

长龄期 MgO 混凝土自生体积变形与水泥基材料 压蒸膨胀变形的关联性

陈昌礼¹, 陈荣妃¹, 颜少连², 雷平³, 李维维¹

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州省水利科学研究院, 贵州 贵阳 550002; 3. 贵州师范大学分析测试中心, 贵州 贵阳 550001)

摘要:针对水利水电工程挡水坝常用的三级配粉煤灰混凝土,采用压蒸试验、自生体积变形观测、压汞分析、电镜扫描、X 射线能谱等方法,对水泥砂浆、一级配混凝土的压蒸膨胀变形与龄期长达 6 a 的三级配外掺 MgO 混凝土自生体积变形的关联性进行了研究。结果表明:外掺 MgO 混凝土的自生体积膨胀变形与水泥砂浆、一级配混凝土的压蒸膨胀变形没有关联性。现行以水泥砂浆试件或一级配混凝土试件的压蒸膨胀变形曲线拐点或压蒸膨胀率为 0.5% 确定的坝体混凝土的 MgO 极限掺量,虽能够保障混凝土大坝安全运行,但未能反映外掺 MgO 混凝土膨胀变形的实际情况。

关键词:氧化镁混凝土;自生体积变形;压蒸膨胀变形;长龄期;关联性

中图分类号:TV431 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-7647(2018)02-0090-05

Relationship between autogenous volume deformation of long-age MgO-mixed concrete and autoclave-treated expansive deformation of cement-based materials//CHEN Changli¹, CHEN Rongfei¹, YAN Shaolian², LEI Ping³, LI Weiwei¹ (1. School of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China; 2. Water Resources Research Institute of Guizhou Province, Guiyang 550002, China; 3. Analysis and Testing Center, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Relationship between the autoclave-treated expansibility of cement mortar, one-graded concrete and the autogenous volume deformation of three-graded MgO-mixed concrete at six-year age for the three-graded fly ash concrete commonly used in water retaining dams of water conservancy and hydropower engineering were studied based on the methods such as autoclave-treated test, autogenous volume deformation observation, mercury intrusion porosimetry, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and so on. The results indicate that there is no relevance between the autoclave-treated expansibility and the autogenous volume deformation. The current standard to determine the limit MgO content in dam concrete is based on the inflection point of the autoclave-treated expansibility curve or the autoclave-treated expansion ratio at 0.5% of cement mortar and one-grade concrete samples. This standard can ensure the safety operation of a concrete dam but the actual expansive deformation of MgO-mixed concrete cannot be reflected.

Key words: MgO-mixed concrete; autogenous volume deformation; autoclave-treated expansibility; long-term age; relationship

迄今为止,外掺氧化镁(MgO)筑坝技术已在我国水利水电行业的 50 多个工程获得应用^[1-3],而国外仅有少量龄期 1 a 左右的室内试验研究报道,无工程应用案例^[4-7]。这些工程外掺 MgO 量大多采用水泥砂浆压蒸法确定,少数采用一级配混凝土压蒸法确定。水泥砂浆压蒸法采用实际工程使用的砂制作水泥砂浆压蒸试件(水胶比、胶砂比与混凝土保持一致)^[8];一级配混凝土压蒸法采用实际工程使用

的砂和小石,参照实际工程混凝土的配合比制作一级配混凝土压蒸试件(水胶比、胶砂比同样与混凝土保持一致)。两种方法都是以 GB/T 750—1992《水泥压蒸安定性试验方法》(以下简称 GB/T 750—1992)为指南,压蒸环境均采用标准条件(即温度为(215.7±1.3)℃、对应压力为(2.0±0.05)MPa、恒压时间为 3 h),但在进行压蒸试验时,不是采用 GB/T 750—1992 中规定的水泥净浆试件作为压蒸试件,而是采

基金项目:国家自然科学基金(51269003,50969002);贵州省工业攻关项目(黔科合 GZ 字[2015]3025)

