

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2010.05.014

氧化镁水化产物的微观结构特点表征

卢小琳¹ ,兰文改² ,张洪波¹ ,骆菁菁¹

(1.南京航空航天大学材料学院 ,江苏 南京 210016 ;2.华北水利水电学院土木与交通学院 ,河南 郑州 450011)

摘要 :为了抑制和降低掺氧化镁混凝土坝的膨胀开裂 ,采用热分析、X 线衍射和扫描电子显微镜分析了氧化镁在不同温度下水化产物的形貌 .结果表明 :氧化镁在 20 ℃和 50 ℃水中养护 180 d 后的水化率为 57%和 94% ,经 X 线衍射分析仍发现未水化的氧化镁 ;在 216 ℃和 2 MPa 下压蒸 4 h ,氧化镁全部水化 .氧化镁在 20 ℃养护 180 d ,水化产物为纤维状 ,长 3 ~ 5 μm ,相互交错 ;掺少量水泥后在 80 ℃水中养护 360 d 生成针状 Mg(OH)₂ ,大小为 0.5 ~ 1 μm ,在水化产物中呈分散状扩散和生长 ;在大量水泥中形成六方板状的 Mg(OH)₂ ,大小少于 0.1 μm ,易团聚 ,能引起混凝土局部膨胀开裂 .温度对水化产物性质影响不大 ,对产物形状、大小和分布有一定的影响 .

关键词 :氧化镁 ;微观结构 ;形貌 ;水镁石 ;养护条件

中图分类号 :TQ172 文献标志码 :A 文章编号 :1000-1980(2010)05-0555-04

在水工混凝土中使用氧化镁类膨胀剂可补偿混凝土在温降过程中产生的收缩变形 ,抑制或减少混凝土由于温降产生的裂缝 ,取代或部分取代传统的温控措施并加快工程进度 .但氧化镁类膨胀剂的水化和膨胀受到许多外界因素的影响 ,这些因素影响了其水化产物(水镁石)晶体的生成和生长、所处的位置和尺寸^[1] .水镁石因形成条件、颗粒大小和形状的不同 ,主要呈球状、块状或纤维状 ,在 350 ~ 450 ℃有一较大的吸热谷^[2] ,其特征与颗粒度、合成温度和方式等形成条件有关^[3-4] .常温下的水镁石呈有规则的六方板状 ,大小为 1.5 ~ 3 μm ,在 70 ℃时呈片状 ,约 1.5 μm .由氧化镁生成的水镁石为片状聚集体 ,无一定的规则形状^[5] .

氧化镁吸收水分生成水镁石时体积增大为原来的 212.6%^[6] .水镁石在不同环境介质和条件下的晶体形状会产生畸变 ,易引起结构的变化 :在低碱环境中 ,氧化镁水化成针状 Mg(OH)₂ 晶体 ,尺寸为 0.3 ~ 0.4 μm ,呈分散状并在周围的孔洞中扩散和生长 ,此时晶体的膨胀量较小 ;在高碱环境中水镁石为六方板状 ,尺寸为 0.1 ~ 0.2 μm ,呈团聚状 ,主要聚集在氧化镁附近 ,能产生较大的膨胀^[7-8] .

本文对煅烧的菱镁石在不同环境中生成的水镁石进行微观结构分析与研究 ,获得不同温度下水镁石的热分析参数、X 线衍射图谱和扫描电子显微镜下的形貌特征^[9] ,为其在大型水利工程中的使用提供一定的参考 .

1 试验原材料和方法

1.1 试验材料

本文试验所用氧化镁为辽宁海城煅烧的菱镁石 ,煅烧时间约 2 h ,煅烧温度为 1 100 ~ 1 200 ℃ ,细 度 为 0.050 ~ 0.063 mm ;水泥为 42.5 级中热硅酸盐水泥 .试验原材料化学成分见表 1 .

表 1 试验材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of test materials

项目	质量分数/%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	烧失量	总计
水泥	20.90	4.57	5.35	60.91	3.81	2.59	1.48	99.61
菱镁石	0.12	0.18	0.32	0.90	46.66		51.28	99.46
经加工的氧化镁	2.11	0.36	0.59	0.88	95.34	0.02	0.50	99.80

收稿日期 :2009-10-10
基金项目 :国家高技术研究发展计划(863 计划)(2009AA03Z508) ;国家自然科学基金(60672166) ;西部交通项目(2009CB01)
作者简介 :卢小琳(1971 —) ,女 ,山东莱州人 ,讲师 ,硕士 ,主要从事无机材料和高分子材料研究 . E-mail :gpw1963@nuaa.edu.cn

1.2 试样准备

a. 氧化镁在水中水化.取 10 g 氧化镁膨胀剂放入锥形瓶中,加 100 g 蒸馏水,分别在 20 ℃和 50 ℃环境中水化,然后在 216 ℃及 2 MPa 条件下压蒸.

b. 氧化镁在水泥中水化.在水泥中分别加 5%和 90% 氧化镁膨胀剂,按 W/B (水胶质量比) = 0.30 搅拌成水泥净浆样,在标准室 (20 ℃) 养护 2 d,再将试样移到 80 ℃条件下养护到不同龄期.

