

文章编号:1007-9629(2023)05-0524-06

## MgO 膨胀剂对长龄期混凝土性能的影响

卢存<sup>1,\*</sup>, 李华<sup>2,3</sup>, 徐文<sup>2,3</sup>, 王育江<sup>2,3</sup>

(1. 江苏苏博特新材料股份有限公司 高性能土木工程材料国家重点实验室, 江苏南京 211103; 2. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏南京 211189; 3. 江苏省建筑科学研究所有限公司, 江苏南京 210008)

**摘要:**在模拟实际工程变温条件下,对掺 MgO 膨胀剂混凝土的长期变形性能及微观形貌进行了跟踪监测,并表征了其在 80 °C 高温养护下的变形性能.结果表明:在经历早期变温历程及后期常温养护条件下,MgO 膨胀剂在混凝土中的补偿收缩性能随着 MgO 掺量的增加而增大,活性值高的 MgO 对混凝土的补偿收缩效能更为显著;当常温养护 3.0 a 时,掺 MgO 膨胀剂混凝土的变形基本稳定;在 80 °C 高温密封养护条件下,3.5 a 龄期以上的掺 MgO 膨胀剂混凝土相较基准混凝土未出现膨胀现象,甚至略有收缩;随着养护龄期的延长,混凝土中 MgO 颗粒与周围水泥浆体间的分界面呈现逐步融合的特征,MgO 颗粒内部 O、Mg 原子比呈现逐渐上升的趋势.

**关键词:**MgO 膨胀剂;混凝土;长期膨胀变形;微结构分析

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.05.010

## Effect of MgO Expansive Agent on Properties of Long-Age Concrete

LU Cun<sup>1,\*</sup>, LI Hua<sup>2,3</sup>, XU Wen<sup>2,3</sup>, WANG Yujiang<sup>2,3</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd., Nanjing 211103, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 3. Jiangsu Research Institute of Building Science Co., Ltd., Nanjing 211108, China)

**Abstract:** The long-term deformation performance and microscopic morphology of concrete mixed with MgO expansive agent were monitored under simulated variable temperature conditions of actual engineer, and their deformation performance under high temperature of 80 °C was characterized. The results show that the compensatory shrinkage performance of MgO expansive agent in concrete increase with the increase of MgO dosing under the early variable temperature course and later ambient temperature curing conditions. The compensatory shrinkage performance of concrete with high activity value MgO is more significant. When curing at ambient temperature of 3.0 years, compared with the base concrete, the deformation of concrete mixed with MgO expansive agent is basically stable. Under the high temperature condition of 80 °C, concrete mixed with MgO expansive agent above the age of 3.5 years does not show expansion phenomenon, or even slightly contracted. With the increase of curing age, the partition interface between MgO particles and the surrounding cement paste in the concrete show a gradual integration, and the O and Mg atomic ratios in MgO particles show a gradually increasing trend.

**Key words:** MgO expansive agent; concrete; long-term expansion deformation; microstructure analysis

自 1985 年外掺 MgO 膨胀剂制备的膨胀混凝土应用, MgO 膨胀剂的延迟膨胀特性用于大体积混凝土收缩裂缝控制的效果已在大量水电工程中得到被应用于大坝工程以来<sup>[1]</sup>, 经过 30 余年的研究和工

收稿日期:2022-05-12; 修订日期:2022-06-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51738004, 52008189); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20221198); 江苏省交通运输科技与成果转化项目(WCSN-KY1)

第一作者(通讯作者):卢存(1995—),男,江苏南通人,江苏苏博特新材料股份有限公司工程师,硕士. E-mail: lucun@cnjsjk.cn

证实.MgO膨胀剂相较于早期的钙矾石类及CaO类膨胀剂,其水化需水量较少,水化产物 $Mg(OH)_2$ 较为稳定<sup>[2-4]</sup>,且其膨胀过程可通过不同反应活性和微结构进行调节,具有满足不同类型结构混凝土补偿收缩需求的潜力.因此,近年来掺MgO膨胀剂混凝土陆续在交通工程及民用工程等水工以外的大体积混凝土中得到应用<sup>[5-8]</sup>.但掺MgO膨胀剂混凝土的膨胀稳定性和安定性一直是其拓展应用过程中的问题.现有研究<sup>[9-11]</sup>表明,掺MgO膨胀剂混凝土的长期变形性能与安定性与其自身活性或掺量密切相关,在适当的MgO掺量下,混凝土的长期变形性能是稳定的.

