

张晓闯, 陈波, 王雄锋, 等. 改性剂和矿物掺合料对硫氧镁水泥耐水性的影响研究进展[J]. 水利水电技术(中英文), 2023, 54(8): 188-196.

ZHANG Xiaochuang, CHEN Bo, WANG Xiongfeng, et al. Study on effect of modifier and mineral admixture on water resistance of magnesium oxysulfate cement-a short review[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2023, 54(8): 188-196.

改性剂和矿物掺合料对硫氧镁水泥耐水性的影响研究进展

张晓闯, 陈波, 王雄锋, 马豪达

(南京水利科学研究院 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210029)

摘要:【目的】硫氧镁(简称MOS)水泥是由硫酸镁($MgSO_4$)溶液和轻烧氧化镁(MgO)混合制得的镁质胶凝材料, 具有轻质、耐高温、易制备、绿色环保等特点, 但是MOS水泥耐水性差的特性限制了其工程应用场景。为梳理MOS水泥耐水性的改善措施和改性后的效果, 【方法】根据国内外学者的研究成果, 概述了柠檬酸(CA)、水玻璃(SS)、磷酸(PA)、酒石酸(TA)等改性剂和粉煤灰(FA)、硅灰(FS)、矿渣等掺合料对MOS水泥耐水性的作用效果, 总结了改性剂和矿物掺合料对MOS水泥软化系数、微观结构和物相组成的影响, 分析了改性剂和掺合料的改善机理。【结果】发现改性后MOS水泥软化系数能够保持在0.8以上, 有害孔减少, 总孔隙率降低, 结构更加密实, 有更多 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相生成。【结论】适宜的改性剂和适当的掺合料会显著提升硫氧镁水泥的耐水性能。最后, 对MOS水泥目前存在的问题和未来发展进行分析与展望, 为继续研究MOS水泥耐水性提供思路。

关键词: 硫氧镁(MOS)水泥; 改性剂; 耐水性; 掺合料; 软化系数; $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相

DOI: 10.13928/j.cnki.wrahe.2023.08.017

开放科学(资源服务)标志码(OSID):

中图分类号: TQ177.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-0860(2023)08-0188-09



Study on effect of modifier and mineral admixture on water resistance of magnesium oxysulfate cement-a short review

ZHANG Xiaochuang, CHEN Bo, WANG Xiongfeng, MA Haoda

(State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, Jiangsu, China)

Abstract: [Objective] Magnesium oxysulfate (MOS) cement is one type of magnesium-based cementitious materials made from the mixture of magnesium sulfate ($MgSO_4$) solution and light burned magnesium oxide (MgO). It has the characteristics of light weight, high temperature resistance, easy preparation and environment-friendly. However, the poor water resistance property of MOS cement limits its application in engineering projects. To review the improvement measures for MOS cement water resistance, [Methods]the effects of modifiers, i. e. citric acid (CA), sodium silicate (SS), phosphoric acid (PA) and tartaric acid

收稿日期: 2023-02-07; 修回日期: 2023-02-24; 录用日期: 2023-03-19; 网络出版日期: 2023-04-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51739008); 江苏省自然科学基金项目(BK20201125)

作者简介: 张晓闯(2001—), 男, 硕士研究生, 主要从事水工混凝土研究。E-mail: 1016604645@qq.com

通信作者: 陈波(1978—), 男, 正高级工程师, 博士, 主要从事水工新材料研发与工程应用。E-mail: bchen@nhri.cn

©Editorial Department of Water Resources and Hydropower Engineering. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

(TA) and admixtures such as fly ash (FA), silica fume (FS) and slag, on the water resistance of MOS cement are summarized. Based on the research result of domestic and foreign scholars, the effects of modifiers and mineral admixtures on the softening coefficient, microstructure and phase composition of MOS cement are concluded, and the improvement mechanism of modifiers and admixtures are analyzed. [Results] The results show that the softening coefficient can be increased to 0.8 or higher, the harmful pores are reduced, the total porosity can be lower, the micro-structures are more compacted, and more $5 \cdot 1 \cdot 7$ phase of MOS cement generated with the adding of modifiers or mineral admixtures. [Conclusion] Appropriate dosage of modifiers and mineral admixtures can significantly improve the water resistance of MOS cement. Finally, the current issues and future developments of MOS cement are discussed and some ideas are provided for further promoting the property of water resistance.

Keywords: magnesium oxysulfate (MOS); modifier; water resistance; admixture; softening index; $5 \cdot 1 \cdot 7$ phase

0 引言

硫氧镁水泥(Magnesium oxysulfate cement, MOS)是由轻烧氧化镁(MgO)和硫酸镁($MgSO_4$)水溶液按一定比例组成的 $MgO-MgSO_4-H_2O$ 三元气硬性镁质凝胶材料^[1],它具有轻质、耐火性良好的特点^[2],可用于制备保温装饰材料^[3]。同时,MOS水泥克服了氯氧镁水泥易返霜、易腐蚀钢筋等常见的缺陷^[4]。根据GCP报告^[5],2016年全球人为碳排放比1990年增长近65%,碳排放形势严峻^[6]。而MOS水泥的生产能耗低,比硅酸盐水泥少产生大约13%的 CO_2 ,还能吸收 CO_2 ,制备出相关材料,将 CO_2 永久吸附^[7-11], $MgSO_4$ 也可从工业废弃物中回收。总的来说,MOS水泥是一种性能优异,绿色低碳的材料。

尽管镁质水泥已有近150a的发展历史,但其耐水性和成本效益仍然存在着难以克服的根本性问题^[12]。文献[13-14]和[27]中指出一些未改性硫氧镁水泥的微观强度相和稳定存在条件, $3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$ ($3 \cdot 1 \cdot 8$ 相)在 $30^\circ C$ 时存在, $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ($5 \cdot 1 \cdot 3$ 相)或 $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$ ($5 \cdot 1 \cdot 2$ 相)在 $48^\circ C$ 时稳定存在, $1Mg(OH)_2 \cdot 2MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ($1 \cdot 2 \cdot 3$ 相)在接近 $100^\circ C$ 时稳定存在,那么可以判断出MOS水泥在室温下没有稳定的强度相存在,这导致其耐水性和力学性较差。较差的耐水性,严重限制了MOS水泥在各方面的发展。因此,改善耐水性是MOS水泥的不可避免的发展之路。

