文章编号:1674-2974(2024)01-0137-10 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024013

浸水环境下改性氯氧镁砂浆黏结强度变化规律

乔宏霞[1,2,3],舒修远[1,2†],曹锋[1,2,3],崔丽君[1,2]
(1. 兰州理工大学 土木工程学院,甘肃 兰州 730050;
2. 甘肃省先进土木工程材料工程研究中心,甘肃 兰州 730050;
3. 青海民族大学 土木与交通工程学院,青海 西宁 810000)

摘 要:为了研究经青稞秸秆灰(HBSA)改性的氯氧镁水泥砂浆(MOCM)作为西部盐湖地区普通混凝土的外防护层,抵御盐湖区卤水侵蚀从而延长混凝土服役寿命的可行性,开展了浸水环境下掺入HBSA的MOCM的黏结强度等试验研究.采用普通混凝土作为黏结基层,以混凝土基层涂刷界面剂、MOCM中掺入HBSA以及砂浆层厚度等影响因素为变量,通过黏结拉拔试验分析各因素对MOCM黏结强度的影响规律,确定最优的设计参数,通过多项式模拟以及MATLAB中网格化处理等数值模拟方法,建立氯氧镁水泥黏结强度时变模型,进一步分析了浸水环境下改性MOCM黏结强度的损伤退化规律.采用微观测试技术分析了MOCM的物相组成、官能团结构、微观形貌、元素映射等特征,揭示了HBSA对MOCM黏结性能的影响机理.结果表明,HBSA中有较多的活性SiO_2,能够与MOCM中的水化产物发生二次水化反应,生成水化硅酸镁(M—S—H)凝胶,填充MOCM内部孔隙,增强密实性,提高黏结性能.厚度为18 mm、掺入HBSA,且涂刷界面剂的MOCM黏结强度最高,其在浸水环境下的黏结强度退化速率最慢,基于三次多项式的数值模型能较好地反映其黏结强度的退化规律,最优组YY-18的相关性系数R^2达到0.98.

关键词:氯氧镁水泥砂浆;活性混合材料;青稞秸秆灰;黏结性能;微观结构;影响机理
中图分类号:TU526 **文献标志码**:A

Change Law of Bond Strength of Modified Magnesium Oxychloride Mortar under Water Immersion Environment

QIAO Hongxia[1,2,3],SHU Xiuyuan[1,2†],CAO Feng[1,2,3],CUI Lijun[1,2]
(1. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Gansu Advanced Civil Engineering Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730050, China;
3. School of Civil and Tansportation Engineering, Qinghai Minzu University, Xining 810000, China)

Abstract: To study the feasibility of using magnesium oxychloride cement mortar (MOCM) modified by highland barley straw ash (HBSA) as an outer protective layer of ordinary concrete in the western salt lake area to resist brine erosion in the salt lake area and prolong the service life of the concrete, experimental research on the

* **收稿日期**:2022-11-27
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51868044),National Natural Science Foundation of China(51868044);青海省基础研究计划项目(2022-ZJ-921),Basic Research Program of Qinghai Province(2022-ZJ-921).
作者简介:乔宏霞(1977—),女,山西应县人,兰州理工大学教授,工学博士
† 通信联系人,E-mail:shuxiuyuan@foxmail.com

bonding strength of MOCM mixed with HBSA under water immersion environment was carried out. Ordinary concrete was used as the bonding base, and the influence factors such as the application of interface agent on the concrete base, the mixing of HBSA in MOCM, and the thickness of the mortar layer were used as variables. The bond pull-out tests were carried out to analyze the effect of each factor on MOCM bonding strength and to determine the optimal design parameters. Through numerical simulation methods such as polynomial simulation and grid processing in MATLAB, a time-varying model of magnesium oxychloride cement bond strength was established, and the damage degradation law of the bond strength of modified MOCM under water immersion environment was further analyzed. The phase composition, functional group structure, microscopic morphology, element mapping, and other characteristics of MOCM were analyzed by microscopic testing technology, and the mechanism of the influence of HBSA on the bonding performance of MOCM was revealed. The results show that there is more active SiO_2 in HBSA, which can undergo a secondary hydration reaction with the hydration products in MOCM to form hydrated magnesium silicate (M—S—H) gel, which can fill the internal pores of MOCM, enhance the compactness, and improve the adhesive properties. The MOCM with a thickness of 18 mm, mixed with HBSA, and coated with interface agent has the highest bond strength, the bond strength degradation rate is the slowest in water immersion environment, and the numerical model based on the cubic polynomial can better reflect its bond strength. The degradation law of the optimal group YY-18 has a correlation coefficient R^2 of 0.98.

Key words: magnesium oxychloride cement mortar; active mixed materials; highland barley straw ash; bonding properties; micro structure; influence mechanism

青稞主要生长在我国西部高原地区,是藏区居民的重要农作物之一,既可作为食物、药物,其秸秆也可用作饲料、燃料等.目前中国青稞的种植面积已超过400万亩,其中青海省青稞种植面积约占其中的40%[1-2].收割后的青稞秸秆中粗蛋白含量仅为3.51%,灰分含量高达10.34%,且灰分中SiO_2含量较高[3],牲畜过多食用会出现消化不良及产奶量减少等问题,因此,未经加工处理的青稞秸秆不太适合用作饲料[4].此外,当地禁止在农田焚烧秸秆,高原寒冷、降水少等气候特点也使得秸秆还田效果不佳.大量的秸秆被堆积闲置或被用作家用燃料,焚烧过后的灰粉被当作垃圾处理,不仅影响了生态环境,而且造成了自然资源的浪费.