考虑到民用和交通等工程混凝土的材料特性以及温度历程等与水工混凝土有较大的差异,且对MgO膨胀剂活性与掺量的要求也与水工混凝土有所不同,本文基于典型的隧道和桥梁用混凝土材料以及工程混凝土的温度历程,跟踪监测了自浇筑成型至3.0 a龄期掺MgO膨胀剂混凝土的变形性能和微观形貌,并测试了3.0 a以上龄期掺MgO膨胀剂混凝土在80℃高温养护下的变形性能,旨在为掺MgO膨胀剂混凝土的工程应用提供一定的指导.

## 1 试验

### 1.1 原材料及配合比

采用 $C_{28d}40$ 和 $C_{56d}50$ 这两类隧道工程典型配合比,制备了掺MgO膨胀剂混凝土试件,分别记为系列 $C_{28d}40$ 、 $C_{56d}50$ . $C_{28d}40$ 的原材料包括P·O 42.5水泥、II级粉煤灰、MgO膨胀剂、细度模数为2.4~2.9的砂,以及5~25 mm连续级配石子. $C_{56d}50$ 的原材料包括P·II 42.5水泥、I级粉煤灰、S95炉渣、MgO膨胀剂、细度模数为2.6的砂,以及5~20 mm连续级配石子.自制MgO膨胀剂由CaO和MgO组成,其中MgO的掺量 $w(MgO)$ (质量分数,文中涉及的掺量、组成等除特殊说明外均为质量分数)为胶材总质量的0%~6.0%,MgO的活性值分别为120、180 s,并将其记为MgO120、MgO180,其化学组成见表1.

混凝土的配合比见表2.另外,选取7.0 a龄期的C40民用工程混凝土和3.5 a龄期的C60桥梁混凝土,取其芯样用于80℃高温养护下的变形测试.C40、C60混凝土均采用MgO120为膨胀剂,其 $w(MgO)$ 分别为6.0%、3.3%,并记为C40-MgO120-6.0、C60-MgO120-3.3.

表1 MgO膨胀剂的化学组成

Table 1 Chemical compositions of MgO expansive agents

Type	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	IL	w/%
MgO120	1.813	3.772	1.186	0.921	90.485	0.027	0.038	1.510	
MgO180	2.182	3.725	1.035	0.801	90.644	0.024	0.019	1.380	

表2 混凝土的配合比

Table 2 Mix proportions of concretes

Specimen	Mix proportion/(kg·m <sup>-3</sup> )							MgO activity/s	w(MgO)/%
	Cement	Fly ash	Slag	Expansive additive	Sand	Stone	Water		
$C_{28d}40$	280	120	0	0	753	1 083	144		0
$C_{28d}40$ -MgO120-2.8	255	113	0	32	753	1 083	144	120	2.8
$C_{28d}40$ -MgO120-4.0	255	113	0	32	753	1 083	144	120	4.0
$C_{28d}40$ -MgO120-6.0	255	113	0	32	753	1 083	144	120	6.0
$C_{28d}40$ -MgO180-4.0	255	113	0	32	753	1 083	144	180	4.0
$C_{56d}50$	189	105	126	0	769	1 063	143		0
$C_{56d}50$ -MgO120-4.0	189	105	92	34	769	1 063	143	120	4.0
$C_{56d}50$ -MgO120-6.0	189	105	92	34	769	1 063	143	120	6.0
$C_{56d}50$ -MgO180-4.0	189	105	92	34	769	1 063	143	180	4.0

### 1.2 试验方法

为分析混凝土的长期变形性能,将成型后的混凝土试件放入环境模拟试验箱,在模拟实际工程混凝土温度历程下,采用内埋式正弦应变计测试混凝土的温度和变形性能;当温度降至环境温度后,将试件取出

并置于环境温度下,采用手持式应变仪监测不同龄期 $t$ 下混凝土的长期变形性能及随环境的温度变化.

