

用电阻率法研究氯氧镁水泥早期水化行为

关博文¹, 王永维^{1,2}, 刘状壮³, 张纪阳¹, 杨涛³, 马慧¹

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064; 2. 苏交科集团股份有限公司, 江苏 南京 210017; 3. 长安大学公路学院, 陕西 西安 710064)

摘要: 本文采用无电极电阻率测量仪系统研究了氯氧镁水泥早期水化行为, 测定了不同原料以及掺合料氯氧镁水泥水化电阻率-时间曲线, 测试了 1d 抗弯拉与抗压强度. 试验结果表明: 电阻率曲线发展特性能够表征氯氧镁水泥早期水化行为; 根据电阻率曲线规律及其微分曲线特征点, 氯氧镁水泥早期水化过程分为四个阶段: 溶解期, 诱导期, 加速期, 减速期; 采用轻烧白云石粉作为氯氧镁水泥主要原料会大幅度降低氯氧镁水泥水化速度和早期强度; 粉煤灰掺入延缓了氯氧镁水泥水化各阶段的反应速率, 延长了氯氧镁水泥的诱导期和加速期, 降低了氯氧镁水泥早期强度.

关键词: 氯氧镁水泥; 电阻率法; 早期水化

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2015)03-0453-05

Study on early hydration process of magnesium oxychloride cement using electrical resistivity method

GUAN Bowen¹, WANG Yongwei^{1,2}, LIU Zhuangzhuang³, ZHANG Jiyang², YANG Tao³, MA Hui¹

(1. School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Jiangsu Transportation Institute Group Shares limited company, Nanjing 210017, China;

3. School of Highway Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Early hydration process of magnesium oxychloride cement was studied on the electrical resistivity method. The electrical resistivity and 1 d strength was tested. The results showed that the process of hydrating magnesium oxychloride cement can be characterized by electrical resistivity curve. The electrical resistivity curve was identified to divide the hydration process into four periods: dissolution, induction, acceleration, and deceleration. The sample of the light burned dolomite powder hydration rate and early strength is much lower than the sample of the light burned magnesite powder. Fly ash delayed reaction rate of magnesium oxychloride cement, extended the setting and acceleration period, and reduced early strength.

Key words: Magnesium oxychloride cement; Electrical resistivity method; Hydration process

氯氧镁水泥 (Magnesium Oxychloride Cement, 简称 MOC) 是由轻烧氧化镁 (MgO) 与凝固调和剂氯化镁 (MgCl₂)、水 (H₂O) 按照一定比例拌合制备而成的一种早强快硬气硬性胶凝材料. 与传统的硅酸盐水泥水化过程不同, 它是利用水合氯氧镁离子在碱性条件下开始发生缩合反应, 形成 5·1·8 相或 3·1·8 凝胶体, 形成材料的结构和强度^[1].

自 20 世纪 60 年代起, 国内外许多学者在氯氧镁水泥的水化及硬化基础理论及应用方面做了大量的研究工作. 南斯拉夫矿业学院的 B Malkovic, 美国密苏里大学矿冶学院的 Sorrell 和 Armstrong 等人对 MgO 的活性, MgO·MgCl₂·H₂O 体系相平衡 5·1·8 和 3·1·8 反应动力学及机理进行了研究^[1]. 唐尔焯等从合成氯氧镁水泥的纯相入手, 研究浆体的基本水化相及其相变规律^[2]. 马保国等采用固相结合氯离子含量作为水化动力学的指标表征氯氧镁水泥的水化程度^[3]. 刘倩倩等采用 XRD 衍射分析方

法研究了我国实际使用 12~16 年的氯镁水泥物相组成, 探讨了氯氧镁水泥在自然条件下水化产物与转变规律^[4]. 邓德华认为氯氧镁水泥晶相的形成过程分为以下三个阶段: 中和过程, 水化过程, 晶化过程^[5]. 余红发课题组采用热导式等温量热仪测定氯氧镁水泥体系水化放热过程, 根据水化放热曲线, 确定了氯氧镁水泥水化各阶段的动力学过程^[6].

