

蔗糖和水玻璃对竹屑 - 硫氧镁水泥物理性能和水化反应的影响

张国嵩^{1,2}, 张华刚^{1,2}, 武绍元³

¹贵州大学空间结构研究中心, 贵州 贵阳

²贵州省结构工程重点实验室, 贵州 贵阳

³中国水利水电第九工程局有限公司, 贵州 贵阳

收稿日期: 2023年10月22日; 录用日期: 2023年11月13日; 发布日期: 2023年11月22日

摘要

为进一步提高硫氧镁(MOS)水泥的强度和耐水性, 研究了竹屑作为填充剂, 蔗糖和水玻璃作为分散剂对MOS水泥强度和耐水性的影响, 通过采用X射线衍射和扫描电镜(SEM)分析了蔗糖和水玻璃对竹屑 - 硫氧镁水泥水化反应的影响, 并在单掺蔗糖和水玻璃的基础上, 复掺柠檬酸以对比探究影响机理。结果表明: 蔗糖和水玻璃作为分散剂可以有效提高MgO颗粒的分散性, 从而延缓水化反应, 促进碱式硫酸镁相的生成, 延长了竹屑 - 硫氧镁水泥的凝结时间, 提高了强度和耐水性, 柠檬酸的改性机制与蔗糖和水玻璃不同, 复掺柠檬酸可以促进水化反应生成更高强度的5·1·7相。

关键词

硫氧镁水泥, 竹屑, 蔗糖, 水玻璃, 物理性能, 水化反应

Effects of Sucrose and Sodium Silicate on the Physical Properties and Hydration Reaction of Bamboo Sawdust-Magnesium Oxysulfate Cement

Guosong Zhang^{1,2}, Huagang Zhang^{1,2}, Shaoyuan Wu³

¹Space Structures Research Center, Guizhou University, Guiyang Guizhou

²Key Laboratory of Structural Engineering of Guizhou Province, Guiyang Guizhou

³Sinohydro Bureau 9 Co., LTD., Guiyang Guizhou

Received: Oct. 22nd, 2023; accepted: Nov. 13th, 2023; published: Nov. 22nd, 2023

文章引用: 张国嵩, 张华刚, 武绍元. 蔗糖和水玻璃对竹屑-硫氧镁水泥物理性能和水化反应的影响[J]. 物理化学进展, 2023, 12(4): 397-404. DOI: 10.12677/japc.2023.124038

Abstract

To further improve the strength and water resistance of magnesium oxysulfate (MOS) cement, the effects of bamboo sawdust as filler and sucrose and sodium silicate as dispersant on the physical properties and water resistance of MOS cement were investigated, and the effects of sucrose and sodium silicate on the hydration reaction of the bamboo sawdust-magnesium oxysulfate cement were analyzed by using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and the citric acid was compounded with the single doping of sucrose and sodium silicate to compare the effects. The results showed that sucrose and sodium silicate as dispersants could effectively improve the dispersion of MgO particles, thus delaying the hydration reaction, promoting the generation of alkali magnesium sulfate phase, prolonging the setting time of bamboo sawdust-magnesium oxysulfate cement, and improving the strength and water resistance, and the modification mechanism of citric acid was different from that of sucrose and sodium silicate. The compound doping of citric acid could promote the generation of a higher-strength phase 5·1·7.

Keywords

Magnesium Oxysulfate Cement, Bamboo Sawdust, Sucrose, Sodium Silicate, Physical Properties, Hydration Reaction

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硫氧镁(MOS)水泥由一定浓度的硫酸镁溶液和轻烧 MgO 混合制得, MOS 水泥具有许多出色的性能, 包括良好的耐火性、耐化学侵蚀性、早强性和耐磨性[1]。它在高温环境下依然保持材料的稳定性, 在耐火材料和耐高温环境中应用广泛。MOS 水泥在常温常压下的主要水化产物为 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3·1·8 相), 但在常温条件下 3·1·8 相呈亚稳态, 会逐渐分解成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 导致水泥强度降低[2], 此外, 硫氧镁水泥的制备过程中常伴随着材料中颗粒的团聚问题, 这会影响其性能和耐用性。

