

掺 MgO 膨胀剂水泥浆体膨胀机理研究述评

章清娇, 邓 敏

南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009

摘要 综述了氧化镁膨胀剂的研究起源、MgO 水化膨胀机理的研究现状及养护温度、煅烧制度和水泥品种等对掺 MgO 膨胀剂水泥浆体膨胀性能的影响;并讨论了掺 MgO 膨胀剂水泥浆体的膨胀机理,认为目前理论的不足在于混淆了 MgO 在水泥浆体中的水化膨胀机理和掺 MgO 膨胀剂水泥浆体的膨胀机理两个概念,这严重影响了膨胀机理研究的进展和对实际工程的指导作用。只有掺 MgO 膨胀剂水泥浆体的膨胀机理对实际工程才具有较为全面的指导作用,而对该机理的研究则需要深入探讨水泥中 MgO 的水化膨胀机理及水泥浆体的特性对掺 MgO 膨胀剂水泥浆体膨胀性能的影响。

关键词 MgO;膨胀;水泥浆体;机理述评

中图分类号 TU528

文献标志码 A

文章编号 1000-7857(2009)13-0111-05

Review on the Expansion Mechanism of Cement Paste Mixed with MgO-type Expansion Agent

ZHANG Qingjiao, DENG Min

College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China

Abstract In this paper, the research origin of MgO-type expansion agent (MEA), the state of study on expansion mechanism of cement paste mixed with MEA, the factors, such as curing temperature, MgO calcination system and verities of cement effecting of cement paste mixed with MEA on the expansion performance were reviewed. And the expansion mechanism of cement paste mixed with MEA was discussed. The deficiency of current mechanism is confusing the conceptions between MgO hydration and expansion mechanism in cement paste and the expansion mechanism of cement paste mixed with MEA, which is severely hindering the development of the expansion mechanism of cement paste mixed with MEA and disadvantage to instruct practical engineering. Only the expansion mechanism of cement paste mixed with MEA can fully instruct practice engineering, whereas, it is essential to investigate the hydration and expansion mechanism of MgO in cement and

properties of cement paste effecting of cement paste mixed with MEA on the expansion performance to perfect the mechanism.

Keywords MgO; expansion; cement paste; mechanism review

1 MgO 膨胀剂的研究

在大体积混凝土中,由于水泥水化产生的热量引起混凝土内部温度升高,随着后期混凝土温度的降低,弹性模量的提高和基础约束的加强,在混凝土内部形成很大的拉应力,当拉应力发展到大于混凝土的抗拉强度时,混凝土发生开裂。随着温降收缩的继续增加及混凝土的自身体积变形的相互叠加,基础裂缝最终发展成贯穿裂缝,破坏混凝土结构的整体性,影响到大体积混凝土的性能,甚至结构的安全。因此,控制和预防混凝土因温降收缩产生的裂缝具有十分重要的意义。而在水泥基材料中添加膨胀组分,是用于补偿水泥基材料收缩开裂的一种重要措施。

近年来,根据膨胀组分的不同,常见的膨胀剂可分为:钙矾石类、MgO 类、氧化钙类、氧化铁类和复合型膨胀剂。国内常见的钙矾石类膨胀剂有:U 型膨胀剂(UEA、UEA-H 等),硫铝酸钙膨胀剂(CSA),明矾石膨胀剂(EA-L),复合膨胀剂(CEA),铝酸钙膨胀剂(AEA)等。目前,钙矾石类膨胀剂用于补偿温降收缩还存在一些不足,在合理掺量范围内,膨胀主要发生在混凝土浇筑后 3~14 d,28 d 后几乎没有膨胀。当大体积混凝土弹性模量较低时,早期的膨胀不能补偿后期的温降收缩。

收稿日期:2009-04-20

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2009CB3105);“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAF02A25)

