文章编号:1007-9629(2023)03-0221-07

矿物掺合料对含硼碱式硫酸镁水泥强度的影响

张晓媛¹, 吴成友^{1,2,*}, 张 勇¹, 陈宏度¹

(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)

摘要:将Mg(OH)₂作为煅烧MgO的前驱体,同时以在MgO中掺入H₃BO₃的方式引入杂质硼,采用 水化热、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和压汞仪(MIP)等测试技术,研究矿物掺合料对含 H₃BO₃的碱式硫酸镁水泥(BMSC)凝结硬化过程的影响机理.结果表明:未掺加矿物掺合料时,含 H₃BO₃的BMSC水化放热速率较控制组慢、凝结硬化时间延长,且对BMSC的早期强度影响较大; 掺加矿物掺合料后,含H₃BO₃的BMSC后期强度提高,其中外掺H₃BO₃的BMSC强度提高更加显 著,且进一步延缓了水化放热速率;掺加矿物掺合料后,含H₃BO₃的BMSC水化结晶相未发生改变, 仍为5·1·7相和Mg(OH)₂,孔隙率较低,原因是矿物掺合料发挥了微集料效应,填充了BMSC内部 孔隙,使得内部结构更加致密.

关键词:碱式硫酸镁水泥;硼酸;矿物掺合料;抗压强度 **中图分类号:**TU528.01 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1007-9629.2023.03.001

Influence of Mineral Admixtures on Strength of Boron-Containing Basic

ZHANG Xiaoyuan¹, WU Chengyou^{1,2,*}, ZHANG Yong¹, CHEN Hongdu¹

Magnesium Sulfate Cement

(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)

Abstract: Using Mg(OH)₂ as the precursor of calcined MgO, the impurity boron was introduced into MgO in the form of H_3BO_3 . The heat of hydration, X-ray diffractometer(XRD), scanning electron microscope (SEM) and mercury intrusion porosimeter (MIP) were used to study and analyze the effect of adding mineral admixtures with the presence of H_3BO_3 on the setting and hardening process of basic magnesium sulfate cement (BMSC). The results show that without adding the mineral admixture the early strength is lower, the coagulation hardening time is longer, and hydration heat release rate of BMSC containing H_3BO_3 is lowered. Whereas with the addition of mineral admixture the late strength of BMSC containing H_3BO_3 increases significantly, and the exothermic rate of the BMSC that contained H_3BO_3 is further lowered. After the addition of mineral admixture, the hydrated crystalline phase of BMSC containing H_3BO_3 remains primarily to be the 5·1·7 phase and Mg(OH)₂, and the porosity is low because of the mineral admixture has a microaggregate effect, filling the internal pores of BMSC and increasing the density of the internal structure.

Key words: basic magnesium sulfate cement(BMSC); boric acid; mineral admixture; compressive strength

碱式硫酸镁水泥(BMSC)是继磷酸镁水泥 (MPC)、氯氧镁水泥(MOC)之后发展起来的一种新

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52002202);中国科学院西部之光项目;青海省重点研发项目(2023-GX-105)

第一作者:张晓媛(1997—),女,青海海东人,青海大学硕士生.E-mail:3216977690@qq.com

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

收稿日期:2022-01-19;修订日期:2022-06-24

型镁质胶凝材料[1].基于早期强度高、轻质、加工装饰 性能较好,BMSC广泛用于各种墙体防火板材和装 饰板材的生产中^[2-3].BMSC是由活性MgO与一定浓 度的 MgSO4溶液组成的 MgO-MgSO4-H2O 三元胶 凝体系,其强度相为5Mg(OH)2·MgSO4·7H2O(5·1· 7相)^[4].BMSC与MOC相比有如下优点:(1)BMSC对 高温不敏感,适用于需要抗高温的预制构件;(2)BMSC 中不含氯离子,对钢筋的锈蚀程度较低;(3)BMSC 抗水性能好;(4)BMSC不易吸潮反卤,有望在钢筋 混凝土材料中得到应用^[5].目前行业内生产BMSC所 用的活性MgO主要来自煅烧菱镁矿,但中国90%的 菱镁矿集中在山东省和辽宁省[6],导致西部地区生产 BMSC具有高额运输成本,因而限制了BMSC在中 国西部地区的大规模生产和应用.中国西部盐湖钾 锂产业可副产大量镁资源,主要以MgO或者硫酸镁 盐形式存在.例如实际生产1t钾肥,可副产8~10t 水氯镁石[6].通过卤水-石灰乳法[7]或卤水-白云石 法^[8]可将盐湖中的镁盐制备成 Mg(OH)₂,进一步煅 烧Mg(OH)₂,即可得到活性MgO.盐湖中的共存杂质 元素(例如硼)等均可改变MgO的结晶特征,进而影响 BMSC的水化过程、水化产物及微观结构.为此,王倩 等®通过在不同活性MgO中掺入硅灰来制备胶凝材 料,发现随着养护时间的延长,水化MgSO4的含量逐渐 增加且硅酸盐聚合结构增加;任强等^[10]通过研究矿 物掺合料对MPC基修补砂浆强度的影响,发现矿物 掺合料的火山灰活性是改善MPC强度的重要因素.