从研究现状来看, 对氯镁水泥水化过程理论研究主要集中在某一固定时间的氯氧镁水泥反应产物、晶相组成等方面, 对动态、连续的氯氧镁水泥的早期水化行为研究较少. 与传统的 XRD、热分析等测试方法相比, 电学测试方法是一种能将化学反应与物理性能变化结合起来的方法. 已有研究表明, 电学方法中无电极电阻率仪法既可以消除其他电学方法的缺陷, 又能够可以及时、动态、准确地表达传统硅酸盐水泥早期水化特征^[7]. 然而氯氧镁水泥是一种气硬性胶凝材料, 其水化机理、凝

收稿日期: 2014-12-05

修改稿日期: 2015-05-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51308062); 中国博士后科学基金项目(2013M540726); 中央高校基本科研业务资金资助 (2014G1311084); 青海省科技计划项目(2014-GX-A2A); 陕西省博士后基金资助; 青海省交通科技项目 (2013-04)

作者简介: 关博文 (1985-), 男, 讲师, 博士, 主要研究道路建筑材料. E-mail: guan Bowen2001@163.com

结机制与传统的硅酸盐水泥区别较大,电阻率发展变化规律差异性大,难以采用普通硅酸盐水泥电阻率曲线发展规律变化表征氯氧镁水泥水化. 鉴于此,本文采用无电极电阻率测试仪研究氯氧镁水泥早期水化过程,试用电阻率-时间曲线表征氯氧镁水泥早期水化行为,分析不同原料及矿物掺合料对氯氧镁水泥浆体水化的影响. 研究成果对完善氯氧镁水泥水化动力学,掌握水化历程中各个不同阶段水泥浆体中所发生的物理、化学变化,对实际工程项目中氯氧镁水泥基材料性能的可控性和可调性具有重大的意义.

1 试验原材料及方法

1.1 主要原材料

(1) 轻烧菱镁石粉: 采用辽宁海城产, 氧化镁含量大于 80%, 活性氧化镁含量 58%, 主要化学成分见表 1.

表 1 轻烧菱镁石粉主要化学组成/%

Tab.1 Chemical compositions of caustic magnesite powder/%

MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
80.21	6.87	2.01	1.58	1.32	0.02

(2) 轻烧白云石粉: 青海格尔木产, 氧化镁含量大于 20%, 主要化学成分见表 2.

表 2 轻烧白云石粉主要化学组成/%

Tab.2 Chemical compositions of caustic dolomite powder/%

MgO	CaO	CaCO ₃	MgCO ₃
21.39	0.41	69.53	3.14

(3) 氯化镁: 采用青海格尔木产工业氯化镁(六水合物), 氯化镁量大于 45%.

(4) 粉煤灰: 一级粉煤灰, 需水量 93%, 主要化学成分见表 3.

表 3 粉煤灰主要化学组成/%

Tab.3 Chemical compositions of fly ash/%

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
45.32	0.98	35.12	3.25	5.12	0.35	1.58

1.2 试验方法

室温下, 按照 MgO: MgCl₂ (摩尔比) =7:1, H₂O: MgCl₂ (摩尔比) =18 称量原料, 先将氯化镁融入水中形成一定浓度的 MgCl₂ 溶液, 再加入称量过的轻烧菱镁石粉或轻烧白云石粉, 然后搅拌均匀制得氯氧镁水泥浆体.

本文采用 CCR-II 型电阻率测量仪来研究早期镁水泥浆体电阻率随时间的变化. 计算方法和原理详见文献^[7]. 测试环境温度为 20 °C. 氯氧镁水泥强度按 GB17671-1999 《水泥胶砂强度检验方法》测试.

2 结果与分析

2.1 氯氧镁水泥水化电阻率发展规律

(1) 氯氧镁水泥(轻烧菱镁石粉)水化电阻率发展规律

取空白氯氧镁水泥(轻烧菱镁石粉)进行电阻率试验. 根据试验结果做出电阻率-时间曲线, 见图 1.