氯氧镁水泥(Magnesium Oxychloride Cement, MOC)是一种具有较高抗盐卤侵蚀性能的镁质胶凝材料,且具有较好的界面黏结性能,在盐湖地区的建筑工程领域具有较好的应用前景.但由于MOC中的5相晶体容易发生水解,因此浸水环境下其力学及耐久性能较差,耐水性不足等缺陷限制了MOC的进一步推广和应用[5].国内外学者研究发现,甘蔗渣灰[6]、稻壳灰[7]、棉秆灰[8]等废弃农作物经过一系列处理后具有火山灰效应,按一定比例掺入水泥中会与水泥水化产物进一步发生反应,对水泥基材料的性能有显著的改善作用.曹锋等[9]发现经过煅烧及研磨处理的青稞秸秆灰(Highland Barley Straw Ash, HBSA)类似于上述材料,含有较多的活性SiO_2,在MOC中外掺入的10%的HBSA会提高其耐水及力学性能,这使得青稞秸秆灰作为水泥基辅助胶凝材料成为可能.翁睿等[10]通过研究发现,使用磷酸三甲酯(TMP)作为辅助溶剂可以显著提高玻璃纤维增强氯氧镁水泥复合材料的界面黏结性能,Zhou、徐金霞等[11-12]发现一定量的聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸钠(PAAS)等有机活性剂等材料会大幅改善水泥砂浆界面性能.

将经HBSA改性后的氯氧镁水泥砂浆(Magnesium Oxychloride Cement Mortar, MOCM)作为普通混凝土(Norml Concrete, NC)的外防护层,不仅可以提升整体结构强度,还可以使得具有良好抗盐卤侵蚀性能的MOCM替代NC先一步受到侵蚀,延缓主体结构受侵蚀的速度,为盐湖区混凝土抗盐卤侵蚀提供新思路,而且在一定程度上缓解盐湖老卤堆积、废弃秸秆的资源处置问题,有利于生态可持续发展.HBSA改性氯氧镁水泥砂浆作为混凝土防护层的前提是两者之间具有较好的黏结性,能够协同工作.

本文以可能会影响氯氧镁水泥砂浆与普通混凝土界面黏结性能的因素为变量,设置对照组.通过黏结拉伸试验及微观测试分析等方法,研究浸水环境下经HBSA改性的MOCM-NC黏结强度演化规律,从不同角度分析各影响因素对MOCM-NC黏结性能的影响,得出最优设计组以及MOCM界面黏结强度时变函数模型.

1　原材料与试验方案

1.1　原材料

制备MOCM-NC试件所用主要原材料有:轻烧氧化镁粉(MgO)和工业氯化镁($MgCl_2·6H_2O$);P·O 42.5级水泥;某企业施工用5~10 mm连续级配碎石;级配良好粒径小于4.75 mm的河砂,细度模数为2.6;拌合水用实验室自来水,符合混凝土拌合用水标准;减水剂采用聚羧酸系高效减水剂,减水效率为21%;耐水剂采用磷酸,H_3PO_4的含量不小于85%;界面剂采用YJ-302混凝土界面处理剂,是一种有机聚合物乳液;青稞秸秆取自青海省互助土族自治县,去除杂草、土石渣等杂质后,经许可在室外环境下焚烧3 h左右,将烧得的青稞秸秆灰分再次过筛除杂,在实验室内用马弗炉进行二次煅烧,煅烧温度为600 ℃、煅烧时间为2 h.然后在辊式球磨机中研磨2 h,即得到试验用HBSA[13],其化学组成见表1.

表1　HBSA的化学组成(质量分数)

Tab. 1　Chemical composition of HBSA　　%

SiO_2	CaO	SO_3	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	其他
61.75	10.63	1.75	2.04	5.92	3.83	5.31	2.60	5.72	0.44

1.2　试件制备

MOCM-NC拉伸黏结试验装置如图1所示,先制作NC试块,尺寸为70 mm×70 mm×20 mm,普通混凝土配合比设计见表2.

制备完成后,在实验室标准养护室内养护28 d,随后取出试块,擦干表面水分,在试块上表面均匀涂刷YJ-302混凝土界面处理剂.在界面剂未干前,在此面上放置面积为40 mm×40 mm成型框,成型框厚度有6 mm、12 mm、18 mm、24 mm四种,在成型区内浇注MOCM拌合料,制成黏结试件.MOCM配合比见表3,以MOCM中是否掺入HBSA、混凝土黏结面是否涂刷界面剂YJ-302、砂浆厚度3种可能影响因素为变量制作7组试件.制作完成的试块在室内自然环境下养护,分别在第7 d、14 d、28 d进行早期黏结强度测试,试件分组及室内干燥环境下MOCM试件的早期黏结强度如表4所示,其余试件在28 d后泡入水中.



图1　试验装置图

Fig.1　Test device diagram

表2　普通混凝土配合比

Tab. 2　Mix ratio of normal concrete　　kg/m³

水泥	石子	河砂	减水剂	水
432	1 242	558	6.5	168

表3　氯氧镁水泥砂浆配合比

Tab. 3　Mix ratio of magnesium oxychloride cement mortar　　kg/m³

MgO	HBSA	$MgCl_2$	河砂	减水剂	耐水剂	水
583.4	58.3	221.7	937.5	16	6.9	220

表4　试件分组及室内干燥环境下MOCM试件的早期黏结强度

Tab. 4　Specimen grouping and early bonding strength of MOCM specimens in indoor dry environment

分组	是否掺入HBSA	是否涂刷YJ-302	砂浆厚度/mm	黏结强度/MPa		
				7 d	14 d	28 d
WW-6	未掺入	未涂刷	6	0.40	0.97	1.10
WY-6	未掺入	涂刷	6	0.42	1.04	1.15
YW-6	掺入	未涂刷	6	0.49	1.08	1.24
YY-6	掺入	涂刷	6	0.53	1.18	1.30
YY-12	掺入	涂刷	12	0.57	1.31	1.43
YY-18	掺入	涂刷	18	0.67	1.61	1.76
YY-24	掺入	涂刷	24	0.56	1.21	1.24

1.3 试验方法

共7个试验组,每组90个试件,每组在室内自然环境下养护至第7 d、14 d、28 d时各取出10个试件进行测试,以10个试件测出的算术平均数作为该组拉伸黏结强度的试验结果,测试结果见表4.其余试件在28 d后移入水中浸泡,水没过试件上表面5 cm,定期在水箱里加水以保证高度恒定.每浸泡10 d后,每组各取出10个试件进行测试,测试至浸泡60 d结束.