为解决 MOS 水泥的性能问题, 研究人员逐渐引入分散剂、改性剂和填充剂等, 以提高硫氧镁水泥的强度和耐水性。研究人员向 MOS 水泥中分别加入分散剂水玻璃[3]和蔗糖[4], 结果表明两种分散剂均可改善 MOS 浆体在水中的分散性, 提高水泥的力学强度。WU 等[5]研究表明, 向 MOS 水泥中添加酒石酸可以引发新的强度相(5·1·7 相)生成。郑直等[6]研究表明, 柠檬酸可以提高 MOS 水泥的强度, 延缓其凝结时间。徐长伟等[7]研究表明, 向 MOS 水泥中掺入适量秸秆可以提高水泥的力学性能。

竹材具有优良的力学性能, 其刚度和强度表现出色。相比木材, 竹材的抗拉强度大约是木材的两倍, 抗压强度约为木材的 1.5 倍。竹子的生长速度快, 采伐周期短, 因此被视为一种优质的绿色材料。在竹制品的生产和加工过程中产生大量竹屑, 如果能有效利用这些竹屑, 不仅可以减少碳排放, 还具备相当大的经济价值。此外, MOS 水泥呈低碱性, 不会导致竹屑腐烂。

为了改善 MOS 水泥的力学性能, 本文以硫氧镁水泥为基体, 竹屑为填充剂, 蔗糖和水玻璃为分散剂, 在此基础上加入柠檬酸以对比探究蔗糖和水玻璃对竹屑 - 硫氧镁水泥凝结时间、力学性能、相组成和微观结构的影响。

2. 试验

2.1. 原材料

轻烧 MgO 购自辽宁海城，经水合法测定活性含量为 50.56%。MgSO₄·7H₂O 来自中国湖南省银桥科技有限公司，含量在 98% 以上。竹屑采用中国贵阳市某竹签加工厂的废料，竹屑呈杆状，竹屑长度在 0.7 mm~2.9 mm 之间，粒径在 0.50 mm~0.80 mm 之间，含水率为 10.55%。蔗糖、水玻璃和柠檬酸均购自天津市致远化学试剂有限公司，水玻璃为固态硅酸钠分析纯。

2.2. 竹屑 - 硫氧镁水泥的制备

将 MgSO₄·7H₂O、改性剂和分散剂溶于水，再加入 MgO 放入搅拌机中搅拌 2 分钟，然后加入竹屑搅拌 2 分钟，制成水泥浆体后，将水泥砂浆倒入尺寸为 160 mm × 40 mm × 40 mm 的三联试模中，振实后放入相对湿度为 70%、温度为 20℃ 的养护箱中静置 24 h，脱模后继续养护至 28 天，详细方案见表 1。浸水试件在养护完成后放入水中浸泡 28 天。

Table 1. Mix ratio of bamboo sawdust-magnesium oxysulfate cement

表 1. 竹屑 - 硫氧镁水泥配合比

编号	摩尔比		竹屑/%	蔗糖/%	水玻璃/%	柠檬酸/%
	MgO/MgSO ₄	H ₂ O/MgSO ₄				
A0	10	20	35	—	—	—
A1	10	20	35	0.2	—	—
A2	10	20	35	—	1	—
B1	10	20	35	0.2	—	0.7
B2	10	20	35	—	1	0.7

注：竹屑的掺量是与活性 MgO 的质量比，蔗糖、水玻璃和柠檬酸的掺量是与 MgO 的质量比。

2.3. 试验方法

使用维卡仪测定水泥的凝结时间。用 MTS 万能试验机测试水泥的抗压强度和抗折强度，抗压强度以六次重复的平均值作为代表值，抗折强度以三次重复的平均值作为代表值。浸水试件进行强度测试后，通过公式 1 计算软化系数。用 SmartLab 型 X 射线衍射(XRD)仪对水化产物进行定性分析(扫描范围为 10° 至 80°，扫描速度为 10°/min)，通过 SEM 表征反应产物的形态和微观结构。

$$R_f = \frac{R(w, 28)}{R(a, 28)} \quad (1)$$

其中 R_f 是软化系数， $R(w, 28)$ 是浸水 28 d 后的强度， $R(a, 28)$ 是样品在相对湿度为 70%、温度为 20℃ 的养护箱中固化 28 d 的强度。

