

磷酸及磷酸盐对木屑/氯氧镁水泥复合材料的性能影响研究

秦宇鑫^{1,2}, 张华刚^{1,2}, 武绍元³, 田鹏刚⁴, 赵炳震⁴

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

⁴陕西建工未来城市创新科技有限公司, 陕西 西安

收稿日期: 2023年11月22日; 录用日期: 2024年1月2日; 发布日期: 2024年1月12日

摘要

木屑/氯氧镁水泥复合材料由氯氧镁水泥为基体、木屑为增强材料制成。本文通过在木屑/氯氧镁水泥添加磷酸(H_3PO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)与磷酸钠(Na_3PO_4)。研究了不同掺量的磷酸及其可溶性磷酸盐对木屑/氯氧镁水泥的抗压强度, 抗折强度及耐久性的影响。结果表明: 磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠的加入会降低木屑/氯氧镁水泥的强度, 且随着掺量的增加强度降低; 0.5%掺量的磷酸钠会使木屑/氯氧镁水泥抗压强度增强8.87%, 2.0%掺量的磷酸钠会使木屑/氯氧镁水泥抗压强度降低17.28%; 磷酸和磷酸二氢钠对木屑/氯氧镁水泥的耐久性有明显的改善, 0.5%掺量的磷酸和1.0%掺量的磷酸二氢钠的改善效果最为明显, 软化系数分别为0.91和0.96; 磷酸根阴离子会改变5相晶体的形貌、阻碍5相的水解、生成难溶性磷酸盐的保护作用等多因素协同改善木屑/氯氧镁水泥的耐久性。

关键词

木屑, 氯氧镁水泥, 耐久性, 磷酸, 磷酸盐

The Study of the Effects of Phosphoric Acid and Phosphate on the Performance of Sawdust/Magnesium Oxychloride Cement Composite Materials

Yuxin Qin^{1,2}, Huagang Zhang^{1,2}, Shaoyuan Wu³, Penggang Tian⁴, Bingzhen Zhao⁴

¹Research Center of Space Structures of Guizhou University, Guiyang Guizhou

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

文章引用: 秦宇鑫, 张华刚, 武绍元, 田鹏刚, 赵炳震. 磷酸及磷酸盐对木屑/氯氧镁水泥复合材料的性能影响研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(1): 8-18. DOI: 10.12677/japc.2024.131002

³Sinohydro Bureau 9 Co., Ltd., Guiyang Guizhou⁴Future City Innovation Technology Co., Ltd., Shaanxi Construction Engineering Holding Group, Xi'an ShaanxiReceived: Nov. 22nd, 2023; accepted: Jan. 2nd, 2024; published: Jan. 12th, 2024

Abstract

Sawdust/magnesium oxychloride cement composite is made up of magnesium oxychloride cement as the matrix and wood chips as reinforcing material. This study investigated the effects of different concentrations of phosphoric acid (H_3PO_4), monosodium phosphate (NaH_2PO_4), disodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4), and trisodium phosphate (Na_3PO_4) on the compressive strength, flexural strength, and water resistance of sawdust magnesium oxychloride cement composite. The results indicate that the addition of phosphoric acid, monosodium phosphate, and disodium hydrogen phosphate lowers the strength of sawdust magnesium oxychloride cement composite, with a decrease in strength as the dosage increases; 0.5% of trisodium phosphate increases the compressive strength of t sawdust magnesium oxychloride cement composite by 8.87%, while 2.0% has the opposite effect, reducing the compressive strength by 17.28%; Phosphate and disodium hydrogen phosphate significantly improve the water resistance of sawdust magnesium oxychloride cement composite, with the most marked effects observed at 0.5% phosphate and 1.0% disodium hydrogen phosphate, resulting in softening coefficients of 0.91 and 0.96, respectively; Phosphate anions alter the morphology of the 5-phase crystals and hinder the hydrolysis of the 5 phase while generating the protective effect of insoluble phosphate salts, synergistically improving the water resistance of sawdust magnesium oxychloride cement composite.

