

水化硅酸镁材料的性能与应用研究综述

于文琳

郑州升达经贸管理学院 河南 郑州 451191

【摘要】 镁质原材料和硅质原材料反应可形成水化硅酸镁凝胶 (M-S-H) 和 $Mg(OH)_2$, 其中 M-S-H 凝胶是体系强度的主要贡献者, 但原材料的组成、水泥基材料的配合比、养护温度等都会影响 M-S-H 形成的过程。常温下可制备, 原材料丰富, 力学性能优异, 耐久性较好, 被认为是一种新型建筑材料。系统总结了 M-S-H 凝胶生成的水化反应机理、力学性能表现、耐久性表现以及 MgO 和 CaO 在反应过程中的竞争机制等, 展望了水化硅酸镁的发展前景。

【关键词】 水化硅酸镁; 力学性能; 耐久性

引言

地壳中自然形成的无定型水化硅酸镁相主要有海泡石、滑石、直闪石等^[1]。受地下水或海水侵蚀的混凝土中也发现了 M-S-H^[2], 水化硅酸镁凝胶材料逐渐受到国内外学者的重视。常温下利用活性 MgO 和硅灰就可以制备, 且具有较好的力学性能 (28d 强度达到 60MPa)^[3], 低腐蚀性和耐高温性, 主要产物是 M-S-H 凝胶和 $Mg(OH)_2$, 可以应用于保温材料、固封废弃料等领域。我国目前高品位石灰石多用于普通硅酸盐水泥的生产, 而 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 组成为 1:1 的白云石利用率不高。本工作从反应机理、力学性能、耐久性以及 MgO 和 CaO 在反应过程中的竞争机制等方面综述了水化硅酸镁的国内研究进展, 展望了水化硅酸镁的发展前景。

1 反应机理

水化硅酸镁凝胶体系的反应包含 MgO 的水化、SF 的解离、 $Mg(OH)_2$ 的生成和 M-S-H 凝胶的生成^[1]。其中 MgO 的水化有两种主流观点, 分别是缩壳理论^[4]和溶解沉淀理论^[5]。

1.1 反应物的表征

通常采用 XRD 分析和 X-ray 衍射谱线测定反应物的矿物结构和化学组成, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 来分析反应物的微观形貌和微观结构。但目前 M-S-H 凝胶的结构不确定, 其化学组成也随结构可变^[6]。

1.2 热力学变化

在平衡反应温度下, 产物的自由能低于反应物的自由能, 是反应能够进行的推动力。M-S-H 凝胶的自由能明显低于的 $Mg(OH)_2$ 的自由能; 生成 M-S-H 凝胶的自由能低于生成 $Mg(OH)_2$ 的自由能, 且 $Mg(OH)_2$ 可以与

无定型 SiO_2 反应生成 M-S-H 凝胶^[1]。 $Mg(OH)_2$ 和无定型 SiO_2 反应、 MgO 与无定型 SiO_2 或者石英反应的热力学对比计算表明, MgO 与 SiO_2 加水拌和在常温常压条件下可以发生反应, 并更倾向于生成 M-S-H 凝胶^[7]。

2 实验

2.1 制备方法

镁硅摩尔比 0.75 时加水混和, 在 75-100℃ 的条件下蒸养 4h 就可生成具有良好力学性能的镁质水化硅酸盐制件^[8]。在氯氧镁水泥中加入少量活性硅质材料, 其中无定型 SiO_2 与 MgO 间存在生成抗水性水化硅酸镁的反应^[9]。在碱激发低品位碳酸盐矿的反应中, 也会产生水化硅酸镁^[10]。天然蛇纹石先脱水后蒸压养护使其再水化也具有较好的胶凝性^[11]。

2.2 物理力学性能

原材料的性质、配合比都对试件力学性能影响较大, 活性 MgO 与硅灰制备的试件抗压强度可达到 45-60MPa, 但成本较高^[1]。 $Mg(OH)_2$ 与石英制备的试件 (镁/硅质量比约为 0.67) 采用蒸压养护时强度只能达到 11.19 MPa。水灰比较低 ($W/C=0.5$) 时, 主要生成 M-S-H 凝胶, 整体力学性能较好。而水灰比较高 ($W/C=0.7$) 时, 力学性能显著降低^[12]。另外养护温度等也对其力学性能有着不同影响^[1]。

2.3 耐久性性能

相同水灰比、相同砂掺量条件下冻融后普通硅酸盐水泥砂浆强度下降的更明显。相同条件下, 普通硅酸盐水泥则以毛细孔为主, 而水化硅酸镁砂浆试件的微观结构以凝胶孔为主, 因此具有更致密的结构和更好的抗渗效果。但水化硅酸镁水泥的抗干缩能力不如普通硅酸盐水泥^[13]。

