} \quad (1)$$

式中: f_n 为试件浸水 n d时的抗压强度,MPa; f_{28} 为试件在养护箱中养护28 d的抗压强度,MPa.

1.4 微观试样制备

首先将养护至规定龄期的试件切成3~5 mm的平整薄片,浸入无水乙醇中48 h后取出;然后放入烘箱中以45℃烘烤至恒重,对试样进行喷金后,即用于SEM观测.称取1.6 g试样进行MIP(AutoPoreIV9500型)测试.使用研钵将烘烤后的试样研磨成粉末进行XRD分析(5°~70°、0.02°/step、X'Pert powder型)和热重分析(TG-DTG)(45~1200℃、10℃/min、氮气气氛、STA449F3型)测试;使用电感耦合等离子光谱发生仪

表1 LBM和GP的化学组成

Table 1 Chemical compositions of LBM and GP

| Material | MgO | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | Other |
|----------|-------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------|
| LBM | 82.47 | 7.35 | 1.79 | 0.54 | 0.43 | | | 7.42 |
| GP | 0.92 | 70.80 | 2.41 | 13.95 | 2.43 | 4.70 | 3.52 | 0.79 |

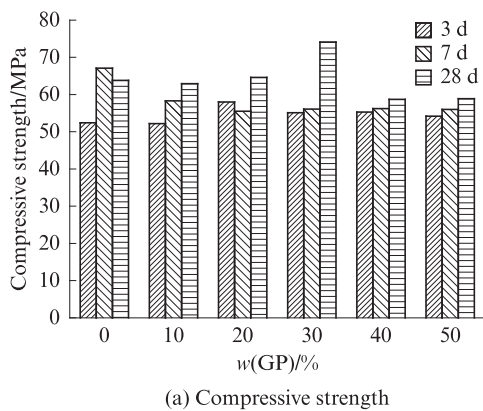
(ICP,PQ9000型)和离子色谱仪(ICS-600型)分别测试MOS水泥试件浸水后溶液中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 GP对MOS水泥抗压强度和耐水软化系数的影响

图2为掺入GP后MOS水泥的抗压强度和耐水软化系数.

由图2(a)可见:(1)随着GP掺量的增加,MOS水泥的3、28 d抗压强度呈现先升后降趋势;7 d抗压强度先下降后趋于平缓.(2)C0的28 d抗压强度出现明显倒缩;C30的28 d抗压强度达到最大值,为74.1 MPa;



C40与C50的抗压强度接近,且随着养护龄期的延长,试件的抗压强度小幅增加.这表明掺入适量的GP对MOS水泥强度的倒缩有一定抑制作用,且可提高MOS水泥的后期强度.

由图2(b)可见:(1)MOS水泥在50℃水中浸泡2、6 d时,C40的耐水软化系数最大,分别是1.33和1.18.(2)在水中浸泡4 d时,C50的耐水软化系数最大,为1.23;C0浸水6 d时耐水软化系数仅为0.51.(3)浸水2、4、6 d时,C40和C50的耐水软化系数均大于1.00.这说明一定掺量的GP可以改善MOS浸水后的耐水软化系数,提高MOS的耐水性.

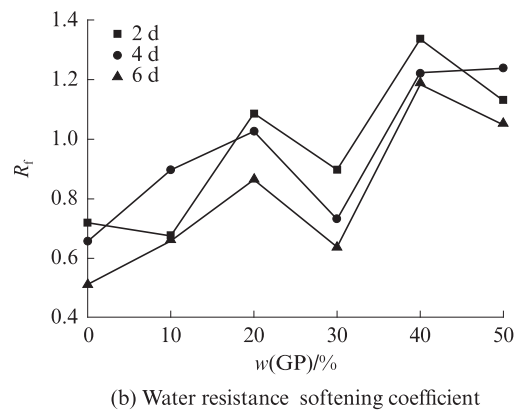


图2 掺入GP后MOS水泥的抗压强度和耐水软化系数

Fig. 2 Compressive strength and water resistance softening coefficient of MOS cement with GP

2.2 GP对MOS水化产物组成的影响

使用Topas6.0软件计算得到浸水前后MOS水泥中5·1·7相和 $Mg(OH)_2$ 的晶体尺寸,结果见表2.由表2可见:浸水前,GP的掺入降低了MOS水泥中5·1·7相和 $Mg(OH)_2$ 的晶体尺寸;浸水6 d后,MOS水泥中的5·1·7相和 $Mg(OH)_2$ 晶体尺寸与浸水前相比有所增大.这表明5·1·7相的晶体尺寸并非影响MOS水泥抗压强度的主要原因.