测试前将试件取出,待其表面水分晾干后,在MOCM上表面均匀涂刷环氧树脂胶,然后黏上金属黏结头,静置24 h后,开始黏结强度测试.采用华龙WDW-100C型万能试验机进行加载试验,根据《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70—2009)要求,设置加载速度为5 mm/min.黏结强度按下式计算:

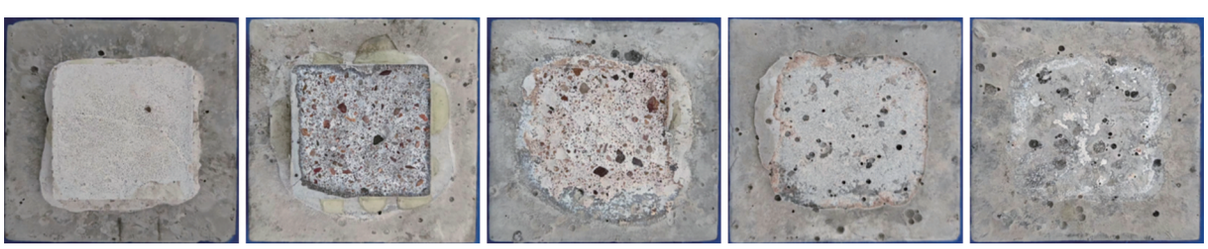
$$f_{at}=\frac{F}{A_Z} \tag{1}$$

式中:f_{at}表示砂浆拉伸黏结强度,MPa;F表示试件破坏时的荷载,N;A_Z表示黏结截面面积,1 600 mm^2.

2 结果分析与讨论

2.1 破坏特征

取浸水侵蚀结束后完成测试的试件,观察并记录破坏面两侧的破坏形貌,混凝土面层和MOCM黏结面的主要破坏形式如图2和图3所示.正常破坏状态如图2(b)、(c)所示,试验结束后试件成功破坏,试验机横梁自动回归原位,部分MOCM块体会从试件剥离,混凝土表层也会留下部分MOCM块体,破坏面位于MOCM内部且破坏面不平整.图2(a)所示状态是由于此类试件MOCM-NC的黏结强度超过环氧树脂胶与MOCM的黏结极限强度,环氧树脂胶残留在黏结头上,MOCM未被剥离且保存完整,MOCM-NC试件未破坏.试件受侵蚀严重或内部反应不充分,会导致其黏结强度过低,此类试件在测试时的主要破坏形貌如图2(d)、(e)所示,此时混凝土表面残留有极少量的一层薄的砂浆浆体,且表面平整光滑,此类试件破坏面位于MOCM底层,即MOCM-NC黏结面.



(a)黏结强度过高 (b)正常破坏 (c)正常破坏 (d)黏结强度低 (e)黏结强度过低

图2 混凝土面层的破坏形式

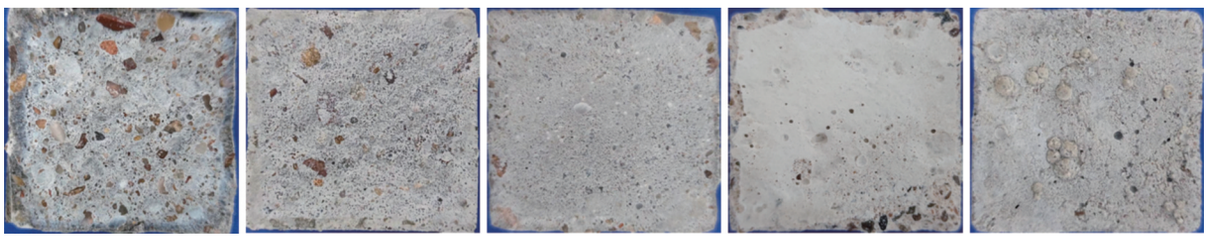
Fig.2 The failure mode of concrete surface

正常破坏状态下砂浆底面的破坏形式如图3(a)所示,此类试件破坏后,由于破坏面位于MOCM内部且不平整,残余的MOCM块体表面较为粗糙,可明显观察到裸露的集料.若MOCM受侵蚀或内部反应不充分,则会出现类似图3(b)、(c)所示的破坏形貌,其破坏面较为平整细腻,无明显的大粒径集料出现,说明此时试件内部反应不均匀.当MOCM受侵蚀严重或内部反应不充分时,则会出现类似图3(d)、(e)所示的破坏形貌,破坏面泛白且基本位于黏结面处,破坏面上有少数孔洞.若试件继续处于侵蚀环境,表面孔隙数量会增加且尺寸会进一步变大,砂浆强度较低,可轻易搓下表面粉渣,表面未完全硬化,且有球状颗粒,碾碎后是未反应的砂石或未进一步水化的材料聚合体.在测试过程中,空白对照组WW-6比其他变量组出现黏结强度低的样本数量更多,各对照组出现此类试件的数量也随着侵蚀时间的增加而变多.说明在界面涂刷YJ-302界面剂、在MOCM中掺入HBSA都可以使反应更加充分,黏结强度提高.

2.2 影响因素分析

2.2.1 界面剂和HBSA

MOCM-NC试件尺寸较小且黏结强度试验进行较快,难以捕捉测试过程中试件裂缝的发展情况,因此借助拉伸黏结试验生成的荷载-位移曲线分析不同组试件侵蚀前后裂缝发展规律.测试样本数量众多,难以一一列举,选择部分典型曲线进行描述.此处典型曲线指的是本次测试中最接近最终平均强度,同时能反映出该测试组内多数试件走势的、某一个试件的荷载-位移曲线,试验开始前将试件贴紧夹具,初始位移为0,用位移大小间接反映内部主裂缝发展情况.