为分析混凝土的长期体积安定性,将取自于现场构件的 $\phi 55 \times 140$  mm长龄期混凝土圆柱体芯样放入80℃高温条件下进行密封加速养护至规定时间

(28、60 d),取出冷却至室温后,采用标准比长仪测试混凝土的变形.

为考察混凝土试件中MgO膨胀剂水化随龄期的变化,对不同龄期混凝土试件进行取样,采用背散射电子成像(BSE)和能谱分析法(EDS)对MgO颗粒形貌及Mg、O原子比进行测试.所用混凝土试件为上述用于长期性能监测及高温变形测试中MgO-120、w(MgO)=6.0%的试件.同时,以掺加充分水化的MgO膨胀剂颗粒水泥浆体作为参照(REF).

## 2 结果与分析

### 2.1 掺MgO膨胀剂混凝土的长期变形性能

变温条件下混凝土的早期变形 $\epsilon_t$ 见图1.所用养

护温度历程参照隧道混凝土<sup>[12-13]</sup>的实际变温历程设置,入模温度为35℃,在2.5 d时达到温度峰值65℃左右.由图1可见,相较于基准混凝土,掺MgO膨胀剂混凝土在温升阶段膨胀更大,温降阶段收缩更小.由于混凝土的变温历程基本一致,掺与不掺膨胀剂混凝土变形的差异均主要由CaO、MgO膨胀剂的水化膨胀导致.前期研究发现,在变温历程下,当掺加钙镁复合膨胀剂的混凝土温度峰值较高时,CaO的水化膨胀主要发生在温升阶段<sup>[14]</sup>,温降阶段基本不再产生膨胀.因此可见,图1中温升阶段的膨胀变形是由CaO和MgO水化膨胀的共同作用所致,而温降阶段的膨胀主要由MgO的水化膨胀所致.

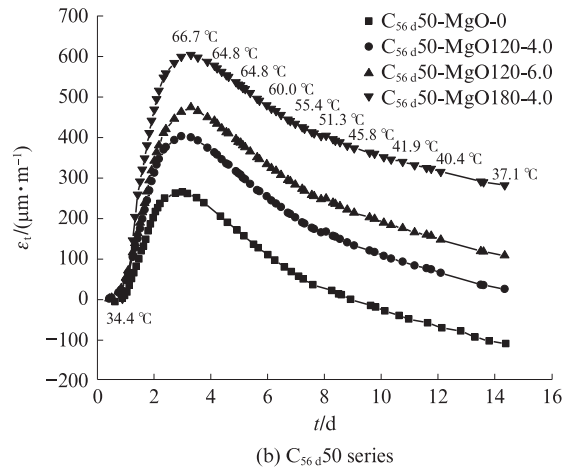
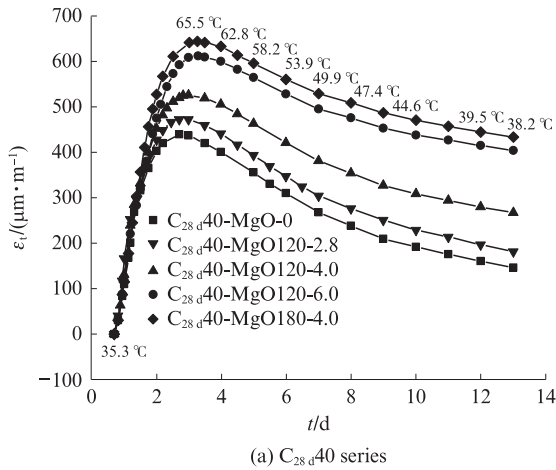


图1 变温条件下混凝土的早期变形

Fig. 1 Early deformation of concretes under various temperature conditions

由图1还可见:当MgO掺量相同时,混凝土试件在温升阶段和温降阶段的膨胀变形均随着MgO掺量的增加而增大;在相同掺量下,掺加MgO180的混凝土试件在温升阶段和温降阶段的膨胀变形均大于

掺加MgO120的混凝土试件.