根据文献研究,改性剂和掺合料对MOS水泥耐水性改性效果十分明显。其中常用的改性剂包括柠檬酸(CA)、磷酸(PA)、酒石酸(TA)、硼酸(BA)、明矾、水玻璃(SS)等^[15-17];掺合料主要包括粉煤灰、矿粉、硅灰以及一些纤维等^[18-20]。从文献中了解到,改性剂和掺合料的加入能够显著提升MOS水泥的耐水性。是因为改性剂和掺合料一方面能够改善MOS

水泥的水化物相组成,促进强度相大量生成,并且强度相能够在常温水下稳定存在,另一方面能够改善MOS水泥内部的孔隙结构,使得孔隙率降低,有害孔减少,结构更加密实,水分子不易进入内部进行侵害。基于国内外学者研究,本文通过对现有改性剂和掺合料改性MOS水泥的文献进行归纳整理,总结了其对MOS水泥耐水性改性的效果以及改性机制;为MOS水泥的耐水性研究拓宽思路的同时,也为新型高效的改性剂和掺合料的开发应用提供了理论支持。

1 改性剂对硫氧镁水泥耐水性的影响

1.1 改性剂对硫氧镁水泥软化系数的影响

改性剂对MOS水泥耐水性的影响通常以软化系数作为评价指标。众多学者研究了柠檬酸等一些酸类和酸盐类改性剂^[21-26]对MOS水泥耐水性的影响,如表1所列。

由表1可以看出,随着改性剂掺量的增加,大部分试件的软化系数的趋势是增大的,没有十分明显的拐点出现;柠檬酸是使用最多的一种改性剂,其掺量范围一般为氧化镁质量的0%~1.5%,与对照试件相比,改性后的软化系数最多能够提高4倍;水玻璃的掺量范围一般为0%~2%,其中0.5%的掺量可以显著提高MOS水泥的耐水性;乙二胺四乙酸和其钠盐单独的改性效果十分有限,甚至有负面影响,但是在柠檬酸复合作用下试件表现出更好的耐水性能。根据文献显示,泡水56d后掺入柠檬酸的试件强度保持率为72%,掺入柠檬酸和乙二胺四乙酸或其钠盐改性后其强度保持率在80%以上,表明柠檬酸和乙二胺四乙酸及其钠盐有协同作用;磷酸的掺量一般为0%~1%,改性效果幅度较大;试件在明矾与柠檬酸共同的作用下具有显著的提升效果,能够将软化系数提升一倍多。从表格中发现相同改性剂相同掺量所得到的试件的软化系数是有差异的,对于一种改性剂并不能用一个的掺量范围来准确的定量其改性效果,这

表 1 掺不同改性剂的硫氧镁水泥软化系数

Table 1 Softening coefficient of magnesium oxysulfate cement with different modifiers

作者	改性剂	改性剂掺量/%(占 m_{MgO})	软化系数(泡水 28 d)
姜黎黎 ^[21]	CA	0/0.10/0.50/1.0/1.5	0.20/0.72/0.78/0.84/0.91
冯叶 ^[22]	对照	0	0.66
	CA	1.00	0.85
	硅酸钠	1.00	0.29
	PA	1.00	0.83
	CA+PA	0.50+0.50	0.79
	CA+明矾	1.0+3.0	0.92
	CA+纤维	1.0+0.50	0.88
GU K ^[23]	对照	0	≈0.57
	CA	0.50	≈0.92
	EDTA	0.50	≈0.40
	EDTA-Na	0.50	≈0.59
	EDTA+CA	0.50+0.50	≈0.95
	EDTA-Na+CA	0.50+0.50	≈0.97
	BA M F ^[24]	SS	0/0.500/1.00/1.50/2.00
HAO Y F ^[25]	CA	0/0.30/0.60/0.90/1.2/1.5	≈1.1/0.86/0.98/1.0/1.1/1.1
	PA	0/0.2/0.4/0.6/0.8/1.0	≈1.00/1.04/1.03/1.14/0.950/1.03
徐长伟 ^[26]	水玻璃	0/1/2/3/4	0.49/0.81/0.85/0.85/0.80

注: ≈表示根据文献图中数值估计, 柠檬酸简称 CA, 磷酸简称 PA, 乙二胺四乙酸简称 EDTA, 乙二胺四乙酸钠简称 EDTA-Na, 水玻璃简称 SS。

其中的影响因素是多样的, 例如每位研究者的试验方案是不一样的, 原材料的来源是有差异的。根据表格中文献显示, 每位研究者试验中的氧硫比(摩尔比 $MgO/MgSO_4$)和水硫比(摩尔比 $H_2O/MgSO_4$)是不同的, 氧硫比高 MOS 水泥的水胶比低, 试件密实, 强度有所提升; 水硫比高, 试件水化程度高, MgO 反应的完全, 剩余游离的 MgO 对试件造成的危害小, 这也是一个十分值得更深入研究的方向, 但总的来说我们可以看到改性剂的效果趋势, 不同试验所反映的趋势大体是一致的。

总结如下, 研究人员使用的大部分改性剂可以有效提高 MOS 水泥泡水后的强度保持率, 改性后试件泡水 28 d 后的软化系数大部分在 0.80 及以上, 有的甚至超过 1.00, 而未改性试件的软化系数最低在 0.2 左右, 这足以表明改性剂起到了十分有利的作用, 并且发现改性剂复掺要比单一掺入时, 试件软化系数和抗压强度要高, 这些都表明改性剂可以有效提高 MOS 水泥的耐水性, 复掺要比单掺改性的效果更加明显。大部分学者都侧重于改性剂对 MOS 水泥改性的结果, 虽然能相对地比较出改性剂之间的优劣, 但是缺乏针对性, 对于将来的研究, 可以把重点偏向改性剂, 这与提升 MOS 水泥性能的目的并不冲突, 有了更高效的改性剂, MOS 水泥的耐水性更能提升。