Keywords

Sawdust, Magnesium Oxychloride Cement, Water Resistance, Phosphoric Acid, Phosphate

Copyright © 2024 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

氯氧镁水泥(magnesium oxychloride cement, 简称 MOC)是由具有一定活性的氧化镁(MgO)、特定浓度的氯化镁(MgCl_2)以及水(H_2O)等混合而成的 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元复合体系[1]。它以其出色的力学性能、快速的凝结时间、平滑美观的表面和优异的防火性能等优点,在建筑工程、装饰材料和耐火制品等领域广泛应用,同时也被认为在替代钢材、木材等方面具有广阔的前景[2] [3]。此外,在制备氯氧镁水泥制品时,还可以添加植物秸秆、木屑、粉煤灰等工农业废弃物,实现废物资源化利用[4]。然而,氯氧镁水泥的耐水性较差,易吸湿返卤,且容易发生翘曲变形,这限制了它在性能和应用领域上的使用[5] [6]。

氯氧镁水泥的性能主要取决于 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反应体系的水化产物和微观结构。通过将氧化镁粉末溶解于高浓度的卤水中,发生水化反应生成 $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等化合物,这些化合物赋予了氯氧镁水泥较强的力学强度。在水化过程中,5相和3相的晶体相互交叉,为其提供了强度支撑[7]。然而,作为氯氧镁水泥水化产物的主要强度提供相,5相和3相都属于强酸弱碱盐,容易在潮湿环境中吸湿水解。研究表明,磷酸及可溶性磷酸盐作为外加剂对提高氯氧镁水泥的耐

水性有显著效果,而且可容性的磷酸盐比难溶的效果好[8]。Tan 等[9]认为,在水溶解过程中,磷酸根阴离子与镁离子发生反应生成难溶性磷酸镁水合物(如 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),这些产物覆盖在水化产物结晶表面形成一层保护层,提高了氯氧镁水泥的耐水性能。邓德华[10][11]的研究认为, PO_4^{3-} 与 Mg^{2+} 的配位使得形成和稳定水化产物所需的最低 Mg^{2+} 浓度降低,从而使得 5 相能够在较低的 Mg^{2+} 浓度下形成而不发生水解反应。此外,还有研究表明磷酸可以调节水化结晶相的速度和形态,增加水化产物中短棒状的 5 相的比例,降低结构中的孔隙率,减少毛细孔对水的扩散以及减缓 Cl^- 的溶出通道,从而提高氯氧镁水泥的耐水性[12][13]。陈雪雪[14]的研究指出,附着在晶体表面的磷酸盐薄膜层是阻止或抑制水化产物水解的主要因素。由于氯氧镁水泥的凝结硬化速度较快, PO_4^{3-} 与 Mg^{2+} 在水化产物结晶表面的迁移较为困难, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 往往以无定形不规则分布的形式存在。

木屑作为木材加工的副产品,常常未得到有效利用。然而,通过将木屑加工成建筑材料,不仅可以满足建筑需求,还可以减少环境污染和火灾隐患。木屑/氯氧镁水泥复合材料(Sawdust magnesium oxychloride cement composite, 简称 SMOCC)是一种新型的木材替代材料,其中木屑在氯氧镁水泥中起到填充作用。相较于纯氯氧镁水泥,SMOCC 可以有效改善其脆性和水化速率等问题。然而,在 SMOCC 中仍然存在耐水性不佳的问题。基于此,通过选择磷酸及磷酸盐作为改性剂,并研究其对 SMOCC 强度和耐水性的影响。通过使用 XRD 和 SEM 等微观分析技术,对木屑氯氧镁复合材料进行了深入研究,以探究磷酸及磷酸盐在改善 SMOCC 耐水性的作用机理。

2. 实验设计

2.1. 试验原材料

SMOCC 是通过将氯氧镁水泥与木屑进行制备得到。实验中采用了产自辽宁海域的轻烧氧化镁粉(MgO),其经水合法[15]测得的活性含量为 50.9%,其化学组成见表 1。六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为实验中使用的氯化镁,通过滴定实验法[16]测得其质量分数为 46%。所使用的木屑是从贵阳花溪海源木材加工厂获取的,指的是锯木过程中脱落的小木片。为确保木屑与镁水泥的协同作用,选择了碳水化合物含量较低的杉木和松木木屑,经实测含水率为 11.68%。

Table 1. Chemical composition of light-burned MgO

表 1. 轻烧氧化镁的化学成分

MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	其他
90.76	5.86	1.99	0.63	0.35	0.17	0.07	0.21

2.2. 试验制备和方法

本文采用 MgO/MgCl_2 的摩尔比和 H_2O 的摩尔比分别为 11 与 19 作为制备 SMOCC 的基本摩尔比[17]。氯氧镁水泥三元体系的摩尔比为 $n(\text{MgO}):n(\text{MgCl}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 11:1:19$ 。木屑掺入量为 MgO 活性的 20%。磷酸(H_3PO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)与磷酸钠(Na_3PO_4)四种改性剂各设置 MgO 质量的 0.5%, 1%, 2% 三个参量。试验配合比如表 2 所示。

