

低活性氧化镁膨胀剂对混凝土微结构、收缩和耐久性的影响

焦茂鹏^{1,2}, 王鹏刚¹, 田 砾¹, 崔东波³, 赵铁军¹, 孙晓光³

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189;
3. 山东京博环保材料有限公司, 山东 滨州 256500)

摘 要: 混凝土中掺入氧化镁膨胀剂(MEA)是解决混凝土收缩开裂引起性能劣化的有效方式之一。S 型 MEA 由于水化活性较低, 可以长时间提供稳定的微膨胀补偿收缩, 因此被较多地应用于工程中。将 S 型 MEA 以 4%、5%、6% (质量分数) 的掺量掺入混凝土中, 系统研究了 S 型 MEA 对混凝土的微观结构与力学性能、收缩性能及耐久性能等宏观性能的影响。结果表明: 水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结晶生长使混凝土微观孔隙产生膨胀, S 型 MEA 掺量 5% 时混凝土 28 d 孔隙率由 7.93% 增大到 10.63%, 因此水化早期混凝土强度降低, 抗氯离子渗透能力降低; 同时, 混凝土 10~50 nm 范围内孔隙数量降低, 混凝土的收缩性能得到改善, S 型 MEA 掺量为 4%、5%、6% 时自收缩分别降低了 25.66%、18.58%、46.02%。随着 S 型 MEA 的不断水化, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 逐渐的填充作用降低混凝土孔隙率, 提高了混凝土后期强度; 然而随着 S 型 MEA 掺量提高, 未水化的 MgO 引起的膨胀与冻融作用或硫酸盐侵蚀作用耦合时, 则对混凝土耐久性能存在不利影响。最后, 给出了 S 型 MEA 混凝土的收缩模型和氯离子渗透系数模型, 可结合短龄期试验用于预测混凝土长期性能, 对工程应用具有一定指导作用。

关键词: 氧化镁膨胀剂; 收缩性能; 耐久性; 混凝土

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2905-09

网络出版时间: 2023-08-14



Influence of S-type Magnesia Expansive Agent on Micro-structure, Shrinkage and Durability of Concrete

JIAO Maopeng^{1,2}, WANG Penggang¹, TIAN Li¹, CUI Dongbo³, ZHAO Tiejun¹, SUN Xiaoguang³

(1. Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

3. Shandong Chambroad Eco-Friendly Materials Co., Ltd. Binzhou 256500, Shandong, China)

Abstract: Incorporating magnesia expansive agents (MEA) into concrete is one of the effective ways to solve the deterioration of concrete performance due to cracking caused by shrinkage. S-type MEA can provide a stable micro-expansive to compensate for shrinkage of concrete over a long period of time because of the low activity of hydration, which is widely used in engineering. In this paper, S-type MEA was mixed with concrete at different MEA contents (*i.e.*, 4%, 5% and 6%, mass fraction). The effect of MEA on the microstructure and macroscopic properties (*i.e.*, mechanical, shrinkage and durability) of concrete was investigated. The results show that the crystal growth of the hydration product magnesium hydroxide expands the microscopic pores of concrete with MEA, and the porosity of concrete increases from 7.93% to 10.63% at 28 d when the MEA content is 5%. Therefore, the concrete strength before 28 d and the resistance to chloride ion penetration are reduced. Also, the content of pores in the range of 10–50 nm decreases, thus improving the shrinkage performance of the concrete. The autogenous shrinkage is reduced by 25.66%, 18.58% and 46.02% when the MEA content is 4%, 5%, and 6%, respectively. As the MEA hydrates continuously, the gradual filling effect of magnesium hydroxide reduces the porosity and improves the strength of concrete with MEA. However, swelling from un-hydrated MEA is coupled with the effect of either freeze-thaw cycles or sulfate attack with increasing the MEA content, thus having a negative effect on the durability of concrete. In addition, the shrinkage model and chloride ion permeability coefficient model of concrete with MEA were also proposed to predict the long-term performance of concrete, thus having a certain guiding value on the engineering applications.

Keywords: magnesia expansive agents; shrinkage; durability; concrete

收稿日期: 2023-04-26。 修订日期: 2023-05-05。

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目(ZR202103020358)。

第一作者: 焦茂鹏(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王鹏刚(1982—), 男, 博士, 副教授

Received date: 2023-04-26. Revised date: 2023-05-05.

First author: JIAO Maopeng (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: jiaomp1994@163.com;

Correspondent author: WANG Penggang (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangpenggang007@163.com

自 20 世纪 70 年代, 众多基础设施或重大工程逐渐出现过早破坏的现象^[1-2], 裂缝是影响混凝土结构失效的主要因素之一^[3], 其中因收缩变形引起的裂缝约占 80%^[4-5]。此外, 大体积混凝土内部水化产生的热量散失缓慢, 温度下降过程可持续几年甚至几十年^[6], 预埋冷却水管、加强养护等措施在能耗、工期、人力及成本方面给工程带来诸多不利影响^[7-9]。因此, 有效控制混凝土的收缩变形, 可明显降低混凝土开裂风险, 降低混凝土生产使用过程中的能耗, 促进建筑行业的可持续发展。

为有效补偿混凝土收缩, 降低混凝土开裂风险^[10-11], 在混凝土中掺入膨胀剂被视为经济有效的措施之一^[12-13]。然而, 以钙矾石为膨胀源的膨胀剂在水化速度、需水量及稳定性等方面存在诸多限制。氧化镁类膨胀剂(MEA)是以菱镁矿或白云岩为原料, 经适宜温度煅烧、磨细形成的白色粉状 MgO, 水化形成 Mg(OH)₂ 产生体积膨胀。MEA 水化速率低、需水量小、膨胀总量大, 水化产物 Mg(OH)₂ 化学性质稳定, 混凝土的膨胀可持续稳定进行^[14-15]。通常来说, MEA 的烧制温度越高、高温下保温时间越长, 其活性指标越大, 水化活性则越小^[16-17]。因此, 可根据实际工程需求, 选择氧化镁的煅烧温度, 实现对其水化速度、膨胀过程以及最终膨胀量的有效调控。