鉴于此,本文将粉煤灰和硅灰添加到含H₃BO₃的BMSC中,来研究BMSC的水化规律,并分析其水化机理,以期为开发基于盐湖镁资源的BMSC提供理论基础和技术支撑.

1 试验

1.1 原材料

氢氧化镁(Mg(OH)₂),分析纯,购自阿拉丁化学 试剂有限公司;七水硫酸镁(MgSO₄·7H₂O),购自天 津致远化学试剂有限公司;外加剂(CA),分析纯柠檬 酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O),购自天津致远化学试剂有 限公司;硼酸(B,H₃BO₃),分析纯,购自国药集团化学 试剂有限公司;矿物掺合料为粉煤灰(FA)和硅灰 (SF),其中粉煤灰购自中国辽宁发电厂,硅灰购自青 海海东加密硅灰厂,两者的化学组成(质量分数)见表1、2.

1.2 活性 MgO 的制备与表征

在800℃下煅烧未含和含5% H₃BO₃的Mg(OH)₂, 以获得不同活性MgO(分别标记为T8A和T8B).图

表1 粉煤灰的化学组成 Table 1 Chemical composition of fly ash

								w/%
SiO_2	SO_3	CaO	Na ₂ O	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	K_2O	MgO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	IL
37.23	2.03	13.10	0.42	3.88	0.69	2.79	32.87	6.99
	Tab	ole 2 C	表 2 碩 hemical	圭灰的化 I compos	学组成 ition of	f silica f	ume	w/%

SiO_2	MgO	$\rm H_2O$	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	С	CaO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	Na ₂ O
89.42	0.89	0.67	0.49	5.10	0.60	0.30	0.40

1为2种活性MgO的XRD图谱.由图1可见:T8B中活 性MgO含量为94.9%,其中还有5.1%的Mg₃B₂O₆; T8A中活性MgO含量为100%.这说明高温煅烧过 程中Mg(OH)₂与H₃BO₃发生反应生成了Mg₃B₂O₆.

表3为2种活性 MgO的BET 比表面积、晶粒尺 寸及颗粒尺寸.由表3可知,相较T8A,T8B的BET 比表面积较大,晶粒尺寸较小.



Fig. 1 XRD patterns of two kinds of active MgO

表 3 2种活性 MgO的 BET 比表面积、晶粒尺寸及颗粒尺寸 Table 3 BET specific surface area, crystallite dimension and particle size of two kinds of active MgO

Sample	Crystallite dimension/nm	BET specific surface area $/(m^2 \cdot g^{-1})$	Average particle size/μm
T8A	22.1	38.17	3.45
T8B	17.1	77.34	3.32

1.3 试件制备

本试验设置 $m(MgO):m(MgSO_4\cdot7H_2O):m(H_2O)=$ 8:1:20,Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 掺量为0.5%(以MgO 质量 计).表4为BMSC试件的配合比.按表4制备BMSC 试件,先浇筑在20mm×20mm×20mm的钢模中, 再在(20±3) ℃、相对湿度为(50±5)%环境下养护 24h,拆模后养护至规定龄期.为比较H₃BO₃的存在 方式对BMSC产生的影响,本研究除采用含共烧 H₃BO₃的MgO制备的BMSC试件(T8IA5组)外,还 制备了含游离态H₃BO₃(外掺H₃BO₃)的BMSC试件 (T8OA5组).

表 4 BMSC 试件的配合比 Table 4 Mix proportions of BMSC specimens

						5
Specimen No.	MgO	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ solution	СА	В	FA	SF
T8A0	1 000	1 439	5	0	0	0
T8IA5	$1\ 000$	1 385	5	0	0	0
T8OA5	1 000	1 439	5	50	0	0
T8A0-20%FA	$1\ 000$	1 439	5	0	200	0
T8IA5-20%FA	1 000	1 385	5	0	200	0
T8OA5-20%FA	1 000	1 439	5	50	200	0
T8A0-10%SF	$1\ 000$	1 439	5	0	0	100
T8IA5-10%SF	$1\ 000$	1 385	5	0	0	100
T8OA5-10%SF	1 000	1 439	5	50	0	100

1.4 测试分析与表征

采用全自动压汞仪(MIP,型号 Auto PoreIV 9500)测定BMSC的孔隙分布;采用扫描电子显微镜 (SEM,型号JSM-6610LV)观察BMSC的微观形貌; 采用X射线衍射仪(XRD,型号D/max-2500PC)分 析BMSC的水化相组成;采用等温量热仪(型号 Calmetrix-4000HPC)测定BMSC的水化放热速率.