1.3 微观分析

养护到规定龄期,取少量水化试样用无水乙醇中止水化.将样品置于 60 ℃电热箱中干燥 1 d,再进行 X 线衍射 (XRD)、差热/热重 (TG-DSC) 和扫描电镜 (SEM) 分析.

使用日本理学公司制造的 D/max-rB 型 X 线衍射仪进行氧化镁水化产物鉴定,氧化镁水化率采用德国 Netzsch 公司生产的 STA 449C/6/F 差热/热重分析仪确定,采用日本电子公司生产的 JSM-5900 型 SEM 观察氧化镁水化产物形貌.

2 试验结果与讨论

2.1 热分析

图 1 是氧化镁膨胀剂在 20 ℃和 50 ℃水中的水化率,是根据 TG-DSC 曲线,由 $Mg(OH)_2$ 的失水质量和氧化镁水化方程式计算出来的.从图 1 可见,氧化镁在 20 ℃养护 1 d,其水化率约为 15%;养护 28 d,水化率达到 34%;养护 180 d,水化率达到 57%.在 50 ℃养护 1 d 的水化率约为 30%,28 d 时达到 71%,180 d 时的水化率为 94%,已基本水化完毕.

由此可见,养护温度升高,氧化镁的水化反应速度加快,水化率提高.

2.2 X 线衍射分析

图 2 是氧化镁膨胀剂 (粒径为 0.050 ~ 0.063 mm) 在不同水化龄期的 XRD 图谱.

从图 2 可见,随着养护龄期的延长,氧化镁的衍射峰逐渐减弱, $Mg(OH)_2$ 的衍射峰逐渐增强,说明随着养护龄期的增加,氧化镁水化生成 $Mg(OH)_2$ 的量也在增加,养护到 90 d,氧化镁的衍射峰变得很弱,说明未水化氧化镁的量很少,水化生成 $Mg(OH)_2$ 的量较多,到 180 d,生成 $Mg(OH)_2$ 量很多,但仍可看到极微弱的氧化镁衍射峰,证明仍有少量氧化镁未水化,说明经高温煅烧后的氧化镁水化持续时间较长^[10-11].但经过高温 (216 ℃) 和高压 (2 MPa) 压蒸后,没有发现氧化镁衍射峰的存在 (图 3),说明氧化镁经压蒸后可以完全水化生成 $Mg(OH)_2$.

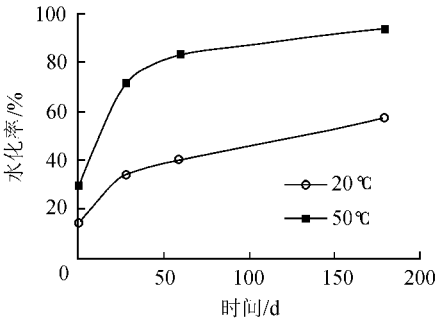


图 1 MgO 在 20 ℃和 50 ℃时水化率
Fig. 1 Hydration degrees of MgO cured in water at 20℃ and 50℃

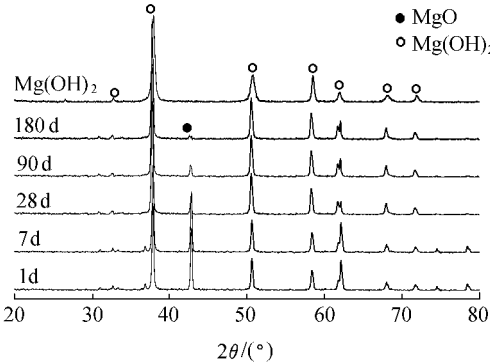


图 2 氧化镁在不同龄期水化的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of MgO hydrated under different curing ages

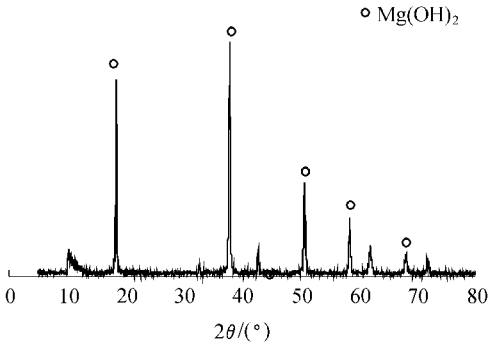


图 3 氧化镁经压蒸后水化的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of MgO autoclaved at 216℃ under 2 MPa for 4 h