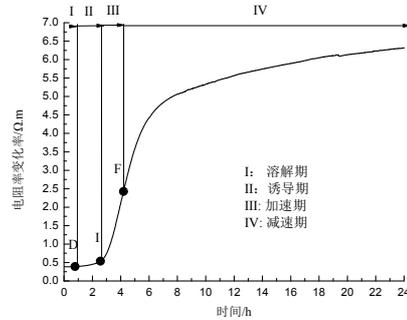


图 1 氯氧镁水泥电阻率时间曲线
Fig.1 Electrical resistivity curve (MOC)

从图 1 可以看出, 轻烧菱镁石粉加卤水拌合后的 24 h 内, 电阻率在早期变化缓慢, 到达最低点在一段时间内变化很小 (0~0.12 h), 变化曲线表现为一段平缓期 (0.12~2.2 h), 然后, 电阻率开始增大, 且增大速度越来越快, 当电阻率增大到一定程度时, 电阻率增大速度变得越来越大, 逐步进入稳定期. 在电阻率迅速上升阶段, 分为加速上升和减速上升 2 个阶段, 为了对这 2 个阶段进行区分, 将氯氧镁水泥电阻率时间曲线微分得到电阻率值变化速率曲线, 见图 2. 从氯氧镁水泥电阻率时间变化规律及电阻率值变化速率变化规律可以确定氯氧镁水泥电阻率变化曲线特征点 D (下降区与平稳期分界点), 特征点 I (平稳期与上升期分界点), 特征点 F (加速上升期与减速上升期分界点).

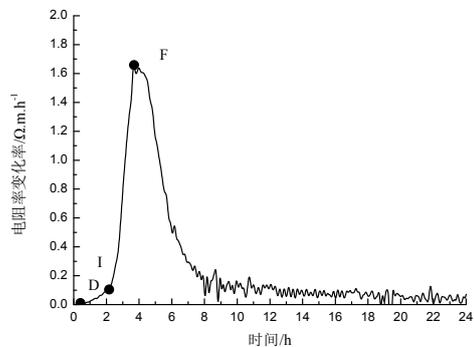


图 2 氯氧镁水泥电阻率值变化速率曲线
Fig.2 Electrical resistivity differential curve (MOC)

根据电阻率-时间曲线及微分曲线特征, 可将氯氧镁水泥早期水化过程分为四个阶段:

第 I 阶段 (溶解期), 轻烧菱镁石粉与卤水拌和后, 电阻率值缓慢降低, 一直达到电阻率极小值. 在这一阶段, 轻烧菱镁石粉中的有效氧化镁成分在氯化镁溶液中溶解, 生成氢氧化镁并有部分分解. 与此同时, 随着氧化镁的加入导致溶液 PH 值提高, 六水氯化镁发生水解^[8]. 伴随大量氯离子、氢氧根离子以及水化氯氧镁阳离子络合物的大量生成, 溶液中离子浓度逐渐增大. 电阻率大小与离子浓度密切相关, 离子浓度越大, 其电阻率越小. 因此, 电阻率值逐渐变小的过程反映了氯氧镁水泥初期 (溶解期) 离子浓度逐渐增大的过程.

第 II 阶段 (诱导期), 在溶解期结束后, 电阻率到达最低点在一段时间内变化很小, 曲线表现为一段平缓过渡期, 这段阶段轻烧氧化镁溶解后析出的离子与水化产物结晶趋于动态平衡^[6]. 因此, 浆体电阻率变化率较小.

第 III 阶段 (加速期), 当水解产物达到一定浓度时, 水合氯氧镁离子发生反应, 形成 5·1·8 相和 3·1·8 相的凝胶微粒^[1]. 缩合反应大量消耗浆体中的游离水, 这些凝胶失水逐步转化成晶体, 相互交错的生长填充在未水化的颗粒之间, 网架状结构不断地被填充, 强度不断增加. 晶体的形成时的液相中的离子迁移变得更困难, 电阻率加速增大. 在加速期阶段, 氯氧镁水泥浆体中凝聚与结晶结构共同存在, 浆体逐渐失去流动性, 形成一定的强度.

第 IV 阶段 (减速期): 当电阻率增大到一定程度时, 电阻率增大速度变得越来越小, 逐步趋于稳定. 这是由于浆体中结晶结构存在范围不断扩大, 微结构中孔隙率持续降低, 水化反应进入受离子扩散控制的减速阶段. 由于微结构不断致密化, 孔隙间溶液电解质迁移受到限制, 电阻率持续增加, 但增加速度不断减慢直至稳定.