1.2 改性剂对硫氧镁水泥孔结构和水化物相组成的影响

硫氧镁水泥耐水性的优劣也可以通过内部的孔结

构和强度相的含量来间接判断。在硬化的水泥石中, 液体能够渗透到相互连接的孔隙中, 当毛细管孔隙率降低后, 材料内部的孔隙随之减少, 密实性提高, 因此材料的孔隙结构和孔隙率对耐水性的影响很大; 物相在水中是否稳定决定着水泥耐水性的优劣^[7]。水分子进入 MOS 水泥孔隙中会与未水化的 MgO 发生反应生成 $Mg(OH)_2$, 导致体积膨胀, 试件产生裂缝破坏, 因此改善 MOS 水泥的孔隙特征也是提升耐水性的一种途径。在早期研究过程中, 根据 DEMEDIUK 等^[27]的报道, $5 \cdot 1 \cdot 3$ 相、 $3 \cdot 1 \cdot 8$ 相、 $1 \cdot 2 \cdot 3$ 相、 $1 \cdot 1 \cdot 5$ 相是 MOS 水泥的主要物相, 但这些相是不稳定的, $3 \cdot 1 \cdot 8$ 相在 $30^\circ C$ 存在, $5 \cdot 1 \cdot 3$ 相在 $48^\circ C$ 时稳定存在, $1 \cdot 2 \cdot 3$ 相在接近 $100^\circ C$ 时稳定存在^[13], ZHAO 等^[28]测试了 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相在水和碱性溶液中的稳定性, 结果表明, 随着浸泡时间增加, $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相与其含量保持稳定, 目前 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相被认为是改性硫氧镁水泥主要的主要稳定强度相, 它在水中的溶解度近似于 CSH 凝胶, 两者处于较低的数量级^[29], 上述文献说明 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相在水中比较稳定, 能够显著提升 MOS 水泥的耐水性, 如表 2 所列可以看出 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相耐水性较强。MOS 水泥水化的本质上是 $MgO-MgSO_4-H_2O$ 三元体系的反应^[30], 目前研究者们做的就是如何使得这个反应生成更多的强度相, 使用改性剂是常用的一种方法, 改性剂会促进氧化镁的反应和 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相的生成, 使得 MOS 水泥试件结构更加密实, 且强度相在水中稳定, 从而会显著提升硫氧镁

表 2 掺不同改性剂的硫氧镁水泥泡水前后 5·1·7 相的含量

Table 2 The 5·1·7 Phase content of magnesium oxysulfate cement with different modifiers before and after soaking in water

作者	外加剂	外加剂掺量%	养护 28 d 后的 517 相含量%	养护后再浸水 28 d 后 517 相含量%
WANG N ^[35]	0	0	7.04	3.83
	CA	0.5	44.29	45.92
	柠檬酸钠	0.5	46.89	46.53
CHEN X Y ^[36]	0	0	11.7	—
	CA	0.5	41.27	—
	CA+BA	0.5+0.25	46.64	—
	CA+BA	0.5+0.75	48.78	—
	CA+BA	0.5+1.25	45.47	—
WU C Y ^[37]	TA	0/0.13/0.5/1	-/-/62.68	—

注：—为试验未测数据，柠檬酸简称 CA，硼酸简称 BA，酒石酸简称 TA。

水泥的耐水性能。LI^[31] 等研究发现，添加柠檬酸和磷酸有利于 5·1·7 相的形成，添加柠檬酸的试样比添加磷酸的试样更加致密，从文献中可以判断出，添加改性剂后，试件的耐水性能会提高。ZONG 等^[34] 研究发现，柠檬酸能够减少 $Mg(OH)_2$ 的生成，促进 5·1·7 相晶体产生，改善试件的耐水性^[32]。

有许多研究者对 5·1·7 相进行了研究，如表 2 所列^[35-37]，试件掺入改性剂后，5·1·7 相的含量显著增加，且增加的幅度较大，能达到 6~7 倍。改性试件泡水后的 5·1·7 相含量变化不大，甚至增加，未改性的试件内部 5·1·7 相含量低且泡水后会再次降低，说明未改性的 MOS 水泥生成的 5·1·7 相含量少且不稳定，耐水性较差。

通过文献[7]和[33]可知，改性后 MOS 水泥内部水化产物增多，总孔隙率降低，大于 100 纳米的有害孔占比较低，由于大孔少，总孔隙率小，所以硫氧镁水泥就比较致密，耐水性就会提高。WANG^[34] 等研究发现 KH_2PO_4 和磷酸二氢钠对 5·1·7 相的成核和生长有促进作用，同时它们还会抑制 $Mg(OH)_2$ 的生成，降低总孔隙率和大孔的占比，改善了水泥内部孔隙结构。总的来说，改性剂的使用改善了硫氧镁水泥内部的结构和强度相的种类，降低总孔隙率，减少有害孔含量，即使孔的条件不变，5·1·7 相也比其它强度相稳定且耐水性好。一般而言，对于特定的孔隙率，胶凝体系的强度随着平均孔隙半径的减小而增大^[38]，从文献[37]中发现使用改性剂会降低总孔隙率，减少大于 100 纳米的有害大孔，增加最可几孔径和小毛细孔，从而使结构紧密，耐水性提高。另一方面，改性剂促进 MOS 水泥中形成大量稳定的 5·1·7 相，对照组中产生的是不稳定相，5·1·7 相在水中比较稳定，所以改性剂可以改善试件的耐水性。泡水后可以观察到 5·1·7 相其浸水前后的含量变化不大，反映出 5·1·7 相并没有被水破坏，比较

稳定，说明硫氧镁水泥浸水后的强度并没有下降太多，可以判断出 MOS 水泥耐水性的确提高了。有学者也考虑过活性氧化镁的改进，但是研究^[39]发现氧化镁活性越高，越不容易形成 5·1·7 相，是因为活性高的氧化镁表面会有更多的缺陷，能够吸附更多的改性剂分子，使得改性剂分子的浓度大幅度下降，从而导致改性剂的作用相对丧失，5·1·7 相难以生成，高活性的氧化镁还会导致试件早期后期强度低，体积不稳定等问题。寻找或制备出一种高效的外加剂是提高 MOS 水泥耐水性一种有效的方法，在这方面未来有待进一步研究。