2.3 SEM 分析

图 4 是氧化镁膨胀剂在 20 ℃水中养护 1 d 和 180 d 的扫描电镜照片。

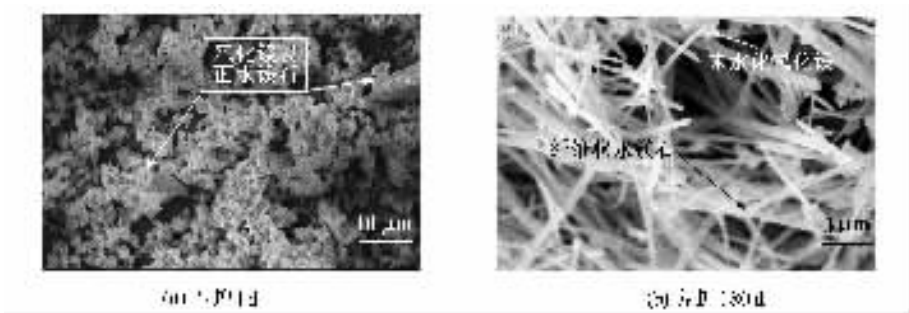


图 4 氧化镁养护 1 d 和 180 d 的水化形貌

Fig. 4 SEM images of MgO hydrated in water for 1 d and 180 d

由图 4 可见,氧化镁刚开始水化时,首先在其表面生成大量的微小、短片状的 $Mg(OH)_2$ 晶体^[12],随着时间延长,氧化镁的水化率逐步加大,在其四周(图 4(a))形成大量的水镁石晶体.这些晶体将氧化镁颗粒的表面团团包裹,尺寸逐渐增大.养护到 180 d,大部分氧化镁水化生成纤维状水镁石,相互交错搭接,长度为 3~5 μm,宽约 0.2 μm,水镁石晶体尺寸比养护 1 d 的明显增长和变宽(图 4(b)),但仍可以看到少量未水化的氧化镁聚集在一起,与图 2 中 XRD 结果相符.

在氧化镁样品中掺少量水泥在 80 ℃水中养护 360 d 后可观察到针状 $Mg(OH)_2$ 晶体,长为 0.5~1 μm,呈分散状在其附近水泥石的孔洞中扩散和生长,这种针状晶体产生的膨胀应力较小,对混凝土开裂影响不大(图 5(a)).氧化镁在 95%水泥中的水化产物主要呈六方板状(图 5(b)),晶体尺寸基本上少于 0.1 μm,且团聚在水泥水化产物周围并生长,易在混凝土内部产生局部应力,引起混凝土局部膨胀开裂,影响水工结构的体积稳定性^[13],对水工结构可能造成不利影响.

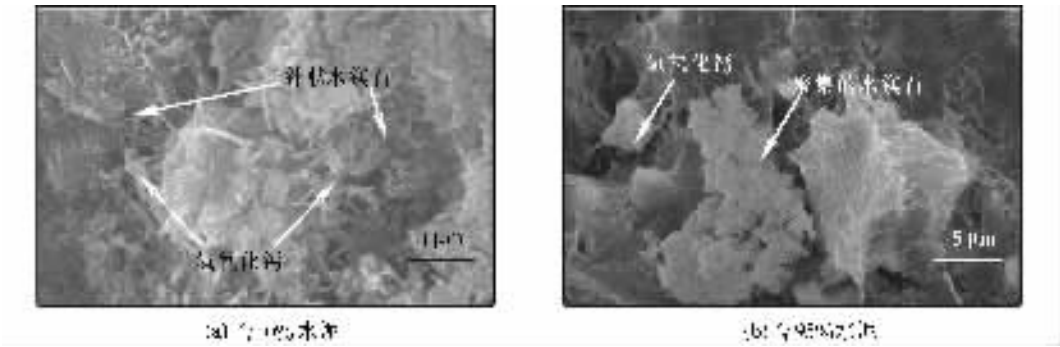


图 5 氧化镁在 10% 和 95% 水泥中的水化形貌

Fig. 5 SEM images of MgO hydrated in paste with cement of 10% and 95%

3 结 论

- a. 养护温度从 20 ℃升高到 50 ℃,氧化镁水化速率明显加快,约加快 1 倍.
- b. 氧化镁在 20 ℃水中养护 1 d,首先在氧化镁周围形成毛边,此时的氢氧化镁呈短片状,养护到 180 d,水化产物形状呈纤维状并相互交集,长为 3~5 μm,宽约 0.2 μm.
- c. 氧化镁在少量水泥中水化生成针状的氢氧化镁晶体,0.5~1 μm 长,呈分散状扩散和生长,膨胀应力较小,在大量水泥中形成六方板状的水化产物,尺寸少于 0.1 μm,易聚集,膨胀应力较大,对水工结构体积稳定性不利.