(2) 氯氧镁水泥(轻烧白云石粉)水化电阻率发展规律

生产氯氧镁水泥的主要原料轻烧菱镁石粉产地主要在辽宁(90%)、山东(10%)等地, 其开发受到资源产地限制, 为了降低成本, 扩大氯氧镁水泥的应用, 也可采用轻烧白云石粉作为生产氯氧镁水泥的主要原料. 取空白氯氧镁水泥 (轻烧白云石粉) 进行电阻率试验. 根据试验结果做出电阻率-时间曲线与微分曲线, 见图 3 和图 4.

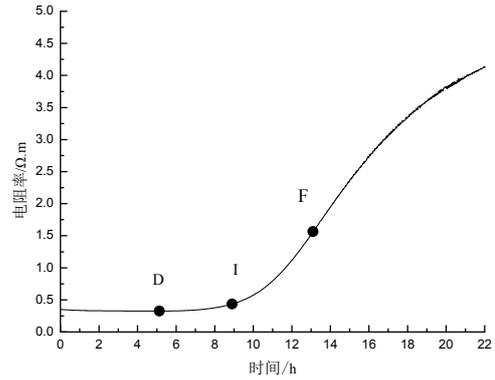


图 3 氯氧镁水泥电阻率时间曲线
Fig.3 Electrical resistivity curve (DMOC)

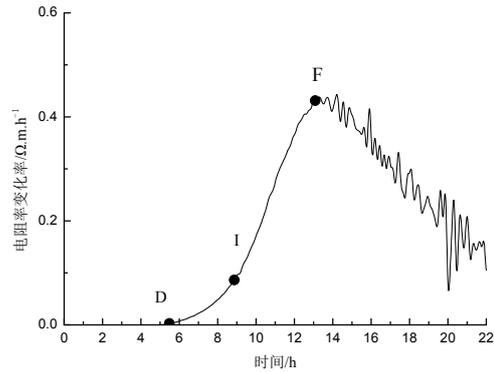


图 4 氯氧镁水泥电阻率值变化速率曲线
Fig.4 Electrical resistivity differential curve (DMOC)

图 3~4 反映了轻烧白云石粉为主要原料的氯氧镁水泥早期水化过程. 从图 3 中可以看出, 以轻烧白云石粉与轻烧菱镁石粉为主要原料的氯氧镁水泥浆电阻率具有相同的变化趋势. 电阻率在记录初期首先缓慢下降, 这一过程持续时间分别为 4.5 h (溶解期), 对应的电阻率极小值为 $0.3249 \Omega \cdot m$, 到达最低点在一段时间内变化很小, 变化曲线表现为一段平缓期 5~9 h, 然后, 电阻率开始增大, 且增大速度越来越快, 当电阻率增大到一定程度时 (大约 13.5 h), 电阻率增大速度变得越来越小, 逐步进入稳定期. 与烧菱镁石粉为主要原料的氯氧镁水泥相比, 轻烧白云石粉为主要原料时大幅度降低了氯氧镁水泥水化各阶段的反应速率. 其中溶解期、诱导期与加速期分别提高了 41.6、2.1 和 2.2 倍. 从表 1 与表 2 对比可以看出, 轻烧菱镁石粉中的活性 MgO 含量高, 杂质含量小. 文献[9]研究表明, 轻烧菱镁石粉中的 MgO 含量高, 高达 80% 以上, 活性含量在 50%~60%, 而轻烧白云石粉 MgO 含量在 20% 左右, 活性 MgO 含量仅在 13% 左右因此, 轻烧白云石粉为主要原料的氯氧镁水泥水化反应速度远远低于轻烧菱镁石粉. 从图 5 中可以发现, 轻烧白云石粉为主要原料的氯氧镁水泥结构较轻烧菱镁石粉疏松, 其水化产物未形成致密的凝胶相, 晶体间存在较多的裂缝和空隙.