3. 结果与讨论

3.1. 凝结时间

测试水泥的凝结时间，结果如图 1 所示。可以看出蔗糖和水玻璃的加入都能起到缓凝作用且对终凝时间的影响更大，净竹屑 - 硫氧镁水泥 A0 组的初、终凝时间分别为 211 min 和 322 min，掺入蔗糖和水

玻璃后, 初凝时间变化不大, 终凝时间分别延长了 59 min 和 33 min, 这时因为蔗糖和水玻璃有效降低活性 MgO 在水中的分散性, 减缓了 MgO 与 H₂O 的反应速度, 延缓了水化反应, 所以终凝时间延长。在 A1 组和 A2 组中分别加入柠檬酸后, 初、终凝时间较 A0 组有大幅提升, 其中终凝时间分别延长了 278 min 和 201 min, 这说明柠檬酸影响水化反应的机理较蔗糖和水玻璃截然不同, 柠檬酸在水中分解成柠檬酸根离子(R-COO⁻)与水化产物[Mg(OH)(H₂O)_x]⁺反应生成稳定的水不溶性螯合物[8], 在 MgO 表面形成保护层, 显著降低 MgO 的水化速率, 所以终凝时间大幅延长。

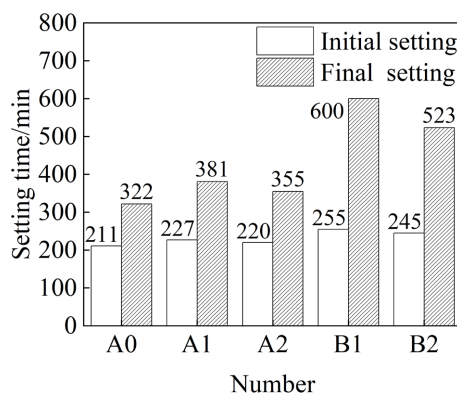


Figure 1. Setting time of bamboo sawdust-magnesium oxysulfate cement
图 1. 竹屑 - 硫氧镁水泥凝结时间图

3.2. 抗压强度和抗折强度

测试五组水泥的抗折强度和抗压强度, 结果如图 2 所示, 单掺蔗糖和水玻璃后, 试件的抗折强度和抗压强度均有所提高, 其中抗压强度提升更为明显, 单掺蔗糖的 A1 组抗压强度由 53.62 MPa 提高至 64.57 MPa, 提高了 20%, 单掺水玻璃的 A2 组的抗压强度提升至 65.97 MPa, 提高了 23%, 这是因为加入分散剂后, 分散剂吸附在活性 MgO 表面, 通过空间位阻效应提高 MOS 水泥体系中颗粒的分散性, 抑制了活性 MgO 的溶解与水化, 降低了水化速率[4]。向 A1 和 A2 中分别掺入柠檬酸后, 抗折强度和抗压强度都有大幅度提升, 其中, B1 组较 A1 组的抗折和抗压强度分别提升至 16.69 MPa 和 79.83 MPa, B2 组较 A2 组的抗折和抗压强度分别提升至 16.89 MPa 和 82.50 MPa, 通过 XRD 和 SEM 发现, 加入柠檬酸后, 水化反应生成了新的强度相, 所以强度大幅提升, 这再次说明了蔗糖和水玻璃作为分散剂对水化反应的影响机理和柠檬酸相比是截然不同的。