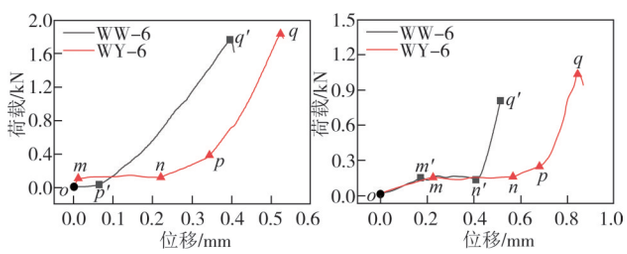


(a)正常破坏　(b)黏结强度较低　(c)黏结强度较低　(d)黏结强度过低　(e)黏结强度过低

图 3　MOCM 黏结面的破坏形式

Fig.3　The failure mode of MOCM bonding surface

从荷载-位移曲线角度分析涂刷 YJ-302 界面剂对 MOCM-NC 黏结强度的影响.浸水 0 d 和 60 d 后 WW-6 组和 WY-6 组的荷载-位移典型曲线如图 4 所示.根据典型曲线将试验过程大致分为三个阶段,即弹性阶段(*om*)、裂缝发展阶段(*mn*、*np*)和强化阶段(*pq*).在加载初期,荷载和裂缝均有小幅度增长,此阶段内荷载与位移之间呈一定的线性增加关系,黏结面处于短暂的弹性阶段;随后荷载增幅小而裂缝生长速率较快,此时试件处于裂缝发展阶段,当裂缝扩张到一定程度后,随着荷载的进一步增加,试件进入强化阶段,此时荷载增速较快,随着位移的增加表现出指数增长的规律,达到临界荷载后,试件破坏,试验机横梁自动回到初始位置.



(a)浸水 0 d　(b)浸水 60 d

图 4　WW-6 组和 WY-6 组在浸水前后的荷载-位移典型曲线

Fig.4　Typical load-depth curves of WW-6 group and WY-6 group before and after immersion

经过侵蚀后的试件在进行测试时都直接进入裂缝发展阶段或强化阶段,各类试件的破坏荷载都有较大幅度下降,且破坏时位移也逐渐减小.在经过 60 d 浸水侵蚀后,WY-6 的破坏荷载都略高于 WW-6 组,且破坏位移都要大于 WW-6 组,说明试件在黏结界面涂刷 YJ-302 界面剂后,界面剂与 MOCM 浆体具有良好的兼容性,可以互相浸透,填充在针棒状 5 相晶体的表面孔隙中,提高了对晶体的握裹力,提升了界面区域的密实度,减少了结晶接触点,能够有效地保护纤维,减少 5 相结晶压力对表面裂纹的影响,从而有效地防止其扩张[10].界面剂自身有一定的柔韧性和弹性,可以吸收一定的能量,减缓因开裂破坏导致的黏结性能下降[14].

在加载初期 *om* 阶段,WY-6 组试件荷载与位移之间呈短期内较小幅度的线性增加关系,黏结界面处于弹性受力阶段;随着荷载的不断增加,MOCM 出现较大裂缝,试验进入裂缝发展阶段,在 *mn*、*np* 阶段,荷载增长平缓且裂缝生长较快;裂缝发展到一定程度后,试件进入强化阶段,即 *pq* 段,加载端的荷载持续增加达到临界破坏点 *q*;*q* 点以后,试件破坏,试验机横梁自动回到初始位置.经过 60 d 的浸水养护,WW-6 组试件黏结强度由 1.09 MPa 降至 0.14 MPa,下降 87.2%,WY-6 组试件黏结强度由 1.13 MPa 降至 0.21 MPa,下降 81.4%,养护结束时 WY-6 组黏结强度比 WW-6 组高 50%,说明在黏结界面涂刷 YJ-302 界面剂可以促进界面反应,既可以一定程度上强化界面黏结强度,降低浸水导致的界面剂强度退化速度,又可以承受更宽的破坏裂缝,提高破坏阈值.

浸水环境下 WW-6 组和 YW-6 组黏结强度变化如图 5 所示,可以看出前 10 d 界面剂强度下降幅度较大,之后趋于缓和,浸水 60 d 后,YW-6 组黏结强度由 1.2 MPa 降至 0.3 MPa,比 WW-6 组的 0.143 MPa 高 114.3%,比 WY-6 组的 0.21 MPa 高 42.9%,这说明在 MOCM 中掺入适量的 HBSA、在黏结界面涂刷 YJ-302 界面剂都可以提高 MOCM-NC 黏结强度,且前者带来的增益效果更为显著.

取 WW-6、YW-6 两组在浸水 0 d、60 d 后完成测试的试件,将破坏面 5 mm 内的 MOCM 取样进行 X 射线衍射测试,得到 XRD 图谱如图 6 所示.可以看出:浸泡前后 WW-6 组 5 相晶体衍射峰都比 YW-6 组更小,经 Origin 软件分峰拟合计算得浸泡 60 d 后两组

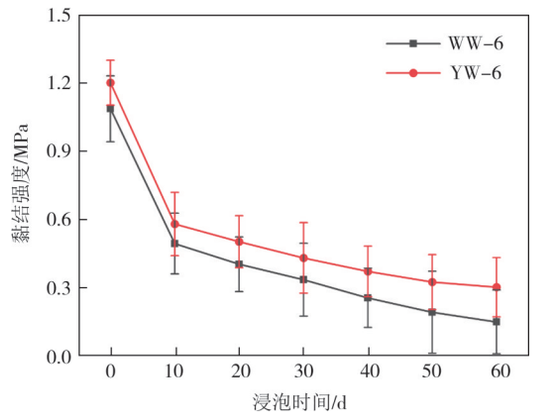
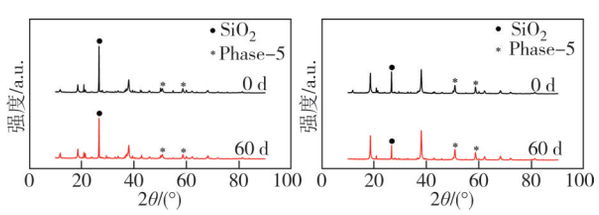


图5 WW-6组和YW-6组黏结强度变化折线图

Fig.5 Line chart of bond strength change of WW-6 group and YW-6 group

的5相晶体结晶度分别为3.15%和9.63%，WW-6组SiO_2衍射峰较YW-6组更大，且浸泡后降低不明显，经计算，浸泡60 d后两组的SiO_2结晶度分别为28.41%和20.82%，说明掺入HBSA后，YW-6组水化过程中出现了更为充分的火山灰反应，更多的SiO_2由晶体态转为活性态，为水化第二阶段生成M-S-H凝胶做准备.M-S-H凝胶是一种致密的层状硅酸盐结构，主要包括滑石、海泡石和蛇纹石结构[15]，凝胶能够填充MOCM部分内部孔隙，更为致密的内部结构强化了MOCM与NC的界面黏结力.

