

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.109



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



玄武岩纤维-木纤维复合碱式硫酸镁水泥性能的 改性机理

宋谦益^{1,2a}, 游俊杰^{2b,3}, 杨成^{2c}, 刘宜丰¹

(1. 中国建筑西南设计研究院有限公司, 成都 610041; 2. 西南交通大学 a. 地球科学与环境工程学院; b. 土木工程学院; c. 陆地交通地质灾害防治技术国家工程研究中心, 成都 610031; 3. 佛山市岩琉智慧城市科技发展有限公司, 广东 佛山 528051)

摘要:以碱式硫酸镁水泥(BMSC)为基质,以生物基循环木纤维(RWF)为轻质填料,并掺入玄武岩纤维(BF)为增强改性材料,开发出一种轻质高强、高韧性的碱式硫酸镁复合材料。从RWF填料和不同体积占比、不同长度的BF纤维出发,讨论其对改性后BMSC复合材料的流动性、分散系数(纤维)、密度、抗压强度和抗折强度的影响;通过SEM、EDS、XRD微观表征分析对复合材料微观结构的形成进行研究。结果表明:RWF的加入虽然显著降低了BMSC的材料密度,但RWF与BF结合形成复合纤维体系能明显提升BMSC复合材料的力学性能,尤其是抗折强度,较未添加RWF和BF的原生BMSC材料提升比例最高达80%以上;通过微观表征分析发现,RWF在BMSC中拥有良好的界面黏结性能,RWF与BF的共同存在使BMSC材料形成镁水泥基质-循环木纤维-玄武岩纤维体系,提升了复合材料的强度;采用基于图像识别技术的半定量方法对碱式硫酸镁水泥5·1·7相晶体的发展程度进行辅助量化分析,为材料制备过程中BMSC产品性能的控制提供可能。

关键词:镁水泥;生物基填料;玄武岩纤维;抗压强度;抗折强度;水化产物

中图分类号:TU528.58 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2023)05-0202-10

Modification mechanism of basalt and wood fiber composite basic magnesium sulfate cement performance

SONG Qianyi^{1,2a}, YOU Junjie^{2b,3}, YANG Cheng^{2c}, LIU Yifeng¹

(1. China Southwest Architectural Design and Research Institute Co., LTD, Chengdu 610041, P. R. China; 2a. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering; 2b. School of Civil Engineering; 2c. National Engineering Research Center of Geological Disaster Prevention Technology in Land Transportation, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China; 3. Foshan Youngnos Smart City Technology Development Co., Ltd, Foshan 528051, Guangdong, P. R. China)

Abstract: Limited by the differences between cementitious materials and basic magnesium sulfate cement (BMSC), the study of enhancing the toughness and mechanical properties of BMSC products by incorporating

收稿日期:2022-07-28

基金项目:国家重点研发计划(2020YFD1100703、2021YFB2600501、2019YFD1101005);国家自然科学基金(51778537);四川省自然科学基金(2022NSFSC0458、2021YYJC0946、2020YFS0061)

作者简介:宋谦益(1985-),男,博士,高级工程师,主要从事碱式硫酸镁水泥研究,E-mail:soujy.qy@gmail.com。

杨成(通信作者),男,博士,副教授,E-mail:yangcheng@swjtu.edu.cn。

Received: 2022-07-28

Foundation items: National Key Research and Development Program of China (No. 2020YFD1100703, 2021YFB2600501, 2019YFD1101005); National Natural Science Foundation of China (No. 51778537); Science and Technology Project of Sichuan Province (No. 2022NSFSC0458, 2020YFS0061, 2021YYJC0946)

Author brief: SONG Qianyi (1985-), PhD, senior engineer, main research interest: basic magnesium sulfate cement, E-mail: soujy.qy@gmail.com.

YANG Cheng (corresponding author), PhD, associate professor, E-mail: yangcheng@swjtu.edu.cn.

bio-based fillers with fibers is still very limited. Through different mix design, wood fiber and basalt fiber (BF) were used as lightweight fillers and reinforcements of BMSC materials. The fluidity, dispersity (fiber), density, compressive strength and flexural strength of modified BMSC were tested. The typical samples were characterized by SEM, EDS and XRD. The results showed that the addition of wood fiber significantly reduces the density of BMSC, and the combination of wood fiber and BF can significantly improve the mechanical strength, especially the flexural strength, with the maximum increase rate of more than 80%. By microscopic characterization, it was found that wood fiber has good mixed compatibility with plant materials in BMSC. The combination of wood fiber and BF forms a magnesium cement matrix-wood fiber-BF model, which significantly improves the strength of the composite reinforcement. A semi-quantitative method based on image recognition technology was attempted, and it was found that the development degree of hydration products crystals could be analyzed quantitatively. It provides the possibility to control the performance of BMSC products during material preparation.

Keywords: magnesium cement; bio-filler; basalt fiber; compressive strength; flexural strength; hydration products

镁质胶凝材料是近年来发展快速的绿色水泥材料,从制备生产到服役过程都呈现出环保低碳优势,尤其是用其制造的保温隔热建筑部件正在推广应用。其中的代表性材料碱式硫酸镁水泥(Basic Magnesium Sulfate Cement, BMSC),其主要原材料MgO由MgCO₃煅烧而成,最佳煅烧温度仅为700℃左右^[1]。与普通硅酸钙水泥生产过程相比,镁质胶凝材料生产能耗减少了42.70%,CO₂排放量减少了47.37%^[2]。良好的防火隔热性能^[3]也延长了部件的使用寿命,降低了因重新建造引发的碳排放。为持续提升产品减碳优势,目前的绿色水泥常与生物基填料配合使用,因为生物基填料在显著降低胶凝材料密度、实现部件轻质化的同时,往往呈现出优异的混合相容性,并拥有与基材良好的结合性能^[4]。以木工废弃物循环木纤维(RWF)为例,其作为轻质生物基填料用于制备BMSC产品时,对于废物循环利用有双重利好。

