

## 氧化镁膨胀剂中 MgO 含量的测定

张守治<sup>1,2</sup>, 刘加平<sup>1,2</sup>, 田 倩<sup>1,2</sup>, 闫战彪<sup>1,2</sup>, 陆安群<sup>1,2</sup>

(1. 高性能土木工程材料国家重点实验室, 南京 210008; 2. 江苏苏博特新材料股份有限公司, 南京 211103)

**摘 要:** 以活性度为 50 s 的氧化镁膨胀剂样品 M50 为对象, 探讨了水合法测试 MgO 含量的合理性, 并通过外掺粉状菱镁矿模拟氧化镁膨胀剂中所存在的部分未分解的 MgCO<sub>3</sub>, 外掺分析纯 Mg(OH)<sub>2</sub> 模拟氧化镁膨胀剂受潮后水化生成的 Mg(OH)<sub>2</sub>, 对比研究了化学分析法和水合法测试氧化镁膨胀剂中 MgO 含量的差异性, 以及两种测试方法测得氧化镁膨胀剂中 MgO 含量与其膨胀性能的关系。结果表明: 化学分析方法无法排除氧化镁膨胀剂中未分解 MgCO<sub>3</sub> 和已受潮 Mg(OH)<sub>2</sub> 的影响, 水合法可准确测试样品中能参与水化的 MgO 的量, 并能排除氧化镁膨胀剂中未分解 MgCO<sub>3</sub> 和已受潮 Mg(OH)<sub>2</sub> 的影响, 与化学分析法相比, 水合法测得的氧化镁膨胀剂中 MgO 含量与其膨胀性能更相关。

**关键词:** 氧化镁膨胀剂; 测试方法; 膨胀性能; 相关性; 含量

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)08-1220-06

网络出版时间: 2016-07-22 09:02:04

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20160722.2102.020.html>

## Measurement and Analysis of MgO Content in Magnesia Expansive Agent

ZHANG Shouzhi<sup>1,2</sup>, LIU Jiaping<sup>1,2</sup>, TIAN Qian<sup>1,2</sup>, YAN Zhanbiao<sup>1,2</sup>, LU Anqun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 210008, China;

2. Jiangsu Sobute New Materials Co. Ltd., Nanjing 211103, China)

**Abstract:** In order to investigate the rationality of the MgO content test in magnesia expansive agent, based on magnesia expansive agent sample M50, the influences of MgCO<sub>3</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> on the MgO content of magnesia expansive agent were investigated. The relationship between the MgO contents by chemical analysis method and hydration method was discussed. The results show that MgCO<sub>3</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> in magnesia expansive agent appear when using chemical analysis methods, but MgCO<sub>3</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> in magnesia expansive agent do not appear when using hydration method. Compared to the MgO contents measured by chemical analysis methods, the MgO contents determined by hydration method is closely related to the expansion properties.

**Keywords:** magnesia expansive agent; test method; expansion properties; relativity; content

混凝土浇筑后, 由于水泥水化产生大量的水化热, 使混凝土温度升高, 产生体积热膨胀。待达到最高温度以后, 随着热量向外部环境的散发, 温度将由最高值降至一个稳定或准稳定值, 将产生温度收缩应力。当收缩应力超过混凝土的极限抗拉强度, 就将导致混凝土开裂。在水利水电工程建设中, 大体积混凝土温度收缩裂缝是影响工程质量和耐久性的关键因素之一。我国科技人员利用氧化镁膨胀剂特有的延迟膨胀补偿大体积混凝土温降收缩, 可有效控制混凝土的应变, 防止大体积混凝土

的温度开裂, 并据此发展了拥有自主知识产权的“氧化镁微膨胀混凝土筑坝技术”。迄今为止, 氧化镁微膨胀混凝土筑坝技术已经在我国 30 多座水利工程中得到成功应用, 其主要优点在于简化温控措施、加快施工进度缩短工期, 节约工程投资, 同时对混凝土的温度收缩具有明显的补偿效果, 为减少大体积混凝土温度开裂风险发挥出重要作用<sup>[1-3]</sup>。

氧化镁作为一种补偿大体积混凝土温度收缩的膨胀剂时, 主要关注 MgO 的膨胀性能。氧化镁的膨胀性能一方面可通过已有的数学模型的计算进行

收稿日期: 2016-02-04。 修订日期: 2016-05-01。

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51225801)资助。

第一作者: 张守治(1982—), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2016-02-04. Revised date: 2016-05-01.