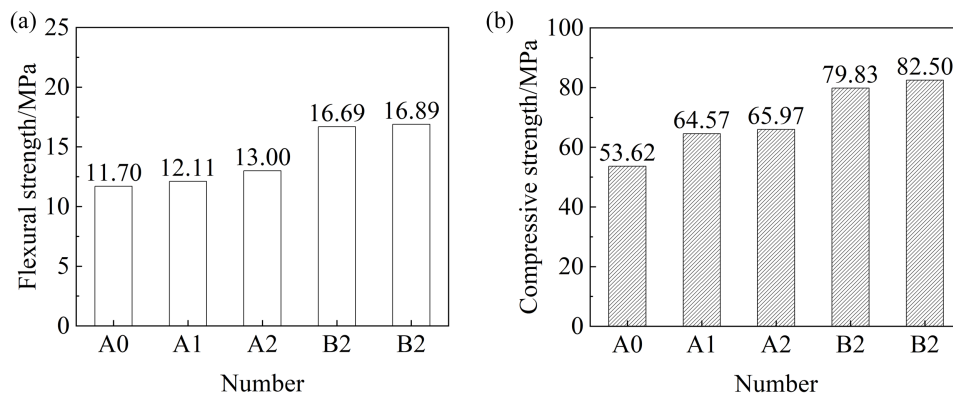


Figure 2. Flexural and compressive strength
图 2. 抗折强度和抗压强度

3.3. 耐水性分析

测试试件浸水 28 d 后的抗折强度和抗压强度, 并通过式 1 计算软化系数, 结果如图 3 所示。浸水后, 抗折强度和抗压强度都有所下降, 空白组 A0 组的软化系数为 0.68, A1 组和 A2 组的软化系数分别为 0.78 和 0.7, 常温常压下, 硫氧镁水泥的水化产物为 3·1·8 相(式(2)~(4)), 浸水后, 水化反应中大量未反应的 MgO 与水反应生成 Mg(OH)₂ (式 5), 而 Mg(OH)₂ ($q = 2.4 \text{ g/cm}^3$) 晶体结构疏松, 密度低于 MgO ($q = 3.5 \text{ g/cm}^3$), 导致裂缝产生, 最终强度下降。加入柠檬酸后, 耐水性增强, B1 组的抗折强度和抗压强度分别为 15.59 MPa 和 76.94 MPa, B2 组的抗折强度和抗压强度分别为 16.29 MPa 和 70.94 MPa, 其中 B1 组的软化系数达 0.96, 表明浸水 28 天的试件仍能保持原有强度的 96%, 柠檬酸的加入使得耐水性大幅提高的原因在于新相的生成。

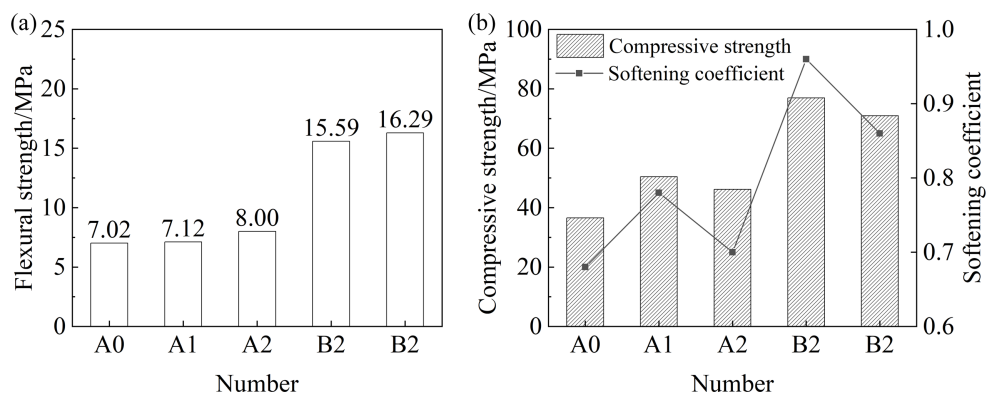
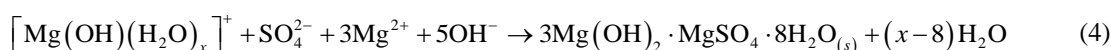
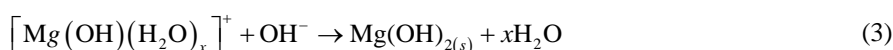
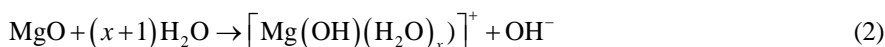


Figure 3. Flexural, compressive strength and softening coefficient after 28-d water immersion
图 3. 浸水 28 d 后抗折强度、抗压强度和软化系数

3.4. 微观分析

图 4 显示了五组水泥的 XRD 图谱, MgCO₃ 来自菱镁矿, MgO 是原材料, Mg(OH)₂ 是 MgO 与水反应的产物, 3 相和 5 相是水化反应产生的强度相, 从整体看, 水化反应后仍有大量 MgO 未反应完全, 此外, 大量 Mg(OH)₂ 的生成说明水化反应极不充分。用 A0 比较 A1 和 A2, 无新的产物生成, 说明强度相没有改变, 仍是 3·1·8 相。