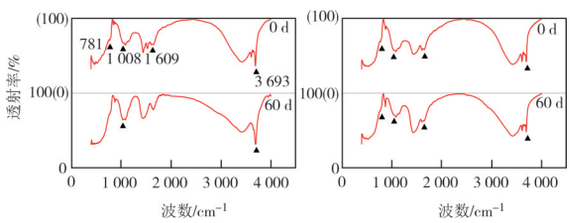


(a)WW-6 (b)YW-6

图6 WW-6组和YW-6组随养护龄期变化XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of WW-6 group and YW-6 group changing with the curing age

对浸水前后的WW-6、YW-6组试件样品进行红外吸收光谱测试，得到FTIR图谱如图7所示，1 008 cm^{-1}处的吸收峰是由Si—O键的反对称伸缩振动引起，而781 cm^{-1}处的吸收峰是由Si—O键的对称伸缩振动引起，这两个吸收峰是M—S—H形成的标志[16].一定量的M—S—H凝胶可以有效填充晶体及固体颗粒间隙，增强结构密实性，从而提高黏结性能，而这两个峰都随浸泡时间增加而减弱或消失，3 693 cm^{-1}处由Mg—OH键的伸缩振动引起的吸收峰随浸泡时间增加而变强，说明部分强度相水解，生成更多的$Mg(OH)_2$，内部结构变得多孔疏松，黏结强度降低.WW-6组此吸收峰更强，这与WW-6组粘结强度下降更为明显的现象吻合.



(a)WW-6 (b)YW-6

图7 浸水环境下WW-6组和YW-6组随养护龄期变化FTIR图谱

Fig.7 FTIR patterns of WW-6 group and YW-6 group changing with the curing age under water immersion environment

浸水前后WW-6、YW-6组试样黏结界面处的微观形貌，如图8和图9所示.浸水前未掺HBSA的MOCM微观结构疏松多孔，主要以针棒状5相晶体为主，晶体之间相互交错形成了大量的孔隙.掺入HBSA的MOCM微观结构较为致密，其产物中有大量的M—S—H凝胶生成，有效地填充了5相晶体之间的孔隙，使得结构较为致密.浸水后未掺HSBA的MOCM微观形貌中孔洞更为明显.这是由于浸泡过程中，随着水化反应的进行，生成越来越多$Mg(OH)_2$的同时，5相晶体不断水解，层状$Mg(OH)_2$分布在晶体周围，形成疏松多孔的结构，使得孔隙不断增大[17].掺入HBSA的MOCM在浸水侵蚀后，微观结构相对较为致密.这是由于掺入HBSA的MOCM中生成了大量的M—S—H凝胶，均匀地包裹了5相晶体，填充了晶体之间的孔隙.可见，掺入HSBA的MOCM在浸水后，水化产物较为稳定，微观结构较为致密，有效地缓解了5相晶体的水解，提高了MOCM的耐水性.

浸水60 d后WW-6、YW-6组MOCM的SEM-EDS(能量色散X射线光谱)如图10和图11所示.由图11可以看出，其主要元素构成基本相同，掺入HBSA与未掺入HBSA的MOCM的元素分布呈现出不同的分布形态.未掺入HBSA时，Mg元素与O元素的形态高度一致，说明Mg元素与O元素有效地结合在一起，这是由于生成MgO与$Mg(OH)_2$而形成的.Cl元素的分布与Mg元素与O元素的分布相似，呈现出均匀分布的形态，可见Cl元素与Mg元素和O元素结

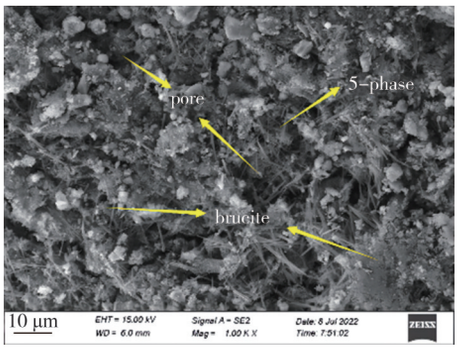


图 8　浸水前 MOCM 的 SEM 图

Fig.8　SEM patterns of MOCM before water immersion

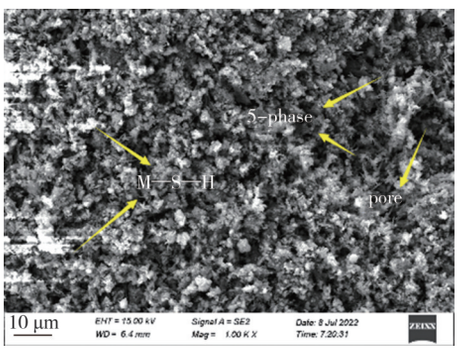


图 9　浸水后 MOCM 的 SEM 图

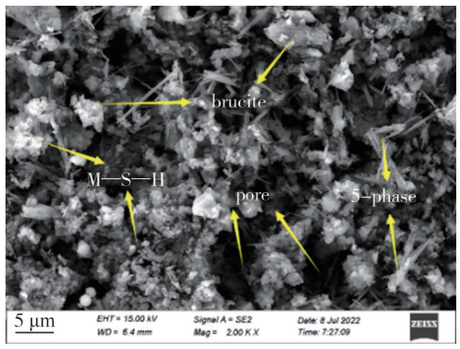
Fig.9　SEM patterns of MOCM after water immersion

合生成了 5 相晶体.掺入 HBSA 的 MOCM 中,Mg 元素与 O 元素的分布形态高度一致,Cl 元素在 Mg 元素与 Si 元素分布的区域内均匀分布,说明产物中有 5 相晶体的形成.此外,Si 元素的分布与未掺入 HBSA 时呈现出不同的分布形态.Si 元素分布在 Mg 元素与 O 元素缺失的区域,呈现出点状集中分布形态,因此,Mg、Si、O 有效地结合在一起.这是由于掺入 HBSA 的 MOCM 中含有一定量的活性 SiO_2,能够与水化产物中的 $Mg(OH)_2$ 发生水化反应生成 M—S—H,使得 Mg、Si、O 元素有机结合在一起.