1982 年, 研究人员发现吉林白山水电站重力拱坝坝体水泥中含有 4.72% 的氧化镁, 从而有效补偿了严寒环境下温降引起的收缩^[18]。Chen 等^[19-20]结合 20 余座大中型水利水电工程应用案例, 充分证明 MEA 适用于水工混凝土。鉴于大体积混凝土的水化特性, 常选用活性较低、后期膨胀量较大的 S 型 MEA, 以补偿大体积混凝土长龄期的收缩。

刘加平等^[21]建议在确保安定性合格的前提下, MEA 掺量应不超过 8%。李方贤等^[22]研究发现 MEA 掺量在 4%~6% 范围时, 可较好地改善混凝土收缩性能。曹丰泽等^[23]研究发现低水胶比会降低 MgO 水化程度, 高水胶比会过快消耗 MgO, 水胶比过高或者过低均会降低 MgO 的补偿收缩。莫立武等^[24]研究表明 MEA 在掺量、类型均适宜的情况下, 可提高混凝土力学性能, 降低混凝土渗透性并提高混凝土抗冻性能。然而, Choi 等^[25]研究发现 S 型 MEA 水化缓慢, 掺入混凝土后可提高抗氯离子渗透与抗硫酸盐侵蚀性能, 但对抗冻性能存在不利影响。可见, MEA 对混凝土耐久性能的影响机制仍存在一定的争议。

本研究选取 S 型 MEA, 分别以 4%、5%、6% 掺量加入混凝土中, 研究其对混凝土力学性能、收缩性能以及耐久性能的影响, 结合混凝土微观结构演变, 探究 S 型 MEA 对混凝土性能的影响机制。

1 实验

1.1 原材料及配合比

所用水泥为 P-II 52.5 硅酸盐水泥, 其化学成分如表 1 所示; 细骨料为细度模数 2.6 的河砂, 粗骨料为 5~20 mm 连续级配的玄武岩; 减水剂为聚羧酸系高效减水剂, 减水率为 30%; 拌合用水为自来水。S 型 MEA 的反应时间为 250 s, 细度(80 μm 方孔筛筛余)为 3.6%, 化学成分如表 2 所示。混凝土配合比如表 3 所示, S 型 MEA 采用外掺方式, 掺量分别为 4%、5%、6%。

表 1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical compositions of cement w/%								
CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
60.87	4.47	2.71	18.48	2.73	2.11	0.75	0.19	7.69

w is mass fraction.

表 2 S 型 MEA 的化学组成

Table 2 Chemical compositions of S-type MEA w/%								
MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	SO ₃	Cl	MnO	LOI
88.70	0.47	1.23	4.00	4.35	0.70	0.29		0.26

1.2 方法

按照设计的混凝土配合比成型不同尺寸混凝土试块。混凝土在模具中浇筑 24 h 后拆模, 随后放入标准养护室, 养护至对应龄期。

水化产物分析采用水灰比为 0.4 的水泥净浆, S 型 MEA 掺量为 5%, 养护至 3、7、14、28 d 后经破碎、粉磨至 200 目以下, 采用 Panalytical X'Pert Powder X 射线衍射仪(XRD)与 IFS 66/S 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)测试水泥浆体水化产物。混凝土试块养护至 28 d 龄期时, 采用 Poremaster-GT6.0 压汞仪测试孔结构; 采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)观察混凝土的表面微观形貌。

混凝土抗压试验与劈裂抗拉试验所用混凝土试块尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm。混凝土自收缩与干燥收缩采用立式混凝土收缩仪, 所用试块尺寸为 100 mm×100 mm×515 mm, 拆模后立即测试其初始长度, 随后将测试自收缩的试块用铝箔纸密封, 前 14 d 每天测量 1 次, 随后按照龄期逐渐减小测试频率。混凝土耐久性试验均参照 GB/T 50082 标准, 采用直径 100 mm、高度 50 mm 的试块进行抗氯离子渗透性试验(RCM 法), 分别采用 100 mm×

100 mm×100 mm 和 100 mm×100 mm×400 m 试块进行抗硫酸盐侵蚀试验与抗冻融性能试验。

2 结果及讨论

2.1 S 型 MEA 对水泥浆体水化进程的影响

水泥浆体掺入 S 型 MEA 前后 XRD 测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看出，浆体中主晶相均为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。随着水泥不断水化，浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰的强度逐渐增强。因为水化活性较低，S 型 MEA 掺入前后水泥浆体水化特征基本一致，因此对早龄期水泥自身水化影响较小。同时，随着 S 型 MEA 不断水化，28 d 龄期时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对应的衍射峰高度有所降低， MgO 对应的衍射峰为 $42.87^\circ(2\theta)$ 明显降低， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所对应的衍射峰 $50.75^\circ, 62.55^\circ(2\theta)$ 则显著增加，表明此时部分 MgO 已经水化生成膨胀性产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

水泥浆体掺入 S 型 MEA 前后 FTIR 测试结果如图 2 所示。 650 cm^{-1} 处对应硅酸二钙(C_2S)与硅酸三钙(C_3S)特征峰， 850 cm^{-1} 处对应铝酸三钙(C_3A)与铁铝酸四钙(C_4AF)特征峰。随着水泥水化的进行，两处峰值逐渐变小或消失。在 954 cm^{-1} 处出现了 Q^2 硅氧四面体中的 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰，表明此

时生成了 C-S-H 凝胶； $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽谱带由 H_2O 和氢氧化物中的 $\text{O}-\text{H}$ 基团的伸缩振动引起，其中 $3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 对应的吸收峰主要由 H_2O 引起，而 $3\ 643\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰代表着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的存在。随着水泥不断水化， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰逐渐增强，表明水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量增加； $1\ 140\text{ cm}^{-1}$ 处对应的硫酸盐特征峰逐渐消失并转换为 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 处的钙矾石特征峰^[26-27]。水泥浆体中掺入 S 型 MEA 后(图 2 b)， $3\ 643\text{ cm}^{-1}$ 处对应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 峰值相对降低，与 XRD 测试结果一致，其它水化特征与未掺加 S 型 MEA 时基本一致。但是，在 $1\ 463\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 920\sim 2\ 950\text{ cm}^{-1}$ 与 $3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 等处出现较弱的 MgO 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征峰。这进一步表明低活性的 S 型 MEA 对水泥水化影响较小。

