



制备工艺对氧化镁膨胀剂水化特性的影响

彭尚仕^{1,2}, 周世华^{1,2}, 杨华全^{1,2}, 苏杰¹

(1. 长江科学院, 湖北 武汉 430010; 2. 三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心, 湖北 宜昌 443000)

摘要:从煅烧温度、煅烧保温时间、粉磨细度等方面,分析不同制备工艺对氧化镁膨胀剂水化特性的影响。结果表明:在煅烧温度越高、煅烧保温时间越长以及颗粒尺寸越大的条件下,氧化镁的水化活性逐渐降低,煅烧温度超过 1 100 ℃时,氧化镁的水化活性陡然下降;煅烧温度高且颗粒较大的氧化镁具有较大的膨胀效能,水化反应时间较长,后期将持续膨胀,最终膨胀量也较大。

关键词:氧化镁;膨胀剂;水化;大体积混凝土

中图分类号:TU528 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2014)05-0067-04

Effect of Preparing Process on Hydration Characteristics of Magnesia Expansion Agents

PENG Shangshi^{1,2}, ZHOU Shihua^{1,2},
YANG Huaquan^{1,2}, SU Jie¹

(1. Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China;

2. Collaborative Innovation Center for Geo-Hazards and Eco-Environment in Three Gorges Area, Yichang 443000, China)

Abstract: The influence of different preparing processes on hydration characteristics of magnesia expansion agent was analyzed from the aspects of calcining temperature, sintering time, and grinding fineness. The results show that the hydration activity of magnesia gradually decreases with the increasing of calcining temperature, extending of sintering time and increasing of particle size. When the calcining temperature exceeds over 1 100 ℃, the hydration activity decreases sharply. The magnesia with higher calcining temperature and larger particle size has greater expansion energy. The hydration reaction time is longer, the later expansion continues, and the final expansion amount is larger.

Key words: magnesia; expansion agent; hydration; mass concrete

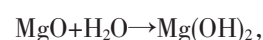
利用硫铝酸盐、游离氧化钙、游离氧化镁等膨胀

组分在水化过程汇总产生体积膨胀来补偿收缩是防止混凝土收缩开裂的有效措施^[1]。氧化镁微膨胀混凝土筑坝技术利用氧化镁的延迟性膨胀特性来补偿大体积混凝土降温时的体积收缩,可以调节控制大体积混凝土的体积变形,起到防裂的作用^[2-4]。相对于以钙矾石、氢氧化钙为膨胀源的传统膨胀剂,氧化镁膨胀剂的优点是水化需水量少,水化产物稳定,膨胀过程可调控及设计等,能满足不同类型结构中混凝土收缩补偿的要求。应用氧化镁延迟性微膨胀特性以补偿混凝土的体积收缩,其前提是生产出质量稳定、膨胀可控的氧化镁膨胀材料。氧化镁品质受制备工艺的影响极大,如生产工艺条件(矿源、窑型、粒径)、煅烧制度(煅烧温度、保温时间、冷却速度)、粉磨细度及粒径分布等^[5]。关于制备工艺对氧化镁水化过程的影响规律及本质原因的研究不透彻,因此选用何种窑型、何种生产工艺存在一定争议。本文中从煅烧温度、煅烧保温时间、粉磨细度等方面,探讨不同制备工艺对氧化镁膨胀剂水化特性的影响。

1 氧化镁的水化反应

天然氧化镁也称方镁石,属等轴晶系,形态为立方体或八面体,{001}解理完全,密度为 3.56~3.65 g/cm³,莫氏硬度为 5.5~6.0,熔点为 2 800 ℃,非常致密,水化活性很小。工业中所用的氧化镁一般是菱镁矿(主要成分是 MgCO₃)加热分解逸出 CO₂ 或 Mg(OH)₂ 加热失水后形成的氧化镁,辽宁海城菱镁矿的化学成分如表 1^[5]所示。1 000 ℃以上温度煅烧的氧化镁的晶格常数已接近天然方镁石的,可以近似地认为此时氧化镁的密度接近于方镁石的密度^[6]。

氧化镁与水反应生成氢氧化镁,化学反应方程式如下:



其中氧化镁与生成的氢氧化镁的摩尔质量分别为

表 1 菱镁矿的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of magnesite

成分	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	烧失物
质量分数/%	0.37	0.61	47.70	0.96	0	51.36

收稿日期:2014-01-02,修回日期:2014-01-15。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:51279017,51109122;国家“十二五”科技支撑计划项目,编号:2011BAE27B01。

第一作者简介:彭尚仕(1969—),男,高级工程师,研究方向为水工材料。

电话:027-82926347,E-mail: pengss@mail.crsri.cn。

通信作者简介:周世华(1979—),男,高级工程师,研究方向为水工材料。

E-mail: 937210661@qq.com。

40.32、58.34 g/mol, 摩尔体积分别为 11.2、23.81 cm³/mol。由化学反应方程式计算可知, 氧化镁反应生成氢氧化镁后, 体积增大为原来的 212.6%。

2 制备工艺对氧化镁水化特性的影响

制备工艺对氧化镁的膨胀特性有很大影响。受水泥煅烧制度的制约, 高含量氧化镁水泥的煅烧温度可达 1 400 °C。在这种高温下生成的方镁石晶体, 结晶致密, 如果处理不当, 可能产生膨胀时间过长、膨胀量过大甚至安定性不合格等弊端。与高含量氧化镁水泥不同, 轻烧氧化镁可以根据工程需要与方镁石的自身膨胀规律制定煅烧制度, 避免高镁水泥生产中一些不利的影响因素, 灵活地调节氧化镁的水化速度、膨胀过程和膨胀量, 尽量与大体积混凝土降温收缩变形相协调。

2.1 煅烧温度

氧化镁的晶格常数与内比表面积直接影响其水化活性: 晶格常数减小, 晶格畸变量减少, 活性降低。影响氧化镁晶格常数与内比表面积的主要因素是煅烧温度。Glasson^[7]研究发现, 经过不同煅烧温度制成的氧化镁的晶格常数随着煅烧温度的升高而减小。例如, 400 °C煅烧的氧化镁的晶格常数为 0.424~0.425 nm, 而 1 000 °C煅烧的氧化镁的晶格常数约为 0.421 nm。

氧化镁的溶解度较小, 如果氧化镁晶粒之间存在较大的空隙^[8], 即内比表面积较大, 那么氧化镁与水的反应面积大, 反应快, 活性高。煅烧温度对氧化镁内比表面积的影响如图 1 所示。由图可知: 煅烧温度为 400 °C时, 氧化镁的内比表面积最大, 达到 180 m²/g; 煅烧温度高于 400 °C后, 随着煅烧温度的升高, 氧化镁的内比表面积减小。随着煅烧温度的升高, 用氢氧化镁制成的氧化镁内比表面积减小, 也就是说, 温度高于 1 000 °C时, 重结晶加快, 内比表面积急剧减小^[6]; 煅烧温度为 1 200 °C时, 氧化镁结构致密, 内比

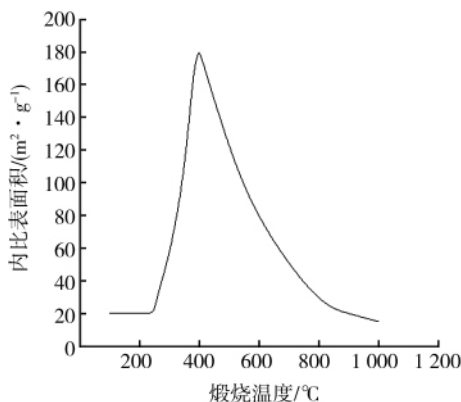


图 1 煅烧温度对氧化镁内比表面积的影响

Fig. 1 Effect of calcining temperature on inside specific surface area of magnesium