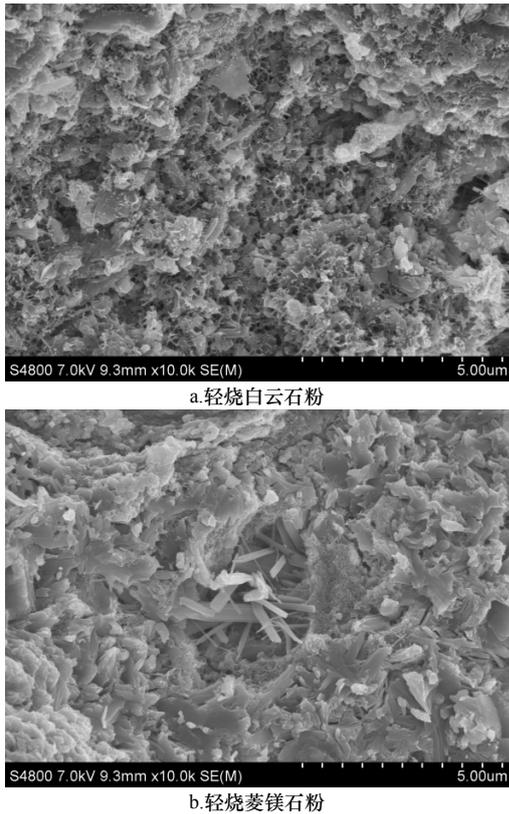


图 5 氯氧镁水泥水化 1d 微观形貌
Fig.5 Micro morphology of MOC

(3) 掺粉煤灰的氯氧镁水泥水化电阻率发展规律
研究表明：粉煤灰能够大幅度改善氯氧镁水泥耐水性能^[10]。取掺有 20%粉煤灰的氯氧镁水泥(轻烧菱镁石粉)进行电阻率试验。根据试验结果做出电阻率-时间曲线，分别见图 6 和图 7。

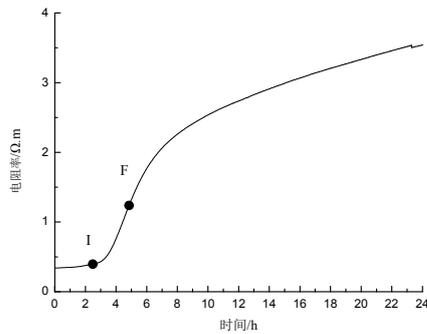


图 6 粉煤灰/氯氧镁水泥电阻率时间曲线
Fig.6 Electrical resistivity curve (FMOC)

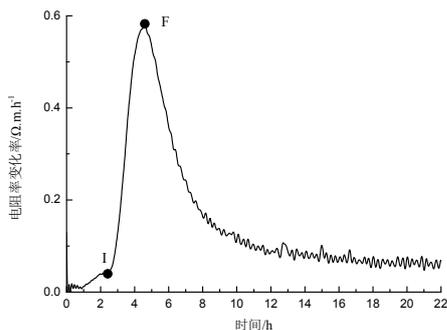


图 7 粉煤灰/氯氧镁水泥电阻率值变化速率曲线
Fig.7 Electrical resistivity differential curve (FMOC)

图 6~7 反映了粉煤灰对氯氧镁水泥早期水化过程中电阻率变化规律的影响。从图中可以看出，掺有粉煤灰的氯氧镁水泥浆的电阻率变化大体相似。通过与氯氧镁水泥(轻烧菱镁石粉)电阻率变化规律对比可知，掺有粉煤灰氯氧镁水泥浆体早期无明显的电阻率下降阶段。分析原因为粉煤灰的吸附作用，粉煤灰是由硅、钙、铝、铁等元素的氧化物以及未燃尽的颗粒组成，这些颗粒呈多孔海绵状。粉煤灰加入后会吸附水解反应产生的自由离子^[10]。因此，掺有 20%粉煤灰的氯氧镁水泥直接进入轻烧氧化镁溶解后析出的离子与水化产物结晶动态平衡阶段。这一过程持续大约 2.3 h。随后进入加速期，加速期大约持续 4.5 h 后，达到减速期阶段。从图 1、图 2 与图 6、图 7 对比可以看出，掺加 20%的粉煤灰使氯氧镁水泥的诱导期、加速期延长，分别提高了 1.1 倍和 2.5 倍。说明粉煤灰的添加延缓了氯氧镁水泥水化反应速度，文献^[11]认为氯氧镁水泥的碱度太低 (pH<9.0) 而不能激发其火山灰活性，因此，在氯氧镁水泥中主要起分散作用，使各种水化反应物被分离，稀释了反应物的“浓度”，从而降低了反应物之间的接触机会，使反应速率降低。从图 8 中可以发现，粉煤灰颗粒较为完整的分布在氯氧镁水泥基体中，参与氯氧镁水泥的水化反应程度较低，存在微集料效应。