将工业氯化镁溶解在纯净水中,并与 MgO 、木屑和改性剂一起搅拌。SMOCC 的干密度依据《GB/T 23561.3-2009》[18]测定,真密度依据《GB/T 208-2014》[19]测定。将 SMOCC 浆体装入 40 mm * 40 mm * 160 mm 的标准模具中,放入恒温恒湿养护箱中进行标准养护,脱模后,将样品固化 28 d。试样抗压和抗折强度依据《GB/T 17671》[20]就行测定,并计算其软化系数,最为耐水性的评价指标。通过电子显微镜观察空白与改性试样以及浸水前后的微观形貌。并利用 XRD 测定试样的水化产物。

Table 2. Mixing proportion of the sawdust/magnesium oxychloride cement
表 2. 木屑/氯氧镁水泥配合比

改性剂类型	摩尔比		木屑含量(%)	改性剂含量(%)
	MgO/MgCl ₂	H ₂ O/MgCl ₂		
空白	11	19	20	
	11	19	20	0.5
H ₃ PO ₄	11	19	20	1
	11	19	20	2
NaH ₂ PO ₄	11	19	20	0.5
	11	19	20	1
	11	19	20	2
	11	19	20	0.5
Na ₂ HPO ₄	11	19	20	1
	11	19	20	2
	11	19	20	0.5
	11	19	20	1
Na ₃ PO ₄	11	19	20	2
	11	19	20	

3. 试验结果与分析

3.1. 木屑/氯氧镁水泥的物理性质

测量得 SMOCC 的干密度和水泥密度如表 3 所示。干密度是指试件在(105℃~110℃)温度下干燥 24 h 后的块体密度, 而水泥密度是水泥单位体积的质量。孔隙率则表示试样中孔隙体积与自然状态下总体积的百分比。结果表明, 磷酸和磷酸盐的加入对 SMOCC 的水泥密度没有明显影响。然而, 随着改性剂浓度的增加, 其干密度略有增加。这是因为随着改性剂浓度的升高, 磷酸盐分子中的氧原子与氯氧镁水泥中的氯氧镁矿物相互作用, 形成较为稳定的结晶结构。这种结构的形成增加了材料的致密性, 从而提高了干密度。根据图 1, 可以观察到随着改性剂添加浓度的增加, SMOCC 的孔隙率相较于空白组有所降低。这进一步说明磷酸及其磷酸盐的添加增加了材料的密度。

Table 3. The density of the sawdust/magnesium oxychloride cement
表 3. 木屑/氯氧镁水泥的密度

	改性剂参量(%)	水泥密度/(g/cm ³)	干密度/(g/cm ³)
空白		2.14	1.718
	0.5	2.13	1.728
H ₃ PO ₄	1.0	2.20	1.763
	2.0	2.19	1.775

续表

NaH ₂ PO ₄	0.5	2.11	1.716
	1.0	2.18	1.748
	2.0	2.12	1.768
Na ₂ HPO ₄	0.5	2.15	1.726
	1.0	2.13	1.700
	2.0	2.15	1.765
Na ₃ PO ₄	0.5	2.14	1.685
	1.0	2.10	1.733
	2.0	2.08	1.717