2.2 S 型 MEA 对混凝土孔结构与表面形貌的影响

S 型 MEA 掺入前后混凝土的孔径分布如图 3 所示。可以看出，掺入 S 型 MEA 后，10~50 nm 范围内的孔隙数量减少，而 50~100 nm 范围内孔隙数量增加，大于 100 nm 的孔隙数量未出现明显变化；最可几孔径从 33 nm 右移到 45 nm，且孔隙分布离散程度显著降低；总进汞量从 0.034 8 mL/g 增加到 0.0485 mL/g；28 d 龄期混凝土的孔隙率由 7.93% 变

表 3 混凝土配合比
Table 3 Mix proportion of concrete

Sample	Water/cement ratio	Mix proportion/(kg·m ⁻³)					
		Water	Cement	MEA	Sand	Coarse aggregate	SP
Reference	0.40	152	380	0	653	1 213	1.52
S4	0.40	152	380	15.2	653	1 213	1.52
S5	0.40	152	380	19.0	653	1 213	1.52
S6	0.40	152	380	22.8	653	1 213	1.52

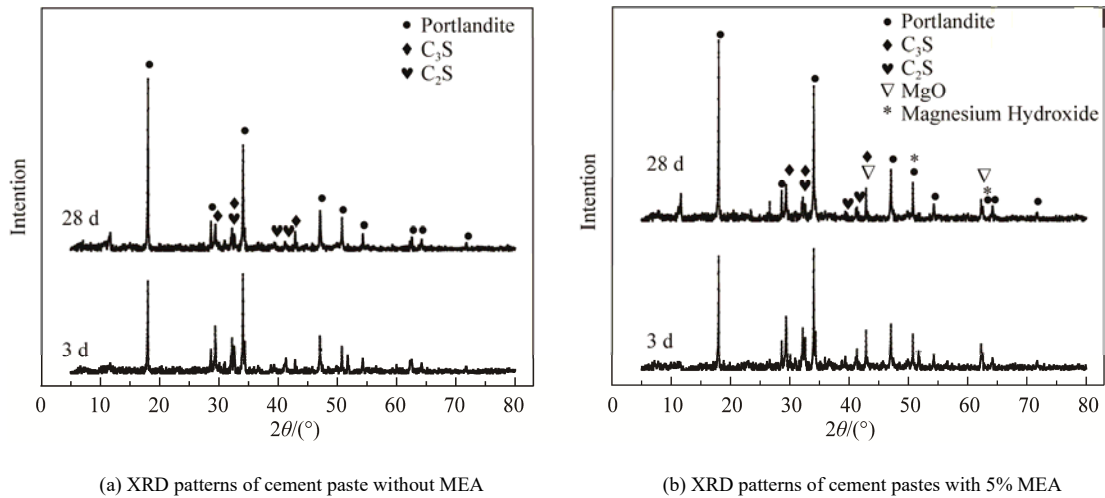


图 1 水泥净浆的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of cement pastes

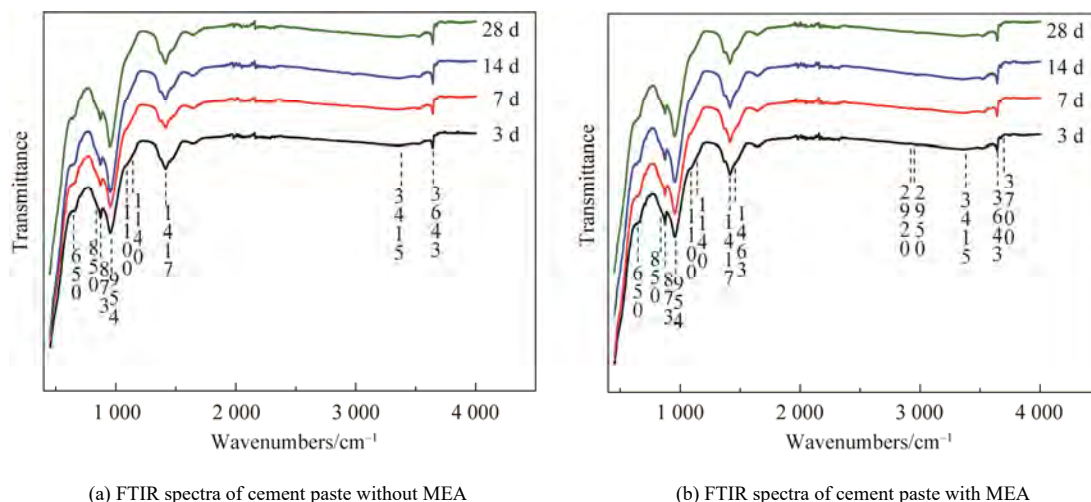


图2 水泥净浆的 FTIR 谱
Fig. 2 FTIR spectra of cement pastes

为 10.63%。可见, S 型 MEA 的掺入明显改变了混凝土的孔结构分布, 这会进一步影响混凝土的抗压强度, 收缩性能以及耐久性能。S 型 MEA 在 10~50 nm 的孔隙中产生膨胀, 该范围内孔隙的直径增加, 从而造成混凝土浆体的孔隙率增大。因此, 混凝土中掺入 S 型 MEA 时, 在早期会相对提高混凝土孔隙率; 而随着水化龄期的增长, 掺入 S 型 MEA 的混凝土孔隙率降低, 相关研究表明, 360 d 时混凝土孔隙率可比普通混凝土降低 10% 以上^[25]。

混凝土微观形貌如图 4 所示。从图 4 可以看出, 掺入 S 型 MEA 前后混凝土内部均能观察到长度 5 μm 左右的六方片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, 其层间较弱连接导致其对水泥石强度的贡献很小, 主要起到增强骨架的作用。掺入 S 型 MEA 后, 3 d 龄期时(图 4c)能观察到部分未水化的 MgO 颗粒; Mg^{2+} 不断向 MgO 颗粒远处扩散, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不断生成结晶并逐渐生长

($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在碱性浆体中为长度约 300 nm, 厚度约 50 nm 的六边形片状结构), 并逐渐填充在附近的孔隙中, 产生膨胀使结构致密。从图 4 d 能明显观察到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相互交叠而成的支架状结构。