混凝土的长期变形见图2.由图2可见:由于后期环境温度的波动,使得混凝土的变形也有一定的波动;至3.0 a龄期时,不同MgO掺量混凝土的变形基本

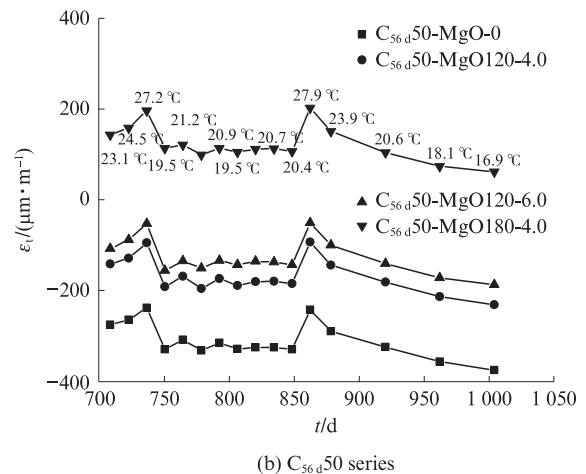
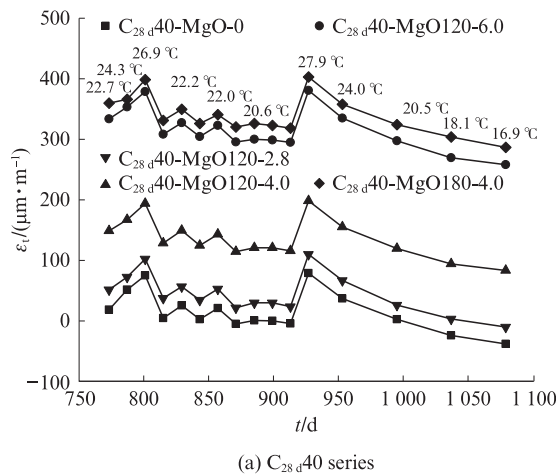


图2 混凝土的长期变形

Fig. 2 Long-term deformation of concretes

稳定,均未发生明显的突变现象.

定义2.0 a龄期与变温历程结束后(13.0 d)混凝土变形的差值为变形差值,将掺MgO膨胀剂混凝土的变形差值减去基准混凝土的变形差值,得到在此期间由MgO膨胀产生的混凝土补偿收缩值 $\epsilon_c$ ,结果见图3.由图3可见:自变温历程结束至2.0 a龄期,MgO产生缓慢膨胀以补偿收缩,且其补偿收缩效果随着MgO掺量的增加而增大;MgO掺量较低的 $C_{28d}40$ -MgO120-2.8及 $C_{56d}50$ -MgO120-4.0膨胀效能可能在早期变温历程下已充分发挥,因而在后期未表现出进一步的补偿收缩效果;对比 $C_{28d}40$ -MgO120-4.0、 $C_{56d}50$ -MgO120-4.0与 $C_{28d}40$ -MgO180-4.0、 $C_{56d}50$ -MgO180-4.0,虽然其MgO掺量相同,但掺MgO180膨胀剂的混凝土试件比掺MgO120膨胀剂的混凝土试件表现出更大的后期补

偿收缩效果,其补偿收缩值分别提高了44、28  $\mu\text{m}/\text{m}$ . 综上,活性值较高的MgO180相较于活性值较低的MgO120,其在隧道混凝土温度历程下补偿收缩效果更为显著.

2.2 80 °C密封养护下混凝土的变形性能

80 °C高温密封养护下混凝土的变形见图4.由图4可见,高温密封养护条件下,相较于基准混凝土C40、C60, C40-MgO120-6.0在7.0 a龄期及C60-MgO120-3.3在3.5 a龄期均未表现出明显的膨胀.需要说明的是,80 °C密封养护后,基准混凝土试件与掺MgO膨胀剂混凝土试件均表现出小幅收缩,这可能是由于不同测试龄期时的试件温度和环境温度波动导致的.