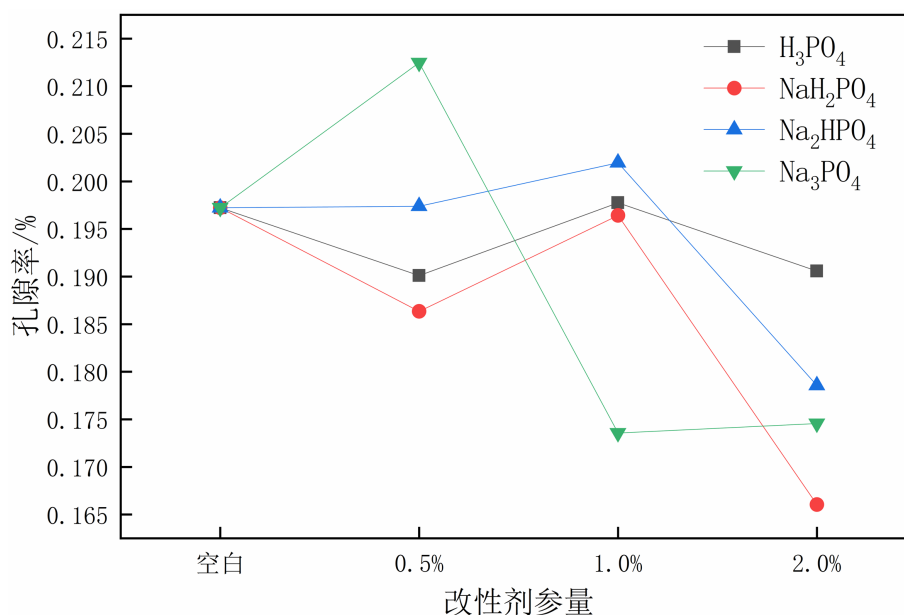


Figure 1. The porosity of sawdust/magnesium oxychloride cement
图 1. 木屑/氯氧镁水泥孔隙率

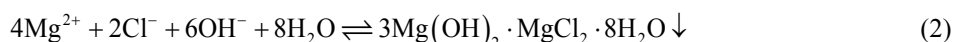
3.2. 抗压和抗折强度

表 4 给出了不同改性剂的 SMOCC 试件在空气固化 28 天的抗压和抗折强度。四组试样都呈现出，随着改性剂浓度的升高，SMOCC 的强度逐渐降低的趋势。对比空白对照组，参量 0.5%、1.0%、2.0%的 H₃PO₄ 使其抗压强度分别提高 0.92%，降低 3.98%、4.28%。参量为 0.5%、1.0%和 2.0%的 NaH₂PO₄ 分别使抗压强度分别提高 4.43%，降低 13.61%、17.28%。参量为 0.5%、1.0%、2.0%的 Na₂HPO₄ 分别使抗压强度降低 0.46%、3.06%、5.5%。参量为 0.5%、1.0%、2.0%的 Na₃PO₄ 分别使抗压强度提高 8.87%，1.99%、3.36%。磷酸及其磷酸盐使得 SMOCC 的抗压强度降低，只有 0.5%参量为 Na₃PO₄ 的 SMOCC 的抗压强度增强，但是提升不明显。磷酸及其磷酸盐对 SMOCC 抗折强度的影响基本相同，随着改性剂浓度的提升，抗折强度逐渐降低。

Table 4. Flexural and compressive strength
表 4. 抗折和抗压强度

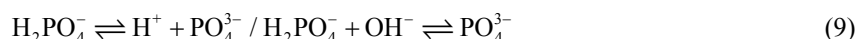
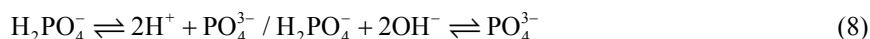
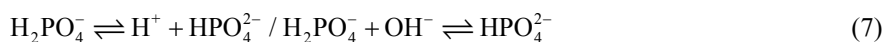
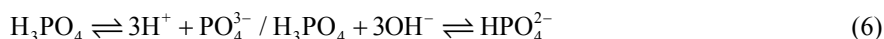
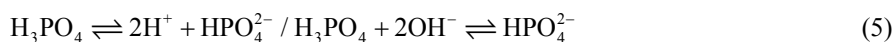
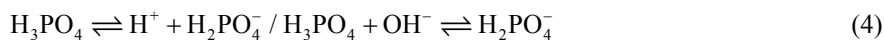
	改性剂参量(%)	抗压强度/Mpa	抗折强度/Mpa
空白		65.4	14.8
H ₃ PO ₄	0.5	66.0	15.0
	1.0	62.8	13.1
	2.0	62.6	10.4
NaH ₂ PO ₄	0.5	68.3	15.3
	1.0	56.5	13.6
	2.0	54.1	11.5
Na ₂ HPO ₄	0.5	65.1	13.5
	1.0	63.4	14.2
	2.0	61.8	10.0
Na ₃ PO ₄	0.5	71.2	13.3
	1.0	66.7	14.9
	2.0	63.2	12.5

氯氧镁水泥凝结硬化可分为三个阶段溶胶 - 凝胶 - 结晶三个阶段。在最初的阶段, MgO 溶解于 MgCl₂ 溶液中反应生成 Mg(OH)₂ 并逐渐电离出 Mg²⁺和 OH⁻, 反应体系 pH 升高, 较高的 pH 使含有结晶水的 MgCl₂ 脱水水解, 产生氯氧镁阳离子络合物、OH⁻和 Cl⁻等离子。Cl⁻和 H₂O 与 MgO 反应生成氯氧化物, 反应体系 pH 进一步升高。溶解和水解持续进行使得溶液达到一定程度浓度后, 溶液中主要发生反应如式(1) (2) (3)。