2 结果与讨论

2.1 矿物掺合料对 BMSC 抗压强度的影响

图 2 为矿物掺合料对 BMSC 试件抗压强度的

影响.

由图 2(a)可见:未掺矿物掺合料时,含H₃BO₃的 BMSC试件(T8IA5和T8OA5)早期强度较低,养护 1 d时的抗压强度分别为 34.0、29.5 MPa,相较于控制 组(T8A0)的抗压强度(46.3 MPa)分别下降了 26.6%、 36.3%;随着养护龄期的延长,BMSC试件的抗压强 度出现不同程度的倒缩现象,养护 28 d时含H₃BO₃ 的 BMSC试件抗压强度较高,其中含共烧H₃BO₃ 的 BMSC试件(T8IA5)强度最高,为 57.8 MPa.

由图 2(b)、(c)可见:掺入粉煤灰或硅灰在一定程 度上避免BMSC试件,尤其是含H₃BO₃的BMSC试件 出现强度倒缩现象;掺加矿物掺合料后,含共烧H₃BO₃ 的BMSC试件(T8IA5-20%FA、T8IA5-10%SF)早 期抗压强度下降明显,养护1d时的抗压强度分别为 2.0、7.4 MPa,相较于未掺矿物掺合料的T8IA5抗压 强度(34.0 MPa)分别下降了94.1%、78.2%;当 H₃BO₃以外掺形式存在时,BMSC试件 (T8OA5-20%FA、T8OA5-10%SF)的后期抗压强 度大幅提高,28d抗压强度分别为84.8、68.2 MPa,相 较于未掺矿物掺合料的78OA5 抗压强度 (34.1 MPa)分别增长了149.0%、100.0%.由此可知: 未掺矿物掺合料时,含共烧H₃BO₃的BMSC试件抗 压强度较高;掺加矿物掺合料后,外掺游离态H₃BO₃ 的BMSC试件抗压强度较高.





2.2 矿物掺合料对 BMSC 水化规律的影响

图 3 为矿物掺合料对 BMSC 试件水化放热速率 的影响.

由图3(a)可见:(1)未掺矿物掺合料时,含 H₃BO₃的BMSC试件(T8IA5和T8OA5)诱导期延 长,延缓进入加速期,其中含共烧H₃BO₃的BMSC试 件(T8IA5)诱导期持续时间为25.1h,约为控制组 (T8A0)的8.1倍,第1加速期开始时间约为27.4h, 约为控制组(T8A0)的7.6倍,说明共烧H₃BO₃对 BMSC水化放热速率影响较大;外掺H₃BO₃的 BMSC试件(T8OA5)诱导期持续时间为3.7h,第1 加速期开始时间为4.1h.(2)未掺矿物掺合料时,除 了T8OA5,T8A0和T8IA5均出现了新的水化放热 峰,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^[11];新水化放热峰为Mg(OH)₂生成峰,Mg(OH)₂ 的生成不利于BMSC的强度发展,导致BMSC出现 不同程度的强度倒缩现象.

由图 3(b)、(c)可见:(1)掺入粉煤灰或硅灰均会 延缓 BMSC 试件的水化放热速率,且对含H₃BO₃的 BMSC 试件延缓效果更为显著.例如 T8A0-20% FA 的诱导期持续时间为4.3 h,第1加速期开始时间约为 5.2 h,相较于 T8A0分别延长了 38.7%、44.5%; T8IA5-20% FA诱导期持续时间为27.1 h,第1加速 期开始时间约为31.1 h,相较于 T8IA5分别延长了 8.0%、13.5%.(2)掺加矿物掺合料后,BMSC 的水化 放热速率最高峰值均有所下降,降低了由Mg(OH)₂ 引起的结晶膨胀应力,进而延长了诱导期.(3)H₃BO₃ 的存在方式对BMSC试件的水化速率延缓程度也 有影响,例如T8IA5-10%SF诱导期持续时间为 26.3 h,相较于T8OA5-10%SF诱导期(15.9 h)延长 了39.5%.虽然共烧H₃BO₃的MgO具有较大比表面 积,但所制备的BMSC试件水化放热速率明显减慢, 其原因是MgO前驱体共烧H₃BO₃过程中生成的 Mg₃B₂O₆附着在MgO表面,延缓了BMSC的水化 速率.