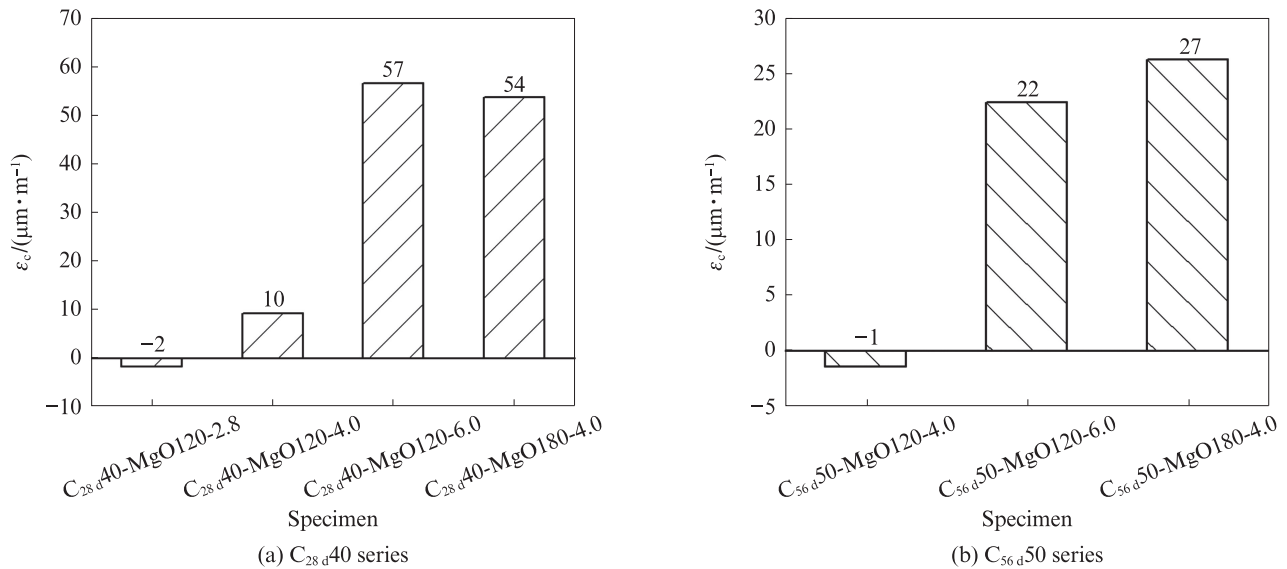


图3 MgO混凝土的补偿收缩值

Fig. 3 Compensation shrinkage value of concretes mixed with MgO expansive agent

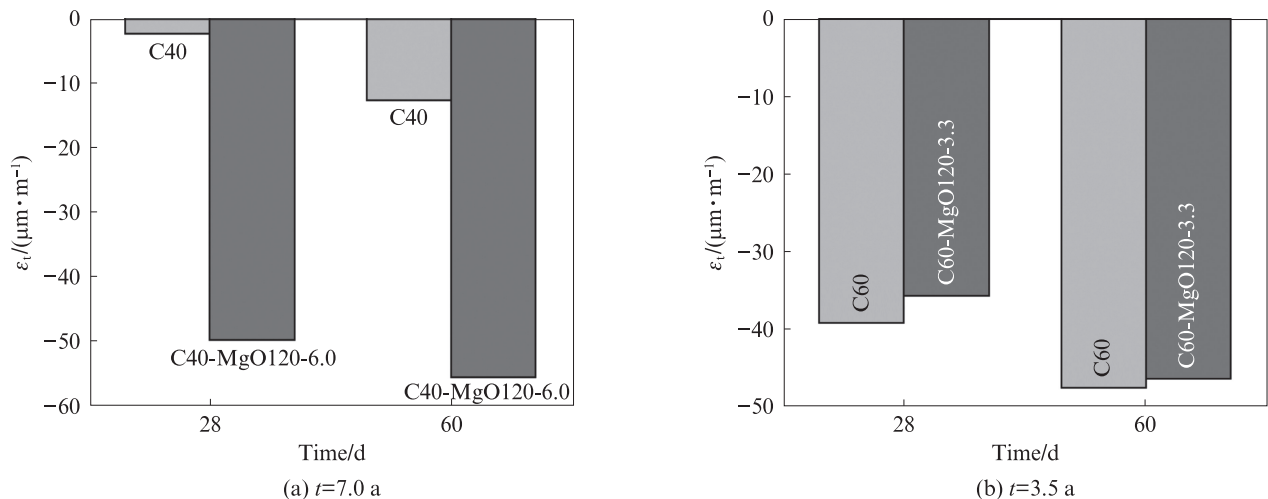


图4 80 °C高温密封养护下混凝土的变形

Fig. 4 Deformation of concrete under high temperature sealing curing at 80 °C



### 2.3 不同龄期混凝土微观分析

$C_{28d}40$ -MgO120-6.0浆体区域的BSE图片见图5.由图5可见,按照灰度值的由高到低可大概区分出孔洞、MgO颗粒、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和未水化水泥颗粒.