作者简介:章清娇,研究方向为水泥混凝土材料,电子信箱:qjperfect@163.com;邓敏(通信作者),教授,研究方向为水泥混凝土材料,电子信箱:dengmin1965@163.com

对 MgO 膨胀剂的研究源于对 MgO 含量过高引发的水泥安定性问题。在 Lea^[1]首次报道 MgO 含量过高会引起水泥安定性不良以及德国 Cassel 市政大楼因水泥中 MgO 含量高达 27% 引起安定性受到破坏而不得不重建^[2]后,游离氧化镁因其可能会引起水泥体积安定性问题而引起研究人员的注意。1983 年, Metha 和 Pirtez^[3]提出 MgO 作为膨胀添加剂,掺入大体积混凝土,利用其水化膨胀产生的应力能达到补偿大体积混凝土温降收缩的效果。

20 世纪 70 年代,中国吉林省建造的白山大坝因使用了抚顺水泥,并采取严格的保温措施,在温差超过 40℃ 的情况下,没有产生基础贯穿裂缝,表面裂纹也很少,无蓄水漏水现象,很好地补偿了大坝混凝土的补偿收缩效果。这一现象引起了多家科研院所的兴趣,研究结果表明,白山大坝的混凝土本身具有微膨胀性,其原因之一是由于水泥熟料中的 MgO 含量较高^[4-5]。至此,中国科学家开始对 MgO 混凝土筑坝技术的研究,使得 MgO 类膨胀材料在水工混凝土中成功应用,取得了很好的经济效益和社会效益^[6-8]。因此,利用 MgO 的延迟膨胀性能来补偿混凝土的温降收缩引起了越来越多研究人员的关注。

2 膨胀机理的现状

关于水泥中各种膨胀组分的水化引起水泥浆体膨胀的机理存在各种解释,如固相反应理论^[9]、吸水膨胀理论^[10-12]、结晶生长压理论^[13]等。对 MgO 膨胀剂的研究主要还是集中于研究影响 MgO 膨胀剂膨胀性能的因素,对膨胀机理的研究相对较少,主要有吸水膨胀理论和结晶生长压理论。而金属氧化物的溶解机理^[13-17]、氢氧化镁阻燃剂^[18]、晶体的结晶生长^[19-21]等研究领域则对 MgO 的水化和 MgO 的水化产物 Mg(OH)₂ 的结晶及溶解、重结晶过程有较深入的研究。

Chatterji^[13]认为, MgO 影响水泥浆体膨胀的动力源于 MgO 水化产生结晶生长压 ΔP ,

$$\Delta P = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{a_s}{a_0}$$

式中, ΔP 指晶体长大过程中若受到周围浆体环境的限制,则会对环境产生向外的压力,即结晶生长压; V_m 为晶体的摩尔体积; a_s 为过饱和溶液的平均活度; a_0 为饱和溶液的平均活度; R 为气体常数; T 为绝对温度。浓度较低时,活度系数可视为 1,故此时活度可用浓度 c_s 、 c_0 代替。MgO 水化时,首先形成微小晶体,这些小晶体溶解并重结晶,生长成大晶体产生膨胀^[13]。当 $c/c_0=1.03$ 时, MgO 水化就可以产生膨胀^[13]。影响生长压的因素是 Mg(OH)₂ 的溶解度、生长习性和位置以及 Mg²⁺ 的扩散特性。该理论指出掺 MgO 水泥浆体膨胀的动力源于 MgO 水化产生的结晶生长压,同时为后人进一步深入研究提供了方向和依据。

邓敏等^[22]认为, MgO 水泥浆体的膨胀起因于 Mg(OH)₂ 晶体的生成和发育,膨胀量取决于 Mg(OH)₂ 晶体所在的位置、形状和尺寸,膨胀能来自 Mg(OH)₂ 晶体的吸水膨胀力和结晶生