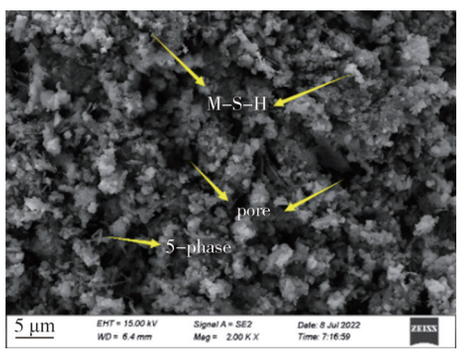
综合强度变化和微观测试结果,可得出以下结论:在 MOCM 中掺入 10% 的 HBSA 可以促进 MOCM 内部水化反应,生成更多的 M—S—H 凝胶,充分扩散填充在晶体和纤维纵横交错的骨架之中,构成了胶体-晶体-纤维交错连生的整体,调整了界面的结构,提高了纤维基体间的黏结,强化了界面黏结能力,且减缓浸水环境造成的黏结强度损失.

2.2.2　MOCM 黏结强度时变模型

变厚度组试件黏结强度变化如图 12 所示,各组试件浸水前 10 d 黏结强度下降幅度较大,后趋于平稳,而材料失效是一个复杂的渐进变化过程,材料中



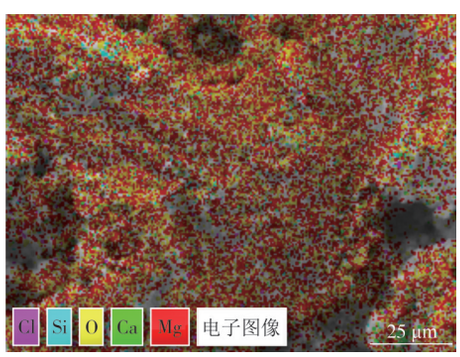
(a)无 HBSA(60 d)



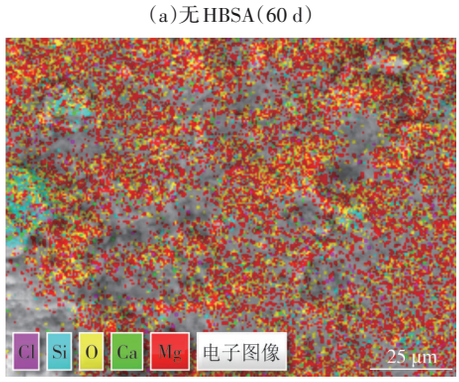
(b)有 HBSA(60 d)

图 10　浸水 60 d 后 MOCM 的 SEM-EDS 图谱

Fig.10　SEM-EDS patterns of MOCM after 60 d immersion in water



(a)无 HBSA(60 d)



(b)有 HBSA(60 d)

图 11　MOCM 的元素映射图谱

Fig.11　Elemental mapping of MOCM

的应力和应变不断积累,在到达材料的破坏点之后,损伤开始发生,材料内部形成微观裂纹,随着载荷继

续增加,裂纹不断扩展,最终导致材料破坏[18-19].这一过程涉及非线性应力、应变变化,裂纹起始和扩展过程等问题,一般难以进行解析分析.因此,数值拟合已经成为分析材料失效过程的重要手段之一[20].

采用polynomial模拟MOCM黏结强度退化过程,首先通过线性回归进行拟合,结果如图13所示,各组拟合所得线性函数及相关性系数R^2如表5所示,线性回归的误差分析如式(2)所示:

$$E\left(Y-\hat{Y}\right)^2=E\left[f(X)+\varepsilon-\hat{f}(X)\right]^2=\left[f(X)-\hat{f}(X)^2\right]+\mathrm{Var}(\varepsilon) \tag{2}$$

其中,$E\left(Y-\hat{Y}\right)^2$表示回归模型中不可减少误差,$f(X)-\hat{f}(X)^2$表示可减少误差.预测带不仅衡量模型参数中不可以减少的误差,而且衡量可以通过回归减少的误差;而置信带仅衡量了可以减少的误差;预测带过宽,说明其不可减少误差过大,且R^2偏小.综上所述,线性回归模型不能较客观地反映MOCM黏结强度退化过程.

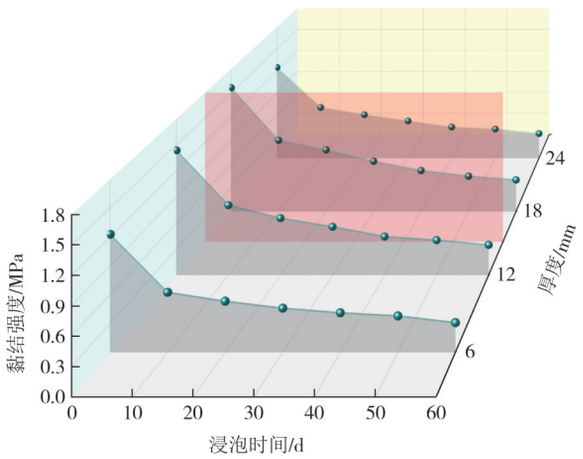
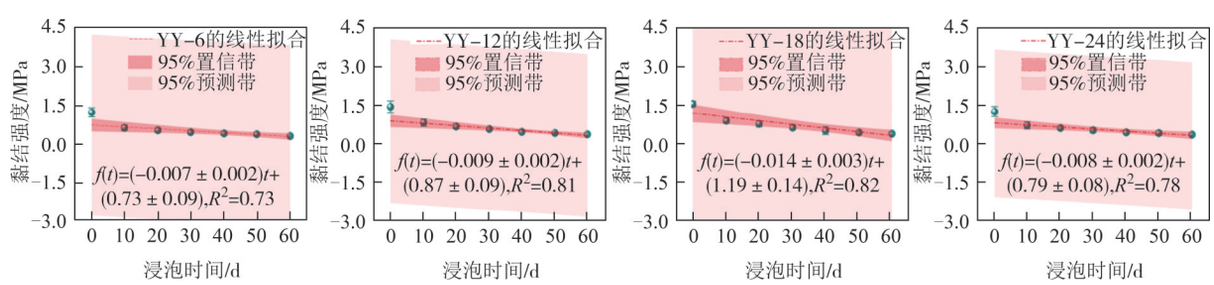


