

含有多壁碳纳米管 (MWCNT) 的氧氯化镁水泥 (MOC) 复合材料的建筑应用

Milena Lojka, Anna Sedmid, Adam Zaleska

所属单位: 捷克共和国化学技术学院

摘要: 在这篇论文中, 作者制备了基于氧氯化镁水泥 (MOC) 和作为添加剂的多壁碳纳米管 (MWCNTs) 的复合材料, 并对其进行了表征。所制备的复合材料含有 0.5 和 1wt.% 的 MWCNTs, 这些样品与纯 MOC 第 5 阶段参照物进行了比较。本研究使用广泛的分析方法对复合材料进行了表征, 以确定其相和化学成分、形态和热行为。此外, 复合材料的基本结构参数、孔径分布、机械强度、刚度和老化 14 天后的湿热性能也是研究对象。掺有 MWCNT 的复合材料显示出高密实度, 增加了机械阻力、刚度和耐水性, 这对于它们在建筑行业的应用以及未来用于设计和开发替代性建筑产品至关重要。

关键词: 复合材料; 氧氯化镁水泥; 多壁碳纳米管 (MWCNT)

Magnesium Oxychloride Cement (MOC) Composites with Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNT) for the Construction Applications

Milena Lojka, Anna Sedmid, Adam Zaleska

Affiliation: Faculty of Chemical Technology, Czech Republic

Abstract: In this contribution, composite materials based on magnesium oxychloride cement (MOC) with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) used as an additive were prepared and characterized. The prepared composites contained 0.5 and 1 wt.% of MWCNTs, and these samples were compared with the pure MOC Phase 5 reference. The composites were characterized using a broad spectrum of analytical methods to determine the phase and chemical composition, morphology, and thermal behavior. In addition, the basic structural parameters, pore size distribution, mechanical strength, stiffness, and hygrothermal performance of the composites, aged 14 days, were also the subject of investigation. The MWCNT-doped composites showed high compactness, increased mechanical resistance, stiffness, and water resistance, which is crucial for their application in the construction industry and their future use in the design and development of alternative building products.

Keywords: Composites; Magnesium oxychloride cement; Multi-walled carbon nanotube (MWCNT)

引言:

公众对全球变暖所带来的威胁的认识提高, 导致人们更加关注人类活动产生的碳排放对全球气候的影响。目前大气中的二氧化碳 (CO₂) 水平已接近 380ppm。如果没有剧烈的市场、技术和社会变革, 预计到本世纪末二氧化碳浓度将增加到 800ppm 以上。全球约有 5% 的碳排放来自于水泥生产。煅烧过程 (从 CaCO₃ 中驱除二氧化碳形成 CaO) 约占二氧化碳排放量的一半, 而其余的

碳来自生产过程中的能源使用。根据国际能源署 (IEA) 的温室气体研发计划, 水泥生产产生的世界平均碳排放量为每公斤水泥 0.81 公斤二氧化碳。

平均而言, 世界上每个人每年都要生产大约 1 吨的混凝土。因此, 混凝土是世界上最重要的人造材料之一。由于其在世界市场上的丰富性, 了解混凝土和水泥制造的环境影响变得越来越重要。对于像水泥这样具有全球意义的产品, 环境生命周期评估 (LCA) 是一个有价值

的工具, 可以提高我们对产品生命阶段所带来的环境危害的认识。此外, 它允许水泥生产商通过减少不利的环境影响来优化生产过程。

近几十年来, 人们对替代性建筑材料的兴趣一直在持续增长。对环境可持续发展的复合材料的研究越来越多, 并在实践中使用, 以减少工业过程中的人为排放, 从而减少环境的逐渐恶化。以前的文献中已经描述过寻找PC的替代品, 显示了活性镁基水泥的巨大潜力。最近, 人们对活性镁基水泥的兴趣主要集中在氧氯化镁水泥(MOC)上。