参考文献：

[1] GAO Pei-wei. Using a new composite expansive material to decrease deformation and fracture of concret[J]. Materials Letters, 2008, 62 (1):106-108

[2] 何法明,刘世昌.盐类矿物鉴定工作方法手册[K].北京:化学工业出版社,1988:182-183.

- [3] BIRCHAL V S. Effect of magnesite calcinations conditions on magnesia hydration[J]. Minerals Engineering ,2000 ,13(14) :1629-1633 .
- [4] GAO Pei-wei. Production of MgO-type expansive agent in dam concrete by use of industrial by-product[J]. Building and Environment , 2008 ,43(4) :453-457 .
- [5] DUFFY T. The shock wave equation of state of brucite $Mg(OH)_2$ [J]. Journal of Geophysical Research ,1991 ,96 :14319-14330 .
- [6] 徐宝龙, 郑永飞. 水镁石的低温化学合成及其矿物学研究[J]. 矿物学报 ,1998 ,18(3) :273-278. (XU Bao-long ,ZHENG Yong-fei. Chemical synthesis of brucite at low temperatures and its mineralogical studies[J]. ACTA Mineralogica Sinica ,1998 ,18(3) :273-278. (in Chinese))
- [7] BRATTON R J ,BRINDLEY G W. Kinetics of vapour phase hydration of magnesium oxide[J]. Transactions of the Faraday Society ,1965 ,61(3) :1017-1025 .
- [8] KASSELLOURIS V ,FTIKOS C. On the hydration of MgO in cement pastes hydrated up to eight years[J]. Cement and Concrete Research , 1985 ,15(5) :758-764 .
- [9] 柏红元, 邓敏, 唐明述. 外掺轻烧氧化镁混凝土的膨胀研究[J]. 科技导报 ,2008 ,26(10) :61-64. (BAI Hong-yuan ,DENG Min ,TANG Ming-shu. Expansion of concrete with light-burned magnesia cured at 80 °C in water and autoclaved at 216 °C [J]. Science & Technology Review ,2008 ,26(10) :61-64. (in Chinese))
- [10] GAO Pei-wei ,TANG Ming-shu. Shrinkage and expansive strain of concrete with fly ash and expansive agent[J]. J of Wuhan University of Technology Materials Science ,2009 ,24(1) :150-153 .
- [11] 王侠. MgO 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 ,2002 .
- [12] GAO Pei-wei. Effects of fly ash on the properties of environmentally friendly dam concrete[J]. Fuel ,2007 ,86(7/8) :1208-1211 .
- [13] 李承木, 陈学茂. 混凝土级配与集料粒径对压蒸膨胀率的影响[J]. 水力发电 ,2009 ,35(4) :38-41. (LI Cheng-mu ,CHEN Xue-mao. The influence of coarse concrete and thin concrete for high-pressure-raise test[J]. Water Power ,2009 ,35(4) :38-41. (in Chinese))

Microstructural characteristics of MgO hydration products

LU Xiao-lin¹ , LAN Wen-gai² , ZHANG Hong-bo¹ , LUO Jing-jing¹

(1. College of Material Science and Engineering , Nanjing University of
Aeronautics and Astronautics , Nanjing 210016 , China ;

2. School of Civil Engineering and Communication , North China Institute of
Water Conservancy and Electric Power , Zhengzhou 450011 , China)

Abstract : In order to control and mitigate expansion cracks of concrete dams with MgO , the morphological characteristics of MgO hydration products under different temperatures were investigated by use of the thermal analysis of TG-DSC , X-ray diffraction (XRD) and SEM. The results show that the hydration degrees of MgO cured in water at 20 °C and 50 °C for 180 days are 57% and 94% , respectively , and the XRD analysis gives the existence of some unhydrated MgO. When it is autoclaved at 216 °C under 2 MPa for 4 hours , the MgO is fully hydrated. When the MgO is cured in water at 20 °C for 180 days , the hydration products are fiber-shaped crystals about 3 ~ 5 μm in length and interlaced. While the MgO blended with cement of 10% is cured in water at 80 °C for 360 days , the needle-shaped crystals of $Mg(OH)_2$ 0.5 ~ 1 μm in length are formed , and they spread and develop in the hydration products. As for the MgO blended with cement of 95% , the crystals of $Mg(OH)_2$ become hexahedron-shaped ones less 0.1 μm in length and are easily agglomerated and may cause expansion cracks in local concrete. The curing temperature has little effect on the properties of hydration products but certain effect on their morphology , size and distribution.

Key words : MgO ; microstructure ; morphology ; brucite ; curing condition