1.3 改性剂改性机理

改性剂提高耐水性的效果十分明显，但从现象发现本质，了解改性剂提升 MOS 水泥耐水性的原理。由上述文献可知， $Mg(OH)_2$ 晶体对 MOS 水泥是不利的，会导致水泥试件耐水性下降，5·1·7 相是稳定的强度相，它的存在能够提升 MOS 水泥的耐水性。根据研究发现，碱式 MOS 晶体的生长方式符合阴离子四面体配位规则，改性剂能够促进 MOS 水泥浆体中形成碱式盐晶体^[40]。WU^[41-43] 研究发现改性机理可分为以下过程，首先时氧化镁颗粒迅速水化，表面形成水化层，向溶液中释放 OH^- ，然后 OH^- 不断增多并与水化层进行反应生成 $Mg(OH)_2$ ，最后是水化层被破坏，氧化镁继续水化，如图 1 不含 TA(a) 和含 TA(b) 的 MgO 水化壳示意中(a)^[37]所示。当改性剂存在时，改性剂会电离出 H^+ ，会中和溶液中部分 OH^- ，使水化膜表面能降低，与水化膜形成络合物层 $[CA^{n-} \rightarrow Mg(OH)(H_2O)_{x-1}]$ ，抑制 $Mg(OH)_2$ 形成，如图 1(b)^[37]所示，通过物相跟踪，可以发现氧化镁表面的有机镁水合层会直接与溶液中的 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 Mg^{2+} 直接反应生成 5·1·7 相晶核，并重新释放出改性剂分子，当 5·1·7 相晶核达到一定数量时，5·1·7 相晶体开始生长并不断裸露出新的

氧化镁表面使水化持续进行。水化过程式(1)(2)是其文献中有改性剂参与的水化过程式, 如图1所示文献^[37]中 MgO 水化壳, (a) 不含酒石酸(TA), (b) 含酒石酸(TA)。通过红外等现代分析手段, 可以发现改性剂的使用能够促进体系中 5·1·7 相的形成^[44]。MgO + (x+1) H₂O → [Mg(OH)(H₂O)_x]⁺_(surface) + OH⁻_(aq) (水化过程式 1), [Mg(OH)(H₂O)_x]⁺_(surface) + CAⁿ⁻ → [CAⁿ⁻→Mg(OH)(H₂O)_{x-1}]_(surface) + H₂O (水化过程式 2)。

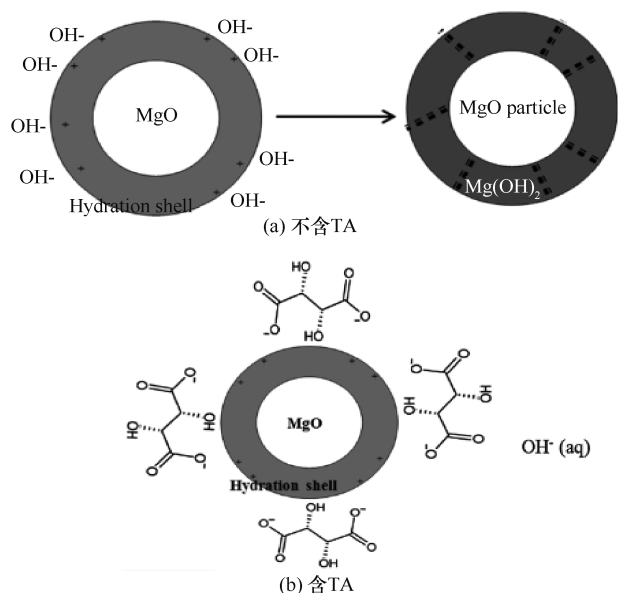


图1 不含 TA 和含 TA 的 MgO 水化壳示意^[37]

Fig.1 Schematic diagram of MgO hydration shell without TA and with TA^[37]

GUO 等^[45]分析了苹果酸钠的改性机理发现, 5·1·7 相的形成是由于羟基镁与苹果酸盐发生螯合反应的结果, 在螯合的过程中 Mg(OH)₂ 的生成被抑制^[46]。VIRGINIA^[47]研究了植物粉和硫酸镁对氧化镁水化的影响, 在 20℃ 下, 会产生 5·1·7 相, 硫酸根离子和植物粉对氧化镁水化起到抑制作用。

总结如下, 无论是什么种类的改性剂, 它的最基本的作用是促进 5·1·7 相的产生, 抑制 Mg(OH)₂ 的生成。改性剂本身并不参与结构相的组成, 只是催化、促进强度相的生成, 一轮反应完成后又会进行下一轮的催化。在这个过程中改性剂分子与水化膜络合, 阻碍 Mg²⁺ 和 OH⁻ 直接生成 Mg(OH)₂ 对试件造成不良影响, 而是 SO₄²⁻、OH⁻、Mg²⁺ 生成强度相。根据文献可知 5·1·7 相是针棒状的, 能够相互交织在一起, 使结构更加紧密, 孔隙率降低, 并且该相在水中是十分稳定的, 那么 MOS 水泥的耐水性就会显著

提高。对于将来的研究, 寻找更高效的改性剂也是一个重点工作, 目前文献反映出学者们对改性剂本身的研究是缺乏的, 高效的改性剂不仅可以大大提高硫氧镁水泥的耐水性能, 更能推动水泥行业向前发展。

2 掺合料对 MOS 水泥耐水性的影响

2.1 掺合料对硫氧镁水泥软化系数的影响

我国目前建材行业正处在快速发展阶段, 但在生产过程中存在效率低、污染重、能源消耗大等问题^[48]。MOS 水泥材料是一种绿色材料, 能够满足目前行业节能减排等需求, 利于国民经济的发展^[49]。针对矿物掺合料对 MOS 水泥耐水性的影响, 国内外学者展开了广泛研究。如表 3 所列。根据文献^[50-53], 几乎全部研究者研究 MOS 水泥耐水性时都会使用改性剂配合掺合料一同作用, 或者说是各位学者研究的是掺合料对改性硫氧镁水泥的影响。很少有文献提及掺合料和改性剂之间有什么相互作用或者关系, 并没有发现两者有耦合作用和相互机制。改性剂的作用类似于发生了化学反应, 产生了新的物质 5·1·7 相, MOS 水泥在本质上发生了变化; 而大部分掺合料表现出的效果类似于物理作用, 如填补 MOS 水泥内部的大孔, 对于 5·1·7 的生成并没有促进作用, MOS 水泥的本质并没有变化。改性剂和掺合料都能对 MOS 水泥的耐水性起到积极的作用, 两者合理搭配会使 MOS 水泥的耐水性能提升更多。从中可以相对分析掺合料对硫氧镁水泥的作用。