2.3 S 型 MEA 对混凝土宏观性能的影响

2.3.1 对混凝土力学性能的影响 S 型 MEA 对混凝土抗压强度与劈裂抗拉强度的影响如图 5 所示。混凝土中掺入 S 型 MEA 后, 混凝土 28 d 抗压强度明显低于未掺加 S 型 MEA 的混凝土, 说明 S 型 MEA 对混凝土早期强度存在不利影响。S 型 MEA 掺量为 4% 时, 早期混凝土的抗压强度显著降低。这是因为 MgO 水化形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 使 10~50 nm 范围内的孔隙产生膨胀, 孔隙率增加, 导致混凝土抗压强度降低。然而, 随着掺量的提高, S 型 MEA 的填充作用使其对混凝土抗压强度的影响变小, 此时生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也起到填充作用。因此, 随着龄期

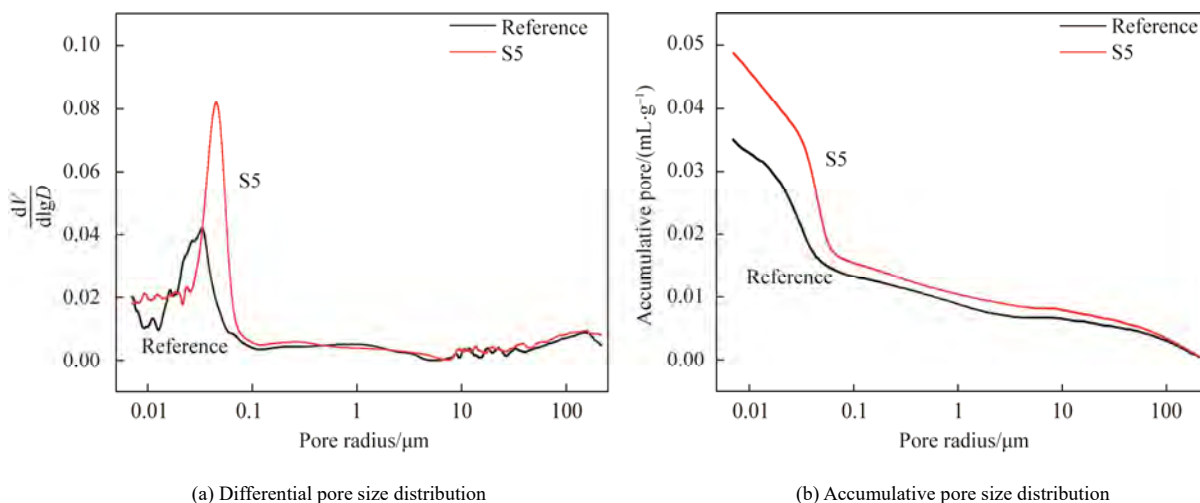


图3 S 型 MEA 对混凝土孔径的影响
Fig. 3 Effects of MEA on pore size distribution of concrete

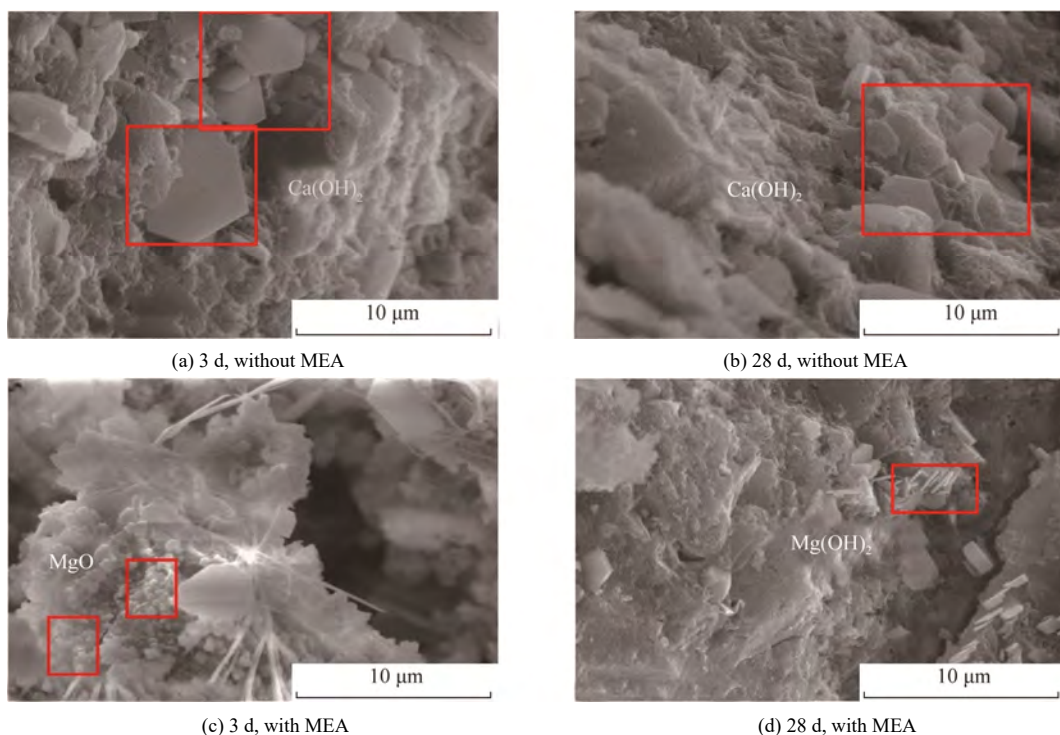


图 4 混凝土微观形貌

Fig. 4 Morphology of concretes

的增加, 84 d 时掺入 S 型 MEA 前后混凝土抗压强度基本一致, 表明 S 型 MEA 可提高混凝土的后期强度。混凝土劈裂抗拉强度的变化与抗压强度规律基本相同, 84 d 龄期时, S 型 MEA 掺量为 4%、5%、6% 时混凝土劈裂抗拉强度分别提高了 5.37%、8.81%、5.50%。混凝土中掺入 S 型 MEA 后, 其力学性能演变规律与文献中的结论相一致^[28]。

因此, S 型 MEA 对混凝土强度的影响与龄期密切相关。一方面, 其水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不具备胶凝特性^[10], 且 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的膨胀作用会增大早龄期混凝土的孔隙率, 降低了早龄期混凝土的强度。另一方面, 随着 MgO 不断水化, 水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结晶不断生长并填充混凝土孔隙, 从而使混凝土更密实, 提高了混凝土后期强度。