氧氯化镁水泥, 也被称为Sorel水泥, 是一个描述在 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中形成的胶凝材料的术语。根据反应温度和用作原料的氧化镁和氯化镁的摩尔比, 在合成过程中会形成四个阶段。第3相($3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-}8\text{H}_2\text{O}$)和第5相($5\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-}8\text{H}_2\text{O}$)在环境温度下形成, 而第2相($2\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-}4\text{H}_2\text{O}$)和第9相($9\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-}4\text{H}_2\text{O}$)在高于 $\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下形成。以前的研究表明, MOC具有独特的性能, 如其耐火性和抗磨损性, 以及其出色的机械性能。与PC相比, MOC的凝固时间为零, 这使得它可以作为一种适用于快速维修的材料使用。MOC的主要缺点是其耐水性差。与水接触后, MOC的结构会被破坏, 高机械强度也会丧失。这个问题可以通过使用各种添加剂来解决, 这些添加剂可以提高耐水性。此前, 文献中已经介绍了使用可溶性磷酸盐、有机酸、污水污泥灰或粉煤灰来达到这一目的。

使MOC具有环境可持续性的主要方面是其所谓的二氧化碳中和性。当煅烧菱镁矿(这是生产MOC原料的主要程序)时, 其温度比PC生产过程中使用的方解石的煅烧温度低很多。此外, 正如以前的文献所述, MOC可以吸收大气中的二氧化碳。MOC可以作为基体与许多不同的填料, 如硅砂、粉煤灰、瓷器废料等组成复合材料。此外, 还可以使用改善MOC具体性能的添加剂, 例如改善耐水性的添加剂。另一种方法是基于使用纳米添加剂, 即碳基纳米添加剂, 这些添加剂可以改善MOC的机械性能。

碳基纳米材料具有突出的机械、化学和物理特性, 这使它们可以作为建筑材料的添加剂。石墨烯及其衍生物代表了二维碳纳米材料的群体, 以前曾被研究作为添加剂用于改善基体的机械性能。单壁和多壁碳纳米管(SWCNTs和MWCNTs)是一维碳纳米材料的代表。它们是含有碳的 sp^2 杂化的管状碳大分子。SWCNTs由单片石墨形成无缝管状组成, 而MWCNTs由许多这样的纳米管构成同心圆状, 类似于树干的年轮。CNTs表现出杰出的机械、化学、热和电性能。这种纳米添加剂先前已被用于复合材料, 以改善其机械和电气性能。CNTs最有用的

特质之一是它们能够提高复合材料的抗压强度。另一个可以使用CNTs改善的质量是耐水性。在设计新型建筑材料时, 这一特性可能相当重要。上面提到了MOC耐水性差的问题, 其解决方案可能隐藏在使用少量CNTs的过程中。

在这项研究中, 我们合成并表征了一种基于MOC和MWCNTs的复合材料。两种不同数量的CNTs被用于优化粘合剂的最合适的组成。本研究对合成的复合材料与传统的MOC进行了比较, 以评估CNTs的有益效果。另外, 本研究对所制备的试样进行了相和化学组成、形态、热行为和机械性能方面的分析, 以帮助描述它们在各种环境中的应用中的行为。这项研究表明, 一般来说, 基于MOC的材料耐水性差, 这是一个可能的解决方案。

实验部分

材料和合成程序

合成过程中使用了以下化学品: $\text{MgCl}_2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$ 和 MgO 。苛性钠粉末含有80.4重量%的氧化镁, 4.3重量%的二氧化硅, 5.0重量%的氧化钙, 5.8重量%的氧化铝, 3.9重量%的氧化铁, 和小于1重量%的硫酸盐。其BET表面积为 $26.07\text{ m}^2\text{-g}^{-1}$, 粒径分布参数为 $d_{50} = 41.71\text{ }\mu\text{m}$ 和 $d_{90} = 65.87\text{ }\mu\text{m}$ 。MWCNTs(TNIM8)购自TimesNano, 宣布纯度大于95%。这些MWCNTs在用于复合材料之前进行了详细的分析。形态是用SEM进行分析的。显微照片显示了MWCNTs的典型管状结构。化学成分是通过EDS方法确定的。

地图和定量分析都显示了MWCNTs的高纯度, 碳的含量超过98.7 wt.%, 而铝和镍的含量仅低于1 wt.%~0.3 wt.%。本文用TEM研究了详细的形态学。显微照片显示管子的宽度为几十纳米, 长度为20微米。本研究使用X射线衍射确定了相的组成, 显示出MWCNTs在 $2\theta = 26.1^\circ$ 的特定反射。同步热分析(STA)被用来研究MWCNTs的热行为。样品在动态空气气氛中被加热到 900°C 。在这个过程中, 在 410°C 和 740°C 之间的温度发生放热效应, 这与碳纳米管的氧化有关。这种效应也伴随着明显的重量损失, 这在TG曲线上是清晰可见的。