如表 3 所列数据, 分析可得, 在掺合料的作用下, 硫氧镁水泥的软化系数有增大的趋势, 就文献显示随着掺合料掺量的增大, 软化系数也增大。不同掺合料的掺量具有十分明显的差距, 花岗石粉最高掺入 50%, 软化系数仍保持很高水平, 能比对照组高出一倍; 粉煤灰一般外掺 20% 为最多, 内掺 30% 仍能保持较高的软化系数, 两种掺入方式所得的软化系数能达到 0.9 左右, 但内掺和外掺可能有着不同的作用效果, 有待进一步研究; 硅灰、石英粉、轻钙粉对软化系数的影响不太明显, 甚至有降低的趋势; 掺入固硫灰可以提升软化系数, 且随着掺量升高而增加; 分别掺入 10% 轻质碳酸镁和 10% 菱镁精矿粉可以有效提高 MOS 水泥的软化系数, 文献中表现的规律是随着掺合料的增加, 耐水性不断提升。根据文献发现掺入掺合料对提高软化系数是有利的, 只是不同试验的配合比和改性剂使用的不同, 对于具体的结果存在差异是比较明显, 总体来说掺合料对 MOS 水泥耐水性能能够产生一定的积极作用。

表 3 不同掺合料的硫氧镁水泥软化系数

Table 3 Softening coefficient of magnesium oxysulfate cement with different admixtures

作者	掺合料	掺量/%	软化系数
靳凯戎 ^[50]	花岗石粉	0/10/20/30/40/50	≈0.50/0.70/0.90/0.64/1.2/1.1
徐迅 ^[51]	固硫灰	0/4/8/12/16/20	0.90/0.91/0.92/0.91/0.91/0.92
	粉煤灰		0.90/0.86/0.89/0.87/0.86/0.89
	硅灰		0.90/0.90/0.89/0.89/0.90/0.88
	轻钙粉		0.90/0.88/0.87/0.91/0.87/0.89
	石英粉		0.90/0.90/0.89/0.89/0.88/0.88
胡智淇 ^[52]	轻质碳酸镁	0/2/5/10	≈0.80/0.82/0.88/1.20
	菱镁矿精粉		≈0.80/0.80/0.86/0.92
罗轲嘉 ^[53]	粉煤灰	内掺 0/10/20/30	≈0.70/0.80/0.90/0.90

注: ≈表示根据文献图中数值估计。

2.2 掺合料对硫氧镁水泥孔结构和水化物相的影响

根据上述文献可知^[51-53], MOS 水泥耐水性差的原因是由于因其内部存在大量未水化的游离 MgO, 试件浸水后, 游离 MgO 会和水发生反应生成 Mg(OH)₂, 这种片状晶体的存在首先会生长填充体系内的孔隙, 但是随着反应的进行, 孔隙逐渐变小消失, Mg(OH)₂ 晶体不断生长直至试件膨胀开裂, 最终会导致 MOS 水泥耐水性变差^[54]。掺合料掺入后会填充有害的大孔隙, 增大凝胶孔和无害孔的占比。当一部分 MgO 被掺合料替代后, 单位体积内游离 MgO 的含量降低, OH⁻ 离子跟其发生反应的概率降低, 并且体系中有足够的空间应对 Mg(OH)₂ 晶体生长而导致的体积增大, 生成后的晶体可以填补孔隙, 使得水泥试件更加致密, 耐水性增强; 从另一个角度分析, 掺合料掺入会一定程度上把各个反应物分散隔开, 使 Mg(OH)₂ 的难以生成, 从根本上减少试件膨胀破坏的可能, 那么试件的耐水性也就会提高。掺合料种类和掺量不同, 在体系内的作用也不全相同, 这也会导致宏观上的差异。但是可以发现, 随着掺合料的加入, 相同体积下活性氧化镁的含量相对减少, 由氧化镁引起的体积膨胀就会减少, 耐水性就会提高^[55-57]。掺合料如重钙粉和滑石粉能够填充在 5·1·7 相之间起到骨架的作用, 使得 MOS 水泥结构更加紧密, 耐水性增强^[58]。上述研究中, 尽管配合比不同, 但就耐水性来看, 掺合料掺入会改变硫氧镁水泥内部的结构, 使得耐水性变好。

XU 等^[59]发现循环流化床燃烧灰渣 (CFBC ash) 中的活性二氧化硅与氧化镁生成稳定的水化硅酸镁 (M-S-H) 凝胶, 可以增强 MOS 水泥的耐水性。LI 等^[60]使用高炉矿渣作为掺合料, 利用 CO₂ 养护 MOS 水泥, 形成了 M-S-H, 其耐水性得到改善。用这些掺合料代替一部分 MgO 可以制备出具有更高耐久性和更加绿色的 MOS 水泥。LI 等^[61]利用工业废弃物脱硫

石膏 (FGDG) 制备出了高软化系数的 MOS 水泥材料。房等^[62]掺入铝酸盐水泥来改善 MOS 水泥的耐水性, 结果其水化产物中出现了新水化相并消耗了游离氧化镁和 Mg(OH)₂, 同时生成了更多的 5·1·7 相, 由于体系中新相的生成和 5·1·7 相的增加, 使得水泥体系更加稳定, 耐水性增强。关于 MOS 水泥和其它种类水泥配合使用的文献相对较少, 这也是一种改性 MOS 水泥耐水性的一种思路。

MOS 水泥材料是一种绿色的建材, 而且能够利用工业废渣制备出绿色高性能材料, 这也是下一步重点研究方向, 怎么解决掺合料掺入后会阻隔反应物, 降低水化膜与硫酸根离子、水的接触机会, 阻碍水化的问题和降低 MOS 水泥自身未水化氧化镁的含量是接下来研究的具体方向。