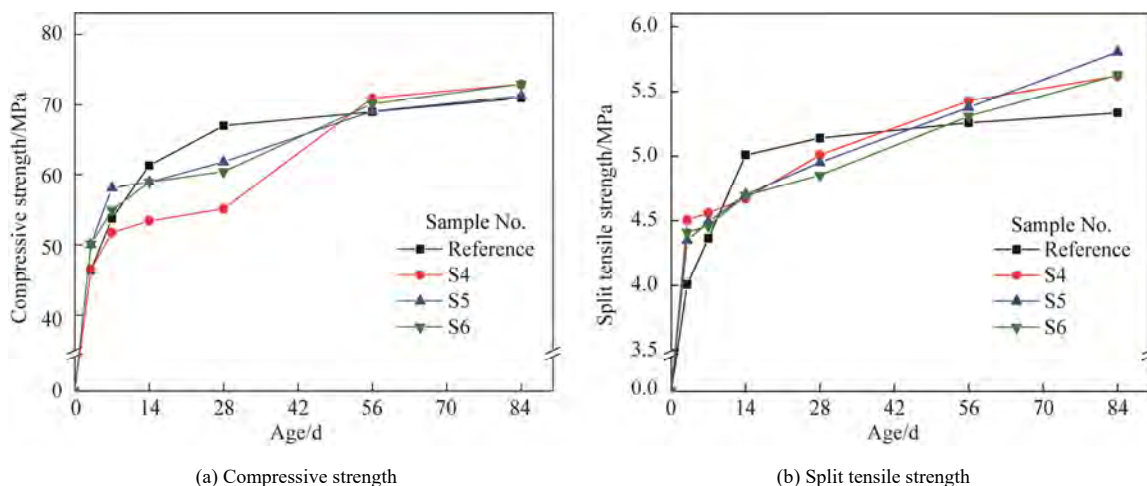


图 5 混凝土力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of concretes

2.3.2 对混凝土收缩性能的影响 S 型 MEA 对混凝土收缩性能的影响如图 6 所示。其中, 干燥收缩等于干燥环境下测得的总收缩减去混凝土的自收缩。从图 6a 可以看出, S 型 MEA 的掺入有效降低

了混凝土的自收缩。S 型 MEA 掺量为 4%、5%、6% 时, 混凝土 153 d 自收缩分别降低了 25.66%、18.58%、46.02%。因此, S 型 MEA 能够明显改善混凝土的自收缩性能, 从而降低混凝土因自收缩变

形引起的开裂风险。同时,从图 6b 可以看出,S 型 MEA 对混凝土干燥收缩性能影响较小。

混凝土自收缩主要与自身水化引起的混凝土内部湿度变化有关。一般认为,混凝土内部湿度越低,对应的失水孔径则越小,毛细孔负压则越大,从而引起更大的收缩^[29]。混凝土自收缩主要与 5~50 nm 范围孔的含量相关^[30–31]。而 S 型 MEA 的掺入显著降低了混凝土 10~50 nm 范围内孔隙数量,因此 S 型 MEA 的掺入明显降低了混凝土的自收缩。

混凝土收缩性能在实际工程中极为关键,而收缩性能试验普遍需要较长龄期的测试^[32]。可以将混凝土短期的收缩性能和收缩模型相结合,从而对长龄期混凝土收缩性能进行有效预测。双曲线模型是有效模型之一^[32–33],如式(1)所示。

$$\varepsilon_t = \frac{at}{b+t} \quad (1)$$

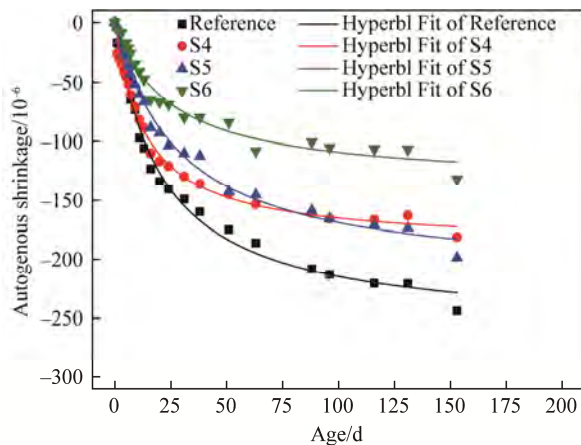
式中: ε_t 为龄期为 t 时对应的收缩值, 10^{-6} ; a 为最终收缩数值, 10^{-6} ; b 为达到最终收缩数值一半时对应的龄期, d 为天。

将收缩试验数据结果与公式(1)进行拟合,具体数值如表 4 所示。可以看出,拟合曲线与试验数据基本吻合,自收缩与干燥收缩数据的相关系数分别

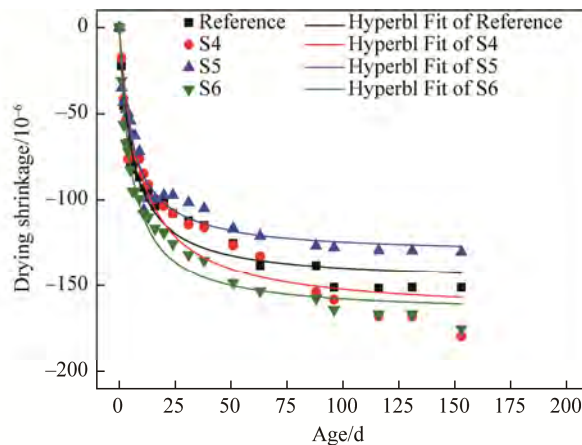
在 0.976、0.930 以上。同时,S 型 MEA 掺入后混凝土自收缩最终数值 a_1 显著降低,S 型 MEA 对混凝土的干燥收缩最终数值 a_2 的影响则不明显。

2.3.3 对混凝土抗冻性能的影响 如图 7 所示,混凝土抗冻性能采用质量损失率与相对动弹性模量来表征。从图 7 可以看出,各组混凝土的质量损失率均低于 GB/T 50082 中 5% 的破坏标准。与对照组相比,混凝土中掺入 4%、5%、6% S 型 MEA 后质量损失分别降低 45.31%、18.58%、25.78%。说明 S 型 MEA 的掺入可以减少混凝土在冻融循环中的表面剥落现象。