掺MgO膨胀剂混凝土中MgO颗粒区域能谱图见图6.由图6可见:随着龄期的延长,MgO颗粒与附近浆体的界面区域形貌由短龄期(常温养护14.0 d)存在明显分界面,到较长龄期(1.5 a)界面逐渐融合,再到更长龄期(7.0 a)界面完全融合;7.0 a龄期试件中,MgO颗粒与附近浆体的界面形貌与掺充分水化MgO颗粒的浆体形貌类似;同时EDS能谱分析结果也表明,O、Mg原子比随着龄期的增加而增大,在7.0 a龄期时接近2:1,这说明MgO颗粒在7.0 a龄期时已处于较高的水化程度.但采用BSE+EDS的点、线、面扫描分析方法未能定量分析出混凝土中MgO颗粒的水化程度,这可能是由

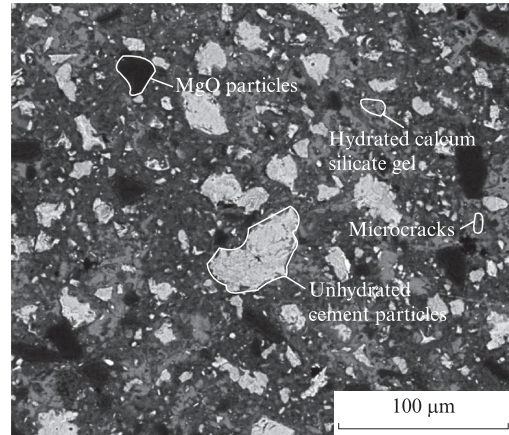
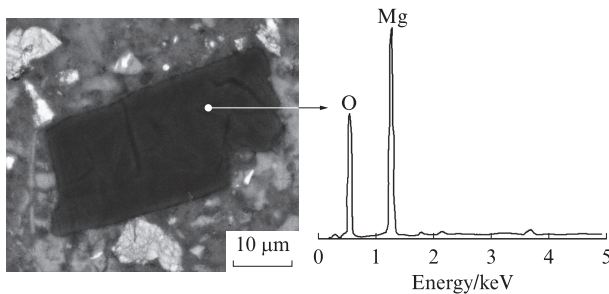
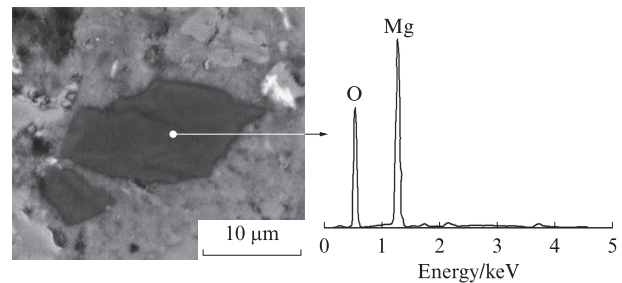


图5  $C_{28d}40$ -MgO120-6.0浆体区域的BSE图片  
Fig. 5 BSE image of  $C_{28d}40$ -MgO120-6.0 paste area