作者简介:陈昌礼(1966—),男,教授,硕士,主要从事水工材料研究。E-mail:clchen2026@163.com

用水泥砂浆试件或一级配混凝土试件作为压蒸试件,其目的是科学合理地适当提高 MgO 的极限掺量。然后,根据压蒸试验结果,绘制水泥砂浆或一级配混凝土压蒸试件的压蒸膨胀率随 MgO 掺率的变化曲线,以曲线的拐点或压蒸膨胀率为 0.5% 时对应的 MgO 掺量作为混凝土中 MgO 的极限掺量。广东省地方标准 DB44/T 703—2010《外掺氧化镁混凝土不分横缝拱坝技术导则》和贵州省地方标准 DB52/T 720—2010《全坝外掺氧化镁混凝土拱坝技术规范》中都规定了水泥砂浆压蒸法和一级配混凝土压蒸法,二者在搅拌时间、试件尺寸、MgO 安定掺量判定标准等方面或相同,或有所差异^[9],但试验原理都是在饱和水蒸气条件下,让在常温下水化缓慢的方镁石晶体在高温、高压环境中很快水化完毕,以便在短时间内确定 MgO 的极限掺量。

大量的试验研究和工程实践表明,按照压蒸法确定的 MgO 掺量掺入混凝土后,混凝土将产生延迟性微膨胀,主要的膨胀量发生在 1 a 龄期内,长期膨胀变形总是趋于稳定,在龄期 4 ~ 10 a 后膨胀变形基本稳定^[10-14];外掺 MgO 混凝土的延迟微膨胀可以补偿水工大体积混凝土因温降产生的体积收缩,从而简化混凝土的温控措施,加快施工进度,节省工程投资,降低维护费用^[12-14]。同时,工程实践也表明,外掺 MgO 混凝土的自生体积变形膨胀量未达到设计期望值,MgO 混凝土筑坝技术的优越性未得到充分发挥^[13-18]。因此,外掺 MgO 混凝土的自生体积变形同确定 MgO 外掺量时采用的水泥砂浆试件和一级配混凝土试件的压蒸膨胀变形的关联性如何,引起了科技人员的思考和对推广应用 MgO 混凝土的顾虑。目前虽有极少量的短龄期 MgO 混凝土自生体积变形与压蒸膨胀变形的相关性报道^[19-21],但因 MgO 混凝土的自生体积膨胀变形的历时较长,这些研究的说服力仍有欠缺。为此,本文采用压蒸试验、自生体积变形观测、压汞分析、电镜扫描、X 射线能谱等宏观、微观研究手段,对水利水电工程挡水坝常用的三级配粉煤灰混凝土的自生体积变形连续跟踪研究了 6 年多,旨在揭示长龄期 MgO 混凝土的自生体积变形与压蒸膨胀变形的关联性,并期望对促进 MgO 混凝土的推广應用和深入研究有所帮助。

1 试验用原材料及混凝土配合比

试验所用的水泥为 P · O 42.5 普通硅酸盐水泥,内含 2.47% MgO,标准稠度用水量为 27.5%,比表面积为 355 m²/kg,安定性合格,质量符合 GB 175—2007《通用硅酸盐水泥》标准;试验所用粉煤灰的细度为 15.6%,烧失量为 4.12%,需水量比

为 94.8%,达到 DL/T 5055—2007《水工混凝土掺用粉煤灰技术规范》规定的 F 类Ⅱ级灰标准;砂料为贵州某水电站工地的石灰岩人工砂,细度模数为 2.45,颗粒级配属于Ⅱ区,级配良好;粗骨料由工地采用石灰岩破碎成小石(5 ~ 20 mm)、中石(20 ~ 40 mm)、大石(40 ~ 80 mm)3 级,砂石料的品质均满足 DL/T 5144—2001《水工混凝土施工规范》的要求;外加剂为高效减水剂 FDN,其品质符合现行国家标准;外掺 MgO 的化学成分和物理性能如表 1 所示,符合水工混凝土专用 MgO 的质量标准。

表 1 外掺 MgO 化学成分和物理性能

MgO/%	SiO ₂ /%	CaO/%	Fe ₂ O ₃ /%	Al ₂ O ₃ /%	SO ₃ /%
90.15	3.21	1.43	0.51	0.90	0.75
密度/(g · cm ⁻³)		烧失量/%		细度/目	活性指数/s
3.21		3.13		200	219

试验所用的混凝土为水利水电工程常用的三级配粉煤灰混凝土,其配合比见表 2,MgO 掺量按照占胶凝材料(水泥+粉煤灰)总量的百分比计算。通过调节减水剂的用量,使混凝土拌和物的坍落度保持在 80 ~ 90 mm 范围。

表 2 试验所用三级配混凝土的配合比(w/c=0.55)

编号	MgO 掺量/%	材料用量/(kg · m ⁻³)						
		水	水泥	粉煤灰	砂	小石	中石	大石
CL42-5	5.0	132	168	72	750	405	540	405
CL44-6	6.5	132	168	72	750	405	540	405
CL46-7	7.5	132	168	72	750	405	540	405