为了提升其力学性能,尤其是强度和韧性,往往还需要在胶凝材料中掺入合成纤维。目前主要掺入物仍以聚乙烯(PE)纤维^[5]、聚乙烯醇(PVA)纤维^[6-7]、聚丙烯(PP)纤维^[8]及玻璃纤维^[9]等合成材料为增强、增韧组分,大部分是以石化来源为主的聚合物,其不可再生和不可降解性对环境有显著的负面影响。玄武岩纤维(BF)为天然石材加工而成的无机材料纤维,成本约为碳纤维的1/10~1/15,与传统玻璃纤维相比,碳排放量更低^[10-11]。同时,在服役周期内,掺入玄武岩纤维的建材往往对环境影响更小,单位环境强度更低,抗压和抗折强度更加突出^[12]。目前,作为水泥基材料增强体,BF的优势已经得到了证实,主要体现在强度、韧性、耐热性和冲击性能方面^[13-15]。但对BF与镁质胶凝材料共同工作时的相关性能研究还较少,尤其是掺入BF后,对

BMSC产品的主要力学性能研究还相对有限,对于玄武岩纤维产品和镁质胶凝材料的推广应用形成了阻碍。

笔者提出一种玄武岩纤维增强生物基复合碱式硫酸镁材料,以改性后的BMSC作为基质,掺入RWF作为生物基轻质填料,掺入BF作为增强体。对该复合材料进行基本材料性能和微观表征测试,分析BF对BMSC浆体流动性及硬化后力学性能的影响机制,重点观察掺入BF和RWF对基材5·1·7相发展的影响规律。

1 试验

1.1 试验材料

轻烧氧化镁由辽宁海城镁鑫公司提供,用X射线荧光光谱仪(XRF-1800)测试主要化学组分,如表1所示,MgO质量分数为91.52%,SiO₂的质量分数为5.11%,其中活性MgO(α -MgO)的质量分数约为63%。七水硫酸镁(MgSO₄·7H₂O)为四川宜宾创天公司生产的分析纯化学品。为了保证BMSC有效产物的生成,采用复合改性剂进行改性,主要成分由柠檬酸、硫酸盐、磷酸盐类复合而成,比例为2:3:5。为了保证玄武岩纤维在混合物中具有良好的分散性能,采用羟丙基甲基纤维素(HPMC)进行改性,材料黏度为200 000。循环木纤维(RWF)由四川嘉园公司提供,由木材加工时残留的材料破碎加工而成,RWF密度为3.5 g/cm³,含水率为17%,细度为20目;玄武岩纤维由四川谦宜复合材料有限公司提供,长度分别为3、6、9、12 mm,单丝直径为17 μ m,密度为2.66 g/cm³,断裂强度为1 200 MPa,弹性模量为75 GPa。

1.2 配合比设计及试件制备

α -MgO:MgSO₄·7H₂O:H₂O的摩尔比为7:1:

表 1 轻烧氧化镁的化学组分

Table 1 Chemical composition of light-burnt MgO

%					
MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	灼减指标
91.52	5.11	1.75	0.773	0.450 9	0.397 1

16,为促成5·1·7相的形成,复合型改性剂的掺量为MgO质量分数的1.3%;掺入0.5% MgO质量分数的HPMC,以保证玄武岩纤维的分散性能。

为了考虑不同的BF长度、掺量及RWF掺量相互组合对BMSC材料性能的影响,考虑0%~30%的RWF和0%~0.4%的BF掺入物,以3~12 mm的BF长度进行16种组合,制备了试验样品,如表2所示。

表 2 配合比设计

Table 2 Design of mix ratio

编号	BF		RWF 体积分数/%
	长度/mm	体积分数/%	
C0			30
C31	9	0.1	30
C32	9	0.2	30
C33	9	0.3	30
C34	9	0.4	30
C22	6	0.2	30
C12	3	0.2	30
C42	12	0.2	30
B0			
B31	9	0.1	
B32	9	0.2	
B33	9	0.3	
B34	9	0.4	
B22	6	0.2	
B12	3	0.2	
B42	12	0.2	

制备BMSC混合料的步骤:首先,将MgSO₄·7H₂O制备成均匀的溶液,加入复合型改性剂和HPMC搅拌均匀,在混合溶液中加入BF搅拌均匀;然后,加入MgO粉末,使用行星搅拌机低速搅拌均匀后,以200 r/min中速搅拌2 min。最后,加入RWF再混合2 min,直至得到均匀的混合物。

将新拌浆体倒入模具(40 mm×40 mm×40 mm、40 mm×40 mm×160 mm),在60%±5%湿度和(25±2)°C的环境中养护24 h后脱模,放入90%湿度、40 °C的环境中进行热养护72 h,室内自然养护至28 d。

1.3 测试方法

按照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T

8077—2012)^[16]测定BMSC新鲜浆体的流动性,按照《水泥混凝土和砂浆用短切玄武岩纤维》(GB/T 23265—2009)^[17]测定BMSC新鲜浆体中BF的分散性,如式(1)所示,分散系数被用来评估BMSC材料中玄武岩纤维的均匀分布情况。按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)^[18],采用全自动抗折抗压试验机测试玄武岩纤维-生物基-碱式硫酸镁水泥材料的抗压强度和抗折强度。

$$\beta = \frac{G_1 - G_0}{G_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: β 为BF分散系数, β 越小表示玄武岩纤维分散性越好,分散系数在10%以下视为分散性良好; G_1 为BF含量实测均值; G_0 为BF含量理论计算值。当BF掺量为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%时,500 g镁质胶凝材料混合物中纤维含量理论值分别为0.199、0.368、0.597、0.795 g。

为进行物相组成和微观结构表征,对28 d时的样品进行采样,通过无水乙醇进行中止水化。采用JSM 7800F型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析其微观形貌,采用OXFORD X-Max 80型能谱仪(EDS)进行样品微区成分元素种类与含量分析,采用Empyrean型X射线衍射仪(XRD)测试生物基-玄武岩纤维-BMSC的物相组成。