表2 MOS水泥中5·1·7相和 $Mg(OH)_2$ 的晶体尺寸

Table 2 5·1·7 phase and $Mg(OH)_2$ crystal size of MOS cement

| Specimen No. | Before soaking | | After soaking for 6 d | |
|--------------|----------------|------------|-----------------------|------------|
| | 5·1·7 phase | $Mg(OH)_2$ | 5·1·7 phase | $Mg(OH)_2$ |
| C0 | 45.5 | 12.0 | 49.6 | 15.9 |
| C20 | 42.6 | 11.5 | 48.5 | 15.0 |
| C40 | 43.3 | 9.9 | 48.9 | 16.8 |

图3为标准养护28 d和浸水6 d时MOS水泥的XRD图谱.结合表2和图3可以看出:(1)浸水前后MOS水泥中的水化产物种类未发生变化;浸水后,5·1·7相的衍射峰变强,晶体尺寸变大,表明MOS水泥浸水后5·1·7相在水中保持稳定,并可进一步生长

发育.(2)浸水前, MgO 的衍射峰峰值随着GP掺量的增加而增大,表明掺入GP的MOS水泥中有 MgO .图3中 H_1 和 H_2 表示 $Mg(OH)_2$ 的非极性001晶面和极性101晶面.柠檬酸作为外加剂,通过螯合作用抑制 $Mg(OH)_2$ 的生成,促进5·1·7相生长,同时柠檬酸根离子作为含有3个羧基的多齿配体,在溶液中可以与水化层中的 Mg^{2+} 结合,促进 $Mg(OH)_2$ 晶体001面的生长^[15]. $Mg(OH)_2$ 为层状结构,层状结构的增加和横向生长分别是101晶面和001晶面生长的结果,层状结构之间是通过范德华力和氢键连接的,较高的反应温度才能形成新的离子键,使晶粒增大^[16]. $Mg(OH)_2$ 晶体生长的基本单元是 $Mg(OH)_6^{4-}$,在MOS水泥水化前期会释放大热量,同时浆体中存在较多游离的 OH^- ,它会促进001晶面的生长.001晶面的生长表示 $Mg(OH)_2$ 粒径变大,形貌规则^[17]. I_{001}/I_{101} 表示 $Mg(OH)_2$ 晶体001晶面和101晶面衍射峰峰强比值, I_{001}/I_{101} 值越大,说明 $Mg(OH)_2$ 形貌越规则.由图3还可见: I_{001}/I_{101} 值随着GP掺量的增加而增大,说明 $Mg(OH)_2$ 的形貌发生了变化.浸水后MOS水泥中过剩的 MgO 生成 $Mg(OH)_2$,与 $Mg(OH)_2$ 的衍射峰变强相对应.