2 试验方法

压蒸试件的拌和、振捣、成型及试验数据的分析处理,参照 GB/T 750—1992、DB52/T 720—2010 进行。成型水泥砂浆和一级配混凝土的压蒸试件时,采用的原材料与拌制三级配粉煤灰混凝土自生体积变形试件所用的原材料相同,水胶比、胶砂比、粉煤灰掺量与三级配粉煤灰混凝土保持一致,砂、石以饱和面干状态为基准,MgO 掺量同样按占胶凝材料总量的百分比计,试验时取 MgO 为 0、4%、5%、6%、7%、8%。水泥砂浆压蒸试件不掺外加剂,试件尺寸为 25 mm×25 mm×280 mm;一级配混凝土压蒸试件掺入外加剂,掺量与三级配粉煤灰混凝土相同,试件尺寸为 55 mm×55 mm×280 mm。压蒸试件成型后,首先放置在温度为(20±2)℃、湿度为(95±2)% 的标准养护室中养护 72 h,然后脱模,接着放入温度为(20±2)℃的恒温室内静置 1 ~ 2 h 后,测其初始长度 L₀;再接着放入沸煮箱中沸煮 3 h,待水温降到室温后,慢慢取出试件,并继续放入温度为(20±2)℃的

恒温室内静置(12±3)h,测其长度 L_1 ;之后,放入压蒸釜中压蒸,压蒸完毕并待釜内压力下降至0.1 MPa后排放釜内蒸汽,取出试件,放入70℃的水中,再慢慢加入自来水,使水温在15 min内降至室温,接着取出试件放入温度为(20±2)℃的恒温室内静置(12±3)h,测其长度 L_2 。用 L_2 与 L_0 之差除以试件的有效长度,即为试件的压蒸膨胀率^[22]。

三级配粉煤灰混凝土自生体积变形试件的拌和、振捣、成型、养护、测试等,按照SL352—2006《水工混凝土试验规程》进行。混凝土拌和完毕后,分3层装入用镀锌板制作的直径为200 mm、高度为500 mm的试件桶内(试件桶内壁垫有厚度为2~3 mm的橡皮板),并在每个试件的中部埋设一支差动式电阻应变计。密封后的试件放置在温度为(20±2)℃的实验室内。该试件除用于测试混凝土的自生体积变形外,还每隔1年,从试件上钻取砂浆芯样,用于压汞检测、电镜扫描及能谱分析。压汞检测采用美国Micromeritics仪器公司生产的AutoPore IV 9520型压汞仪,电镜扫描及能谱分析采用日本生产的JSM-6490LV扫描电子显微镜和英国牛津生产的INCA-350 X射线能谱仪。

3 试验成果与分析

掺30%粉煤灰的水泥砂浆和一级配混凝土的压蒸膨胀率随MgO掺量的变化曲线如图1所示。从图1可以看出,两种试件的压蒸膨胀率均随着MgO掺量的增大而增大。当水泥砂浆和一级配混凝土的MgO掺量分别达到6.6%和7.0%时,曲线出现明显的拐点。针对水泥砂浆和一级配混凝土压蒸试件,按照曲线拐点和压蒸膨胀率为0.5%时确定的MgO掺量分别为6.6%、6.9%和7.0%、7.2%。即以一级配混凝土作为压蒸试件确定的MgO掺量,比水泥砂浆压蒸试件仅高出0.4%和0.3%。同时,对压蒸后的试件观测后发现,当水泥砂浆和一级配混凝土的MgO掺量分别达到7.0%和7.5%时,压蒸后的试件已出现翘曲,压蒸安定性明