2 试验结果与讨论

2.1 流动性和分散系数

随着BF体积分数的增长,其分散系数几乎呈线性增长,如图1(a)所示,BF体积分数为0.3%时,分散系数达到峰值20.5%后减小;值得注意的是,除了BF体积分数为0.3%外,其余情况下的分散系数都小于10%,说明不同体积分数的BF都具有良好的分散性能^[17]。而流动度随BF体积分数的增长而下降,在0.3%体积分数时,流动度为240.5 mm,下降幅度最大,相较于0.2%时的流动度272.7 mm,下降了12%。

混合物中的BF分散性与其长度呈很强的正相关,如图1(b))所示,随着长度的增长,分散系数也在提升,直至长度为12 mm时达到峰值12.6%,再次说明不同体积分数的BF都具有良好的分散性能;分散性值在261.5~277.3 mm范围内,在12 mm处降至最小,相较于9 mm处下降了5%左右。所以,就新鲜混合物而言,玄武岩纤维长度为9 mm、体积分数为0.2%的组合更好,并且对比相同流动性情况下,此组合(流动度为272.7 mm)抗压强度反而更优,与陈远基等^[19]设计的BMSC(流动度为

266.1 mm)相比,抗压强度提升了 39%。

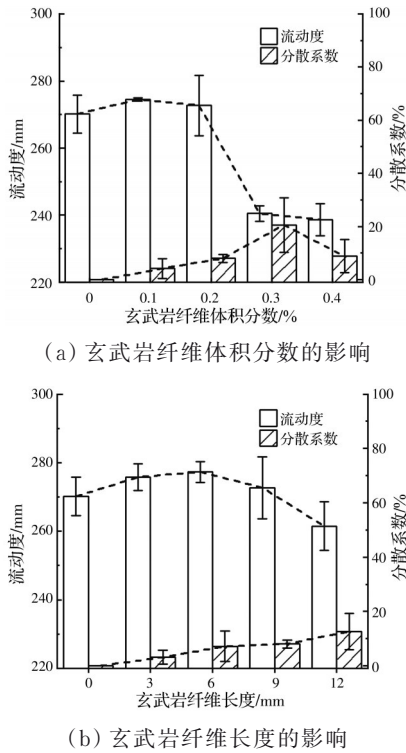


图 1 不同配比下的流动性和分散系数

Fig. 1 Fluidity and dispersion coefficient at different ratios

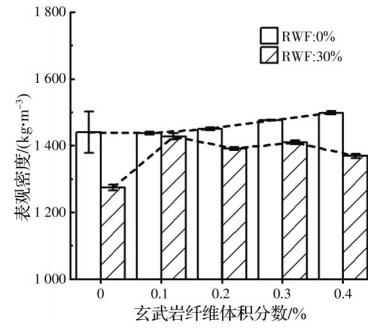
2.2 密度

同时加入 RWF 和 BF 的 BMSC 密度显著降低,而仅加入 BF 对 BMSC 密度影响不大。对于没有掺入 RWF 的样品,如图 2(a)所示,不同 BF 体积分数下的密度范围在 1 437.9~1 499.1 kg/m³之间,几乎随 BF 体积分数线性增长,但趋势并不明显。较未掺入 BF 的样品,BF 体积分数为 0.4% 的样品密度仅仅升高了 4% 左右,同样,BF 长度对密度的影响也不大,如图 2(b)所示。

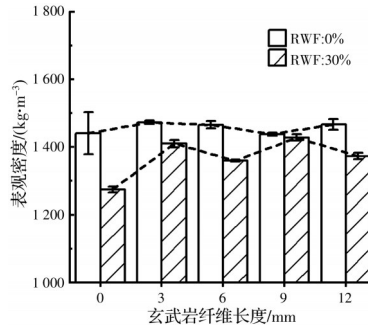
掺入 RWF 的样品则表现出不一样的特性,分别体现在整体密度和波动程度上。如图 2 所示,掺入 RWF 的样品密度范围在 1 281.6~1 438.7 kg/m³之间,平均密度 1 378.3 kg/m³,与没有掺入 RWF 的样品的平均密度 1 461 kg/m³相比,降低了近 100 kg/m³左右。可能是由于 RWF 多孔的木质纤维结构导致混合物中孔隙增多。

2.3 抗压强度

对于仅掺入 BF 的样品来说,抗压强度一般低于共同加入 BF 和 RWF 的样品。不同 BF 体积分数下的抗压强度在 30.0~39.0 MPa 之间,不同 BF 长度的抗压强度在 31.8~39.0 MPa 之间,如图 3 所示。这可能是 RWF 与 BF 在 BMSC 材料中的微观结构具有某种复合增益作用所致。



(a) 玄武岩纤维体积分数的影响



(b) 玄武岩纤维长度的影响

图 2 不同配比下的密度

Fig. 2 Density at different ratios

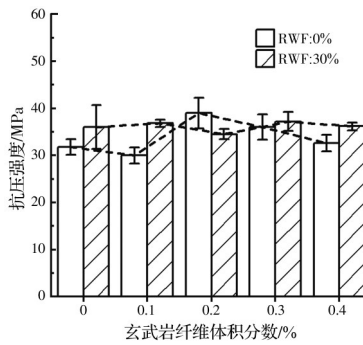
对于同时加入 BF 和 RWF 的样品,BF 的体积分数和纤维长度对抗压强度影响并不大,但仍需考虑纤维过多而产生的不利影响。如图 3 所示,抗压强度为 34.5~37.2 MPa 和 34.5~38.4 MPa。BF 体积分数不大于 0.2% 时,掺入 30% 的 RWF 能显著提高材料的抗压强度;但 BF 体积分数达到 0.3% 后抗压强度下降,这是由于过多的纤维增强相对抗压强度不利。考虑到掺入 RWF 能明显降低密度,故 RWF 的掺入对于轻质化具有重要意义。

2.4 抗折强度

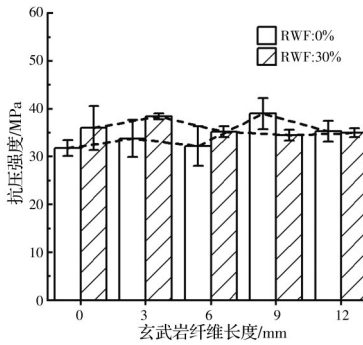
对于抗折强度而言,掺入 RWF 与未掺入 RWF 的样品呈现出相反特性:同时掺入 RWF 和 BF 的 BMSC 样品抗折强度显著优于仅掺入了 BF 的样品。