First author: ZHANG Shouzhi (1982—), male, Master, Engineer.

E-mail: zhangshouzhi@cnjsjk.cn

理论预测, 另一方面可通过 MgO 的自身性能来间接表征其膨胀性能。为了控制氧化镁膨胀剂的品质, 电力行业标准 DL/T5296—2013《水工混凝土掺用氧化镁技术规范》中对用于水工混凝土氧化镁膨胀剂的 MgO 含量、游离 CaO 含量、烧失量、含水量、细度和活性度等物理化学指标进行了明确的规定, 为氧化镁膨胀剂在水工混凝土中的应用提供了可靠的参考标准。鉴于氧化镁膨胀剂在实际工程中的应用, 是通过自身水化反应所产生的膨胀能来补偿大体积混凝土的温降收缩应力, 达到防裂要求。而该标准中没有对氧化镁膨胀剂的膨胀性能进行明确规定, 且该标准中规定的氧化镁膨胀剂中的 MgO 含量的测试方法是参照 GB/T 176《水泥化学分析方法》, 通过无水碳酸钠烧结或氢氧化钠熔融使氧化镁膨胀剂中镁元素全部转化为可溶于水或酸的  $Mg^{2+}$  离子, 经溶解、过滤、滴定出  $Mg^{2+}$  含量后再计算出 MgO 含量。氧化镁膨胀剂是采用菱镁矿( $MgCO_3$ )煅烧分解制得, 未分解的菱镁矿中同样存在镁元素, 另外氧化镁膨胀剂在存储过程中可能受潮水化生成部分氢氧化镁。这部分反应生成的氢氧化镁中同样存在镁元素, 采用标准 DL/T5296—2013 规定的实验方法无法排除氧化镁膨胀剂中未分解的菱镁矿中的镁元素和部分受潮生成的氢氧化镁中的镁元素的影响, 使所测得的 MgO 含量既包含能参与水化反应的氧化镁的量, 也包含未分解的菱镁矿中氧化镁的量和已经部分吸潮水化生成氢氧化镁中的氧化镁的量, 导致测得的 MgO 含量高于氧化镁膨胀剂中能参与水化反应的氧化镁的量。

已有的研究表明<sup>[4-7]</sup>, 氧化镁膨胀剂之所以具有膨胀性能, 是因为在  $MgO+H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$  的过程中将自身具有的化学能转换成机械能, 而未分解的菱镁矿和已经部分吸潮水化生成的氢氧化镁不会与水反应, 不具有膨胀性能, 不能补偿大体积混凝土的温度收缩。可见, 标准 DL/T5296—2013 中对 MgO 含量规定只能反映出氧化镁膨胀剂的化学组成, 不能直观反映出参与水化反应产生膨胀效果的 MgO 的量。钱海燕等<sup>[8]</sup>利用 MgO 水化反应的原理, 将轻烧氧化镁与蒸馏水在反应一段时间后, 烘干测试固体物含量变化的方法来测试轻烧氧化镁中能与水反应的活性 MgO 的量。这个方法虽然可以排除轻烧氧化镁中未分解的菱镁矿中 MgO 的量和已经部分吸潮所生成氢氧化镁中的 MgO 的量, 但不能排除氧化镁膨胀剂中 CaO 杂质的影响, 而且用蒸馏水作为氧化镁膨胀剂中 MgO 水化反应的水化环境, 与氧

化镁膨胀剂在水泥混凝土中真实的水化环境下的 MgO 的水化反应有较大的区别, 所测得的活性 MgO 含量与氧化镁膨胀剂的膨胀性能的相关性较差。因为蒸馏水的 pH 值一般为 7.0 左右, 而水泥混凝土中孔溶液的 pH 值一般为 12.5~13.0 左右。邓敏等<sup>[9]</sup>通过测试氧化镁在不同水泥基中的水化和膨胀, 认为氧化镁水化时浆体孔溶液碱度不同, 会对氧化镁膨胀剂的水化和膨胀性能产生明显差异。