H₃PO₄ 作为三元中强酸, 其本身及磷酸盐溶于水会电离出三种磷酸族离子 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻和 PO₄³⁻, 离子反应式见(4)~(9)。H₃PO₄ 的三级解离常数为[21]: $K_{a1} = 6.7 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$ 。因此, PO₄³⁻ 的作用使得 Na₃PO₄ 溶液呈现碱性。HPO₄²⁻ 的水解程度比其解离程度大, Na₂HPO₄ 溶液也是碱性。H₂PO₄⁻ 的水解程度不如其解离程度大, 故 NaH₂PO₄ 的溶液呈现酸性。0.5%参量的 NaH₂PO₄ 试样的强度增加, 是因为, H₂PO₄⁻ 在溶液中解离出适量的 H⁺, 使得溶液中 OH⁻略微降低, 根据化学反应的溶度积规则, OH⁻降低, 使得溶液中 Mg²⁺浓度提高, 从而促使更多 5 相和 3 相的生成。随着 H₃PO₄ 和 NaH₂PO₄ 参量的提高, 溶液中 H⁺增多, 导致 OH⁻的浓度过小, 使得水化反应速率减慢, 外加剂掺量越高, 缓凝效果越明显; 并且过低的 pH 不利于水化反应的进行, 故而试件的强度呈现下降趋势。对于 Na₂HPO₄ 组, HPO₄²⁻ 在溶液中水解出 OH⁻, 化学反应的溶度积不变, OH⁻的浓度增加, 使得溶液中 Mg²⁺浓度降低, 不利与 5 相及 3 相的生成, 故其强度低于空白对照组。掺量为 Na₃PO₄ 组试样而言, PO₄³⁻ 溶液呈现碱性,

适当的增加 OH^- 的浓度, 虽然不利于最终生成更多 5 相和 3 相, 但是有利于增大正反应的进行速率, 因此其强度高于空白对照。对于 Na_2HPO_4 组和 Na_3PO_4 组而言, 随着其掺量的提升, OH^- 的浓度增加, 溶液中 Mg^{2+} 浓度随着 OH^- 的浓度增加而降低, 试件的强度呈现下降趋势。



3.3. 耐水性分析

将经过 28 天空气养护的 SMOCC 试件在水中浸泡 28 天。表 5 给出了不同改性剂的 SMOCC 试件在水中浸泡 28 天的抗压和抗折强度以及软化系数。结果表明, H_3PO_4 组和 NaH_2PO_4 组对 SMOCC 的耐水性有明显的改善; Na_2HPO_4 掺量为 0.5% 时, 软化系数为 0.61 和空白组相当, 但随着掺量的增加, SMOCC 的耐水性有所提升; 对 Na_3PO_4 组也仅有 1.0% 掺量下软化系数高于空白组, 但是仅有 0.76, 其余掺量对耐水性没有明显改善。在外加剂掺量为 0.5% 的仅 H_3PO_4 对其耐水性有明显改善, 浸水后的抗压和抗折强度分别为 59.9 Mpa 和 12.1 Mpa, 软化系数为 0.91。外加剂掺量为 1.0% 时, Na_2HPO_4 对其耐水性的改善最为明显, 浸水后的抗压和抗折强度分别为 54.7 Mpa 和 9.5 Mpa, 软化系数为 0.96。

Table 5. Flexural and compressive strength softening coefficient after 28 d water immersion

表 5. 浸水 28 d 后抗折强度、抗压强度、软化系数

	改性剂掺量(%)	抗压强度/Mpa	抗折强度/Mpa	软化系数
空白		40.9	8.7	0.62
H_3PO_4	0.5	59.9	12.1	0.91
	1.0	49.9	7.6	0.79
	2.0	52.3	5.7	0.83
NaH_2PO_4	0.5	52.9	6.1	0.77
	1.0	54.7	9.5	0.96
	2.0	44.6	5.8	0.82
Na_2HPO_4	0.5	39.7	5.7	0.61
	1.0	47.1	7.9	0.74
	2.0	47.8	4.7	0.77
Na_3PO_4	0.5	44.9	6.8	0.63
	1.0	50.6	7.1	0.75
	2.0	42.7	5.6	0.67