对于仅掺入 BF 的样品,如图 4(a)所示,BF 体积分数的增长对抗折强度的影响有一段呈明显负效应,BF 体积分数为 0.2% 时负效应最大,相比未掺入 BF 的样品,抗折强度下降了 45% 左右;又如图 4(b)所示,在 BF 体积分同取 0.2% 的情况下(表 1),BMSC 样品的抗折强度随 BF 长度的增长而降低,相对于 BF 长度为 3 mm 的样品,BF 长度为 9 mm 的样品抗折强度下降了 20% 左右。

当同时掺入 RWF 和 BF 时,如图 4(a)所示,抗折强度则随 BF 体积分数的增加而提升,相较未掺入 BF 的样品,BF 体积分数为 0.3% 的样品抗折强



(a) 玄武岩纤维体积分数的影响



(b) 玄武岩纤维长度的影响

图 3 不同配比下的抗压强度

Fig. 3 Compressive strength at different ratios

度提高了 80% 左右。

图 4(b) 给出了 BF 的长度影响分析, 总体上看, 在相同 BF 体积分数下, BF 长度变化对抗折强度影响不大, 但 RWF 的掺入仍然影响显著。以 BF 长度为 3 mm 的情况为例, 相较未掺入 RWF 的样品, 掺入了 RWF 的样品抗折强度提升了 80% 以上。

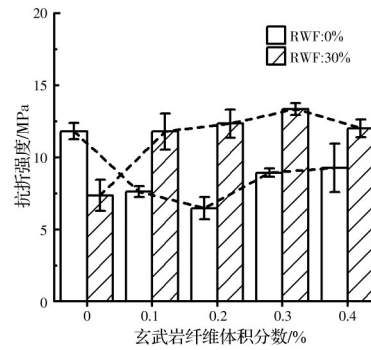
上述力学性能测试结果表明, RWF 与 BF 的结合对 BMSC 材料具有机理复杂但效果显著的增强作用。仅仅采用基本力学性能测试, 无法从物理机理上阐释结果数据表现出的规律。尤其对于不同纤维对材料性能不同的影响机理, 需更加深入地从微观结构观察和产物物相分析加以揭示。

3 微观表征及分析

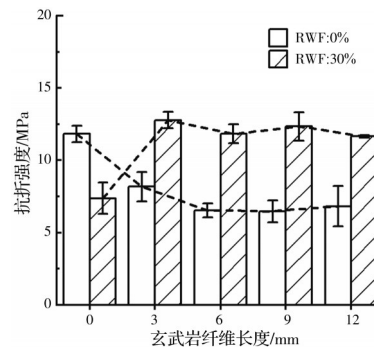
3.1 增强机理分析

对同时存在 RWF 和 BF 的微观结构区域进行 1 000× 的 SEM 测试后发现, 基质、RWF 及 BF 非常紧密地结合在一起, 如图 5(a) 所示, 三者形成某种稳定的结构体系; 进一步放大中部的连接区域至 5 000×, 如图 5(b) 所示, 发现 RWF 与 BF 表面都附着非常多的产物, 并与基质更为紧密地连接在一起, 使得整体应力可以得到更好的传递。

RWF 的加入使得基质与 BF 之间产生类似热塑性复合材料中的纤维交联效应^[20], 形成镁水泥基



(a) 玄武岩纤维体积分数的影响



(b) 玄武岩纤维长度的影响

图 4 不同配比下的抗折强度

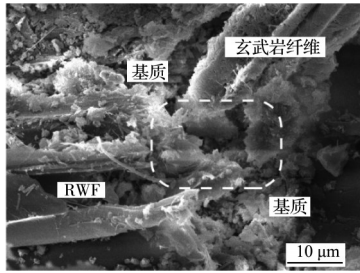
Fig. 4 Flexural strength at different ratios

质-循环木纤维-玄武岩纤维体系 (M-R-B system) 的紧密连接; 使得单一的纤维增强体变成了复合的 RWF-BF 增强体, 降低了 BF 发生界面滑移和界面脱粘的概率, 减少了 BF 应力集中的现象, 增强体的强度得以增强。而在增强体的性能得以提升后, 界面力与增强体强度的比值减小; 在荷载作用下, 失效从界面开始的概率将增大, 界面裂缝的产生也将消耗额外的能量, 总的断裂能增大, 复合材料的力学性能得以提升。RWF 的存在改善了基体中 BF 本身的脆断特性, 这也有力地解释了掺入 RWF 后纤维镁质胶凝材料抗折性能大幅度提升的现象。

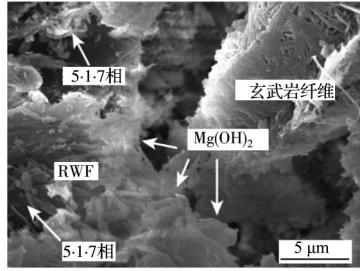
相对 BF, RWF 尺寸较大, 内部孔隙较多, 比表面积更大, 故生成水化产物也更多, 同时, RWF 自身与基质的粘结性能也非常优异, 如图 5(c) 所示, 在 5 000× 观测范围, RWF 与基质都未见明显的界面过渡区域, 二者之间密实、无明显孔隙。放大至 30 000× 左右时才能发现明显的界面过渡区, 并且界面过渡区良好, 如图 5(d) 所示, 通过测量发现其 ITZ 厚度在 0.5 μm 左右, 远小于一般的典型 ITZ 厚度 20~40 μm, 同样说明 BMSMC 与植物材料具有良好的混合相容性^[21-22]。

3.2 水化产物

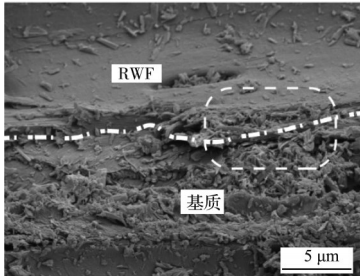
对 BSMC 样品的断口形貌进行分析, 如图 6(a) 所示, 在样品表面观察到较为致密的覆盖层, 与常