在氧化镁微膨胀混凝土筑坝技术应用过程中<sup>[10]</sup>, 氧化镁膨胀剂所产生的膨胀性能是影响应用效果的关键因素。鉴于氧化镁膨胀剂水化速度较慢, 膨胀稳定期较长, 采用物理测长法难以在短时间内测得其膨胀性能大小, 在氧化镁微膨胀混凝土筑坝技术应用过程中, 氧化镁膨胀剂膨胀性能的大小与补偿收缩效果密切相关, 如何准确快速的表征出氧化镁膨胀剂的膨胀特性, 对氧化镁膨胀剂的生产应用具有重大的指导意义。

以分析纯 MgO 和  $Mg(OH)_2$  为标准样品, 探讨了水合法测 MgO 含量的合理性, 采用 NaOH 配制 pH 值为 13.0 的缓冲溶液模拟混凝土孔溶液的碱度环境, 测试了氧化镁膨胀剂在类似孔溶液水化环境中的 MgO 含量, 与标准 DL/T5296—2013 给出的化学分析法测 MgO 含量对比, 分析了两种方法测得的 MgO 含量与其膨胀性能的相关性, 为氧化镁膨胀剂中有效 MgO 含量的准确测试和氧化镁膨胀剂的质量控制提供参考。

## 1 实验

### 1.1 原料

所用原料包括: 江南小野田 P·II 52.5 水泥; 分析纯 MgO、 $Mg(OH)_2$  和 NaOH; 辽宁海城产菱镁矿, 以及由菱镁矿在 750~850 °C 煅烧制备得到的轻烧氧化镁膨胀剂样品 M50, 根据标准 DL/T5296—2013 附录 A 中柠檬酸法测得氧化镁膨胀剂样品 M50 的活性度为 50 s。水泥、菱镁矿和氧化镁膨胀剂样品 M50 的化学组成如表 1 所示。

表 1 水泥、菱镁矿和氧化镁膨胀剂样品 M50 的化学组成  
Table 1 Chemical compositions of cement, magnesite and MgO expansive agent

Material	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Loss
Cement	64.90	1.66	3.74	4.38	22.8	2.31
Magnesite	1.46	45.7	0.79	0.32	1.76	48.8
M50	1.85	91.2	1.52	0.61	1.56	1.78

w is mass fraction.

### 1.2 方法

化学分析法测 MgO 含量: 参考 GB176—2008 《水泥化学分析方法》, 用无水碳酸钠烧结、盐酸溶解氧化镁膨胀剂样品的方法制备溶液, 使待测试样中的各种化合物分解成离子的形式, 然后用络合滴定法测试镁离子含量, 并换算成 MgO 的含量。

水合法测 MgO 含量: 参考 YB/T4019—2006《轻烧氧化镁化学活性测定方法》, 为缩短试验反应时间和模拟轻烧氧化镁膨胀剂在水泥混凝土中的实际水化环境, 对标准 YB/T4019—2006 中 6.2 节“水合法测定轻烧氧化镁中活性氧化镁含量”的试验方法进行了改进。先将分析纯 NaOH 用蒸馏水溶解、稀释、标定, 配制出 pH 值为 13.0 的缓冲溶液, 再将待测试样品过 0.08 mm 的标准筛, 放置在 150 °C 烘干 2 h, 置于干燥器中冷至室温。准确称取 5 g 左右干燥处理后的待测试样置于 200 mL 反应容器中, 加入 100 mL pH 值为 13.0 的缓冲溶液, 然后将反应容器置于集热式恒温磁力搅拌器的水浴中, 水浴温度控制在(80±1)°C, 磁力搅拌器转速控制在 750~800 r/min 之间, 使待测试样在 pH 值为 13.0 的缓冲溶液中水化一定时间后取出、过滤, 用无水乙醇冲洗过滤产物, 将冲洗后的过滤产物在 150 °C 烘干至质量恒定。水合法测 MgO 含量%=( $m_2-m_1$ )/0.45 $m_1$ ]×100%, 式中  $m_1$  为试样水化前的质量,  $m_2$  为试样水化后的质量。