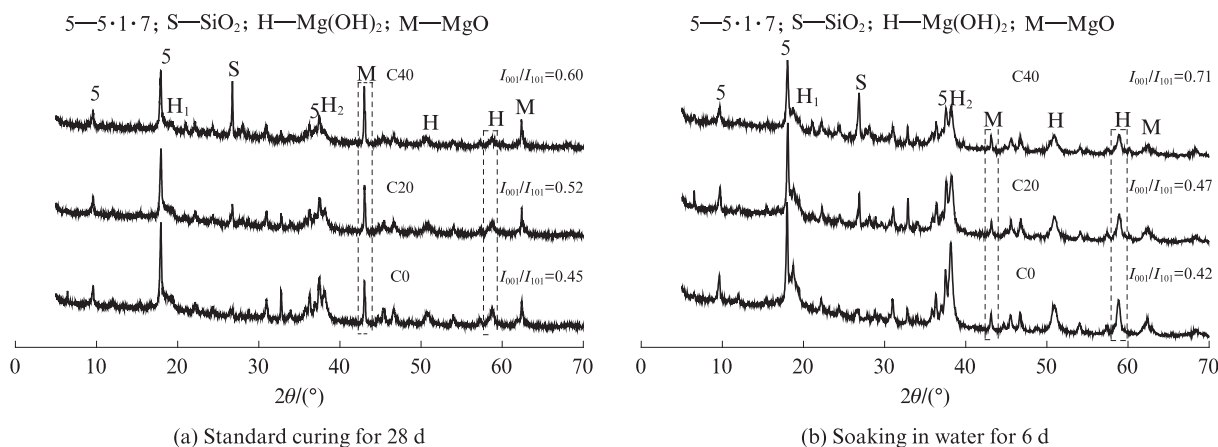


图3 不同GP掺量的MOS水泥标准养护28 d和浸水6 d时的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of MOS cement with different GP contents under standard curing for 28 d and soaking in water for 6 d

图4为MOS水泥标准养护28 d和浸水6 d时的TG-DTG曲线.由图4可见:MOS水泥的分解过程分为I、II、III和IV 4个阶段^[18]——阶段I主要是5·1·7相在90 °C左右失去3个结晶水,在140 °C左右失去剩余4个结晶水,变成5Mg(OH)₂·MgSO₄的过程,同时还有未反应的MgSO₄·nH₂O失去结晶水的过程;阶段II是5Mg(OH)₂·MgSO₄在380 °C左右分解成为5MgO·MgSO₄及Mg(OH)₂在430 °C左右分解为MgO和H₂O的过程;阶段III为CaCO₃和MgCO₃的分解过程;阶段IV是5MgO·MgSO₄在970 °C左右分解成MgO和SO₃的过程.

图4显示C0、C20、C40的TG曲线和DTG曲线

随温度变化的趋势一致,表明掺加GP后无新的水化产物生成,这与XRD分析结果一致.MgO与水反应生成Mg(OH)₂,是MOS水泥浸水后的DTG曲线在阶段II中变化更剧烈的原因.GP掺量与DTG曲线阶段II中变化剧烈程度呈现负相关关系,GP降低了Mg(OH)₂的生成量.在阶段IV中MOS水泥浸水前后的DTG曲线近于重合,C0、C20、C40在这个过程中浸水前后的失重百分比接近,说明在阶段IV中分解的MgSO₄质量基本未变化.MgSO₄来源于5·1·7相和MgSO₄·nH₂O,在阶段I中浸水后的失重小于在浸水前的失重,说明浸水后5·1·7相或MgSO₄·nH₂O变少,同时5·1·7相在水中浸泡时是稳定的,表明MOS水泥