从图 7b 可以看出,S 型 MEA 掺量为 4%、5% 时可提高混凝土的抗冻能力。这是因为,适量的 S 型 MEA 在混凝土中形成微膨胀导致混凝土中孔的数量增加,从而缓解了冻融循环作用下的冻胀压力。当 S 型 MEA 掺量为 6% 时,100 次冻融循环后混凝土相对动弹性模量迅速下降,200 次循环后已低于 GB/T 50082 中 60% 的破坏标准。表明 S 型 MEA 掺量过高时,水化生成的 $Mg(OH)_2$ 数量增加,过量的 $Mg(OH)_2$ 结晶生长对混凝土孔隙施加膨胀压力,与冻融循环作用相叠加后,加速了混凝土的劣化进程。所以,在严寒地区应控制混凝土中的 S 型 MEA 掺量。



(a) Autogenous shrinkage



(b) Drying shrinkage

图 6 混凝土收缩性能

Fig. 6 Shrinkage properties of concretes

表 4 混凝土收缩性能拟合结果

Table 4 Fitting results of shrinkage of concrete

Sample	Autogenous shrinkage			Drying shrinkage		
	a_1	b_1	R^2	a_2	b_2	R^2
Reference	260.30	21.15	0.992 2	148.18	6.01	0.959 4
S4	187.86	13.78	0.991 2	166.43	9.32	0.930 1
S5	217.60	28.83	0.991 9	131.75	5.88	0.951 8
S6	136.17	24.65	0.976 0	166.62	5.56	0.972 4

2.3.4 对混凝土抗氯离子侵蚀性能的影响 不同配比混凝土的氯离子渗透系数如图 8 所示。可以看出,S 型 MEA 掺量为 4% 时,28 d 龄期时混凝土氯离子渗透系数比对照组提高了 18.94%,这是因为在 S 型 MEA 掺量较低时,水化产物 $Mg(OH)_2$ 的膨胀造成混凝土中大孔的数量增加,从而对混凝土抗渗透性能带来不利影响。随着 S 型 MEA 掺量的增加,28 d 龄期混凝土氯离子渗透系数有效降低。这是因

为, 随着 S 型 MEA 的不断水化, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结晶生长, 填充混凝土孔隙, 阻隔氯离子传输通道。所以,

在氯盐侵蚀环境中使用 S 型 MEA 时, 建议其掺量不低于 5%。

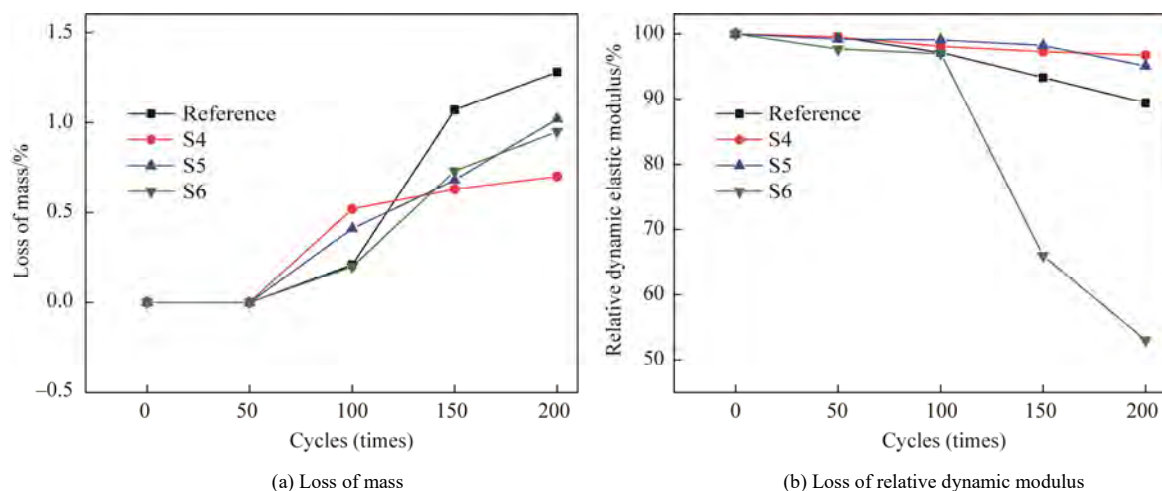


图 7 混凝土抗冻性能

Fig. 7 Resistance to freeze-thaw cycles of concretes

研究表明^[34-35], 混凝土的氯离子渗透系数随龄期演变规律符合公式(2)

$$D_t = D_0 \times \left(\frac{t_0}{t} \right)^\alpha \quad (2)$$

式中: D_t 为龄期 t 时对应的混凝土氯离子渗透系数; D_0 为初始龄期 t_0 时对应的混凝土氯离子渗透系数; α 为龄期衰减指数。

拟合结果证明, 公式(2)与试验数据吻合程度较高, 同时给出了不同 S 型 MEA 掺量下混凝土的龄期衰减系数。因此, 可将较短龄期的试验数据与现有模型相结合, 实现掺加 S 型 MEA 的混凝土长龄期抗氯离子渗透性能的预测。

2.3.5 对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的影响 混凝土抗硫酸盐侵蚀性能分别用相对质量、相对动弹性模量与相对强度来表征, 如图 9 所示。从图 9 可以看出, 混凝土中掺入 S 型 MEA 后, 质量损失的变