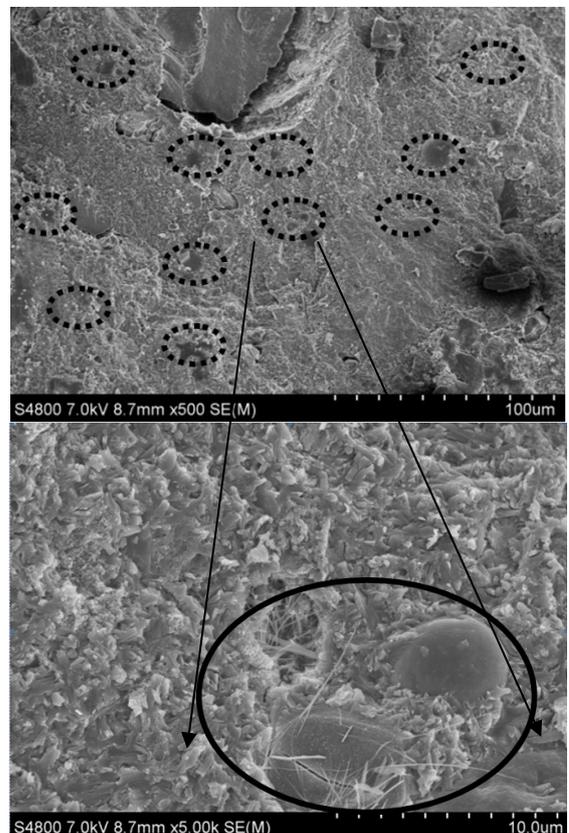


图 8 粉煤灰/氯氧镁水泥水化 1d 微观形貌图
Fig.8 Micro morphology of fly ash/ MOC

2.2 原材料及掺合料对镁水泥早期力学性能的影响

图9是不同原材料及掺合料对氯氧镁水泥1d抗弯拉强度与抗压强度的影响。

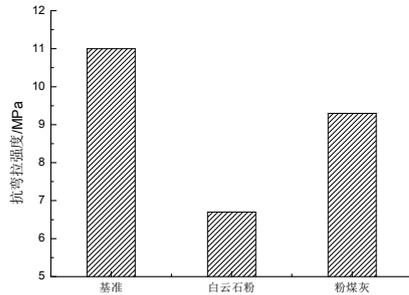


图9 氯氧镁水泥1d抗弯拉强度
Fig.9 1d flexural strength of MOC

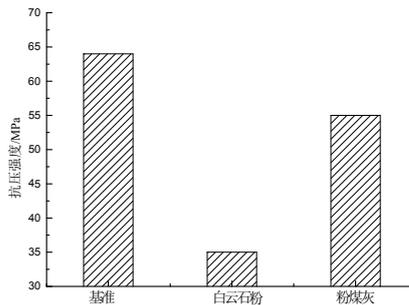


图10 氯氧镁水泥1d抗压强度
Fig.10 1d compressive strength of MOC

从图9~10中可以看出,采用轻烧白云石粉为主要原料的氯氧镁水泥要远低于轻烧菱镁石粉试样抗弯拉强度及抗压强度,分别降低了39%和45%。结合电阻率测试结果,分析原因为采用轻烧白云石粉为主要原料的氯氧镁水泥较采用轻烧菱镁石粉试样的水化速度大幅度降低,1d时未形成致密的凝胶结构,导致强度衰减严重。当掺入20%粉煤灰后,氯氧镁水泥的强度降低,抗弯拉强度与抗压强度分别降低了15%和14%。已有研究表明,常温下粉煤灰参与氯氧镁水泥的凝胶硬化反应程度低,水化反应初期其主要起微集料效应和形态效应^[11]。因此,将粉煤灰代替部分作为胶凝材料的轻烧粉将降低其强度,同时,结合电阻率研究结果,掺加粉煤灰减慢氯氧镁水泥水化反应速率,强度形成较慢。