2.3 掺合料的改性机理

根据上述文献所述, 掺合料的改性机理可分为两个方面, 且每种掺合料具体的改性作用机制都是不完全相同的。一方面, 掺合料大部分是粉末状的细小颗粒, 掺入到硫氧镁水泥中后发生了微集料效应, 掺合料填充在内部的气孔、孔隙当中, 降低了 MOS 水泥内部的孔隙率, 同时能够阻挡水分子进入水泥内部, 相对抑制了水泥内部产生 Mg(OH)₂ 从而提高致密程度, 那么 MOS 水泥的耐水性就会提升。一些活性掺合料还具有一定的火山灰效应, 与碱性物质反应后会与水化产物交叉搭接, 填充堵塞气孔, 从而提高硫氧镁水泥的耐水性, 惰性的掺合料掺入后, 整个体系中活性氧化镁的含量相对减少, 那么由氧化镁引起的体积膨胀相应降低, 耐水性相对提高。另一方面, 掺合料和硫氧镁水泥反应形成了一种稳定的体系或者强度相, 这种稳定的体系或相会提升 MOS 水泥耐水性, 例如徐迅等^[51]掺入碳酸镁和菱镁矿粉, 两者与体系中剩余的 MgO 反应形成 MgO-CO₂-H₂O 体系, 这种体系基体较为致密, 具有良好的耐水性, 从而能提高

MOS 水泥的抗压强度和耐水性; 房等^[62] 掺加铝酸盐水泥来改善耐水性, 掺入后引入了铝凝胶相(AH_3), 并和 MOS 水泥水化产生新的水化相 CAH_{10} , 镁钙矾石相等, 使得 MOS 水泥产生更多的 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相, 这些相的出现和增多都会大大提升 MOS 水泥的耐水性。

掺合料在 MOS 水泥三元体系中, 可能会出现相互矛盾的作用, 掺入掺合料会使得相应水泥体积中 MgO 的含量降低, 减少了其与溶液中离子接触的几率, 那么强度相生成的几率也会相应减少, 导致耐水性下降; 但是当硫酸镁溶液浓度不变时, 掺入额外的掺合料会降低水胶比, 掺合料会起到填充作用, 降低了水泥石的孔隙率, 使体系更加密实, 耐水性提高, 总体来说适当使用掺合料是起积极作用的。掺合料掺入的方法分外掺和内掺两种方法, 大部分研究者都是外掺法, 关于内掺的文献很少, 研究比较欠缺。关于掺合料和改性剂之间的关系缺少相关文献支持, 两者是否会发生相互作用有待进一步研究。

3 总结和展望

(1) 改性剂和掺合料的适当掺入会显著提高 MOS 水泥的抗压强度和软化系数。最常用改性剂柠檬酸最高可以将软化系数提高 4 倍, 改性后的试件软化系数在 0.8 以上, 并且泡水 28 d 后 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相含量能够超过 100%。

(2) 改性剂会影响水化初期的进行, 降低氧化镁表面能, 形成水化膜抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成, 促进 $5 \cdot 1 \cdot 7$ 相的生成, 改善 MOS 水泥微观结构, 提高密实度, 增强耐水性。

(3) 部分掺合料会填充在 MOS 水泥孔隙当中, 使试件结构更加紧密, 耐水性提高; 部分掺合料会与 MOS 水泥生成新的稳定物相, 使结构致密, 耐水性提高。掺合料掺入过量会带来负面效应, 导致耐水性变差。

(4) 改性剂极大程度上改善了硫氧镁水泥的性能和应用前景, 关于改性剂对 MOS 水泥影响的研究很多, 具体对改性剂本身的效能研究较少, 对于高效改性剂还要继续研究和探索。

参考文献 (References):

[1] 向光华, 李军, 卢忠远, 等. 轻烧白云石制备硫氧镁水泥及其制品性能[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(9): 80-84.
XIANG Guanghua, LI Jun, LU Zhongyuan, et al. Preparation of magnesium oxysulfate cement by light burned dolomite and its product properties[J]. New Building Materials, 2021, 48(9): 80-84.

[2] 陈方宇, 吴成友. 改性硫氧镁水泥性能研究[J]. 新型建筑材

料, 2018, 45(6): 56-58.

CHEN Fangyu, WU Chengyou. Study on properties of modified magnesium oxysulfate cement [J]. New Building Material, 2018, 45(6): 56-58.

[3] QIN L, GAO X J, CHEN T F. Recycling of raw rice husk to manufacture magnesium oxysulfate cement based lightweight building materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 191: 220-232.

[4] 陆建兵, 朱晓华, 张童童, 等. 改性硫氧镁水泥的性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2016(9): 24-28.
LU Jianbing, ZHU Xiaohua, ZHANG Tongtong, et al. Study on properties of modified magnesium oxysulfate cement[J]. Concrete and Cement Products, 2016(9): 24-28.

[5] YUE X L, GAO Q X. Contributions of natural systems and human activity to greenhouse gas emissions[J]. Advances in Climate Change Research, 2018, 9(4): 243-252.

[6] YOUN M H, PARK K T, LEE Y H, et al. Carbon dioxide sequestration process for the cement industry. Journal of CO_2 Utilization, 2019, 34: 325-334.

[7] 李振国, 郑淇水, 刘博, 等. 改性硫氧镁水泥耐水性及孔结构研究[J]. 建筑技术, 2020, 51(3): 374-377.
LI Zhenguo, ZHENG Qishui, LIU Bo, et al. Study on water resistance and pore structure of modified magnesium oxysulfate cement[J]. Building Technology, 2020, 51(3): 374-377.

[8] RUAN S, UNLUER C. Comparative life cycle assessment of reactive MgO and Portland cement production[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 137: 258-273.

[9] UNLUER C, AL-TABBAA A. Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 54: 87-97.

[10] HAY R, CELIK K. Hydration, carbonation, strength development and corrosion resistance of reactive MgO cement-based composites [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 128: 105941.

[11] DUNG N T, LESIMPLE A, HAY R, et al. Formation of carbonate phases and their effect on the performance of reactive MgO cement formulations [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 125: 105894.

[12] WALLING S A, PROVVIS J L. Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future? [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(7): 4170-4204.