长压力,早期膨胀的主要驱动力主要来自肿胀力,后期则主要来自结晶生长压力,粉煤灰水泥和矿渣水泥对 MgO 水泥浆体膨胀具有抑制作用主要是因为粉煤灰水泥和矿渣水泥浆体孔溶液的碱度低于硅酸盐水泥浆体孔溶液的碱度,如图 1 所示,图 1(a)和(c)为高碱度孔溶液中 Mg²⁺、OH⁻和 Mg(OH)₂ 的分布;图 1(b)和(d)为低碱度孔溶液中 Mg²⁺、OH⁻和 Mg(OH)₂ 的分布。在高碱度环境下, OH⁻浓度高, Mg²⁺向周围扩散的距离短, Mg(OH)₂ 在 MgO 颗粒表面附近生长,生长相对集中,从而产生较大的膨胀(图 1(a)),反之,在低碱度环境下, Mg(OH)₂ 生长区域较分散,因而产生的膨胀较小(图 1(b))。

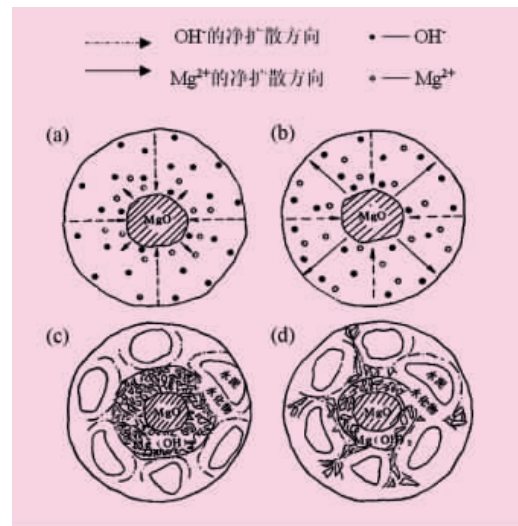


图 1 含 MgO 水泥浆体的膨胀模型
Fig. 1 Expansion model of the cement paste containing MgO

3 膨胀性能的影响因素

掺 MgO 膨胀剂水泥浆体的膨胀性能受水泥浆体的养护温度、MgO 的活性及掺量和水泥品种等因素的影响。

3.1 养护温度的影响

不同的温度条件下,水泥浆体的膨胀量会有所差别。对于同种水泥浆体,在恒温条件下, MgO 掺量相同时,高温养护的水泥浆体在较短龄期内就能产生较大的膨胀,而低温养护的水泥浆体的膨胀发展较缓慢;在变温条件下,浆体在升温养护时的膨胀量大于降温养护时的膨胀量;浆体的变形特性具有单调递增及不可逆性^[23]。目前,很多文献提出了模拟变温条件下 MgO 混凝土膨胀过程的计算模型,如热积模型^[24]、双曲线模型^[25]、反应动力学模型^[26]等。这些模型考虑了温度对膨胀速率的影响,但是模型提出的各种假设使得各种模型本身就具有局限性,不适合实际工程的应用。

3.2 煅烧制度的影响

MgO 的活性是指 MgO 参与化学反应的能力,其实是晶体表面价键的不饱和性,晶格的畸变和缺陷加剧了这种键的不饱和性,因而活性是 MgO 的一种本质属性,其差异主要源于 MgO 晶体的大小及其结构的完整性等因素,若结构疏松、

胀率曲线的分析得出 MgO 的膨胀规律^[28,34],而笔者认为其结论应该是 MgO 水泥浆体的膨胀规律。因为 MgO 的膨胀量不等于 MgO 水泥浆体的膨胀量,如掺 MgO 的粉煤灰水泥水化时, MgO 水化会产生膨胀,而粉煤灰水泥水化后的体积会收缩, MgO 水化产生的膨胀能一部分被粉煤灰水泥基材料的强度所吸收,一部分用于调整粉煤灰水泥基材料的微结构,一部分补偿了粉煤灰水泥基材料的体积收缩,最后一部分才表现为所观测出的掺 MgO 粉煤灰水泥浆体的膨胀量。