图12 变厚度组试件黏结强度变化

Fig.12 Variation of bond strength in variable thickness group specimen



(a)YY-6 (b)YY-12 (c)YY-18 (d)YY-24

图13 线性拟合结果

Fig.13 Linear fit results

提高多项式最高幂次进行拟合,结果如图14所示,形如三次多项式$f(t)=at^3+bt^2+ct+d$的黏结强度退化函数模型能更好地吻合其黏结强度变化规律,且R^2均达到0.95以上,其中,t表示浸水天数,a、b、c、d为系数,各组系数及R^2如表5所示.

用MATLAB模拟MOCM厚度(x)以及浸水时间(y)双变量影响下的黏结强度(z)退化过程,已测得z值(x×y)为4×7的矩阵,对于x、y,根据测试取样间隔进行非均匀网格化划分,使得各变量能够一一对应,对整体再次进行网格划分,运行plot函数,得到拟合曲面如图15所示.设置MOCM厚度间隔6为越阶,曲面基本可以反映黏结强度退化过程,缩小越阶为0.6以后,网格连接处过渡更加平滑自然,说明较小的越阶曲面能够更好地模拟厚度和浸泡时间双自变量影响下试件黏结强度的变化过程.

表5 各组拟合系数

Tab. 5 Fitted coefficients for each group

分组	系数a/10^{-4}	系数b/10^{-4}	系数c/10^{-4}	系数d/10^{-4}	R^2
YY-6	−0.12±0.04	−0.07±0.04	−0.11±0.05	−0.08±0.03	0.96
YY-12	13.40±4.28	9.19±3.73	13.50±5.11	10.50±3.42	0.97
YY-18	−529.90±124.00	−471.40±120.70	−618.30±134.80	469.90±101.80	0.98
YY-24	11 255.10−12±1 047.90	12 981.30±1 252.10	15 056.00±942.00	11 692.20±944.30	0.97

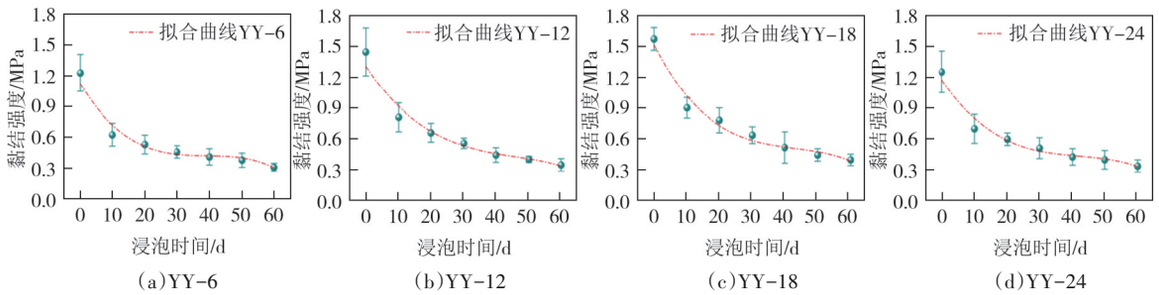


图 14　三次多项式拟合

Fig.14　Cubic polynomial fit results

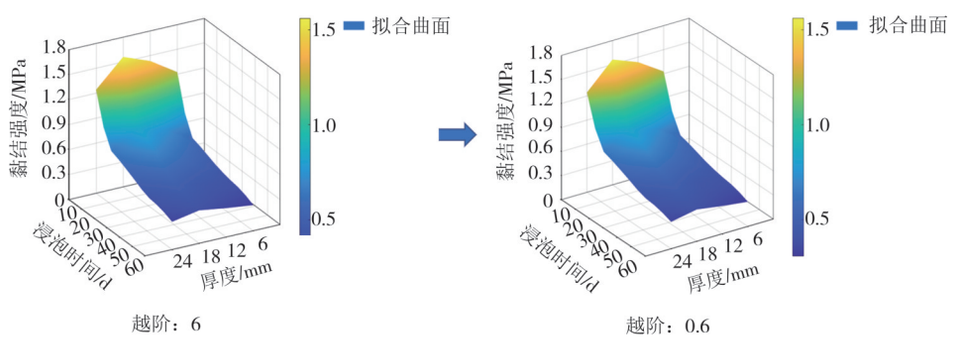


图 15　不同越阶下的拟合曲面

Fig.15　Fitting surfaces at different steps

3　结论

1）MOCM-NC 试件黏结强度在浸水后的前 10 d 有大幅度下降，10 d后退化速度趋于缓和，界面黏结强度有较大幅度的下降，在 MOCM 中掺入 10% 的 HBSA 以及在黏结面涂刷 YJ-302 界面剂可以在提高黏结强度的同时，延缓了黏结性能劣化的速率.前者的加强效果更好，同时掺入 HBSA 和涂刷 YJ-302 界面剂的 MOCM 对照组黏结性能最好.