氯化镁溶液是通过将 $\text{MgCl}_2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在自来水中制备的, 然后将MWCNTs在准备好的部分氯化镁溶液中超声处理15分钟, 得到的悬浮液用于与 MgO 粉末混合。样品被浇注到尺寸为40毫米 $\times$ 40毫米 $\times$ 160毫米的模具中, 24小时后样品被脱模。得到的样品被称为MOC-CNT-R(参考样品), MOC-CNT-0.5(0.5重量%的MWCNT), 和MOC-CNT-1(1重量%的MWCNT)。让我们注意到, MWCNT的数量是根据固体原料(MgO 和 $\text{MgCl}_2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$)之和计算的。

分析技术

为了确定相的组成, 本研究进行了X射线粉末衍射(XRD)。作者使用Bruker D2 Phaser, 具有Bragg Brentano

几何形状的粉末衍射仪,应用CuK α 辐射($\lambda = 0.15418$ nm, $U = 30$ kV, $I = 10$ mA)和旋转(5 r/min)。使用的角度范围被设置为5–80°,步长被设置为0.02025°(2 θ)。另外,作者使用X'Pert Highscore Plus软件(3.0.5版)进行测量数据评估和半定量分析。

表面形态的研究是用Tescan MAIA 3仪器的扫描电子显微镜(SEM)进行的。元素组成和元素图是通过带有20 mm2 SDD检测器的能量色散光谱(EDS)分析仪和AZtecEnergy软件3.0获得的。为了操作样品,并确保导电性,作者使用了碳导电带。两个实验(SEM和EDS)的设置是相同的,电子束被设置为10kV。EDS是从断裂表面进行的。所有的样品都被溅上了10纳米的金,以增加表面的导电性(避免充电)。

样品的热行为是用Setsys Evolution仪器的同步热分析(STA)来分析的,温度上升到900℃,加热速率为10 K-min-1。测量是在动态氮气环境下进行的,流速为50毫升-分钟。为了分析在加热过程中产生的气体,本研究使用了Pfeifer Vacuum的质谱仪OmniStarTM。

作者对14天的实验室固化的复合材料进行了检查。进行了的实验,包括结构、机械、热和卫生性能的评估。在这些测试中,每种复合材料至少有五个样品被测试,所提出的数值代表了从特定样品的数据中获得的平均值。

在硬化的复合材料的结构参数中,作者对体积密度、比密度和总的开放孔隙率进行了调查。体积密度是根据EN 1015-10中的规定,通过测量干燥样品的质量和体积得到的。比密度是使用配备了自动温度控制的氮气自动比色计Pycnomatic ATC测量的。基于对体积密度和比密度的了解,研究材料的总开放孔隙率被确定。对于体积密度、比密度和总的开放孔隙率测试,基本结构参数评估的综合扩大不确定性分别为1.4%、1.2%和2.0%。氮气比重计Pascal 140和Pascal 440被应用于孔径分布分析。本研究对最初浇铸的样品的碎片进行了测量,其质量一般为2克左右。为了避免与铁模表面接触的样品的不均匀性,原始棱镜的内部被打碎。

弯曲强度、抗压强度和动态杨氏模量是测试的机械参数。本研究在强度测试中遵循了EN 1015-11标准。40毫米×40毫米×160毫米的棱镜被用于抗弯强度测试。断裂的棱柱的两半被置于压缩载荷下。负载的截面为40毫米×40毫米。实现的强度测试的扩大综合不确定性为1.4%。动态杨氏模量是用Vikasonic仪器上的非破坏性超声脉冲速度测试进行的。杨氏模量的确定,扩大的综合不确定性为2.3%。

由于基于MOC的材料被报道容易受到水引起的损害,所以作者研究了CNT加入到MOC基体中对水的浸润和传输的影响。测试的农业参数是24小时吸水率和吸水系数。在吸水率测量中,本研究遵循了EN 13755标准。

该测试的不确定性为1.2%。基于根据EN 1015-18标准组织的自由进水实验,吸水系数是用一切法计算的。吸水系数评估的不确定性为1.2%。

被检查的复合材料的热物理参数的鉴定是通过使用热盘TPS1500的瞬态场所源技术进行的。在测量之前,被探测的样品在60℃的真空干燥器中进行干燥。热盘测试是在控制的实验室温度 $T = (23 \pm 2)$ ℃下进行的。正如热盘生产商所声明的,测量的准确性优于5%,重现性优于1%。