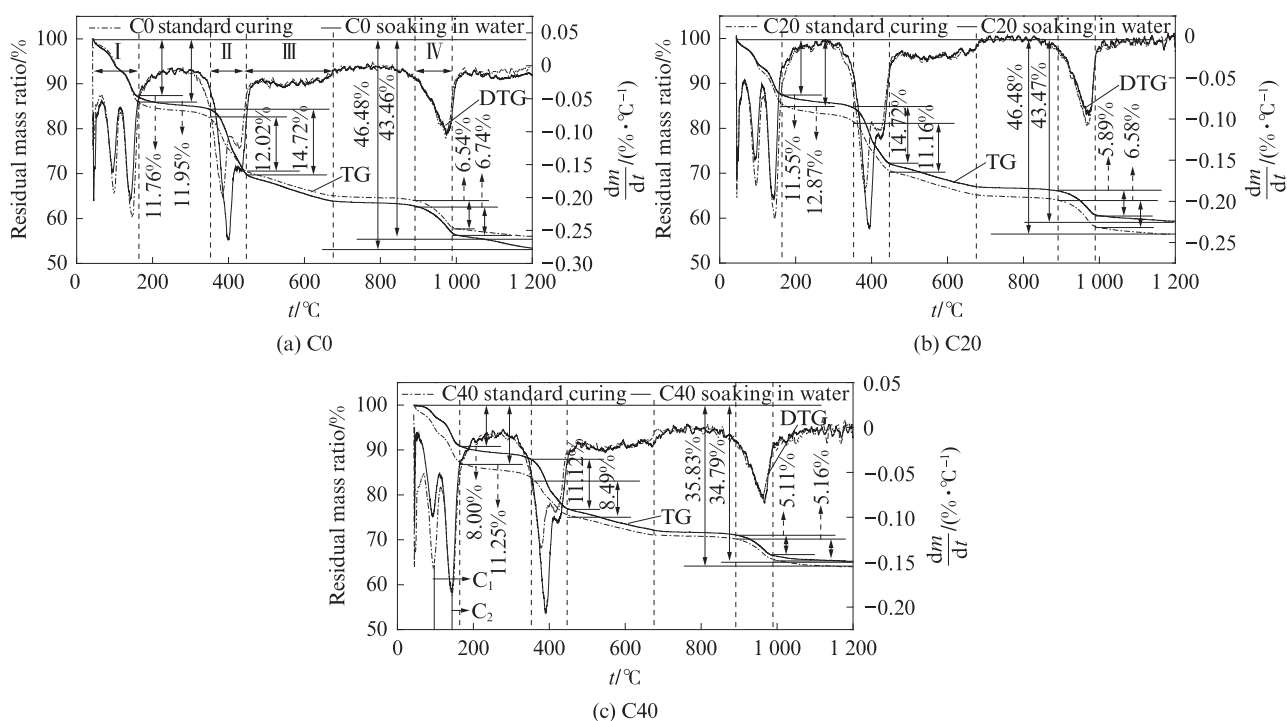


图4 不同GP掺量的MOS水泥标准养护28 d和浸水6 d时的TG-DTG曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of MOS cement with different GP contents under standard curing for 28 d and soaking in water for 6 d

浸入水中后部分 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ 失去结晶水. 浸水后 C0 体系中 MgO 转化成更多的 $Mg(OH)_2$, 这是 C0 浸水后强度下降的主要原因. 图 4(c) 中, MOS 水泥浸水前后 DTG 曲线在 C2 处重合, 在 C1 处 2 条曲线明显偏离, 表明在 C40 中大部分的 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ 并没有失去全部结晶水, 基体内部基本没有游离的 SO_4^{2-} , 这与表 4 当中孔结构优化, 基体致密相对应.

表 3 为 MOS 水泥浸水 6 d 时水溶液中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度. 水溶液中的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ 的溶解. 由表 3 可见, 整体上, 随着 GP 掺量的增加, Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度逐渐减小, 其中 C40 浸出液中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度最低, 分别为 3.01、0.52 mmol/L. 由于原材料中 MgO 与 $MgSO_4$ 的摩尔比保持不变, GP 掺入后提高了 MOS 水泥基体的密实度, 能够阻止 MOS 水泥内的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 溶出, 有利于 MOS 水泥耐水软化系数的提高.

表 3 MOS 水泥浸水 6 d 时水溶液中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度
Table 3 Concentrations of Mg^{2+} and SO_4^{2-} of MOS cement soaking in water for 6 d

| Type of ion | mmol/L | | | | | |
|-------------|--------|------|------|------|------|------|
| | C0 | C10 | C20 | C30 | C40 | C50 |
| Mg^{2+} | 3.45 | 3.56 | 3.43 | 3.30 | 3.01 | 3.20 |
| SO_4^{2-} | 0.73 | 0.65 | 0.69 | 0.63 | 0.52 | 0.56 |

2.3 GP 对 MOS 水泥孔隙率及微观形貌的影响

表 4 为 MOS 水泥标准养护 28 d 时的孔径分布.

由表 4 可见: 将 GP 掺入 MOS 水泥浆体后, 可以减少有害孔 ($d > 100$ nm) 的比例, 增加凝胶孔 ($d < 10$ nm) 的比例, 提高 MOS 水泥基体的密实性; C20 和 C40 的孔隙率相较 C0 分别下降了 4.11% 和 8.65%, 这说明 GP 对 MOS 水泥内部孔隙的填充作用较好; 与 C0 相比, C40 的有害孔 ($d > 100$ nm) 比例降低了 17.11%, 无害孔 ($d = 10 \sim 100$ nm) 和凝胶孔 ($d < 10$ nm) 比例增加 6.84% 和 10.27%, 有害孔的比例降幅最大, 这说明 GP 掺量的增加对 MOS 水泥大孔的填充作用较好.