化较小, 在 90 次循环后混凝土试块质量损失在 4%~6% 范围内。同时, 60 次循环后混凝土相对动弹性模量及相对强度则明显降低。说明虽然混凝土表

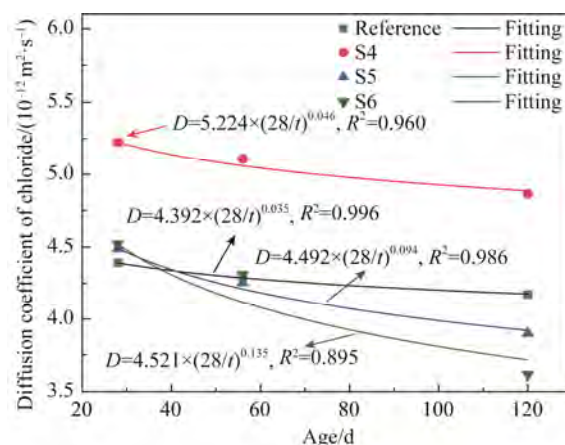


图 8 混凝土抗氯离子渗透性能

Fig. 8 Resistance to chloride ion penetration of concrete

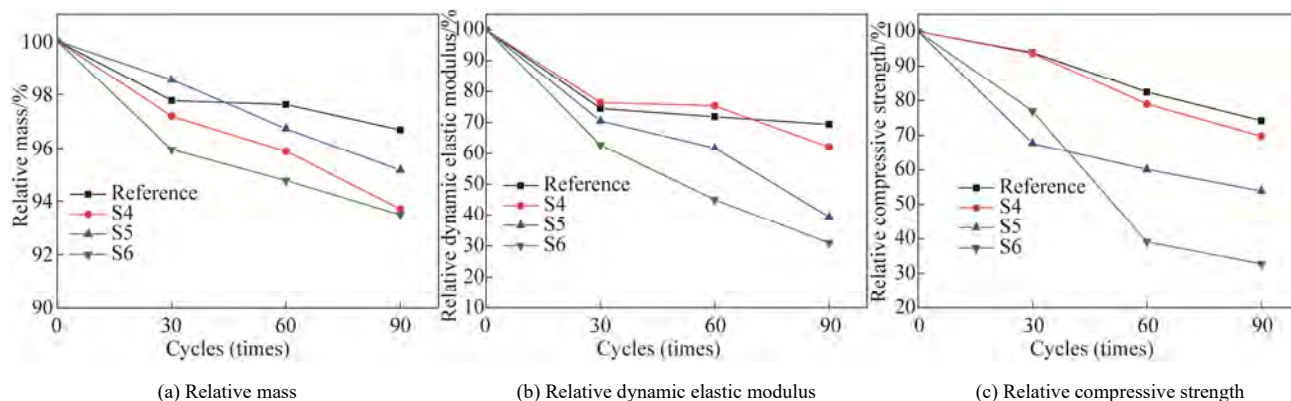


图 9 混凝土抗硫酸盐侵蚀性能

Fig. 9 Resistance to sulfate attack of concrete

面剥落不严重,但内部已经形成较多缺陷。经过 90 次循环后, S 型 MEA 掺量为 4%、5%、6% 时,混凝土相对动弹性模量分别下降到 62.10%、39.37%、30.95%,明显低于对照组混凝土;混凝土相对强度分别下降到 69.80%、53.84%、32.80%,均低于对照组混凝土。因此, S 型 MEA 掺量越高,混凝土抗硫酸盐侵蚀性能越差, S 型 MEA 的掺入对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能带来不利影响。

混凝土受到硫酸盐侵蚀时,硫酸根离子会在混凝土内部反应生成石膏或钙矾石,引起混凝土内部孔的膨胀。同样, S 型 MEA 的水化也会在混凝土内部产生膨胀,而 S 型 MEA 的水化活性较低, 28 d 之后混凝土内部仍存在部分未水化的氧化镁。两者的膨胀相叠加,加速了混凝土的破坏进程, S 型 MEA 掺量越高,这种破坏作用越明显。因此,如果混凝土服役环境中硫酸根离子浓度较高,应谨慎使用 S 型 MEA。

3 结论

本研究将 S 型 MEA 以 4%、5%、6% 掺量加入混凝土中以补偿混凝土收缩,随后对掺入 S 型 MEA 后混凝土的水化进程、微观结构、力学性能、收缩性能及耐久性能进行了系统研究,主要结论如下:

1) 由于 S 型 MEA 水化活性较低, S 型 MEA 对胶凝体系的早期水化进程和水化产物影响较小。

2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不具有胶凝性但具有膨胀性, 28 d 时混凝土中 50~100 nm 孔的含量增大, S 型 MEA 掺入后混凝土孔隙率增大,混凝土早期力学性能下降。

3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不断结晶生长从而补偿了混凝土收缩,因此 S 型 MEA 可有效改善混凝土自收缩性能。

4) MEA 的持续水化起到填充混凝土孔隙的作用,在一定程度上提高了混凝土后期强度和抗氯离子渗透性能。然而,掺入过量的 MEA 对混凝土抗冻性能以及抗硫酸盐侵蚀性能不利。

5) 试验结果与混凝土收缩模型、氯离子渗透系数衰减模型吻合度较高,证明了相关模型可用于混凝土长期性能的预测。

参考文献:

- [1] 江晨晖, 杨杨. 混凝土的自收缩与其抗压强度的相关性(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(11): 1671–1678.
JIANG Chenhui, YANG Yang. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(11): 1671–1678.
- [2] WANG L, LI G X, LI X, et al. Influence of reactivity and dosage of

MgO expansive agent on shrinkage and crack resistance of face slab concrete[J]. Cem Concr Compos, 2022, 126: 104333.