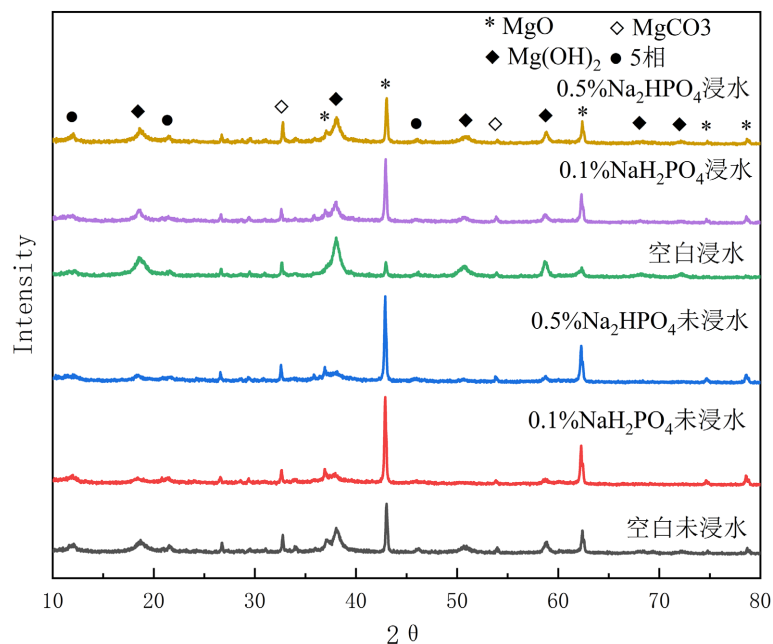
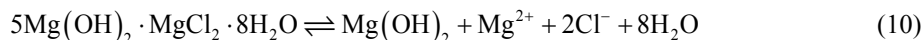
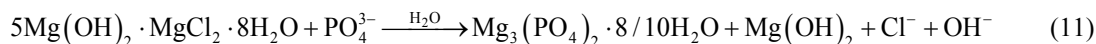


Figure 2. XRD patterns of SMOC
图 2. 木屑/氯氧镁水泥的 XRD 图谱

图 2 显示了空白组，掺量为 1.0% 的 Na_2HPO_4 组和 0.5% Na_2HPO_4 组的 28 天空气养护和浸水 28 天的 XRD 图谱。通过比较，未添加改性剂的试样在浸水 28 天以后， MgO 和 5 相含量减少， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量增加，这表明 MgO 发生水化并且 5 相发生水解，5 相在水中的不稳定时 SMOCC 耐水性差的主要原因，其水解反应方程见(10)。随着浸水时间的增加，5 相由短棒状相互搭接转变为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 堆积的松散结构，其晶体结构致密性变差，导致耐水性变差。



添加了磷酸盐作为改性剂的试样，在浸水 28 天后， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征峰明显弱于空白浸水试样，并且 5 相的特征峰强于空白浸水试样。金属离子的水解特性以及水解产物与其的极化力有关，金属离子极化力越大，越容易发生水解反应，形成未定的多核水羟合金属离子及其碱式盐所需要的金属离子浓度就越低，并且相应的水化物在水中越稳定。磷酸根阴离子中的会与水泥中的 Mg^{2+} 离子发生配位，影响了 Mg^{2+} 的水解能力和水解反应物的特性，降低了 5 相形成所需要的 Mg^{2+} 浓度，并且使得 5 相晶体在水中稳定性提高，因而试样的耐水性提高。在水泥外表面形成的磷酸镁合物，这是磷酸及磷酸盐提高 SMOCC 耐水性的另一个原因，磷酸镁水合物的形成机理可用反应式(11)描述：



3.4. SEM 分析

图 3 为材料破坏断面 SEM 图。其中图 3(a)为实验中空白组未浸水的 SEM 图；图 3(b)为 1.0% 掺量 NaH_2PO_4 组未浸水的 SEM 图；图 3(c)为实验中空白组浸水的 SEM 图；图 3(d)为 1.0% 掺量 NaH_2PO_4 组浸水的 SEM 图。

通过比较图 3(a)、图 3(b)可发现，图 3(a)图中可见大量的针棒状的 5 相晶体，这些 5 相晶体相互搭接、交错形成密集晶格网络，是空白组强度高的主要原因。图 3(b)中同样出现大量针棒状的 5 相晶体，这些 5 相晶体相互搭接、交错，不同的是，磷酸或可溶性磷酸盐的加入后，5 相晶体棱角变得模糊、圆滑。磷

酸根阴离子会消耗掉表面的 5 相晶体，导致 5 相晶体出现形态变化，并且生成难溶性的磷酸盐覆盖在 5 相晶体表面。这些磷酸盐覆盖在 5 相晶体表面会阻碍晶体的进一步生长，使得晶体数量多，但是结构细小，不能形成良好的搭接，故而使得 SMOCC 强度变低。

从图 3(d) 可以看到，经过 28 天的浸泡以后，针棒状晶体明显减少，出现块状和层片状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体，而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的强度远远低于 5 相，并且较为疏松和较高孔隙率的结构会促进内部水化产物与水的接触，使得 5 相持续水解，从而导致强度低，耐水性差。而图 3(d) 中可以观察到大量的针棒状的 5 相晶体和部分层片状结构，这是因为难溶性的磷酸盐覆盖在晶体表面，这种覆盖效应阻碍了集体与水的接触，故而提高了 SMOCC 的耐水性。