表 4 MOS 水泥标准养护 28 d 时的孔径分布

Table 4 Pore distribution of MOS cement standard curing for 28 d

| Specimen No. | Total intrusion volume/ ($mL \cdot g^{-1}$) | Porosity (by volume)/% | Proportion/ % | | |
|--------------|--|------------------------|---------------|-------------------|-------------|
| | | | $d > 100$ nm | $d = 10 - 100$ nm | $d < 10$ nm |
| | | | C0 | 0.112 6 | 11.17 |
| C20 | 0.072 5 | 7.06 | 48.18 | 44.91 | 6.91 |
| C40 | 0.025 6 | 2.52 | 22.25 | 64.53 | 13.22 |

图 5 为在不同养护条件下 MOS 水泥试件 C0 和 C40 的 SEM 照片. 由图 5 可见: C0 标准养护 28 d 时结构中存在粗短状的 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相和表面呈疏松状的 $Mg(OH)_2$ (图 5(a)); 先标准养护 28 d 再浸水 6 d 时 C0 结构明显变得松散, 同时存在大量花瓣状 $Mg(OH)_2$ (图 5(b)); C40 标准养护 28 d 时表面同样存在少量片状 $Mg(OH)_2$ (图 5(c)), 但浸水后表面形貌相对规整, 呈现薄片状

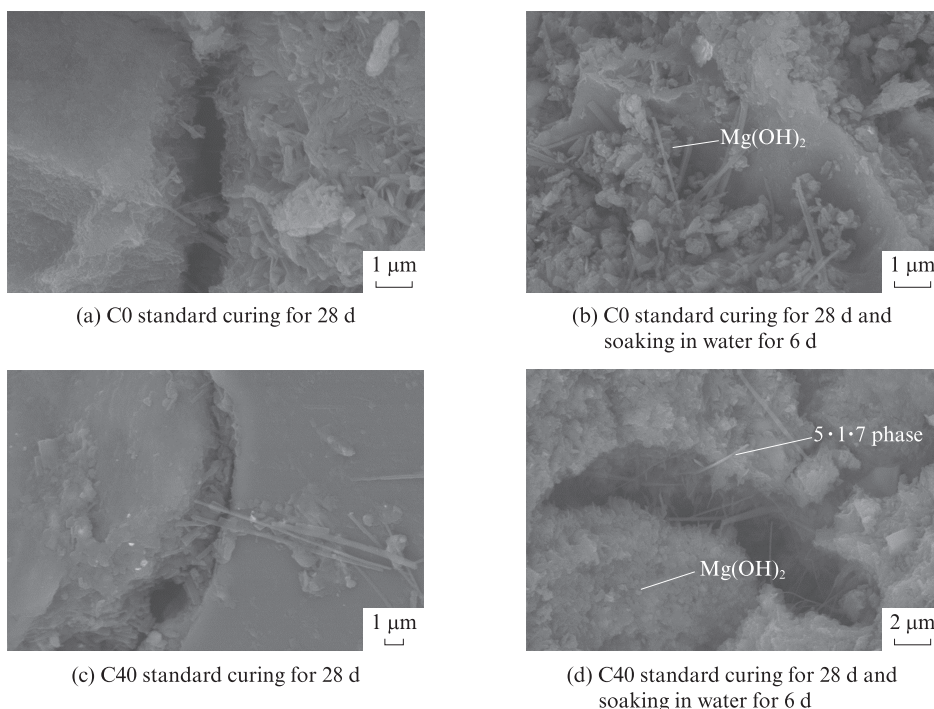
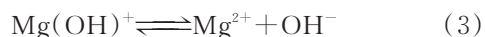
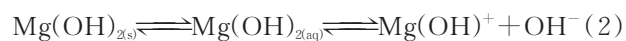


图 5 在不同养护条件下 MOS 水泥试件 C0 和 C40 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of MOS cement specimen C0 and C40 under different curing conditions

Mg(OH)₂和少量呈六角片轮廓的Mg(OH)₂(图5(d)).这与衍射中 I_{001}/I_{101} 值相对应,说明掺加GP使得MOS水泥水化产物的微观形貌在浸水前后发生了改变,表明MOS水泥基体内存有一定数量的活性MgO颗粒,该活性MgO在转变成Mg(OH)₂的过程中,改善了Mg(OH)₂的结晶程度(表2),从而使得MOS具有更好的力学性能.