分别单掺蔗糖和水玻璃的 A1 和 A2 组的 Mg(OH)₂ 峰面积大于 A0 组, 这是因为蔗糖和水玻璃的加入降低了 MgO 的分散性, 当将轻烧 MgO 粉与 MgSO₄·7H₂O 晶体溶液混合时, 会释放 OH⁻ 离子, 并在水中形成不溶于水的 Mg(OH)₂, 这个过程伴随着水化反应的进行, OH⁻ 浓度会随着活性 MgO 的早期水化而增加, 而不溶于水的 Mg(OH)₂ 会在聚集的活性 MgO 颗粒表面积聚, 减缓与水接触的速度, 从而降低反应速度, 导致凝结时间延长。随着 MgO 缓慢地反应产生碱式硫酸镁相 [Mg(OH)(H₂O)_x]⁺, [Mg(OH)(H₂O)_x]⁺ 更易与 OH⁻ 反应生成 Mg(OH)₂, 所以峰面积所增加, 而这对生成更多强度相帮助不大, 所以 3·1·8 相的峰面积变化不大。

使用扫描电镜观察五组水泥的微观形貌和晶体结构,如图5所示,可以看到A0、A1和A2组的强度相相同,都为短丝状的3·1·8相,但其相对数量较少,这也是蔗糖和水玻璃的掺入无法大幅提升强度的原因。强度相附近充斥着大量球状MgO和层、片状的Mg(OH)₂,MgO直径在400nm至1200nm,大量MgO未反应与XRD显示的结果一致。

向A1和A2组加入柠檬酸后,生成了新的强度相5·1·7相,5·1·7相呈针杆状,相互交错生长,仍能观察到MgO和Mg(OH)₂。蔗糖和水玻璃的加入使得OH⁻离子增多,而这对5·1·7相的生成是有帮助的,如式(6),当溶液中的OH⁻浓度增加到一定程度时,吸附着SO₄²⁻和Mg²⁺的有机镁络合层,将与液相中的OH⁻反应,形成5·1·7相晶核,5·1·7相晶核的形成,使有机镁络合层不断破坏。当5·1·7相晶核增加到一定数量时,5·1·7相晶体开始生长[9](式(7))。5·1·7相不仅强度高,且溶解度低,仅为0.034g/100g,为3·1·8相的1/6,石膏的1/1708[10],所以柠檬酸的加入大幅提高了耐水性。

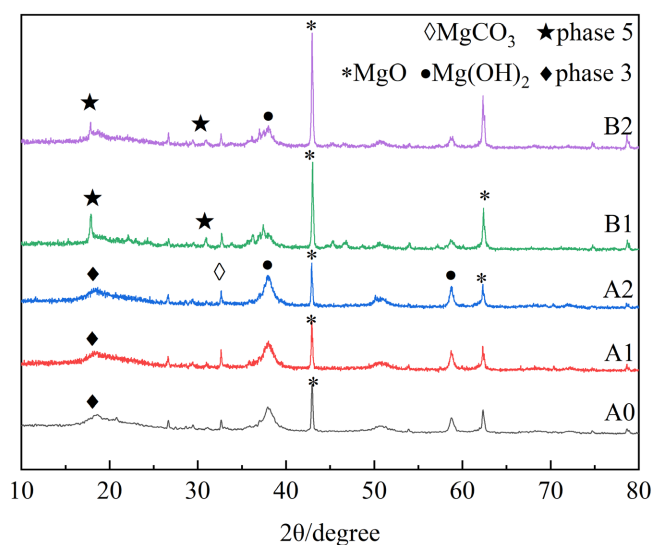
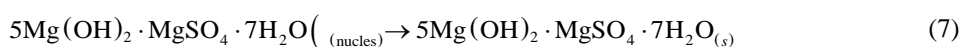
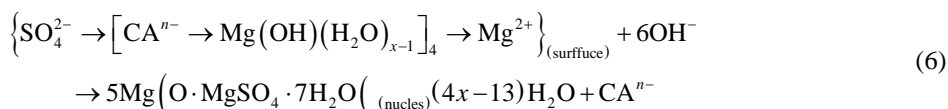
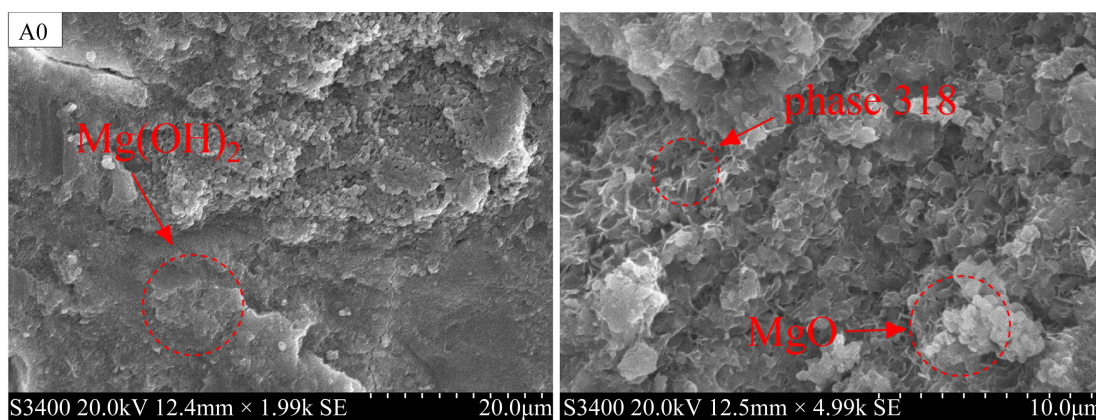