测试结果和讨论

首先,本研究通过XRD研究了所有样品的相组成。所有样品的衍射图显示存在MOC相5和MgO。未反应的氧化镁的存在是没有问题的,因为残留的氧化物在这种复合材料中充当了填料。由于MWCNTs在样品中的数量很少,与其他相比较,在衍射图案中不可见。所有样品的衍射图案的结果都与基于质量平衡的理论计算很一致,其中68%的氧化镁应该发生反应,剩余的32%应该以填料的形式保持未反应。半定量分析显示MOC-CNT-R的氧化镁含量为31wt.%,MOC-CNT-0.5的氧化镁含量为23wt.%,MOC-CNT-1的氧化镁含量为28wt.%。

样品的微观结构用SEM进行了分析。所有样品都显示了针状晶体的存在,这是典型的MOC。晶体的典型尺寸为1-3微米长,约0.5微米厚。

样品的化学成分是用EDS测定的,证实了预期的成分。除了镁、氧、氯和碳之外,还检测到了微量的铁、硅和钙。这些杂质来自于氧化镁粉末。虽然镁、氧和氯在各自的地图上是均匀分布的,但碳地图显示了富含碳的区域,这表明在铸造前混合物的均匀性不够,或者,MWCNTs有很高的结块倾向。

样品的热行为用STA进行了分析。样品从环境温度被加热到900℃,并观察其分解情况。在加热过程中发现了两个主要的影响--MWCNTs的氧化(在450℃和600℃之间)和MOC相5在整个加热过程中的逐渐分解。

这个过程主要包括在较低温度下释放结晶水,在较高温度下释放盐酸。这些内热效应在DTA曲线上清晰可见,同时在TG曲线上也可以看到相应的重量减少。加热后,分解后产生的固相是纯氧化镁。

通过在复合混合物中加入CNT,体积密度、比密度和总的开放孔隙率都有所下降。MOC-CNT-0.5复合材料的孔隙率下降最为明显,与参考材料MOC-R相比,其孔隙率下降了约19%。MOC-R-1的总开放孔隙率略高于MOC-CNT-0.5,这是受材料混合和固化过程中CNT团聚体形成的影响。另一方面,与对照材料相比,MOC-CNT-1的孔隙率仍低约5%。

所有被检查的材料都表现出较高的机械阻力,这与之前报道的基于MOC产品的机械测试结果一致。CNT优

异的机械性能表现在掺入CNT的复合材料的机械阻力和刚度都得到了改善。与参考材料相比, MOC-CNT-0.5的抗弯强度增加了约11%, MOC-CNT-1的复合材料增加了约17%。MOC-CNT-0.5和MOC-CNT-1的抗压强度分别增加了约6%和12%。富含CNT的材料刚度也比MOC-R参考材料的刚度高。除其他影响外, 机械阻力的改善还取决于材料的孔隙率。然而, 在评估MOC-CNT材料的机械阻力时, CNT的高强度压倒了孔隙率的影响。

当使用CNT时, 不仅总的开放孔隙率下降, 而且平均孔隙直径也下降, 这记录了掺入CNT的复合材料的多孔空间的细化。平均孔隙直径如下。0.0076微米 (MOC-R), 0.0060微米 (MOC-CNT-0.5), 和0.0071微米 (MOC-CNT-1)。因此, 各自的中值孔径为0.0078 (MOC-R)、0.0056 MOC-CNT-0.5) 和0.0070微米 (MOC-CNT-1)。

CNT在与水分子接触时的疏水性能明显下降。这一结果是非常有希望的, 因为MOC材料很容易受到水分的破坏。由于CNT在复合混合物中的使用极大地减少了水的侵入, 可以预期最终材料的耐久性会更好。所研究材料的导热性差异很小, 但高导电性CNT的效果非常明显。通常情况下, 由于CNT的巨大热导率, CNT的高用量增加了MOC-CNT-0.5和MOC-CNT-1材料的热导率。因此, MOC-CNT-1复合材料的体积热容量是最高的。