表面积非常小, 孔径大于 2 00 nm 的孔占 98%, 接近死烧状态^[9]。

不同煅烧温度时粒径为 45~75 μm 的氧化镁在温度为 32 °C 的环境中的水化程度如图 2^[2]所示。由图可知, 煅烧温度超过 1 100 °C 时, 氧化镁水化速度陡然减小。将不同温度下煅烧得到的氧化镁与水泥熟料共同粉磨制成氧化镁含量不同的水泥, 净浆膨胀率实验结果^[10]表明, 煅烧温度升高, 氧化镁的水化速度减小, 但是后期膨胀量增大。类似的研究结果^[3,9]发现, 煅烧温度分别为 1 150、1 200、1 250 °C 时, 氧化镁的早期 (1、3 d) 膨胀率随着煅烧温度的升高而减小, 但是 3 d 龄期后膨胀量最大的是 1 250 °C 制备的氧化镁。

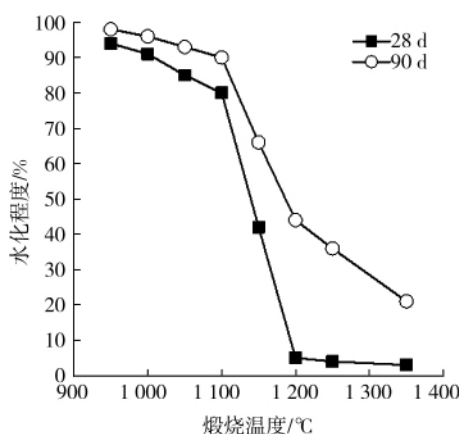


图 2 煅烧温度对氧化镁水化程度的影响

Fig. 2 Effect of calcining temperature on hydration degree of magnesium

在我国相关标准规范中, 为了防止氧化镁含量过高导致制品安定性不良, 对水泥中氧化镁含量进行了限制。不同煅烧温度时掺氧化镁水泥砂浆的压蒸安定性结果如表 2^[11]所示。由表可知, 氧化镁掺量相同时, 砂浆的压蒸膨胀率随着氧化镁煅烧温度的升高而增大。按照现行国内水泥标准, 当氧化镁煅烧温度低于 1 100 °C、掺量(质量分数)小于 5.0% 时, 水泥压蒸安定性合格。

2.2 煅烧保温时间

如果反应生成的氧化镁晶格较大, 并且在晶粒之间存在较大的空隙和相应较大的内比表面积, 那么与水的反应面积大, 水化活性高。崔雪华等^[10]通过扫描电镜观察发现, 氧化镁呈球形、片状和花瓣状多种形貌, 晶粒的大小也不同, 提高煅烧温度或延长煅烧保温时间将使反应生成的氧化镁晶格尺寸减小, 结晶粒子之间也逐渐密实。曾运新等^[9]研究表明, 延长最高温度时的保温时间, 水泥石膨胀值达最大时的煅烧温度降低, 保温时间越长, 水化活性越小, 水化越慢。

根据国家水利部水利水电规划设计总院的水电规科[1995]0023 号文件《氧化镁微膨胀混凝土筑坝技

表 2 不同煅烧温度时掺氧化镁水泥砂浆的压蒸实验结果

Tab. 2 Steam test results of cement mortar with magnesia under different burning temperatures

煅烧温度 /℃	水泥与砂的质量比	水泥质量分数 /%	粉煤灰质量分数 /%	氧化镁质量分数 /%	膨胀率 /%	压蒸后试件外观描述
1 050	1.0 : 3.0	70	30	5.0	0.08	
1 050	1.0 : 3.0	70	30	6.0	0.13	
1 100	1.0 : 3.0	70	30	4.5	0.12	
1 100	1.0 : 3.0	70	30	5.0	0.34	
1 100	1.0 : 3.0	70	30	5.5	1.47	微弯曲
1 150	1.0 : 2.5	70	30	4.5	0.15	龟裂, 弯曲
1 150	1.0 : 3.0	70	30	6.0	2.29	龟裂, 微弯曲

术暂行规定(试行)》,采用活性指标(以反应时间衡量,单位为 s)表示氧化镁的水化反应能力,氧化镁的活性指标可按附录 A 中的“氧化镁膨胀剂的活性指标测定方法”进行测定。活性指标数值越大,表明氧化镁水化反应能力越小。煅烧温度对氧化镁活性的影响如图 3^[10]所示。由图可知,随着煅烧温度的升高或煅烧保温时间的延长,氧化镁的活性指标逐渐变大,表明氧化镁的活性越来越低。