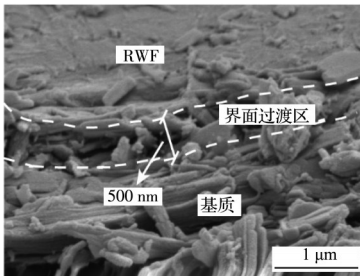
(a) RWF 与玄武岩纤维的微观区域(1 000×)



(b) RWF 与玄武岩纤维的微观区域(5 000×)



(c) 典型界面过渡区(5 000×)



(d) 典型界面过渡区(30 000×)

图 5 样品断口形貌 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of fracture morphology of samples

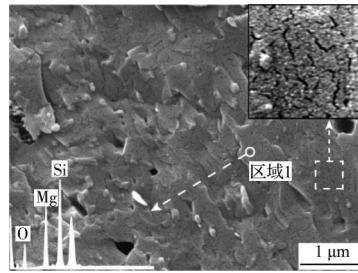
见 MOS 水泥中 $Mg(OH)_2$ 松散结合片状晶体结构^[23]不同,放大后发现,表面布满细密的裂纹,裂缝宽度大致在 10~15 nm 之间;EDS 结果表明,区域 1 主要由 Mg、O 和 Si 元素组成,这是由于 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 与原材料中的 SiO_2 反应生成 M-S-H 凝胶^[24],M-S-H 能将 $Mg(OH)_2$ 进行转化^[25]并提升样品的力学性能。

在样品中还观察到大量针状的晶体结构,如图 6(b)所示,圆柱体的晶体结构相互交织,表面还有絮状产物的附着;将针状晶体区放大,发现晶体并非单一的圆柱体,而是一种规则形状截面的棱柱体。如图 6(c)所示,EDS 测试结果表明,区域 2 中 Mg、S 和 O 的摩尔比为 6.75: 1: 24.33,与 $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot$

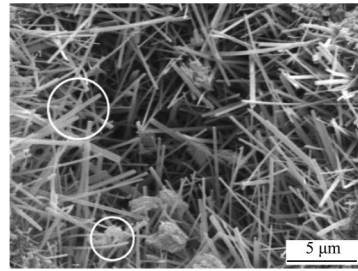
$7H_2O$ (5·1·7 相)摩尔比的理论值 6:1:21^[21]接近,并且通过测量发现晶体宽度在 0.15~0.40 μm 左右,由此可以推断,基质中的主要强度相是 5·1·7 相。将絮状产物区域放大后发现,其在 5·1·7 相晶体之间附着、发展,附着物为叠合在一起的层状颗粒结构,如图 6(d)所示,EDS 测试表明,主要元素为 Mg 和 O 元素,其摩尔比为 1:2.53,近似于 $Mg(OH)_2$ 中 Mg 和 O 的摩尔比 1:2,被认为是一种与硬化浆体中无定形含量的增加相对应的凝胶状 $Mg(OH)_2$ ^[26]。

3.3 晶须半定量分析

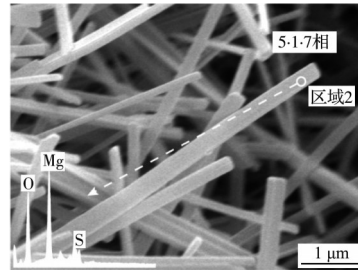
由于 5·1·7 相是 BMSC 材料的主要强度相,



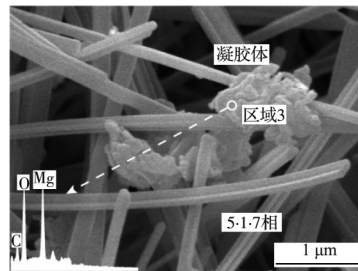
(a) 基质形貌(20 000×)



(b) 水化产物形貌(5 000×)



(c) 5·1·7 相晶须形貌(20 000×)



(d) 凝胶体形貌(30 000×)

图 6 主要水化产物的 SEM 图像及 EDS 图谱

Fig. 6 SEM images and EDS spectra of main hydration products

5·1·7相的发展水平和相互交织产生的物理效应都能影响到材料整体的宏观性能^[23],例如,无序交错的5·1·7相不但可以阻碍对水的吸收,提升耐水性^[21],而且晶相交错填充孔隙和微裂缝,使MOS水泥浆体具有较好的强度增益和体积稳定性^[27]。如图7所示,考虑BF与RWF的不同组合,从表1所列的16种BMSC样品中选取有代表性的6种,进行5·1·7相SEM图像采集观察。

由图7可知,不同组合结果的样品,其5·1·7相特征有显著不同,这种差异会影响材料性能。因此,如果能对5·1·7相晶体的发展程度做出量化描述,则有益于在材料生产中控制其工程性能。

目前SEM是分析BMSC材料中5·1·7相产物发展形态的有效手段,但这种定性研究对于量化分析5·1·7相产物的发展以及改善材料性能贡献非常有限。SEM图片的分割结果只能用于材料的辅助观察,即利用扫描电子显微镜图像的不断分割结果计算出纤维、孔隙、产物的基本分布^[28]。这种分析有利于比较不同配比构成的BMSC大致的微观结构分布差异。但值得注意的是,在未解决最小有效样本数问题之前,此方法只是一种半定量分析手段,需要与其他宏观和微观的表征结果进行对照说明。

为了尝试通过图像量化描述5·1·7相晶体的发展水平,借助纳米级纤维状物体直径测量开源工具DiameterJ^[29]对SEM的图像结果进行测试,获取5·1·7相晶体的直径、孔隙率和晶体数量。分析步骤如图8所示,首先将SEM图片的标尺与像素点建立实际

关联,再对图像进行二值化阈值划分,进行5·1·7相边缘的识别和中心线的定位,最后计算空隙的数量和面积^[30]。通过对典型图片的处理,发现DiameterJ对5·1·7相晶体有着良好的识别效果,如图8(d)、(e)所示,5·1·7相的区分和边缘的识别结果较为准确,可用于5·1·7相晶体的量化分析。