Mg(OH)₂晶体表面极性和比表面积均较大,使得Mg(OH)₂晶体之间容易团聚,C40的孔隙率只有2.52%,极大地压缩了Mg(OH)₂晶体的生长空间.MOS水泥是碱性材料,在低温水热和碱性条件下,Mg(OH)₂存在如式(2)~(4)所示的溶解沉淀机制^[19].孔隙率的降低有利于阻止Mg²⁺溶出,有利于Mg(OH)₂的形成,促进Mg(OH)₂晶体边缘生长.



3 结论

(1)GP通过微集料效应填充MOS水泥的内部气孔,优化水泥的孔结构,降低水泥基体的孔隙率,从而提高其抗压强度.当GP掺量为30%时,MOS水泥28d抗压强度最高,可达74.1MPa.

(2)浸出液中的Mg²⁺和SO₄²⁻主要源自于MgSO₄·nH₂O的溶解,GP降低了浸水后MOS水泥的离子溶出浓度,且浸出液中Mg²⁺和SO₄²⁻的浓度在一定程度上随着GP掺量的增加而降低.C40浸出液中Mg²⁺和SO₄²⁻的浓度最低,分别为3.01、0.52mmol/L.

(3)在低温水热条件下,掺入GP的MOS水泥耐水性提高的原因是:GP通过抑制MOS体系中MgO水化为Mg(OH)₂,提高了MOS水泥基体的致密性;掺加GP的MOS水泥中剩余的活性MgO会继续水化生成结晶度更好的Mg(OH)₂晶体;GP可填充MOS水泥的气孔,降低气孔的体积分数,抑制水分子通过气孔通道侵蚀MOS水泥基体内部.MOS水泥中掺入40%GP后浸水6d时的耐水软化系数最大,可达1.18.

参考文献:

[1] SALOMÃO R, PANDOLFELLI V C. Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(6): 1839-1842.

[2] JIANG Y Z, WANG C Y, XU Z S, et al. Surface modification mechanism of magnesium oxysulfate whiskers via wet chemical

method[J]. *Rare Metals*, 2016, 35(11): 874-880.

- [3] WU C Y, YU H F, ZHANG H F, et al. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement [J]. *Material and Structures*, 2015, 48(4): 907-917.
- [4] BA M F, XUE T, HE Z M, et al. Carbonation of magnesium oxysulfate cement and its influence on mechanical performance [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 223: 1030-1037.
- [5] 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. Influence of carbonation on sulfur distribution in hardened cement paste [J]. *Journal of Building Materials*, 2015, 18(3): 477-481. (in Chinese)
- [6] WANG N, YU H F, BI W L, 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.
- [7] 巴明芳, 许浩锋, 朱杰兆, 等. 活性混合材对改性硫氧镁胶凝材料性能的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(4): 763-770.
- BA Mingfang, XU Haofeng, ZHU Jiezhao, et al. Effects of active admixtures on properties of modified magnesium oxysulfate cement materials [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(4): 763-770. (in Chinese)
- [8] ZHANG N, YU H F, GONG W, et al. Effects of low- and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement [J]. *Construction Building and Materials*, 2020, 230: 116951.
- [9] TOME R, WU C Y, YU H F, et al. Structure 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: 3609-3616.
- [10] BARBIERI V, GUALTIERI M L, MANFREDINI T M, et al. Hydration kinetics and microstructural development of a magnesium oxysulfate cement modified by macromolecules [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 248: 118624.
- [11] REDDY K C, KUMAR Y Y. Experimental study on concrete with waste granite powder as an admixture [J]. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2015, 5(6): 87-93.
- [12] SINGH S, KHAN S, KHANDELWAL R, et al. Performance of sustainable concrete containing granite cutting waste [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 119: 86-98.
- [13] LI Y, LI Z J, PEI H F, et al. The influence of FeSO₄ and KH₂PO₄ on the performance of magnesium oxychloride cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 102: 233-238.
- [14] 李颖, 余红发, 董金美, 等. 氯氧镁水泥的水化产物、相转变规律和抗水性评价方法的研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(11): 1047-1054.
- LI Ying, YU Hongfa, DONG Jinmei, et al. Research development on hydration product, phase transformation and water resistance evaluation method of magnesium oxychloride cement [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(11): 1047-1054. (in Chinese)
- [15] QIU L Z, XIE R C, DING P, et al. Preparation and characterization of Mg(OH)₂ nanoparticles and flame-retardant