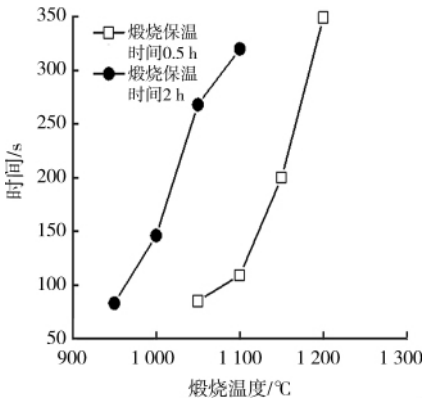


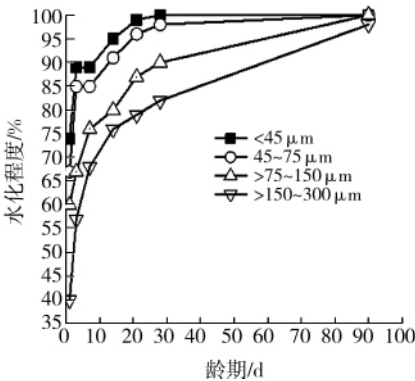
图 3 煅烧保温时间对氧化镁活性的影响

Fig. 3 Effect of sintering time on activity of magnesia

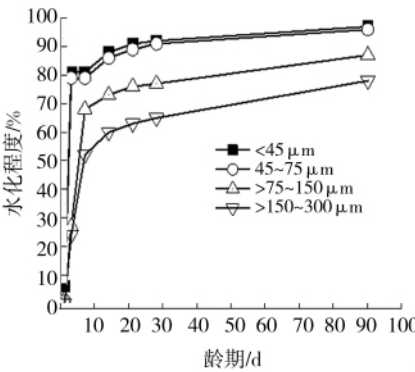
2.3 粉磨细度

在氧化镁生产过程中,除了对氧化镁的煅烧温度、煅烧保温时间应有严格要求外,也应注意氧化镁颗粒大小、分布与其水化速度有密切关系。徐玲玲等^[11]通过比较氧化镁膨胀率曲线发现,粒径为 0~50 μm 的氧化镁产生的膨胀较小,粒径为 50~63 μm 的氧化镁次之,粒径为 63~80 μm 的氧化镁产生的膨胀最大。3 种煅烧温度下,水与方镁石的质量比为 0.45 且养护温度为 32 ℃时,颗粒尺寸对氧化镁水化程度的影响如图 4^[5]所示。由图可知,颗粒尺寸越小,氧化镁的水化越快。相同煅烧制度下制备的粒度较大的膨胀材料膨胀效能较大(见表 2),说明煅烧温度高且颗粒较大的氧化镁的水化反应时间较长,后期将持续膨胀,因此

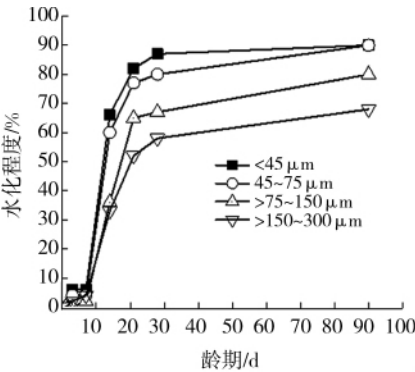
生产中应注意避免过细粉磨。



(a) 煅烧温度 900 ℃



(b) 煅烧温度 1 000 ℃



(c) 煅烧温度 1 100 ℃

图 4 不同粒径氧化镁的水化程度

Fig. 4 Hydration degree of magnesia with different particle sizes

· 粉体加工与处理 ·

3 结语

1)在煅烧温度越高、煅烧保温时间越长以及颗粒尺寸越大的条件下,氧化镁的水化活性逐渐降低,尤其在煅烧温度超过 1 100 ℃时,氧化镁的水化活性陡然下降;从膨胀量来看,煅烧温度高且颗粒较大的氧化镁具有较大的膨胀效能,水化反应时间较长,后期将持续膨胀,最终膨胀量也较大。