[13] 秦玲. 硫氧镁水泥基轻质材料的制备与基本性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
QIN Ling. Preparation and basic properties of magnesium oxysulfate cement-based lightweight materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.

[14] CHEN Y J, WU C Y, YU H F, et al. Study of using light-burned dolomite ores as raw material to produce magnesium oxysulfate cement [J]. Advances in Cement Research, 2017, 30(10): 437-450.

[15] 杨军彩. 改性剂对硫氧镁水泥性能的影响[J]. 混凝土, 2020(5): 83-84.
YANG Juncai. Effect of modifier on properties of magnesium oxysulfate cement[J]. Concrete, 2020(5): 83-84.

[16] 郑直. 新型镁质水泥的研制与性能[D]. 合肥: 合肥工业大学,

- 2012.
- ZHENG Zhi. Development and performance of new magnesia cement [D]. Hefei : Hefei University of Technology, 2012.
- [17] QIN Ling, GAO Xiaojian, LI Wengui, et al. Modification of magnesium oxysulfate cement by incorporating weak acids[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30(9) : 04018209.
- [18] 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.
- YAN Haokang, WANG Shuo, SHI Xuzhi, et al. Study on the effect of different mineral admixtures on the properties of modified magnesium oxysulfate cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(1) : 27-32.
- [19] 何楠, 郝万军, 陈伟鹏, 等. 几种掺料对硫氧镁泡沫水泥性能的影响[J]. *混凝土*, 2018(7) : 145-148.
- HE Nan, HAO Wanjuan, CHEN Weipeng, et al. Effect of several admixtures on properties of magnesium oxysulfate foam cement[J]. *Concrete*, 2018(7) : 145-148.
- [20] ZHANG N, YU H F, GONG W, et al. Effects of low-and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 230 : 116951.
- [21] 姜黎黎, 刘江武, 董文俊, 等. 柠檬酸掺量对硫氧镁水泥耐久性的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(12) : 4093-4096.
- JIANG Lili, LIU Jiangwu, DONG Wenjun, et al. Effect of citric acid content on water resistance of magnesium oxysulfate cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(12) : 4093-4096.
- [22] 冯叶, 朱建斌, 高至岭, 等. 外加剂对硫氧镁水泥性能的影响及其机理研究[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(11) : 131-135.
- FENG Ye, ZHU Jianbin, GAO Zhiling, et al. Effect of additives on properties of magnesium oxysulfate cement and its mechanism [J]. *New Building Materials*, 2019, 46(11) : 131-135.
- [23] GU K, MAIERDAN Y, CHEN B. Effects of ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) and its disodium salt derivative (EDTA-Na) on the characteristics of magnesium oxysulfate (MOS) cement[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 232 : 109654.
- [24] BA M F, GAO Q, MA Y L, et al. Improved hydration and properties of magnesium oxysulfate (MOS) cement using sodium silicate as an additive [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267 : 120988.
- [25] HAO Y F, LI C, ZHAO F Q. Study on water resistance modification of magnesium oxysulfate cement[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 493(1) : 012079.
- [26] 徐长伟, 姜威. 改性剂对硫氧镁水泥性能的影响[J]. *混凝土*, 2017(10) : 112-114.
- XU Changwei, JIANG Wei. Effect of modifier on properties of magnesium oxysulfate cement[J]. *Concrete*, 2017(10) : 112-114.
- [27] DEMEDIUK T, COLE W F. A study on magnesium oxysulfates[J]. *Aust J Chem*, 1957, 3 : 287-294.
- [28] ZHAO J Y, XU J H, CUI C Y, et al. Stability and phase transition of $5 \cdot 1 \cdot 7$ phase in alkaline solutions[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 258 : 119683.
- [29] WU C Y, ZHANG H F, ZHANG W Y, et al. Water resistance of basic magnesium sulfate cement[J]. *MATEC Web of Conferences*, 2016, 67 : 07008.
- [30] 邓德华. 提高镁质碱式盐水泥性能的理论与应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- DENG Dehua. Study on theory and application of improving the performance of basic magnesium salt cement [D]. Changsha: Central South University, 2005.
- [31] LI Z G, JI Z S, JIANG L L, et al. Effect of additives on the properties of magnesium oxysulfate cement [J]. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 2017, 33(5) : 3021-3025.
- [32] ZONG J P, WU C Y, LUO K J, et al. Study on properties of citric acid to magnesium oxysulfate cement [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 358 : 052035.
- [33] 李振国. 外掺料对硫氧镁水泥组织及性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2017.
- LI Zhenguo. Effect of admixture on microstructure and properties of magnesium oxysulfate cement [D]. Harbin : Harbin University of Science and Technology, 2017.
- [34] WANG N, YU H F, BI W L, et al. The improvement effects of NaH_2PO_4 and KH_2PO_4 on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science)*, 2021, 36(1) : 50-57.
- [35] WANG N, YU H F, BI W L, et al. Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 169 : 697-704.
- [36] CHEN X Y, WANG S Y, ZHOU Y X, et al. Improved low-carbon magnesium oxysulfate cement pastes containing boric acid and citric acid[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 134 : 104813.
- [37] WU C Y, CHEN W H, ZHANG H F, et al. The hydration mechanism and performance of modified magnesium oxysulfate cement by tartaric acid[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 144 : 516-524.
- [38] BEAUDOIN J J, RAMACHANDRAN V S. Strength development in magnesium oxysulfate cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 1978, 8(1) : 103-112.
- [39] MIAO M, WU C Y, TAN Y S, et al. Mechanistic study of the effects of magnesia reactivity on setting and hardening of basic magnesium sulfate cement[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2020, 18(11) : 678-688.
- [40] WU J S, GAO Y M. Growth habit of the basic oxysulfate magnesium whisker[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*, 2016, 31(2) : 248-253.
- [41] 吴成友. 碱式硫酸镁水泥的基本理论及其在土木工程中的应用技术研究[D]. 青海: 中国科学院研究生院(青海盐湖研究所), 2014.
- WU Chengyou. Basic theory of basic magnesium sulfate cement and its application in civil engineering[D]. Qinghai: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (Qinghai Salt Lake Research Institute), 2014.
- [42] WU C Y, YU H F, ZHANG H F, et al. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement [J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(4) : 907-917.
- [43] 王爱国, 楚英杰, 徐海燕, 等. 碱式硫酸镁水泥的研究进展及