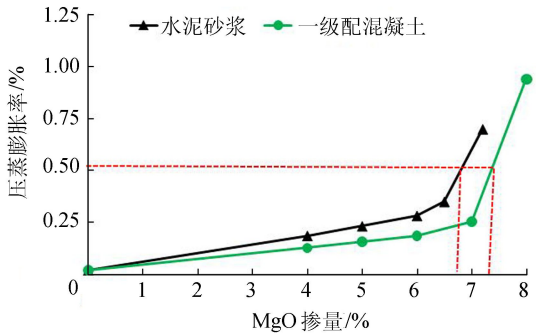


图1 水泥基材料的压蒸膨胀率随MgO掺量的变化

显不合格。

同时,对MgO掺量为5%、6.5%、7.5%的三级配粉煤灰混凝土自生体积变形试件进行了长达6a的观测,其成果见图2。

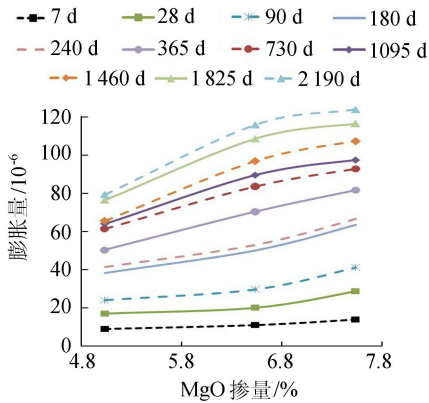


图2 三级配混凝土的自生体积变形随MgO掺量和龄期的变化

从图2看出,外掺MgO混凝土的自生体积膨胀变形随着MgO掺量和龄期的增加而增大,但在MgO掺量超过按照一级配混凝土压蒸法确定的极限掺量7.2%后,直到6a龄期时,三级配粉煤灰混凝土的自生体积膨胀变形也没有出现现象水泥基材料压蒸膨胀变形那样急剧增大的现象(即无拐点)。

图3和图4为连续6a的压汞检测结果。从图3、图4可见,随着龄期和MgO掺量的增长,外掺MgO混凝土的平均孔径、有害孔(孔径为100~200 nm)和多害孔(孔径大于200 nm)^[23]逐年下降,说明混凝土的微观结构越来越好。在龄期6a时,对MgO外掺量为7.5%的CL46号混凝土的钻孔芯