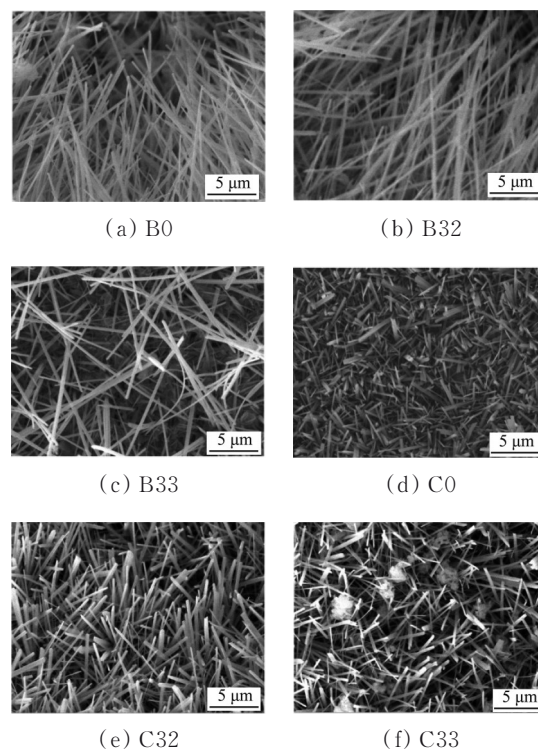


图7 晶须(5·1·7相)发展情况

Fig. 7 Crystal development of 5·1·7 phases

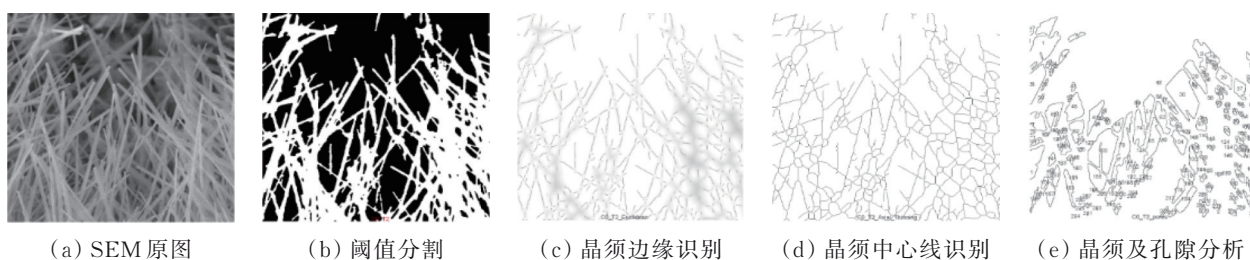


图8 图像识别及定量分析的主要步骤

Fig. 8 Main procedures of picture recognition and quantitative analysis

通过量化比较相同倍数和相似发展区域的5·1·7相SEM图片,得到晶须直径频数分布,如图9所示,几乎所有样品中的5·1·7相直径分布规律都比较相似,主要分布范围在0.04~0.4 μm之间。总体频数分布属于偏态分布,经计算,直方图均值对应的5·1·7相晶体典型直径为0.26 μm,符合此前测量的晶体宽度(0.15~0.40 μm左右),也与此前研究^[31]观测到的0.2~0.3 μm范围一致。分析样品的典型直径发现,未掺入RWF的样品比掺入了RWF的样品晶

须直径普遍略大,如图10所示,二者典型直径均值分别为0.28、0.24 μm;晶体数量有明显差别,掺入RWF后晶须数量提升了37%;而晶体空隙率呈相反趋势,掺入RWF后晶体孔隙率下降了近10%。

半定量分析的结果说明,在加入RWF的样品中,5·1·7相晶体可能发展更充分,同时,晶须之间的交错情况更复杂,晶体之间的接触面更多,可能产生更强的连接。而这可能与RWF界面和BMSC基质界面的相容性更好有关;并且在BMSC材料发生水

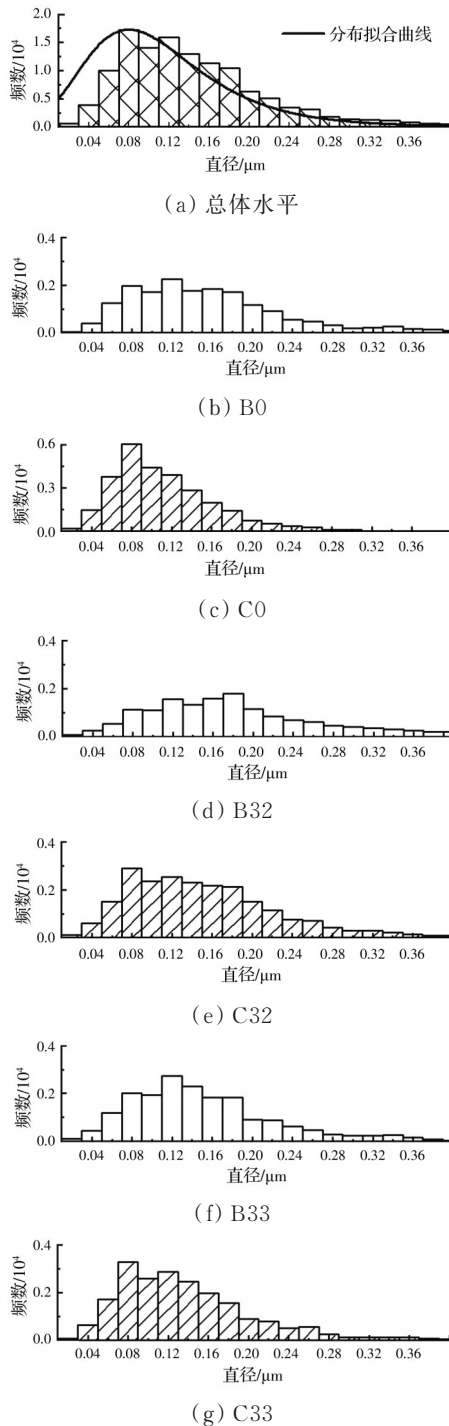


图9 晶须(5·1·7相)直径频率分布

Fig. 9 Crystal diameter frequency distribution of 5·1·7 phases

化反应时,RWF提供了更多的成核表面,有利于成核生长,以形成更多的5·1·7相产物。总之,图像识别的半定量方法只能应用于碱式硫酸镁材料的主要强度相5·1·7相。此方法还需进一步研究,以涵盖更大范围的 α -MgO:MgSO₄·7H₂O:H₂O摩尔比和不同类型的改性剂应用情况。