3 结论

(1) 电阻率曲线发展特性能够表征氯氧镁水泥早期水化行为。根据电阻率-时间曲线及其微分曲线特征,氯氧镁水泥早期水化过程分为四个阶段:溶解期,诱导期,加速期,减速期。

(2) 轻烧白云石粉替代轻烧菱镁石粉将大幅度减缓氯氧镁水泥水化速度、延长氯氧镁水泥的溶解期、诱导期和加速期,显著降低氯氧镁水泥的早期强度。

(3) 粉煤灰掺入延缓了氯氧镁水泥水化各阶段的反应速率。由于粉煤灰的吸附作用,掺粉煤灰

的氯氧镁水泥在电阻率曲线上,溶解期的水化特征不明显。粉煤灰的掺入延长了氯氧镁水泥的诱导期和加速期,降低了氯氧镁水泥早期强度。

参考文献 References

- [1] 严育通,景燕,马军. 氯氧镁水泥的研究进展[J]. 盐湖研究, 2008, 16(1): 60-66.
YAN Yutong, JING Yan, MA Jun. Research Progress of Magnesium Oxide Cement[J]. Journal of Salt Lake Research, 2008, 16(1): 60-66.
- [2] 唐尔焯,崔可浩,崔崇. 氯氧镁水泥浆体水化相及其对强度指标影响初探[J]. 武汉工业大学学报, 1988(1): 1-11.
TANG Erzhuo, CUI Kehao, CUI Chong. The Hydrations Phase of Magnesium Oxide Cement Paste and its Influence on the Strength Index[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1988(1): 1-11.
- [3] 崔崇,马保国,崔可浩. 氯氧镁水泥水化机理与水化动力学研究[J]. 武汉工业大学学报, 1994, 16(2): 37-41.
CUI Chong, MA Baoguo, CUI Kehao. Study on Hydration Mechanism and Kinetics of Magnesium Oxide Cements[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1994, 16(2): 37-41.
- [4] 刘倩倩,余红发. 自然环境下氯氧镁水泥的长期水化产物及其相转变规律[J]. 盐湖研究, 2008, 16(4): 15-20.
LIU Qianqian, YU Hongfa. Long-term Hydration Products and Phase Transition of the Magnesium Oxide Cement Materials Exposed to Natural Environment[J]. Journal of Salt Lake Research, 2008, 16(4): 15-20.
- [5] DENG Dehua, ZHANG Chuanmei. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(9): 1365-1371.
- [6] 文静,余红发,吴成友,等. 氯氧镁水泥水化历程的影响因素及水化动力学[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 588-596.
WEN Jing, YU Hongfa, WU Chengyou, et al. Hydration Kinetic and Influencing Parameters in Hydration Process of Magnesium Oxide Cement[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2013, 41(5): 588-596.
- [7] 魏小胜,肖莲珍,李宗津. 采用电阻率法研究水泥水化过程[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(1): 34-38.
WEI Xiaosheng, XIAO Lianzhen, LI Zongjin. Study on Hydration of Portland Cement Using An Electrical Resistivity Method[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2004, 32(1): 34-38.
- [8] 余红发. 硅灰改性氯氧镁水泥机理的研究[J]. 硅酸盐通报, 1994, 6: 58-62.
YU Hongfa. Study of Siliceous Ash Doped Cl-O-Mg Cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(1): 34-38.
- [9] 余学飞,郭昌奎,刘文清,等. 苛性白云石制备氯氧镁水泥水化机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(4): 527-531.
YU Xuefei, GUO Changkui, LIU Wenqing, et al. Study on Hydration Mechanism of Magnesium Oxide Cement Prepared by Caustic Dolomite[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1998, 26(4): 527-531.
- [10] 林玮,孙伟,李宗津. 磷酸镁水泥中的粉煤灰效应研究[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(6): 716-721.
LIN Wei, SUN Wei, LI Zongjin. Study on the Effects of Fly Ash in Magnesium Phosphate Cement[J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(6): 716-721.
- [11] LI Ying, YU Hongfa, ZHENG Lina, et al. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes[J]. Construct Build Mater, 2013, 38: 1-7.