2）界面剂与水泥有良好的相容性，使用少量的 YJ-302 作为界面剂涂刷在黏结界面后，在界面层形成了胶体-晶体交错连生的共聚层，降低了空隙率，优化了界面的结构，从而提高界面的黏结力.HBSA 中含有较多的活性 SiO_2，能够与 MOCM 的水化产物发生二次水化反应，生成 M—S—H 凝胶，足量的 M—S—H 凝胶可以均匀地包裹在 5 相晶体表面并填充晶体之间的孔隙，使结构更加密实，提高了 MOCM-NC 的黏结性能.

3）在 MOCM 中掺入 HBSA，在黏结面涂刷 YJ-302 界面剂，且砂浆厚度为 18 mm 时的试件（即 YY-18 组）黏结性能最好，基于三次多项式形式的函数时变模型能较好地反映 MOCM-NC 试件在浸水环境下的黏结强度退化规律，最优组 YY-18 的相关性系数 R^2 达到 0.98.经 MATLAB 中网格化处理后，较小的越阶可以模拟反映厚度和浸泡时间双自变量影响下 MOCM-NC 试件的黏结强度退化规律.

参考文献

[1]　白羿雄，姚晓华，姚有华，等. 青稞抗倒伏性状的基因型差异[J]. 中国农业科学，2019，52(2)：228-238.
BAI Y X，YAO X H，YAO Y H，et al. Difference of traits relating to lodging resistance in hulless barley genotypes[J]. Scientia Agricultura Sinica，2019，52(2)：228-238.(in Chinese)

[2]　WU D Y，YU L W，GUO L，et al. Effect of highland barley on rheological properties，textural properties and starch digestibility of Chinese steamed bread[J]. Foods (Basel，Switzerland)，2022，11(8)：1091.

[3]　李海朝，徐贵钰，汪航. 青稞秸秆化学成分及纤维形态研究[J]. 生物质化学工程，2010，44(2)：40-42.
LI H C，XU G Y，WANG H. Study on chemical components and fiber morphology of highland barley stalk[J]. Biomass Chemical Engineering，2010，44(2)：40-42.(in Chinese)

[4]　OBADI M，QI Y J，XU B. Highland barley starch (Qingke)：structures，properties，modifications，and applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2021，185：725-738.

[5]　GUO Y Y，ZHANG Y X，SOE K. Effect of sodium

monofluorophosphate and phosphates on mechanical properties and water resistance of magnesium oxychloride cement [J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 129: 104472.

[6] CORDEIRO G C, TOLEDO FILHO R D, TAVARES L M, et al. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars [J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30(5): 410-418.

[7] PRAVEENKUMAR T R, VIJAYALAKSHMI M M, MEDDAH M S. Strengths and durability performances of blended cement concrete with TiO_2 nanoparticles and rice husk ash [J]. Construction and Building Materials, 2019, 217: 343-351.

[8] AGWA I S, OMAR O M, TAYEH B A, et al. Effects of using rice straw and cotton stalk ashes on the properties of lightweight self-compacting concrete [J]. Construction and Building Materials, 2020, 235: 117541.

[9] 曹锋,乔宏霞,王鹏辉,等. 新型活性混合材料青稞秸秆灰的制备及性能[J]. 工程科学与技术,2022,54(4):155-163.
CAO F, QIAO H X, WANG P H, et al. Preparation and properties of highland barley straw ash as new active mixed materials [J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, 54(4): 155-163. (in Chinese)

[10] 翁睿,祝颖丹,李学梅. 玻璃纤维增强氯氧镁复合材料界面粘接性能的研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2001(4):19-21.
WENG R, ZHU Y D, LI X M. Study on interfacial adhesive strength of glass fiber reinforced magnesium oxychloride composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2001(4): 19-21. (in Chinese)

[11] ZHOU W G, YE Q Q, SHI S Q, et al. A strong magnesium oxychloride cement wood adhesive via organic-inorganic hybrid [J]. Construction and Building Materials, 2021, 297: 123776.

[12] 徐金霞,冯伟,蒋林华,等. 表面活性剂对水泥浆体结合氯离子性能的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2017,44(12):74-81.
XU J X, FENG W, JIANG L H, et al. Effect of surfactants on property of binding chloride in cement paste[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2017, 44(12): 74-81. (in Chinese)

[13] CAO F, QIAO H X, SHU X Y, et al. Potential application of highland barley straw ash as a new active admixture in magnesium oxychloride cement [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 59: 105108.

[14] 李学梅, 王继辉, 翁睿, 等. EVA乳胶液对纤维增强氯氧镁水泥界面性能的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(4): 67-71.
LI X M, WANG J H, WENG R, et al. Effect of EVA emulsoid on the interfacial strength of the glass fiber reinforced magnesian oxychloride cement composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4): 67-71. (in Chinese)

[15] BERNARD E, LOTHENBACH B, CHLIQUE C, et al. Characterization of magnesium silicate hydrate (M—S—H) [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 116: 309-330.

[16] NIED D, ENEMARK-RASMUSSEN K, L'HOPITAL E, et al. Properties of magnesium silicate hydrates (M—S—H) [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 79: 323-332.

[17] 曹锋, 乔宏霞, 李双营, 等. 青稞秸秆灰-氯氧镁水泥复合材料盐冻耦合损伤强度特性及孔隙特征[J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2972-2987.
CAO F, QIAO H X, LI S Y, et al. Strength and pore characteristics of highland barley straw ash-magnesium oxychloride cement composite under salt freezing coupling damage [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2972-2987. (in Chinese)

[18] ARSON C. Generalized stress variables in continuum damage mechanics[J]. Mechanics Research Communications, 2014, 60: 81-84.

[19] ZHAN Z X, HU W P, LI B K, et al. Continuum damage mechanics combined with the extended finite element method for the total life prediction of a metallic component[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2017, 124/125: 48-58.

[20] 余远锋,郑晓亚,李鹏,等. 基于多项式型退化函数的脆性断裂相场模型[J]. 西北工业大学学报,2022,40(5):980-989.
YU Y F, ZHENG X Y, LI P, et al. Phase field model of brittle fracture based on polynomial degradation function[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2022, 40(5): 980-989. (in Chinese)