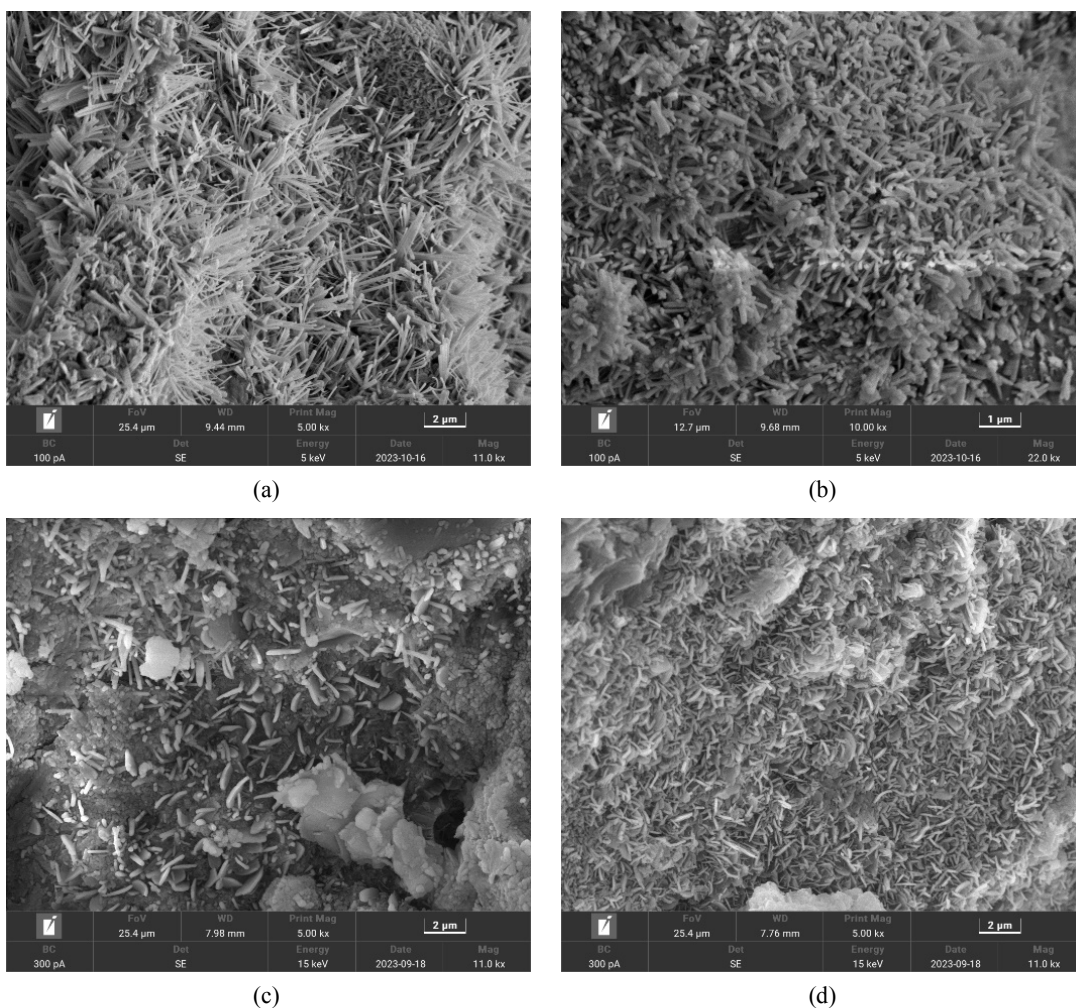


Figure 3. SEM images of SMOCC
图 3. 氯氧镁水泥的 SEM 图

4. 结论

1) 磷酸及可溶性磷酸盐的加入会使得 SMOCC 干密度随着改性剂浓度的增加而增加。随着改性剂添加浓度的增加，磷酸及其磷酸盐的添加增加了材料的密度，使得 SMOCC 的孔隙率会有所降低。

2) 磷酸、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠的加入会降低 SMOCC 的强度，并且随着其掺量的增加而降低。磷酸钠掺入量较低时会增强 SMOCC 的强度，0.5% 掺量的磷酸钠会使 SMOCC 抗压强度增强 8.87%，但