3 MgO 和 CaO 在反应过程中的竞争机制

从热力学的角度看,生成 C-S-H 的反应比生成 M-S-H 的反应自由能小,因此通常认为当 CaO 和 MgO 同时存在时,会优先发生 CaO 和 SiO₂ 的反应生成 C-S-H 凝胶,如果 CaO 完全反应后,仍然有剩余的 SiO₂,才会发生生成 M-S-H 的反应^[14]。

4 应用

4.1 墙体保温材料

活性硅质原料加入氯氧镁水泥后,会生成 M-S-H 凝胶,填充了原有结构的孔隙,增加了致密程度,制作成的保温板耐水性较好,防火性能较好,且早期强度不低^[15]。

4.2 新型低碳砂浆

相比较传统硅酸盐水泥,硅酸镁水泥的生产过程中产生较少的 CO₂,采用 MgO/SF=4:6 同时加入 2% 的六偏磷酸钠,最佳砂率 50% 的砂浆试件,20℃ 水下养护 28 天,抗压强度可以达到 40MPa^[16]。

4.3 固封材料

水化硅酸镁水泥对 Cs⁺、Sr²⁺ 有的固化效果都较好,实验室标准环境下浸出率和累计浸出分数均优于国家标准相关要求^[17]。

5 结论和展望

利用活性 MgO 和硅灰制备的时间具有优异的力学性能,但低品位石灰石中不但含 Mg 还含有 Ca,确定两者之间在水化反应中的竞争关系,以便于充分利用现有低品位石灰石制备新型胶凝材料是之后需要研究的一个方向。

【参考文献】

- [1] 李兆恒.MgO-SiO₂-H₂O 胶凝体系的反应机制及应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2015.
- [2] COLE W F.A crystalline hydrated magnesium silicate formed in the breakdown of a concrete sea wall[J].Nature,1953,171(4347):354-355.
- [3] 韦江雄,陈益民.常温下 MgO-SiO₂-H₂O 体系胶凝性的研究[J].武汉理工大学学报,2006(02):14-16+33.
- [4] KITAMURA A,ONIDUKA K,TANAKA K.The hydration characteristics of magnesia[J].1996,48(11)1499-1506.
- [5] FRUHWIRTH O,HERZOG G W,HOLLERER I,et al.Dissolution and hydration kinetics of MgO[J].Surf Technol,1985,24:301-317.
- [6] 徐嘉欣.高分散型六角片状氢氧化镁的制备与表征[D].上海:华东师范大学,2018.
- [7] 范付忠,钱光人,赖振宇,徐光亮.CaO-MgO-SiO₂-H₂O 体系的热力学基础研究[J].硅酸盐通报,2001(01):18-23+17.
- [8] 袁润章.胶凝材料学[M].武汉:武汉工业大学出版社,1996.
- [9] 余红发.硅灰改性氯氧镁水泥机理的研究[J].硅酸盐通报,1994(06):58-62.
- [10] 殷素红,文梓芸,余其俊.碱激发碳酸盐矿胶凝材料反应产物的研究[J].硅酸盐学报,2004(03):311-316.
- [11] 卢忠远,万朴,苏光兰,李和玉.水热条件下蛇纹石的胶凝性研究[J].硅酸盐学报,1997(04):15-19.
- [12] 刘俊秀,佟钰,夏枫,谢友燃,王宝金,王晴.水热条件下 Mg(OH)₂-石英-水体系反应固化性质研究[J].硅酸盐通报,2013,32(08):1490-1495.
- [13] 何子明.水化硅酸镁水泥基砂浆的耐久性研究[D].大连:大连理工大学,2018.
- [14] 范付忠,钱光人,赖振宇,徐光亮,符建东.水热条件下 CaO-MgO-SiO₂-H₂O 体系中反应物的竞争与产物的转化机制[J].西南工学院学报,2000(04):1-4.
- [15] 何子明,张婷婷.水化硅酸镁改性氯氧镁水泥制备保温板的试验研究[J].建材技术与应用,2018(01):13-16.
- [16] 曹兴伟.基于水化硅酸镁系胶凝材料的低碳混凝土发展研究[D].大连:大连理工大学,2016.
- [17] Zoujing.水化硅酸镁水泥对模拟放射性核素的固化效果探究[A].中国硅酸盐学会水泥分会.中国硅酸盐学会水泥分会第八届学术年会论文摘要集[C].中国硅酸盐学会水泥分会:中国硅酸盐学会,2019:1.

课题:2018年河南省科技攻关课题“水硬性脱硫石膏胶凝材料及其墙材制备关键技术研究”(项目编号:172102310760)