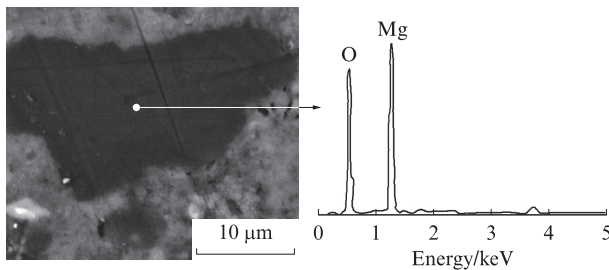
于所用MgO膨胀剂属于轻烧氧化镁<sup>[15-16]</sup>,其本身存在大量的内部孔,水化不仅在颗粒外表面发生,也在其内部孔壁处和MgO晶界处同时发生,而不是如水泥含MgO那般由于结构致密呈现出由表及里水化的特征.



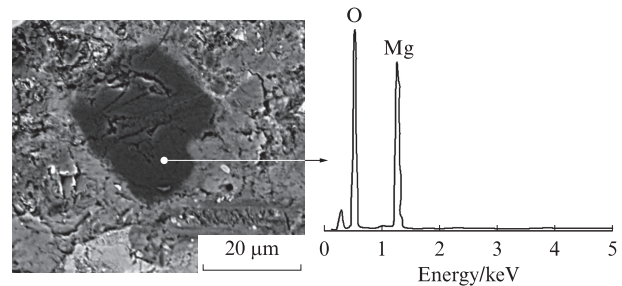
(a)  $C_{28d}40$ -MgO120-6.0, 14 d



(b)  $C_{28d}40$ -MgO120-6.0, 1.5 a



(c) C40-MgO120-6.0, 7.0 a



(d) REF, fully hydrated

图6 掺MgO膨胀剂混凝土中MgO颗粒区域能谱图

Fig. 6 EDS patterns of MgO particle area in concretes mixed with MgO expansive agent

## 3 结论

(1)在早期模拟实际工程变温至常温养护的2.0 a龄期期间,随着MgO掺量的增加及其活性的增大,掺MgO膨胀剂混凝土在早期温升阶段和温降阶段的变形以及常温养护阶段的补偿收缩增大,继续常温养护至3.0 a龄期时,其变形基本稳定.

(2)80 °C高温密封养护条件下,与基准混凝土相

比,3.5 a龄期以上的掺MgO膨胀剂混凝土未表现出膨胀,说明混凝土中未发生MgO继续水化膨胀和由此导致的安定性不良问题.

(3)随着龄期的延长,混凝土中MgO颗粒与附近浆体的界面区域微观形貌呈现逐渐融合的阶段特征,同时MgO颗粒内部的O、Mg原子比逐步提高,表明MgO水化程度逐渐增大.但目前研究还处于定性分析阶段,关于混凝土中MgO水化行为的定量表

征有待进一步研究.