- [3] 曹丰泽, 阎培渝. 氧化镁膨胀剂对混凝土长期体积变化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1126–1132.
CAO Fengze, YAN Peiyu. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1126–1132.
- [4] 纪胜敏. 混凝土结构收缩应力计算与试验方法研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, .
JI Shengmin. Study on calculation and test method of shrinkage stress of concrete structure (in Chinese, dissertation). Qingdao: Qingdao University of Tehcnology, .
- [5] 侯东伟. 混凝土自身与干燥收缩一体化及相关问题研究[D]. 北京: 清华大学, .
HOU Dongwei. Study on the integration of concrete itself and drying shrinkage and related problems (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, .
- [6] 陈昌礼, 陈学茂. 氧化镁膨胀剂及其在大体积混凝土中的应用[J]. 新型建筑材料, 2007, 34(4): 60–64.
CHEN Changli, CHEN Xuemao. New Build Mater (in Chinese), 2007, 34(4): 60–64.
- [7] 薛立言, 代悦, 付雪松. 混凝土裂缝的预防和处理[J]. 混凝土, 2005(10): 95–96.
XUE Liyan, DAI Yue, FU Xuesong. Concrete (in Chinese), 2005(10): 95–96.
- [8] 王文仲, 李广军, 肖永, 等. 减缩剂与膨胀剂对 UHPC 性能影响规律研究[J]. 混凝土世界, 2018(7): 76–79.
WANG Wenzhong, LI Guangjun, XIAO Yong, et al. Build Decor Mater World (in Chinese), 2018(7): 76–79.
- [9] 刘加平, 田倩, 唐明述. 膨胀剂和减缩剂对于高性能混凝土收缩开裂的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2006, 36(增刊 2): 195–199.
LIU Jiaping, TIAN Qian, TANG Mingshu. J Southeast Univ Nat Sci Ed (in Chinese), 2006, 36(S2): 195–199.
- [10] SHEN P L, LU L N, HE Y J, et al. Investigation on expansion effect of the expansive agents in ultra-high performance concrete[J]. Cem Concr Compos, 2020, 105: 103425.
- [11] 游宝坤. 关于混凝土膨胀剂的适用范围: 答王延生同志的质疑[J]. 混凝土, 2002(9): 8–9.
YOU Baokun. Concrete (in Chinese), 2002(9): 8–9.
- [12] 蒋建华, 林明益, 裘佳琪. 抗裂型外加剂对粉煤灰混凝土抗压强度的影响[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2020, 37(3): 40–46.
JIANG Jianhua, LIN Mingyi, QIU Jiaqi. J Hebei Univ Eng Nat Sci Ed (in Chinese), 2020, 37(3): 40–46.
- [13] GAO P W, XU S Y, CHEN X, et al. Research on autogenous volume deformation of concrete with MgO [J]. Constr Build Mater, 2013, 40: 998–1001.
- [14] 李方贤, 陈友治, 龙世宗, 等. C50 氧化镁微膨胀混凝土的性能研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(5): 599–604.
LI Fangxian, CHEN Youzhi, LONG Shizong, et al. J Build Mater (in Chinese), 2009, 12(5): 599–604.
- [15] 张守治, 刘加平, 田倩, 等. 氧化镁膨胀剂中 MgO 含量的测定[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(8): 1220–1225.
ZHANG Shouzhi, LIU Jiaping, TIAN Qian, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(8): 1220–1225.
- [16] 曹丰泽, 阎培渝. 活性与养护温度对氧化镁膨胀剂膨胀性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1088–1095.
CAO Fengze, YAN Peiyu. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(8): 1088–1095.
- [17] MO L W, DENG M, TANG M S. Effects of calcination condition on expansion property of MgO -type expansive agent used in

- cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(3): 437–446.
- [18] 袁美栖, 唐明述. 吉林白山大坝混凝土自生体积膨胀机理的研究[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 1984, 6(2): 38–45.
- YUAN Meiqi, TANG Mingshu. *J Nanjing Tech Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese)*. 1984, 6(2): 38–45.
- [19] 张国新, 陈显明, 杜丽惠. 掺氧化镁混凝土的膨胀效果分析[J]. *水利学报*, 2005, 36(2): 185–189.
- ZHANG Guoxin, CHEN Xianming, DU Lihui. *J Hydraul Eng (in Chinese)*, 2005, 36(2): 185–189.
- [20] CHEN X, YANG H Q, LI W W. Factors analysis on autogenous volume deformation of MgO concrete and early thermal cracking evaluation[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 118: 276–285.
- [21] 刘加平, 张守治, 田倩, 等. 氧化镁复合膨胀剂对高性能混凝土变形特性的影响[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2010, 40(增刊 2): 150–154.
- LIU Jiaping, ZHANG Shouzhi, TIAN Qian, et al. *J Southeast Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese)*, 2010, 40(S2): 150–154.
- [22] 徐菊. 新型氧化镁膨胀剂对混凝土性能的影响研究[D]. 北京: 北京建筑大学, .
- XU Ju. Study on the influence of new magnesia expansive agent on concrete properties (in Chinese, dissertation) Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture.
- [23] CAO F Z, MIAO M, YAN P Y. Hydration characteristics and expansive mechanism of MgO expansive agents[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 183: 234–242.
- [24] MO L W, DENG M, TANG M S, et al. MgO expansive cement and concrete in China: past, present and future[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 57: 1–12.
- [25] CHOI S W, JANG B S, KIM J H, et al. Durability characteristics of fly ash concrete containing lightly-burnt MgO[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 58: 77–84.
- [26] 宋瑾, 吴凤龙, 鲁聿伦. 聚羧酸系酯醚复配减水剂母液的制备及对水泥水化过程的影响[J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(12): 1862–1867.
- SONG Jin, WU Fenglong, LU Yulun. *Chem Res Appl (in Chinese)*, 2017, 29(12): 1862–1867.
- [27] 刘国良, 朱一民, 房鑫, 等. 不同粒度纳米氧化镁的制备及其红外吸收特性[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2010, 31(8): 1192–1195.
- LIU Guoliang, ZHU Yimin, FANG Xin, et al. *J Northeast Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese)*, 2010, 31(8): 1192–1195.
- [28] 李承木. 外掺 MgO 混凝土的基本力学与长期耐久性性能[J]. *水利水电科技进展*, 2000, 20(5): 30–35.
- LI Chengmu. *Adv Sci Technol Water Resour (in Chinese)*, 2000, 20(5): 30–35.
- [29] 郝成伟, 邓敏, 莫立武, 等. 粉煤灰对水泥浆体自收缩和抗压强度的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(6): 746–751.
- HAO Chengwei, DENG Min, MO Liwu, et al. *J Build Mater (in Chinese)*, 2011, 14(6): 746–751.
- [30] SHARP J H, LAWRENCE C D, YANG R. Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what?[J]. *Adv Cem Res*, 1999, 11(1): 3–13.
- [31] MEHTA P K, MONTEIRO P. Concrete: microstructure, properties, and materials[M]. New York: McGraw-Hill, 2005: 32.
- [32] 张武满, 孙伟. 粗骨料对高性能混凝土早期自收缩的影响(英文)[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(4): 631–636.
- ZHANG Wuman, SUN Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(4): 631–636.
- [33] Almudaiheem, Hansen W. Prediction of concrete drying shrinkage from short-term measurements[J]. *ACI Mater J*, 1989, 86(4): 401–408.
- [34] TIAN L, JIAO M P, FU H, et al. Effect of magnesia expansion agent with different activity on mechanical property, autogenous shrinkage and durability of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 335: 127506.
- [35] 余红发, 孙伟, 鄢良慧, 等. 混凝土使用寿命预测方法的研究II: 模型验证与应用[J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(6): 691–695.
- YU Hongfa, SUN Wei, YAN Lianghui, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2002, 30(6): 691–695.