这两者概念的混淆严重影响了膨胀机理研究的进展和对实际工程的指导作用。因为对水泥中 MgO 的水化膨胀机理的研究仅仅是探讨不同条件下 MgO 的水化膨胀过程,即不同的养护温度、不同碱度、水泥浆体孔隙液中的各种离子等对 MgO 水化膨胀的影响,可通过模拟浆体的孔隙液进行研究。而对掺 MgO 膨胀剂水泥浆体膨胀机理研究不仅仅要探讨不同条件下 MgO 的水化膨胀过程,还要探讨水泥浆体的凝结时间、强度发展情况、孔隙液碱度、浆体的孔隙率及孔径分布情况等特性对浆体的膨胀过程的影响。实际上只有掺 MgO 膨胀剂水泥浆体的膨胀机理才能对实际工程进行较为全面的指导,而对水泥中 MgO 的水化膨胀机理的研究仅仅是研究掺 MgO 膨胀剂水泥浆体膨胀机理的必经之路。

5 结论与展望

掺 MgO 水泥浆体的膨胀机理对混凝土工程应用具有指导作用,但目前有关水泥中 MgO 的水化反应过程及其膨胀机理还不完善,许多文献模糊了水泥中 MgO 的膨胀机理和掺 MgO 水泥的膨胀机理两者之间的概念,阻碍了对掺 MgO 膨胀剂水泥浆体膨胀机理研究的进展。若进一步深入研究掺 MgO 水泥浆体的膨胀机理,首先,应研究不同条件下 MgO 的水化膨胀过程,这需要借鉴其他领域的研究方法和成果;其次,还要深入研究不同品种的水泥对掺 MgO 膨胀剂水泥浆体的膨胀性能的影响,如不同品种的水泥水化时会产生不同的收缩量,收缩量越大,需要用于补偿收缩的膨胀能就越多,水泥浆体的膨胀量就越小;再次,需要研究掺 MgO 膨胀剂水泥浆体的微观结构,比较分析掺 MgO 膨胀剂水泥浆体和不掺 MgO 膨胀剂水泥浆体微观结构的差异,深入研究 MgO 水化及产生膨胀的过程和水泥浆体水硬化过程间的相互作用。

参考文献 (References)