- 性能提升技术[J]. 材料导报, 2020, 34(13): 13091-13099.
- WANG Aiguo, CHU Yingjie, XU Haiyan, et al. Research progress and performance improvement technology of basic magnesium sulfate cement[J]. Materials Reports, 2020, 34(13): 13091-13099.
- [44] 吴潇潇, 岂珊珊, 常婷婷, 等. 丙二酸对硫氧镁水泥力学性能和耐久性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(9): 2731-2736.
- WU Xiaoxiao, QI Shanshan, CHANG Tingting, et al. Effect of malonic acid on mechanical properties and water resistance of magnesium oxysulfate cement[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2019, 38(9): 2731-2736.
- [45] GUO T, WANG H F, YANG H J, et al. The mechanical properties of magnesium oxysulfate cement enhanced with 5·1·7 phase magnesium oxysulfate whiskers[J]. Construction and Building Materials, 2017, 150: 844-850.
- [46] RUNCEVSKI T, WU C Y, YU H F, et al. Structural characterization of a new magnesium oxysulfate hydrate cement phase and its surface reactions with atmospheric carbon dioxide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(11): 3609-3616.
- [47] VIRGINIA B, MAGDALENS L G, TIZIANO M, et al. Hydration kinetics and microstructural development of a magnesium oxysulfate cement modified by macromolecules[J]. Construction and Building Materials, 2020, 248: 118624.
- [48] 樊梦琪, 王昊, 侯宇轩, 等. 磷酸二氢钠与硬脂酸钠复合改性发泡硫氧镁水泥[J]. 材料导报, 2021, 35(10): 10048-10054.
- FAN Mengqi, WANG Hao, HOU Yuxuan, et al. Foamed magnesium oxysulfate cement modified by sodium dihydrogen phosphate and sodium stearate[J]. Materials Reports, 2021, 35(10): 10048-10054.
- [49] 王建慧, 陈晨, 张海鹏, 等. 预应力钢筒混凝土管在水工结构中的应用[J]. 水利发展研究, 2018, 18(10): 46-49.
- WANG Jianhui, CHEN Chen, ZHANG Haipeng, et al. The application of prestressed steel tube concrete pipes in hydraulic structures[J]. Water Resources Development Research, 2018, 18(10): 46-49.
- [50] 靳凯戎, 许星星, 陈啸洋, 等. 花岗岩石粉对硫氧镁水泥抗压强度和耐久性的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(8): 767-772.
- JIN Kairong, XU Xingxing, CHEN Xiaoyang, et al. Effect of granite powder on compressive strength and water resistance of magnesium oxysulfate cement[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(8): 767-772.
- [51] 徐迅, 许园园. 矿物掺合料对硫氧镁水泥性能的影响研究[J]. 建筑科学, 2018, 34(7): 85-90.
- XU Xun, XU Yuanyuan. Study on the effect of mineral admixtures on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. Building Science, 2018, 34(7): 85-90.
- [52] 胡智淇, 关岩, 毕万利. 含镁碳酸盐矿物对硫氧镁水泥耐久性的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(2): 184-190.
- HU Zhiqi, GUAN Yan, BI Wanli. Effect of magnesium carbonate minerals on water resistance of magnesium oxysulfate cement[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(2): 184-190.
- [53] 罗轲嘉, 庞瑞阳, 刘潘潘. 粉煤灰对碱式硫酸镁水泥性能的影响[J]. 青海交通科技, 2019(5): 115-119.
- LUO Kejia, PANG Ruiyang, LIU Panpan. Effect of fly ash on properties of basic magnesium sulfate cement[J]. Qinghai Transportation Science and Technology, 2019(5): 115-119.
- [54] GUAN Y, HU Z Q, ZHANG Z H, et al. Effect of hydromagnesite addition on the properties and water resistance of magnesium oxysulfate (MOS) cement[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 143: 106387.
- [55] 陈从兴, 吴成友, 罗轲嘉, 等. 粉煤灰和硅灰对白云石基碱式硫酸镁水泥影响的研究[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(1): 54-57.
- CHEN Congxing, WU Chengyou, LUO Kejia, et al. Study on effect of fly ash and silica fume on dolomite based basic magnesium sulfate cement[J]. New Building Materials, 2020, 47(1): 54-57.
- [56] LI Q Y, SU A S, GAO X J. Preparation of durable magnesium oxysulfate cement with the incorporation of mineral admixtures and sequestration of carbon dioxide[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 809: 152127.
- [57] 刘江武. 碱式硫酸镁水泥耐水性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2017.
- LIU Jiangwu. Study on water resistance of basic magnesium sulfate cement[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2017.
- [58] 李利军, 黄世麟, 孙航. 重钙粉、滑石粉掺合料对碱式硫酸镁水泥强度影响的研究[J]. 混凝土, 2020(2): 101-105.
- LI Lijun, HUANG Shilin, SUN Hang. Study on effect of heavy calcium powder and talc admixture on strength of basic magnesium sulfate cement[J]. Concrete, 2020(2): 101-105.
- [59] XU X, XU Y Y, DUAN L L. Effect of fineness and components of CFBC ash on performance of basic magnesium sulfate cement[J]. Construction and Building Materials, 2018, 170: 801-811.
- [60] LI Q Y, ZHANG L C, GAO X J, et al. Effect of pulverized fuel ash, ground granulated blast-furnace slag and CO₂ curing on performance of magnesium oxysulfate cement[J]. Construction and Building Materials, 2020, 230: 116990.
- [61] LI M, GU K, CHRN B. Effects of flue gas desulfurization gypsum incorporation and curing temperatures on magnesium oxysulfate cement[J]. Construction and Building Materials, 2022, 349: 128718.
- [62] 房卉, 毕万利, 张婷婷, 等. 铝酸盐水泥对硫氧镁水泥强度和耐久性的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(4): 367-374.
- FANG Hui, BI Wanli, ZHANG Tingting, et al. Effect of aluminate cement on strength and water resistance of magnesium oxysulfate cement[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(4): 367-374.

(责任编辑 康健)