Figure 4. XRD patterns of five sets of cement
图4. 五组水泥的XRD图谱



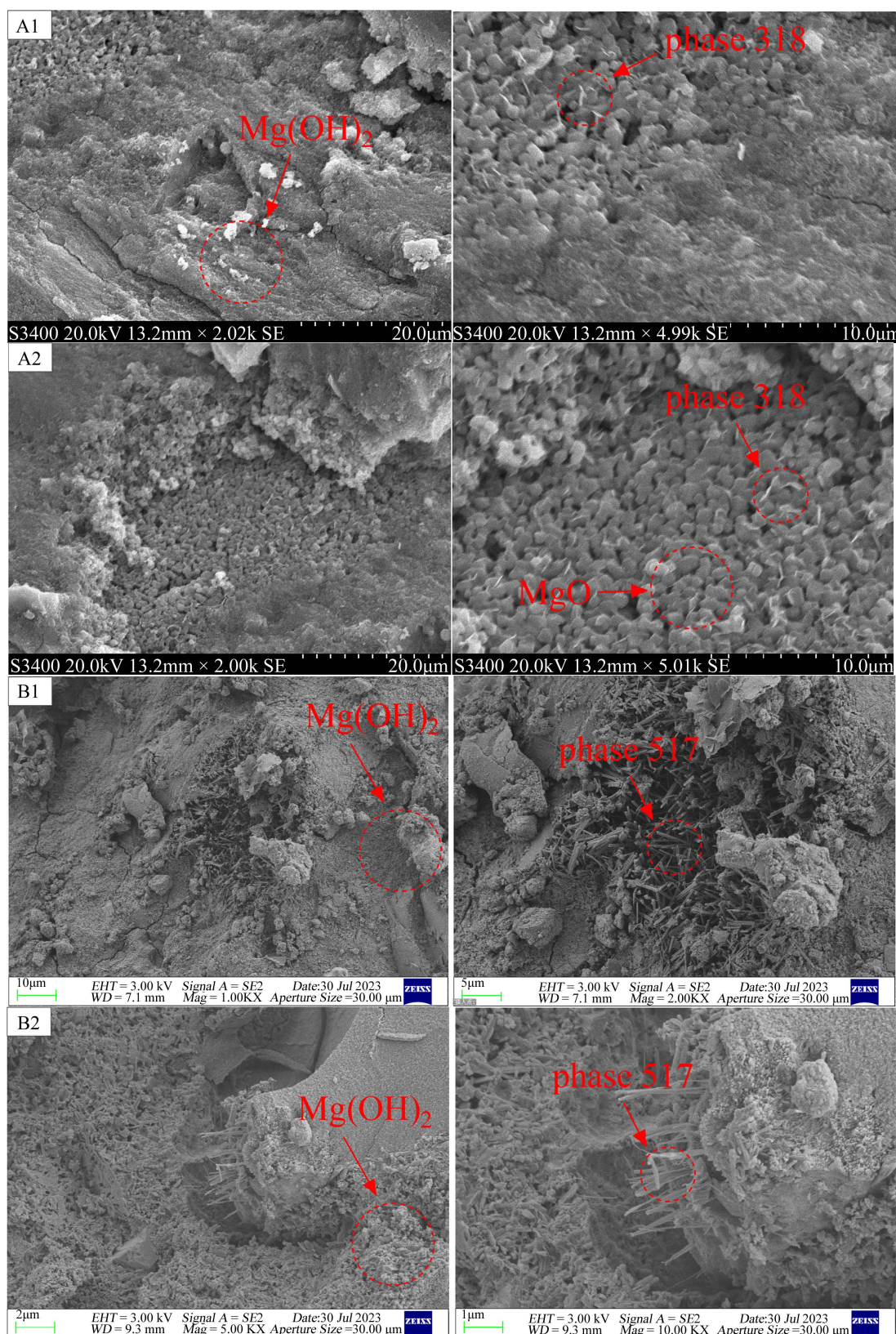


Figure 5. SEM images of five sets of cement
 图 5. 五组水泥的 SEM 图像

4. 结论

1) 与净竹屑 - 硫氧镁水泥相比, 分别单掺蔗糖和水玻璃后, 水泥的初凝时间变化不大, 终凝时间分别延长了 59 min 和 33 min, 复掺柠檬酸后, 水泥的凝结时间大幅延长, 最多可达 600 min。

2) 蔗糖和水玻璃作为分散剂, 提高了竹屑 - 硫氧镁水泥的强度和耐水性, 抗压强度由 53.62 MPa 分别提升至 64.57 MPa 和 65.97 MPa, 分别提高了 20% 和 23%, 软化系数由 0.68 分别提升至 0.78 和 0.70, 水玻璃复掺柠檬酸后, 抗压强度可达 82.5 Mpa, 蔗糖复掺柠檬酸后, 软化系数可达 0.96。

3) 蔗糖和水玻璃作为分散剂可以提高 MOS 水泥体系中颗粒的分散性, 降低水化速率, 促进碱式硫酸镁相的生成, 柠檬酸的加入促进水化反应生成强度更高的 5·1·7 相。竹屑作为填充剂, 蔗糖和水玻璃作为分散剂, 柠檬酸作为改性剂的外加剂方案解决了硫氧镁水泥强度低、耐水性差的问题。

基金项目

基金项目名称: 装配式配筋仿木住宅结构的破坏机理及承载力计算理论研究。

基金批准号: 52068008。

参考文献

- [1] 闫浩康, 王硕, 时绪智, 等. 不同矿物掺合料对改性硫氧镁水泥性能影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(1): 27-32.
- [2] Urwongse, L. and Sorrell, C.A. (1980) Phase Relations in Magnesium Oxysulfate Cements. *Journal of the American Ceramic Society*, **63**, 523-526. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10757.x>
- [3] 巴明芳, 薛涛, 朱杰兆, 等. 水玻璃对硫氧镁胶凝材料强度稳定性和耐水性的影响[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(6): 963-970.