Fig. 3 Influence of mineral admixtures on hydration heat release rate of BMSC specimens

2.3 矿物掺合料对BMSC水化产物及微观形貌的影响

图4为BMSC试件养护28d时的XRD图谱.

由图4(a)可见:未掺加矿物掺合料时,控制组(T8A0)的主要水化产物为5·1·7相,另外还含有大量Mg(OH)₂,导致其后期强度较低.其原因是随着水化反应的进行,MgSO₄溶液逐渐消耗完,MgO与H₂O继续发生水化反应生成Mg(OH)₂;含H₃BO₃的BMSC试件(T8IA5、T8OA5)主要水化产物也为

5·1·7相和少量Mg(OH)₂、MgO.进一步说明H₃BO₃的存在会延缓BMSC的水化速率,降低后期Mg(OH)₂的生成量,且含共烧H₃BO₃的BMSC试件(T8IA5)中Mg(OH)₂生成量降低较明显,因此T8IA5养护28d时具有较高的强度.

由图4(b)、(c)可见:掺加矿物掺合料后,BMSC试件的水化结晶相未发生改变,仍为5·1·7相和Mg(OH)₂,与未含矿物掺合料时规律类似.





图 5为 BMSC 试件养护 28 d时的 SEM 照片.由 图 5可见:T8A0水化产物主要为针状 5·1·7 相和片 状 Mg (OH)₂, 两者相互交错; T8A0-20%FA和 T8A0-10%SF的水化产物仍为针状 5·1·7相和片状 Mg(OH)₂,但5·1·7相分布较为稀疏错乱.原因是矿 物掺合料发挥了微集料效应,且H₃BO₃促进水化硅 酸镁(M-S-H)凝胶的生成,导致针状5·1·7相更为 稀疏.



(b) 20%FA+0%SF 图 5 BMSC 试件养护 28 d 时的 SEM 照片 Fig. 5 SEM images of BMSC specimens curing for 28 d

(c) 0%FA+10%SF

2.4 矿物掺合料对 BMSC 孔隙结构的影响

图 6 和表 5 为 BMSC 试件养护 28 d 时的累积孔 隙率和孔隙结构特征.由图6(a)和表5可见:未掺加 矿物掺合料时,T8A0的孔隙率最大为51.38%, T8IA5、T8OA5的孔隙率均小于T8A0,原因是MgO 前驱体共烧H₃BO₃后生成的MgO表面附着大量粗糙 Mg₃B₂O₆, 而该络合物并不参与BMSC的水化过程, 只起到填充 BMSC 内部孔隙的作用;含 H₃BO₃的 BMSC 试件平均孔径较小, T8A0 的平均孔径为

141.00 nm,而T8OA5的平均孔径为89.46 nm.由图 6(b)、(c)和表5可见:掺加矿物掺合料后,含H₃BO₃ 的BMSC试件孔隙率变小,例如T8A0-20%FA的孔 隙率为 39.00%, 而 T8OA5-20%FA 的孔隙率为 26.77%;掺加矿物掺合料后,BMSC试件的平均孔径 变小,例如 T8OA5 的平均孔径为 89.46 nm, T8OA5-20%FA的平均孔径为44.16 nm.其原因是 BMSC形成的水化产物结晶尺寸减小,且H₃BO₃的 存在使得BMSC孔隙较小且致密,掺入的矿物掺合



Fig. 6 Cumulative porosity of BMSC specimens curing for 28 d

第26卷

	Porosity(by	Average pore size/nm	Proportion of different pore sizes/ $\%$			
Specimen No.	volume)/%		≪20 nm	20–100 nm	>100 nm	
T8A0	51.38	141.00	12.33	25.16	62.51	
T8IA5	39.28	98.89	30.26	53.21	16.53	
T8OA5	28.30	89.46	29.58	47.00	23.42	
T81A0-20%FA	39.00	133.54	18.60	5.39	76.01	
T8IA5-20%FA	38.45	98.29	12.71	51.72	35.57	
T8OA5-20%FA	26.77	44.16	33.58	39.31	27.11	
T8A0-10%SF	39.35	101.97	8.79	35.21	56.00	
T8IA5-10%SF	35.13	97.99	3.26	57.32	39.42	
T8OA5-10%SF	22.49	30.20	39.78	45.37	14.85	

表 5 BMSC试件养护 28 d 时的孔隙结构特征 Fable 5 Pore structure characteristic of BMSC specimens curing for 28 d

料发挥了微集料效应,填充于BMSC试件内部孔隙中,使其内部结构更加致密.由此说明,掺加矿物掺合料可以进一步优化含硼BMSC的孔结构,减小由膨胀应力引起的BMSC体积形变,从而提高BMSC的强度.