是随着掺入量提高, 强度逐渐下降。2.0%掺量的磷酸钠会使 SMOCC 抗压强度降低 17.28%。

3) 磷酸根阴离子会改变 5 相晶体的形貌, 针棒状的 5 相晶体棱角变得模糊、圆滑, 使其不能形成良好的搭接, 故而使得 SMOCC 强度变低。

4) SMOCC 的耐水性较差, 因为主相 5 相会在水中不稳定, 在 SMOCC 中加入磷酸及可溶性磷酸盐可以增加 5 相在水中的稳定性, 从而改善其耐水性。0.5%掺量的 H_3PO_4 和 1.0%掺量的 NaH_2PO_4 改善效果最为明显, 软化系数分别为 0.91 和 0.96。

5) 磷酸及可溶性磷酸盐使得 SMOCC 耐水性提升是, 磷酸根阴离子降低了 5 相形成所需要的 Mg^{2+} 浓度, 使得 5 无相晶体在水中稳定性提高; 难溶性的磷酸盐覆盖在晶体表面阻碍了集体与水的接触共同作用的结果。

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] 宁亚瑜, 张冷庆, 丁向群. 基于正交优化设计研究氯氧镁水泥强度的影响因素[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(7): 2089-2093.
- [2] Sglavo, V.M., De Genua, F., Conci, A., Ceccato, R. and Cavallini, R. (2011) Influence of Curing Temperature on the Evolution of Magnesium Oxychloride Cement. *Journal of Materials Science*, **46**, 6726-6733. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5628-z>
- [3] Xu, B., Ma, H., Hu, C. and Li, Z.J. (2016) Influence of Cenospheres on Properties of Magnesium Oxychloride Cement-Based Composites. *Materials and Structures*, **49**, 1319-1326. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0578-6>
- [4] Gochez, R., Wambaugh, J., Rochner, B. and Kitchens, C.L. (2017) Kinetic Study of the Magnesium Oxychloride Cement Cure Reaction. *Journal of Materials Science*, **52**, 7637-7646. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1013-x>
- [5] Ma, J.L., Zhao, Y.C., Wang, J.M. and Wang, L. (2010) Effect of Magnesium Oxychloride Cement on Stabilization/Solidification of Sewage Sludge. *Construction and Building Materials*, **24**, 79-83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.08.011>
- [6] Li, J., Li, G. and Yu, Y. (2008) The Influence of Compound Additive on Magnesium Oxychloride Cement/Urban Refuse Floor Tile. *Construction and Building Materials*, **22**, 521-525. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.11.010>
- [7] Huang, T., Yuan, Q. and Deng, D. (2019) The Role of Phosphoric Acid in Improving the Strength of Magnesium Oxychloride Cement Pastes with Large Molar Ratios of $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$. *Cement & Concrete Composites*, **97**, 379-386. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.01.013>
- [8] 张传镁, 邓德华. 氯氧镁水泥耐水性及其改善的研究[J]. 硅酸盐学报, 1995(6): 673-679.
- [9] Tan, Y., Liu, Y. and Grover, L. (2014) Effect of Phosphoric Acid on the Properties of Magnesium Oxychloride Cement as a Biomaterial. *Cement and Concrete Research*, **56**, 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.001>
- [10] 邓德华, 张传镁. 可溶性磷酸盐改善氯氧镁水泥耐水性的研究[J]. 华南建设学院西院学报, 1999(2): 21-30.
- [11] 邓德华. 磷酸根离子对氯氧镁水泥水化物稳定性的影响[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(1): 9-12.
- [12] 肖力光, 刘艳平, 赵彦迪, 等. 磷酸对氯氧镁水泥性能的影响[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2000(2): 37-40.
- [13] 姜洪义, 陈常明. 外加剂对镁水泥氯离子溶出率的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(18): 37-40.
- [14] 陈雪霏, 王路明. 磷酸改性氯氧镁水泥耐水机理的研究[J]. 混凝土, 2018(2): 68-71.
- [15] 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.
- [16] 涂平涛, 编著. 氯氧镁材料技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [17] Yang, J.J., Zhang, H.G., Yu, T., Zheng, Y. and Sun, K.K. (2022) Study on the Modification Mechanism of Modifiers on the Properties of Sawdust-Magnesium Oxychloride Cement Composite. *Construction and Building Materials*, **344**, Article ID: 128172. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128172>

- [18] GB/T 23561.3-2009 煤和岩石物理力学性质测定方法 第3部分: 煤和岩石块体密度测定方法[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2009.
- [19] GB/T 208-2014 水泥密度测定方法[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2014.
- [20] GB/T 17671-2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO法) [S]. 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会, 2021.
- [21] 大连理工大学无机化学教研室, 编. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.