3.4 物相分析

XRD 图谱用于对照在掺入 RWF 后 28 d 时 BMSC 材料的物相特征,如图 11 所示。最突出的峰为 2θ 为 9.36° 和 17.56° 时的 5·1·7 相; 2θ 为 18.42°、

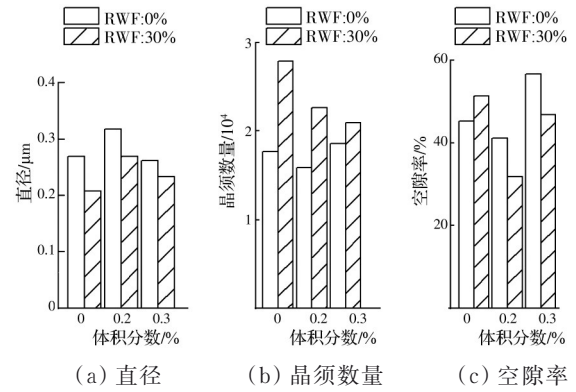


图10 晶须(5·1·7相)的定量分析

Fig. 10 Quantitative analysis of 5·1·7 phases

37.86°、50.6°和58.56°时的水镁石相(Brucite); 2θ 为 42.8°、62.2°、74.58°和78.5°时的方镁石相(Periclase), 2θ 为 32.48°和53.78°时的菱镁矿相(Magnesite)。通过分析发现,加入 RWF 并未生成其他产物,5·1·7 相仍然是 BMSC 的主要水化产物,与前文 SEM 观察结果一致。

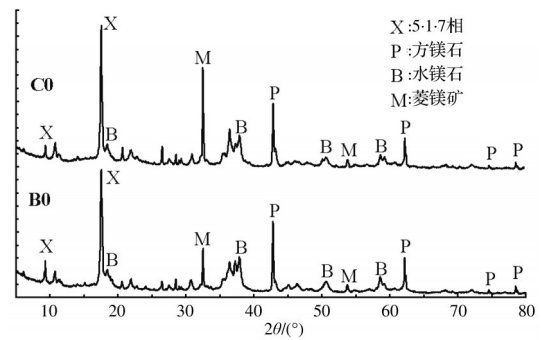
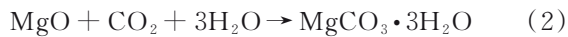


图11 样品的XRD图谱

Fig. 11 XRD patterns of samples

方镁石相的存在来自于 BMSC 中残留的 MgO, 如图 11 所示。将 RWF 和 BF 含量均为 0 的样品 B0 与仅掺入 RWF 的样品 C0 进行 XRD 图谱分析比较, 结果表明, 两种样品中残留的 MgO 基本一致, 将样品 B0 与 C0 的主峰进行比较发现, $X_{(2\theta=17.56^\circ)}/P_{(2\theta=42.8^\circ)}$ 分别为 1.681 和 2.119, 说明样品 C0 中的 5·1·7 相比 B0 略多。这与 5·1·7 相量化分析结果一致, 即掺入了 RWF 的样品, 其 5·1·7 相确实发展更充分。更显著的变化体现在菱镁矿相(主要成分为 MgCO₃)衍射峰值的变化上, 将样品 B0 与 C0 的主峰进行比较, $M_{(2\theta=32.48^\circ)}/P_{(2\theta=42.8^\circ)}$ 分别为 0.649 和 1.508, 说明在掺入 RWF 的样品中更易生成 MgCO₃。另有研究表明^[32-34], 镁质胶凝材料中的 MgCO₃ 源于 MgO 与 CO₂ 的结合(碳化), 如式(2)、式(3)所示, 这间接证明掺入 RWF 的样品固碳水平更高, 原因可能是 RWF 的加入重构了样品的孔隙分布。说明生物基填料的掺入促进了 BMSC 材料对空气中 CO₂ 的吸收, 即碳封存能力得到提高。



4 结论

通过掺入循环木纤维(RWF)和玄武岩纤维(BF),开发出一种新的碱式硫酸镁水泥(BMSC)复合材料。研究其浆体性能、力学性能、典型样品的相组成和微观特性,比较不同掺入配比下材料力学性能和微观结构表征的差异,得出如下结论:

1)BF的存在会降低BMSC浆体的流动性能,尤其在体积分数为0.3%~0.4%和纤维长度为6~9 mm的区间范围内表现显著;随着BF长度的增加及BF体积分数的增长,BF在BMSC中的分散系数接近线性增长,纤维分散程度呈下降趋势。

2)当BF体积分率在0.1%~0.4%范围内时,BF对BMSC表观密度的影响不大。相比之下,RWF的加入导致BMSC的表观密度降低,且当RWF与BF同时作为掺入物共同作用时,能够明显提升BMSC样品的力学性能,尤其是抗折强度,最大提升比例可达80%以上。

3)RWF在BMSC中拥有良好的界面粘结性能,当RWF与BF同时存在于BMSC材料中时,形成了镁水泥基质-循环木纤维-玄武岩纤维复合体系(M-R-B system),使得单一纤维增强体变成复合RWF-BF增强体。该复合增强体的强度显著优于仅有BF的单一增强体,这也使得BF的改性特征更为明确,对于通过对BF进行改性以提升复合材料的力学性能有积极作用。

4)为了对5·1·7相晶体的发展程度进行量化分析,建议了一种基于图像识别的方法,对于材料制备阶段控制BMSC产品的工程性能提供了可行的验证手段。借助此方法,在晶须密集和交织程度的分析中发现,加入RWF后,一定程度上增进了5·1·7相的发展。