- [1] Lea F M. The chemistry of cement and concrete [M]. New York: Chemical Publishing Company, 1971: 369.
- [2] Metha P K. History and status of performance tests for evaluation of soundness of cements [J]. *ASTM special Technical Publication*, 1978 (663): 35-60.
- [3] Mehta P K. Magnesium oxide additive for producing selfstress in mass concrete [C]// 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris: Vol.III, 1980: 6-9.
- [4] 曹泽生. 氧化镁混凝土筑坝技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2003. Cao Zeisheng. Construction technology of MgO concrete dam[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2003.
- [5] 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]. 南京化工学院学报, 1984(2): 38-45. Yuan Meixi, Tang Mingshu. *Journal of Nanjing Institute of Chemical Technology*, 1984(2): 38-45.
- [6] 朱岳明, 徐之青, 张琳琳, 等. 氧化镁混凝土筑坝技术评述 [J]. 红水河, 2002, 21(3): 45-49. Zhu Yueming, Xu Zhiqing, Zhang Linlin, et al. *Red Water River*, 2002, 21(3): 45-49.
- [7] 刘振威. 外掺 MgO 混凝土快速筑坝技术在广东省的应用与发展[J]. 水利水电技术, 2002, 33(6): 30-32. Liu Zhenwei. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2002, 33(6): 30-32.
- [8] 李承木, 袁明道. 外掺 MgO 微膨胀混凝土筑坝技术应用综述 [J]. 水利水电科技进展, 2003, 23(6): 57-63. Li Chengmu, Yuan Mingdao. *Advances in Science and Technology of Water Resource*, 2003, 23(6): 57-63.
- [9] Chatterji S. Aspects of generation of destructive crystal growth pressure [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 277: 566-577.
- [10] Chen M D. Theories of expansion in sulfoaluminate-type expansive cements: Schools of thought [J]. *Cement and Concrete Research*, 1983, 13(6): 809-818.
- [11] Mehta P K. Expansion of ettringite by water adsorption [J]. *Cement and Concrete Research*, 1982, 12(1): 121-122.
- [12] Mehta P K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation [J]. *Cement and Concrete Research*, 1973, 3(1): 1-12.
- [13] Chatterji S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO [J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25 (1): 51-56.
- [14] Meijas O A, Berry A J, et al. The kinetics and mechanism of MgO dissolution[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 314: 558-563.
- [15] Liu P, Kendelewicz T, Gordon E, et al. Reaction of water with MgO (100) surfaces. part II: Synchrotron photoemission studies of defective surfaces[J]. *Surface Science*, 1998, 412-413: 315-332.
- [16] Kitamura A, Onizuka K, Tanaka K, et al. Hydration characteristics of magnesite[J]. *Taikabutsu Overseas*, 1995, 16(3): 3-11.
- [17] Liu P, Kendelewicz T, Gordon E, et al. Reaction of water with MgO (100) surfaces. part I: Synchrotron X-ray photoemission studies of low-defect surface[J]. *Surface Science*, 1998, 412-413: 287-314.
- [18] 李秋菊, 刘彦彦, 卢哈锋, 等. 水热介质对氢氧化镁晶体生长的影响 [J]. 浙江工业大学学报, 2007(8): 389-393. Li Qiuju, Liu Huayan, Lu Hanfeng, et al. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2007(8): 389-393.
- [19] 郑燕青, 施尔畏, 李汉军, 等. 晶体生长理论研究现状与发展[J]. 无机材料学报, 1998, 14(3): 321-332. Zheng Yanqing, Shi Erwei, Li Hanjun, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 1998, 14(3): 321-332.
- [20] 向兰, 金永成, 金涌, 等. 氢氧化镁的结晶习性研究[J]. 无机化学学报, 2003(8): 837-842. Xiang Lan, Jin Yongcheng, Jin Yong, et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(8): 837-842.
- [21] 任庆利, 刘斌, 陈寿田, 等. 热液环境下氢氧化镁结晶形态机理研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(1): 47-50. Ren Qingli, Liu Bin, Chen Shoutian, et al. *Rare Metal Material and Engineering*, 2004, 33(1): 47-50.
- [22] 邓敏, 崔雪华, 刘元湛, 等. 水泥中氧化镁的膨胀机理[J]. 南京化工学