### 参考文献:

- [1] 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,2003:1-4.  
CAO Zesheng, XU Jinhua. MgO concrete dam construction technology[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2003:1-4. (in Chinese)
- [2] 李华,汪洋,王育江,等.膨胀剂对混凝土早期基本徐变的影响[J].建筑材料学报,2022,25(3):256-262.  
LI Hua, WANG Yang, WANG Yujiang, et al. Effect of expansive additives on basic creep of early-age concrete[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3):256-262.(in Chinese)
- [3] GAO P W, LU X L, GENG F, et al. Production of MgO-type expansive agent in dam concrete by use of industrial by-products[J]. Building and Environment, 2008, 43(4):453-457.
- [4] 冯竟竟,张鹏,陈伟,等.氧化镁膨胀剂对混凝土早期裂缝自愈性能的影响[J].建筑材料学报,2018,21(4):656-662.  
FENG Jingjing, ZHANG Peng, CHEN Wei, et al. Self-healing behavior of early concrete cracks incorporating magnesium oxide expansive agent[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(4): 656-662.(in Chinese)
- [5] LI M, XU W, WANG Y J, et al. Shrinkage crack inhibiting of cast in situ tunnel concrete by double regulation on temperature and deformation of concrete at early age[J]. Construction and Building Materials, 2020, 240:117834.
- [6] 莫立武,侯维红,杨进波,等.工民建混凝土防裂用氧化镁膨胀剂的性能与应用研究[C]//中国硅酸盐学会水泥分会第六届学术年会.盐城:中国硅酸盐学会,2016.  
MO Liwu, HOU Weihong, YANG Jinbo, et al. Research on performance and application of magnesia expansion agent for crack prevention of industrial and civil construction concrete [C]// Abstract Collection of Papers of the 6th Annual Academic Conference of Cement Branch of China Portland Society. Yancheng: Silicate Society of China, 2016. (in Chinese)
- [7] 刘加平,张守治,田倩,等.民用建筑用轻烧MgO膨胀剂的制备与性能[J].建筑材料学报,2011,14(5):664-668.  
LIU Jiaping, ZHANG Shouzhi, TIAN Qian, et al. Preparation and properties of undercalcined MgO expansive agent (UMEA) for civil building[J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(5): 664-668.(in Chinese)
- [8] 陈松洁.钙镁复合膨胀技术在城市轨道交通工程中的应用[J].新型建筑材料,2020,47(7):54-57.  
CHEN Songjie. Application of Cao-MgO compound expansion technology in urban railway traffic engineering[J]. New Building Materials, 2020, 47(7):54-57.(in Chinese)
- [9] MO L W, DENG M, TANG M S, et al. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 57(3):437-446.
- [10] 周世华,苏杰,杨华全,等.外掺轻烧氧化镁混凝土的长龄期自生体积变形研究[J].混凝土,2014(12):73-75.  
ZHOU Shihua, SU Jie, YANG Huaquan, et al. Study on the long-term autogenous volume deformation of concrete admixed with light-burned magnesia[J]. Concrete, 2014(12):73-75.(in Chinese)
- [11] LI F X, CHEN Y Z, LI G G, et al. Research on the preparation and properties of MgO expansive agent[J]. Advances in Cement Research, 2010, 22(1):37-44.
- [12] 李明,徐文,田倩,等.太湖隧道主体结构混凝土裂缝控制技术[J].隧道与轨道交通,2019(增刊1):92-97.  
LI Ming, XU Wen, TIAN Qian. Control technology of concrete cracks in main structure of Taihu tunnel[J]. Tunnel and Rail Transit, 2019(Suppl 1):92-97.(in Chinese)
- [13] 刘迪,徐文,谢彪,等.深中通道隧道侧墙大体积混凝土裂缝控制技术[J].新型建筑材料,2021,48(12):75-79.  
LIU Di, XU Wen, XIE Biao, et al. Control technology of cracks in mass side wall concrete of Shen Zhong Link Tunnel[J]. New Building Materials, 2021, 48(12):75-79.(in Chinese)
- [14] 陆安群,李华,王育江.膨胀剂对地铁侧墙混凝土的变形及抗渗性能的影响[C]//中国工程建设标准化协会防水防护专业委员会换届年会暨2016工程建设新型防水防护学术技术交流会.成都:中国工程建设标准化协会,2016:300-306.  
LU Anqun, LI Hua, WANG Yujiang. Effect of expansion agent on deformation and impermeability of subway side wall concrete [C]//China Engineering Construction Standardization Association Waterproof Protection Professional Committee Annual Meeting and 2016 Engineering Construction New Waterproof Protection Academic and Technical Exchange Meeting. Chengdu: China Engineering Construction Standardization Association, 2016: 300-306.(in Chinese)
- [15] 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]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(3):437-446.
- [16] 李红,邓敏,莫立武,等.不同活性氧化镁膨胀剂对水泥浆体变形的影响[J].南京工业大学学报(自然科学版),2010,32(6):98-102.  
LI Hong, DENG Min, MO Liwu, et al. Influence of MgO-bearing expansive agent in different activities on deformation of cement pastes[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science), 2010, 32(6):98-102.