5)合适的RWF和BF掺量不仅可以显著优化BMSC材料的基本力学性能,还促进了MgCO₃生成,有望产生更大的碳封存能力。生物基-玄武岩纤维-BMSC的固碳性能还有待进一步研究。

参考文献

- [1] HUANG L M, YANG Z H, WANG S F. Influence of calcination temperature on the structure and hydration of MgO [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120776.
- [2] 中国菱镁行业协会组. 镁质胶凝材料及制品技术[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2016.
China Magnesite & Material Association. Magnesium cementitious materials and products technology [M]. Beijing: China Building Material Industry Publishing House, 2016. (in Chinese)
- [3] 王卫永, 李亚盟, 李江. 镁晶板-钢筋混凝土叠合楼板耐火性能试验研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2023, 45(3):44-54.
WANG W Y, LI Y M, LI J, et al. Experimental study on fire resistance of magnesium crystal plate reinforced concrete composite floor [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2023, 45(3): 44-54. (in Chinese)
- [4] WANG R, QIN L, GAO X J. Mechanical strength and water resistance of magnesium oxysulfate cement based lightweight materials [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 109: 103554.
- [5] LI V C, MISHRA D K, WU H C. Matrix design for pseudo-strain-hardening fibre reinforced cementitious composites [J]. *Materials and Structures*, 1995, 28(10): 586-595.
- [6] LI V C, WANG S, WU C. Tensile strain-hardening behavior of polyvinyl alcohol engineered cementitious composite (PVA-ECC) [J]. *ACI Materials Journal*, 2001, 98(6): 483-492.
- [7] ZHOU J, QIAN S Z, SIERRA BELTRAN M G, et al. Development of engineered cementitious composites with limestone powder and blast furnace slag [J]. *Materials and Structures*, 2010, 43(6): 803-814.
- [8] PAKRAVAN H R, JAMSHIDI M, LATIFI M. Study on fiber hybridization effect of engineered cementitious composites with low- and high-modulus polymeric fibers [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 112: 739-746.
- [9] 张勤, 巩稣稣, 赵永胜, 等. 多尺度纤维复合增强水泥基材料的力学性能[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2021, 43(2): 123-129.
ZHANG Q, GONG S S, ZHAO Y S, et al. Mechanical properties of multi-scale fiber compound reinforced cement-based materials [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(2): 123-129. (in Chinese)
- [10] DI RUOCCO G. Basalt fibers: the green material of the XXI-century, for a sustainable restoration of historical buildings [J]. *VITRUVIO-International Journal of Architectural Technology and Sustainability*, 2016, 1 (2): 25.
- [11] DHAND V, MITTAL G, RHEE K Y, et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 73: 166-180.
- [12] FOŘT J, KOČÍ J, ČERNÝ R. Environmental efficiency aspects of basalt fibers reinforcement in concrete mixtures [J]. *Energies*, 2021, 14(22): 7736.
- [13] 牛雷, 徐丽娜, 郑俊杰. 纤维对水土木加固效果影响的试验研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2021, 43 (2): 35-40.

- NIU L, XU L N, ZHENG J J. Experimental study on the reinforcement effect of fiber on cemented soil [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(2): 35-40. (in Chinese)
- [14] KABAY N. Abrasion resistance and fracture energy of concretes with basalt fiber [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 50: 95-101.
- [15] BRANSTON J, DAS S, KENNO S Y, et al. Mechanical behaviour of basalt fibre reinforced concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 124: 878-886.
- [16] 混凝土外加剂匀质性试验方法: GB/T 8077—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
Methods for testing uniformity of concrete admixture: GB/T 8077—2012 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2013. (in Chinese)
- [17] 水泥混凝土和砂浆用短切玄武岩纤维: GB/T 23265—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Chopped basalt fiber for cement cement mortar and concrete: GB/T 23265—2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009. (in Chinese)
- [18] 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671—2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
Test method of cement mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021. (in Chinese)
- [19] 陈远基, 吴成友, 陈方宇, 等. 菱苦土对轻烧白云石制备碱式硫酸镁水泥影响的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(8): 2506-2511.
CHEN Y J, WU C Y, CHEN F Y, et al. Experimental study on the effect of light-burned magnesite powder on basic magnesium sulfate cement prepared by light-burned dolomite powder [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(8): 2506-2511. (in Chinese)
- [20] LIU P, ZHONG Y C, PEI Q X, et al. Simultaneously enhancing the strength and toughness of short fiber reinforced thermoplastic composites by fiber cross-linking [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 217: 109076.
- [21] GUO T, WANG H F, YANG H J, et al. The mechanical properties of magnesium oxysulfate cement enhanced with 517 phase magnesium oxysulfate whiskers [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 150: 844-850.
- [22] QIN L, GAO X J, LI Q Y. Upcycling carbon dioxide to improve mechanical strength of Portland cement [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 196: 726-738.
- [23] 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.
- [24] WEI J X, YU Q J, ZHANG W S, et al. Reaction products of MgO and microsilica cementitious materials at different temperatures [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2011, 26(4): 745-748.
- [25] GOMES C M, CHEUNG N, GOMES G M, et al. Improvement of water resistance in magnesia cements with renewable source silica [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 272: 121650.
- [26] ZHAO J, XU J, CUI C, et al. Stability and phase transition of 5·1·7 phase in alkaline solutions [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 258: 119683.
- [27] 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.
- [28] TONG Z, GUO H Y, GAO J, et al. A novel method for multi-scale carbon fiber distribution characterization in cement-based composites [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218: 40-52.
- [29] HOTALING N A, BHARTI K, KRIEL H, et al. DiameterJ: A validated open source nanofiber diameter measurement tool [J]. *Biomaterials*, 2015, 61: 327-338.
- [30] ImageJ Wiki. DiameterJ Help Guide [EB/OL]. [2022-07-31]. <https://imagej.github.io/plugins/diameterj>.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] GOMES C M, DE OLIVEIRA A D S. Chemical phases and microstructural analysis of pastes based on magnesia cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 188: 615-620.

(编辑 王秀玲)