- 院学报, 1990(4): 1-11.
Deng Min, Cui Xuehua, Liu Yuanzhan, et al. *Journal of Nanjing Institute of Chemical Technology*, 1990(4): 1-11.
- [23] 袁明道, 杨光华. MgO 微膨胀混凝土自生体积变形模型的初步研究[J]. 广东水利水电, 2003(2): 6-7.
Yuan Mingdao, Yang Guanghua. *Guangdong Water Resources and Hydropower*, 2003(2): 6-7.
- [24] 张国新. 考虑温度过程效应的 MgO 微膨胀热积模型[J]. 水力发电学报, 2002(11): 28-31.
Zhang Guoxin. *Journal of Hydroelectric Engineering*, 2002(11): 28-31.
- [25] 杨光华, 袁道明. MgO 微膨胀混凝土自生体积变形的双曲线模型[J]. 水力发电学报, 2004(4): 38-44.
Yang Guanghua, Yuan Daoming. *Journal of Hydroelectric Engineering*, 2004(4): 38-44.
- [26] 张国新, 陈显明, 杜丽惠, 等. 氧化镁混凝土膨胀的动力学模型[J]. 水利水电技术, 2004(9): 88-91.
Zhang Guoxin, Chen Xianming, Du Lihui, et al. *Water Resource and Hydropower Engineering*, 2004(9): 88-91.
- [27] 唐小丽, 刘昌胜. 重烧氧化镁粉的活性测定[J]. 华南理工大学学报, 2001, 27(2): 157-160.
Tang Xiaoli, Liu Changsheng. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2001, 27(2): 157-160.
- [28] 李承木, 李万军. 论氧化镁膨胀材料的质量质量及膨胀性能[J]. 水电站设计, 2005, 21(3): 95-99.
Li Chengmu, Li Wangjun. *Design of Hydroelectric Power Station*, 2005, 21(3): 95-99.
- [29] 王侠. 氧化镁的水化膨胀特性及新型镁质膨胀剂的制备与性能[D]. 南京: 南京工业大学材料学院, 2002.
Wang Xia. Hydration and expansion properties of MgO and preparation and performance of MgO-type expansion agent [D]. Nanjing: College of Materials, Nanjing University of Technology, 2002.
- [30] 胡庆福. 镁化合物的生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Hu Qingfu. Production and application of magnesium compound [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [31] 王新娟. 轻烧氧化镁和钙矾石的膨胀性能对比研究[D]. 南京: 南京工业大学材料学院, 2006.
Wang Xinjuan. Comparative study on expansion of underealcined magnesia and ettringite expansive agents [D]. Nanjing: College of Materials, Nanjing University of Technology, 2006.
- [32] 孙文华, 崔崇, 张宏华, 等. MgO 的晶粒大小和晶格畸变和水化活性的关系[J]. 武汉工业大学学报, 1991(4): 21-24.
Sun Wenhua, Cui Chong, Zhang Honghua, et al. *Journal of Wuhan University of Technology*, 1991(4): 21-24.
- [33] 莫立武. MgO 膨胀剂结构、性能及其对水泥混凝土性能的影响[D]. 南京: 南京工业大学材料学院, 2008.
Mo Liwu. Microstructure and performance of MgO-based expansive agent and its effects on the performance of concrete[D]. Nanjing: College of Materials, Nanjing University of Technology, 2008.
- [34] 邓敏, 崔雪华, 唐明述, 等. 氧化镁在不同水泥基中的水化和膨胀[J]. 硅酸盐通报, 1991(3): 4-8.
Deng Min, Cui Xuehua, Tang Mingshu, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1991(3): 4-8.
- [35] 赵霞, 邓敏. 新型镁质膨胀材料的制备与性能研究[J]. 东华理工学院学报, 2005, 28(1): 71-75.
Zhao Xia, Deng Min. *Journal of East China Institute of Technology*, 2005, 28(1): 71-75.
- [36] 陈胡星. 氧化镁微膨胀水泥-粉煤灰胶凝材料的膨胀性能及孔结构特征[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 516-519.
Chen Huxing. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(4): 516-519.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

“2009 年中国微生物学会 学术年会”征文



由中国微生物学会主办、湖南师范大学承办的“2009 年中国微生物学会学术年会”定于 2009 年 10 月 18-22 日在湖南省张家界市举行。学术年会的主题为“微生物与自然”。会议主要内容有: 纪念中国微生物学界前辈报告会, 院士报告(5 位), 大会报告(12 位), 3 个分会场学术交流。分会场的主题分别为: ① 微生物的多样性与微生物资源开发利用及保护; ② 微生物与人类健康和社会安全; ③ 生物技术与工业、农业以及医学微生物学。征文内容以年会主题和分会场主题为准, 涉及基础、工、农、医、兽医微生物学等多方面研究进展。

投稿信箱: csm@sun.im.ac.cn, 征文截止日期: 2009 年 8 月 30 日。

联系方式: 北京市朝阳区北辰西路 1 号院 3 号中国科学院微生物研究所(100101) 中国微生物学会办公室; 电话: 010-64807200。