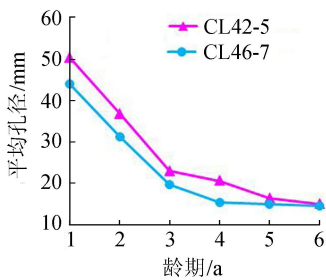


图3 混凝土的平均孔径随龄期的变化

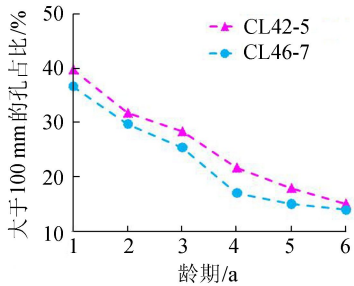


图4 混凝土中大于100 nm孔径随龄期的变化

样进行了电镜扫描观测和 X 射线能谱分析(图 5、图 6),同样没有发现因 MgO 的水化产物膨胀引起的混凝土微细裂纹。

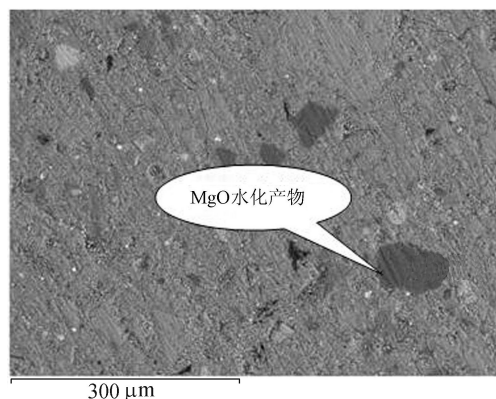


图 5 龄期 6 a 的 CL46 混凝土芯样电镜扫描结果

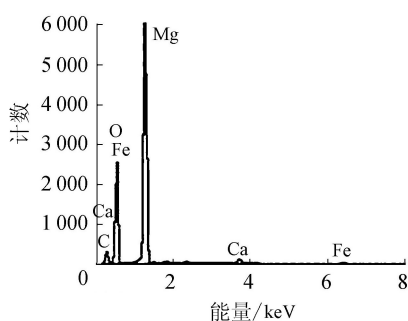


图 6 龄期 6 a 的 CL46 混凝土芯样 X 射线能谱

产生以上现象,可能主要是以下两方面的原因造成的:一方面,压蒸试验使 MgO 在高温高压环境中发生快速水化膨胀反应的同时,破坏了水泥砂浆试件和一级配混凝土试件的结构,削弱了水泥石和水泥石与骨料胶结界面的强度,降低了约束试件膨胀的黏结力,夸大了 MgO 自身的膨胀量,即当 MgO 掺量超过一定值后出现的压蒸试件翘曲现象,不完全是由于 MgO 自身的膨胀造成,还有高温高压环境造成的试件内部颗粒之间的黏结力下降引起的试件“体积疏松”。另一方面,水泥砂浆和一级配混凝土压蒸试件虽比 GB/T 750—1992 规定的水泥净浆压蒸试件更接近混凝土,但都未完全包含混凝土中占比最大的粗骨料,所以 MgO 在水泥砂浆和一级配混凝土压蒸试件中分布的均匀性比混凝土强。此外,由于外掺 MgO 混凝土的膨胀,实质上是外掺 MgO 水泥浆体结石的膨胀,骨料本身不会因外掺 MgO 而膨胀,因此水泥砂浆和一级配混凝土试件对外掺 MgO 引起的膨胀变形的敏感性比混凝土高。更关键的是,水泥砂浆和一级配混凝土试件单位体积内的 MgO 含量比混凝土多,造成外掺 MgO 的水泥砂浆和一级配混凝土的压蒸膨胀变形偏大,即未能反映外掺 MgO 混凝土膨胀变形的真实情况。

4 结 论

长达 6 年的试验研究表明,虽然长龄期外掺 MgO 混凝土的自生体积膨胀变形随着 MgO 掺量和龄期的增加而增大,但并没有出现水泥基材料压蒸膨胀变形那样急剧增大的现象,且在 MgO 外掺量达到 7.5% 时,虽然压蒸后的试件已明显翘曲,但 6 a 龄期 MgO 混凝土的微观结构仍然良好,即混凝土的自生体积膨胀变形与水泥砂浆、一级配混凝土的压蒸膨胀变形没有关联性或对应性。换言之,现行以水泥砂浆试件或一级配混凝土试件的压蒸膨胀变形曲线拐点或以压蒸膨胀率为 0.5% 确定的坝体混凝土的 MgO 极限掺量,虽能够保障混凝土大坝安全运行,但它们未能反映外掺 MgO 混凝土膨胀变形的实际情况。因此,现行的确定水工混凝土中 MgO 极限掺量的水泥砂浆压蒸法和一级配混凝土压蒸法需要进一步研究和创新。

参考文献:

- [1] 李承木. 外掺氧化镁混凝土快速筑坝技术综述[J]. 水利水电科技进展, 2013, 33(5): 82-88. (LI Chengmu. Review of quick damming technology of MgO concrete [J]. Journal of Advances in Science and Technology of Water Resources, 2013, 33(5): 82-88. (in Chinese))
- [2] 陈昌礼, 申献平, 陈学茂. 全坝外掺 MgO 混凝土筑坝技术在贵州省拱坝工程中的应用[J]. 水利水电科技进展, 2017, 37(5): 84-88. (CHEN Changli, SHEN Xianping, CHEN Xuemao. Application of damming technology with MgO-admixed concrete used in the whole dam in Guizhou's arch dam projects [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2017, 37(5): 84-88. (in Chinese))
- [3] 陈昌礼, 赵其兴, 李维维, 等. 高掺氧化镁混凝土在某水电站拱坝工程中的应用[J]. 水利水电科技进展, 2016, 36(6): 64-68. (CHEN Changli, ZHAO Qixing, LI Weiwei, et al. Application of concrete with high content of MgO in arch dam of hydropower station [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2016, 36(6): 64-68. (in Chinese))
- [4] MEHTA P K, PIRTZ D. Magnesium oxide additive for producing selfstress in mass concrete[C]//Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris: Mendeley, 1980.
- [5] 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.
- [6] ALI M M, MULLICK A K. Volume stabilisation of high MgO cement: effect of curing conditions and fly ash addition [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28