结论

在这份报告中, 作者研究了多壁碳纳米管对基于氢氧化镁的粘合剂的影响。以不同的重量比制备了MWCNT掺杂的MOC复合材料样品, 并对其相和化学组成、形态、热行为和机械性能进行了描述。作者决定使用MWCNTs, 因为与SWCNTs相比, 它们的抗拉强度更高, 直径更大。作者认为, MWCNTs更适合与MOC相互作用/交联。从所进行的分析和测试中获得的数据使我们能够指出以下最重要的发现:

(i) 稳定和持久的MOC相5, 正常形成, 没有结晶杂质, 存在于样品中 (除了作为填料的母体MgO)。

(ii) 所开发的复合材料的结构是高度密实的, 没有任何可见的缺陷。

(iii) 硬化后的材料的热行为大概与单独的MOC第5阶段的行为相当, 但MWCNT的氧化除外, 这在450-600°C的温度区域内观察到。

(iv) 掺有MWCNT的复合材料表现出更高的机械阻力和刚度, 这是由于MWCNT较低的孔隙率、平均颗粒大小和优良的机械参数。

(v) 掺入MWCNTs后, 大大减少了进水。这对材料在潮湿环境下的耐久性有积极意义。

(vi) 在复合材料中加入MWCNTs后, 热传输和储存得到了适度的提高。

根据所获得的结果, 可以得出结论, 所开发的富含

MWCNTs的复合材料具有有趣的功能和技术特性, 这使它们在建筑业中具有广泛的应用潜力, 在某些特定情况下, 使我们能够替代基于波特兰水泥的产品。所研究的复合材料的高机械阻力代表了它们与大量无机填料 (如硅藻土、泡沫玻璃颗粒、珍珠岩、膨胀粘土颗粒等) 结合使用的良好先决条件。这将旨在实现特定用途的高质量和高性能材料。考虑到机械阻力的提高和吸水率的大幅下降, 在MOC基体中掺入MWCNTs的经济可行性可以说是非常有希望的。在复合材料中加入0.5wt.%和1wt.%的MWCNTs后, 抗压强度提高了约11%和17%, 而生产的材料价格分别增加了约0.05美元/dm³和0.10美元/dm³。此外, 对于掺入MWCNT的材料, 可以预期水的软化程度会降低。

参考文献:

- [1] Christensen AN, Norby P, Hanson JC. Chemical reactions in the system MgO-MgCl₂-H₂O followed by time-resolved synchrotron X-ray powder diffraction. *J. Solid State Chem.* 1995; 114: 556 - 559.
- [2] Matkovic B, Popovic S, Rogic V, et al. Reaction products in magnesium oxychloride cement pastes. System MgO-MgCl₂-H₂O. *J. Am. Ceram. Soc.* 1977; 60: 504 - 507.
- [3] Dinnebier RE, Freyer D, Bette S, et al. 9Mg(OH)₂·MgCl₂·4H₂O, a high temperature phase of the magnesia binder system. *Inorg. Chem.* 2010; 49: 9770 - 9776.
- [4] Dinnebier RE, Oestreich M, Bette S, et al. 2Mg(OH)₂·MgCl₂·2H₂O and 2Mg(OH)₂·MgCl₂·4H₂O, two high temperature phases of the magnesia cement system. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012; 638: 628 - 633.
- [5] Pannach M, Bette S, Freyer D. Solubility equilibria in the system MgO-MgCl₂-H₂O from 298 to 393 K. *J. Chem. Eng. Data* 2017; 62: 1384 - 1396.
- [6] Montle JF, Mayhan KG. The role of magnesium oxychloride as a fire-resistive material. *Fire Technol.* 1974; 10: 201 - 210.
- [7] Xu B, Ma H, Hu C, et al. Influence of curing regimes on mechanical properties of magnesium oxychloride cement-based composites. *Constr. Build. Mater.* 2016; 102: 613 - 619.
- [8] Beaudoin JJ, Ramachandran VS. Strength development in magnesium oxychloride and other cements. *Cem. Concr. Res.* 1975; 5: 617 - 630.
- [9] Qiao H, Cheng Q, Jinlei W, et al. The application review of magnesium oxychloride cement. *J. Chem. Pharm. Res.* 2014; 6: 180 - 185.
- [10] Wang Y, Wei L, Yu J, et al. Mechanical properties of high ductile magnesium oxychloride cement-based composites after water soaking. *Cem. Concr. Compos.* 2019; 97: 248 - 258.