水泥净浆变形试验: 采用 25 mm×25 mm×280 mm 规格的三联试模(每组 3 条试件), 两端预埋测头, 成型水泥净浆试件。试件成型后表面立即覆盖 PVC 塑料薄膜, 在(20±1)°C 环境下标准养护(24±2)h, 然后拆模并测量每个试件的初始长度  $L_0$ 。将试件放置在 40 °C 水中养护至规定龄期并测量相应的试件长度  $L_t$ 。试件的变形率( $E_t$ )为:

$$E_t = [(L_t - L_0) / L_0] \times 10^{-2}$$

式中:  $L$  为试件的有效长度, 250 mm。  $E_t$  为正值时表示试件发生膨胀变形;  $E_t$  为负值时表示试件发生收缩变形。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水合法测 MgO 含量反应时间的确立

图 1 为在 80 °C 反应温度下, 待测氧化镁膨胀剂样品(M50)中 MgO 含量随水化反应时间的关系。由图 1 可见: 氧化镁膨胀剂样品 M50 中 MgO 含量的增长率随水化反应时间的增加而逐渐降低, 最终趋于零。水化反应 5 h 时测得的 MgO 含量为 85.25%,

水化反应 12 h 时测得的 MgO 含量较 5 h 增加 0.07%, 水化反应 24 h 时测得的 MgO 的含量较 5 h 增加 0.07%。取水化反应 5 h 前后的样品进行 XRD 分析(见图 2)可知, 样品 M50 高温水化 5 h 时, 水化产物的衍射图中出现较强的 Mg(OH)<sub>2</sub> 的特征峰, 而 MgO 的特征峰基本消失, 表明样品 M50 中的 MgO 水化基本完全。可见, 采用水合法测试轻烧氧化镁膨胀剂中的 MgO 含量时, 水化反应时间可选取 5 h。

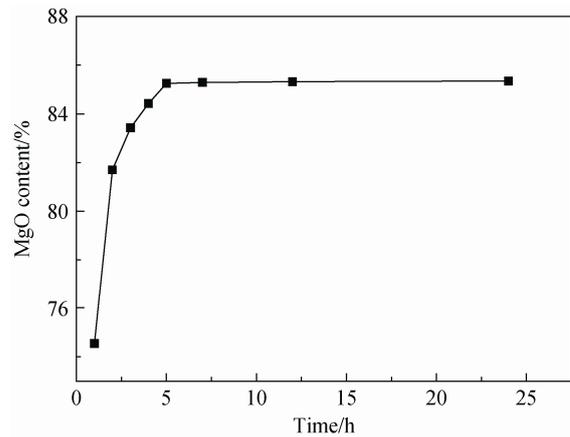


图 1 水合法测 M50 膨胀剂中 MgO 含量随水化反应时间的关系

Fig. 1 Relationship between hydration reaction time of MgO content in M50 expansion agent

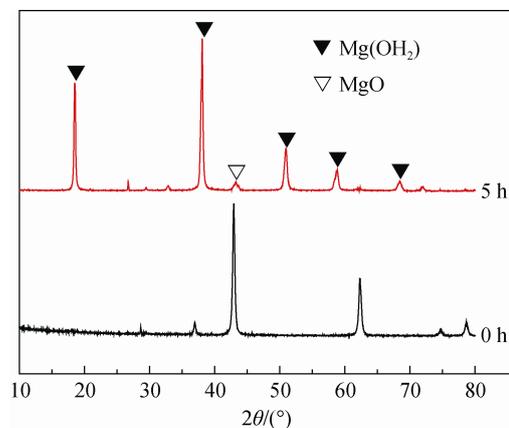


图 2 样品 M50 在 80 °C 加速水化 5 h 前后产物 XRD 谱  
Fig. 2 XRD patterns of sample M50 hydrated product at 80 °C for 5 h

为进一步考察水合法测 MgO 含量的准确度, 以分析纯 MgO 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 为标准样品, 先将分析纯 MgO 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 分别按质量比 0:100、5:95、10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20、90:10 和 100:0 比例拌合均匀制成混合样, 再用水合法测试混合样中 MgO 含量, 结果如图 3 所示。结果表明, 标准曲线呈线性, 水合法所测 MgO 含量与分析纯 MgO 在混合样中所占百分比基