- [4] 许星星, 李晶, 陈啸洋, 等. 蔗糖和活性氧化镁对硫氧镁水泥水化进程的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(2): 193-199.
- [5] Wu, C., Chen, W., Zhang, H., et al. (2017) The Hydration Mechanism and Performance of Modified Magnesium Oxysulfate Cement by Tartaric Acid. *Construction and Building Materials*, **144**, 516-524. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.222>
- [6] 郑直, 詹炳根. 柠檬酸对硫氧镁水泥改性作用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2013, 36(4): 461-464.
- [7] 徐长伟, 李芊慧, 刘天舒, 等. 秸秆形态和掺量对硫氧镁水泥基秸秆轻质复合材料性能的影响[J]. 混凝土, 2020(1): 147-149+154.
- [8] Yang, J., Zhang, H., Yu, T., et al. (2022) Study on the Modification Mechanism of Modifiers on the Properties of Sawdust-Magnesium Oxichloride Cement Composite. *Construction and Building Materials*, **344**, Article ID: 128172. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128172>
- [9] 吴成友, 邢赛南, 张吾渝 等. 碱式硫酸镁水泥水化规律研究[J]. 功能材料, 2016, 47(11): 11120-11124+11130.
- [10] Wu, C., Zhang, H., Zhang, W., et al. (2016) Water Resistance of Basic Magnesium Sulfate Cement. *MATEC Web of Conferences*, **67**, 07008. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20166707008>