2)工程界已认识到氧化镁的延迟性膨胀特性并将其应用于补偿大体积混凝土的温降收缩,但是氧化镁的品质受制备工艺参数的影响极大,且目前市场上氧化镁产品是为冶金工业生产的,并不专门服务于混凝土工程,因此若干关键参数和膨胀性能还不能很好地满足大体积混凝土的要求,与理想膨胀过程线的差别较大。

3)氧化镁膨胀剂在水工大体积混凝土中规模化应用首先亟待解决的难题是氧化镁膨胀剂的生产问题,包括质量稳定性和水化膨胀可调控性。深入研究氧化镁膨胀剂的制备工艺,完善膨胀性能的调控机制,是目前氧化镁膨胀剂的研究重点。

参考文献(Reference):

- [1] 莫立武,邓敏. 氧化镁膨胀剂的研究现状[J]. 膨胀剂与膨胀混凝土, 2010 (1): 2-9.
- [2] 李承木,李万军. 论氧化镁膨胀材料的品质质量及膨胀性能[J]. 水电站设计, 2005, 21 (3): 95-99.
- [3] MEHTA P K, PIRTZ D, KOMANDANT G J. Magnesium oxide additive for producing self-stress in mass concrete[C] // Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 1980:6-9.
- [4] REHSI S S, CARG S K. Long-term study on stability of high-magnesia cement containing fly ash [J]. Durability of Building Materials, 1985 (2): 265-273.
- [5] 曹泽木,徐锦华. 氧化镁混凝土筑坝技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2003.
- [6] 方坤河. 过烧氧化镁的水化及其对混凝土自生体积变形的影响[J]. 水力发电学报, 2003, 23 (4): 45-49.
- [7] GLASSON D R. Hydration of magnesium oxide[J]. Application Chemical, 1963 (4): 113-119.
- [8] 徐玲玲,邓敏,赵霞. 新型镁质膨胀材料对水泥浆体收缩的补偿[J]. 建筑材料学报, 2005, 8 (1): 67-70.
- [9] 曾运新,黄绪通. 氧化镁煅烧温度与其微膨胀性能关系的综评[J]. 广东水利电力职业技术学院学报, 2003, 1 (3): 29-31.
- [10] 崔雪华,刘峥,唐明述. 掺氧化镁水泥的膨胀规律及其影响因素[J]. 南京化工学院学报, 1990, 12 (4): 20-24.
- [11] 徐玲玲,邓敏,王侠,等. 新型镁质膨胀材料的制备[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22 (2): 249-253.

电子元件与材料 月刊

• 国家百种重点期刊 • 国家一级电子精品期刊 • 中国科技核心期刊
• 美国 CA 收录 • 英国 IEE INSPEC 收录 • 全国中文核心期刊



邮发代号: 62—36

您

想找到世界新技术, 优性能的电子元件、电子材料吗?

想掌握本行业发展动态, 了解国内外同行在做什么吗?

想知道新的国际市场信息, 寻求好的合作伙伴吗?

——请关注本刊相关栏目。

本

刊集权威性、前瞻性和实用性为一体, 贴近市场, 贴近企业, 本行业中从事管理、决策、科研、设计、制造、使用、销售、采购部门和大专院校不可缺少的读物。

主
要
栏
目

发展动态

专家论坛

市场调研

元器件应用

技术快讯

标准与可靠性

研究与试制

博士生论文

经验点滴

政策与管理

企业之窗

产品导购

欢迎访问

<http://www.cnelecom.net>

欢迎订阅 2015 年

《电子元件与材料》期刊!



报道科技创新成果, 跟踪行业发展动态!

全年 12 期, 每期定价 12 元, 全年 144 元 (免邮资费), 如需挂号请另加挂费每件每次 3 元。

请到当地邮局订阅或到本部邮购

汇款成都市一环路东二段 8 号宏明商厦 702 室 电子元件与材料杂志社 邮编: 610051

或中国工商银行成都市沙河支行营业室 户名: 电子元件与材料杂志社 帐号: 4402211009006993354

发行热线: 028-84399669

发行主管: 朱 蓓

杂志社电话: 028-84391569 (编辑部)

传真: 028-66130269

广告许可证号: 成都工商广字 5101034000094 号

E-mail: journal@cnelecom.net (编辑部)

zhubei5148@163.com (发行部)