- (11): 1585-1594.
- [7] CHOI S W, JANG B S, KIM J H, et al. Durability characteristics of fly ash concrete containing lightly-burnt MgO[J]. Construction and Building Materials, 2014, 58: 77-84.
 - [8] 曹泽生,徐锦华. 氧化镁混凝土筑坝技术[M]. 北京:中国电力出版社,2003.
 - [9] 陈昌礼. 水工混凝土中氧化镁安定掺量的判定方法述评[J]. 水利水电技术, 2015, 46(9): 135-138. (CHEN Changli. Review on methods for determining soundness admixing amount of magnesium oxide in hydraulic concrete [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2015, 46(9): 135-138. (in Chinese))
 - [10] 李承木,杨元慧. 氧化镁混凝土自生体积变形的长期观测结果[J]. 水利学报, 1999, 30(3): 54-58. (LI Chengmu, YANG Yuanhui. Study on long term autogenous volume deformation of MgO concrete [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 1999, 30(3): 54-58. (in Chinese))
 - [11] 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 Cheng mu. Basic mechanics and long term durability of concrete mixed with MgO [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2000, 20(5): 30-35. (in Chinese))
 - [12] 袁明道,肖明,杨光华. 长沙拱坝氧化镁混凝土自生体积变形的长期原型观测成果分析[J]. 水力发电学报, 2012, 31(3): 168-174. (YUAN Mingdao, XIAO Ming, YANG Guanghua. Long-term prototype observation data analysis of autogenous deformation of MgO concrete for Changsha arch dam [J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2012, 31(3): 168-174. (in Chinese))
 - [13] 陈昌礼,唐成书. 氧化镁混凝土在东风拱坝基础中的应用及长期观测成果分析[J]. 水力发电学报, 2006, 25(4): 102-107. (CHEN Changli, TANG Chengshu. The application of MgO concrete in Dongfeng arch dam foundation and the analysis of long term prototype observation results [J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2006, 25(4): 102-107. (in Chinese))
 - [14] 赵其兴. 贵州氧化镁混凝土拱坝设计十年回顾[J]. 水利水电技术, 2014, 45(2): 53-56. (ZHAO Qixing. Ten years review of admixed MgO concrete arch dams in Guizhou province [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2014, 45(2): 53-56. (in Chinese))
 - [15] 朱伯芳. 论微膨胀混凝土筑坝技术[J]. 水力发电学报, 2000, 19(3): 1-13. (ZHU Bofang. On construction of dams by concrete with gentle volume expansion [J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2000, 19(3): 1-13. (in Chinese))
 - [16] 申献平,杨波,张国新,等. 沙老河拱坝整体应力仿真与掺 MgO 效果分析[J]. 水利水电技术, 2004, 35(2): 38-40. (SHEN Xianping, YANG Bo, ZHANG Guoxin, et al. The analysis of integral stress simulation and admixed MgO effect about Shalaohe arch dam [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2004, 35(2): 38-40. (in Chinese))
 - [17] 张国新,杨波,申献平,等. MgO 微膨胀混凝土拱坝裂缝的非线性模拟[J]. 水力发电学报, 2004, 23(3): 51-55. (ZHANG Guoxin, YANG Bo, SHEN Xianping, et al. Nonlinear analysis of cracks in gentle volume expansive concrete arch dam [J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2004, 23(3): 51-55. (in Chinese))
 - [18] 徐琼. 外掺氧化镁混凝土筑坝技术探讨[J]. 人民长江, 2008, 39(8): 52-53. (XU Qiong. Discussion on damming technology of MgO concrete [J]. Journal of Yangtze River, 2008, 39(8): 52-53. (in Chinese))
 - [19] 李承木,李万军,陈学茂. MgO 混凝土自生体积变形与压蒸膨胀值的相关性[J]. 水利水电科技进展, 2007, 27(6): 13-17. (LI Chengmu, LI Wanjun, CHEN Xuemao. Correlation between autogenous volume change of concrete mixed with MgO and pressure braise expansion value [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2007, 27(6): 13-17. (in Chinese))
 - [20] 陈昌礼,李维维,方坤河,等. MgO 混凝土自生体积变形与压蒸膨胀变形的相关性[J]. 水电能源科学, 2012, 30(4): 38-40. (CHEN Changli, LI Weiwei, FANG Kunhe, et al. Relationship between Autoclave Expansivity and Autogenous Volume change of Magnesia Concrete [J]. Water Resources and Power, 2012, 30(4): 38-40. (in Chinese))
 - [21] 陈昌礼,李维维,雷平,等. 外掺氧化镁混凝土的微观结构与压蒸膨胀变形的不对应性[J]. 混凝土, 2013(5): 69-71. (CHEN Changli, LI Weiwei, LEI Ping, et al. Non-correspondence between microstructure and autoclave-treated expansion deformation of concrete mixed with magnesium oxide [J]. Concrete, 2013(5): 69-71. (in Chinese))
 - [22] 李维维,陈昌礼,方坤河,等. 水灰比对外掺氧化镁介质压蒸膨胀率的影响[J]. 混凝土, 2012(4): 55-57. (LI Weiwei, CHEN Changli, FANG Kunhe, et al. Influence of water cement ratio on pressure-braise expansion rate of medium with magnesium oxide [J]. Concrete, 2012(4): 55-57. (in Chinese))
 - [23] 吴中伟,廉惠珍. 高性能混凝土[M]. 北京:中国铁道出版社,1999.

(收稿日期:2017-04-09 编辑:郑孝宇)