3 结论

(1)MgO前驱体共烧H₃BO₃后,尽管制备得的 MgO具有较大比表面积,但MgO表面附着大量粗糙 的Mg₃B₂O₆,导致共烧H₃BO₃对BMSC试件水化放 热速率的延缓作用较外掺H₃BO₃对BMSC试件水化 放热速率的影响显著.

(2)未掺矿物掺合料时,H₃BO₃的存在形式影响 BMSC的抗压强度,含共烧5%H₃BO₃的BMSC试 件(T8IA5)养护28d时抗压强度最高.

(3)掺加矿物掺合料后,BMSC试件的后期抗压 强度得到明显改善.H₃BO₃的存在形式不同,矿物掺 合料对 BMSC试件后期强度的改善程度也有所不 同,其中外掺H₃BO₃的 BMSC试件抗压强度改善效 果较明显.原因是外掺H₃BO₃后矿物掺合料更加有 利于形成M-S-H凝胶,且矿物掺合料的加入进一步 延缓了 BMSC试件的水化放热速率,但其主要水化 结晶相并未发生明显变化.

(4) 掺加矿物掺合料后, BMSC试件的孔隙率及 平均孔径均有所减小, 原因是矿物掺合料发挥了微 集料效应,填充了 BMSC试件的内部孔隙, 使得内部 结构更加致密.

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].西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2014. WU Chengyou. The basic theory of basic magnesium sulfate cement and its application technology in civil engineering [D]. Xining: Qinghai Salt Lake Institute of Chinese Academy of Sciences, 2014. (in Chinese)

- [2] 吴成友,邢赛南,张吾渝,等.BMSC水化规律研究[J].功能材料,2016,47(11):11120-11124,11130.
 WU Chengyou, XING Sainan, ZHANG Wuyu, et al. Research on the hydration law of BMSC [J]. Functional Materials, 2016, 47(11):11120-11124,11130. (in Chinese)
- [3] ZENG X C, YU H F. Review of studies on structural performance of basic magnesium sulfate cement concrete in China (2014–2019) [J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2020, 24(2): 1524-1530.
- [4] GUO T, WANG H F, YANG H J, 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.
- [5] ZHOU X M, LI Z J. Light-weight wood-magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion [J]. Construction and Building Materials, 2012, 27 (1):382-389.
- [6] 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]. Salt Lake Research, 2001, 9(2):61-65. (in Chinese)
- [7] XU B Q, DENG H, DAI Y N, et al. Preparation of nanopartical of magnesium hydroide from bittern [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(A02):671-675.
- [8] 胡庆福,宋丽英,胡晓湘.卤水-碳酸铵法制取活性氧化镁工艺研究[J].盐业与化工,2007,36(6):17-20,37.
 HU Qingfu, SONG Liying, HU Xiaoxiang. Study on the preparation of activated magnesium oxide by brine-ammonium carbonate process[J]. Salt Industry and Chemical Industry, 2007, 36(6):17-20, 37. (in Chinese)
- [9] 王倩,武志红,胡亚茹,等.MgO活性对MgO-SiO₂-H₂O胶凝体 系的影响[J].建筑材料学报,2020,23(4):771-777.
 WANG Qian, WU Zhihong, HU Yaru, et al. Influence of MgO activity on MgO-SiO₂-H₂O gelling system[J].Journal of Building Materials, 2020,23(4):771-777. (in Chinese)

- [10] 任强,蒋正武,马敬畏.矿物掺和料对磷酸镁水泥基修补砂浆强度的影响[J].建筑材料学报,2016,19(6):1062-1067.
 REN Qiang, JIANG Zhengwu, MA Jingwei. Influence of mineral admixtures on strength of magnesium phosphate cement-based repair mortar[J]. Journal of Building Materials, 2016,19(6): 1062-1067. (in Chinese)
- [11] 吴成友,苗梦,余红发.MgO活性和摩尔比对碱式硫酸镁水泥强度的影响机理[J].建筑材料学报,2022,25(4):360-366.
 WU Chengyou, MIAO Meng, YU Hongfa. Influence mechanism of MgO activity and ratio on strength of basic magnesium sulfate cement [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(4):360-366. (in Chinese)