本相符。可见, 水合法测 MgO 含量时测试结果的准确度较高。

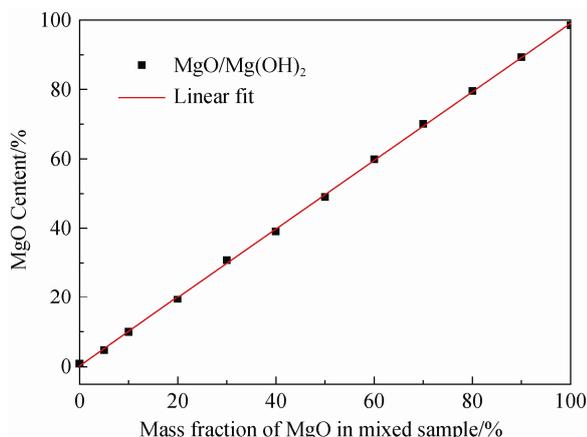


图 3 水合法测 MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> 混合样中 MgO 含量标准曲线  
Fig. 3 Standard curve for MgO content of MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> mixed sample by hydration method

## 2.2 MgCO<sub>3</sub> 掺量与 MgO 含量的关系

采用 MgCO<sub>3</sub>(菱镁矿粉)等质量取代氧化镁膨胀剂样品 M50, 制成含部分 MgCO<sub>3</sub> 杂质的混合样, 模拟氧化镁膨胀剂中所存在的部分未完全分解的菱镁矿, 研究 MgCO<sub>3</sub> 杂质对氧化镁膨胀剂混合样中 MgO 含量的影响规律。参照《水泥化学分析方法》测得试验所用混合样化学组成如表 2 所示。由表 2 可知, 随着 MgCO<sub>3</sub> 掺量的增加, 混合样中 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的含量无明显变化, MgO 含量和烧失量有较大变化。MgCO<sub>3</sub> 取代掺量 6%以内时, 混合样中 MgO 含量和烧失量均满足现有标准 DL/T5296-2013《水工混凝土掺用氧化镁技术规范》中的相关规定(MgO 含量 ≥ 85%、烧失量 ≤ 4%); MgCO<sub>3</sub> 取代掺量 12%时, 混合样中 MgO 含量仍满足标准要求, 而烧失量略高于标准限定值。可见, 灼烧失重法虽然可检测混合样中易分解物质的量, 但测试结果指导性差, 且无法区分混合样中的能产生膨胀性能的 MgO 含量。

表 2 混合样在不同 MgCO<sub>3</sub> 掺量时的化学组成  
Table 2 Chemical compositions (by mass) of mixed samples with different MgCO<sub>3</sub> content w/%

Sample	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Loss
0%MgCO <sub>3</sub> +100%M50	1.85	91.19	1.52	0.61	1.56	1.78
3% MgCO <sub>3</sub> +97%M50	1.86	89.81	1.53	0.62	1.51	2.83
6% MgCO <sub>3</sub> +94%M50	1.92	88.50	1.56	0.59	1.66	3.75
9% MgCO <sub>3</sub> +91%M50	1.79	87.05	1.49	0.65	1.78	4.99
12% MgCO <sub>3</sub> +88%M50	1.83	85.60	1.68	0.81	1.73	5.83
15% MgCO <sub>3</sub> +85%M50	1.79	84.79	1.73	0.77	1.67	7.02
100% MgCO <sub>3</sub> +0%M50	1.46	45.12	0.79	0.32	1.76	48.8

进一步对比 MgCO<sub>3</sub> 掺入对混合样中能产生膨胀性能的 MgO 含量的影响规律, 表 3 给出了分别采用化学分析法和水合法测试混合样中 MgO 含量的对比结果。由表 3 可知: 当用化学分析法测试样品 M50 中 MgO 含量时, 测量值为 91.19%; 而用水合法测试该样品中 MgO 含量时, 测得值为 85.25%, 可见化学分析法测得的 MgO 含量高于水合法测得的 MgO 含量, 表明化学分析法测得的 MgO 含量包含了一部分不能参与水化的 MgO 含量。化学分析法测得 MgCO<sub>3</sub> 中 MgO 含量为 45.12%, 而水合法测得的该样品中 MgO 含量仅为 0.17%, 远远低于化学分析法所测得的相应值。由此表明, 化学分析法无法排除 MgCO<sub>3</sub> 中 Mg<sup>2+</sup> 的影响, 而水合法测可以排除 MgCO<sub>3</sub> 中 Mg<sup>2+</sup> 的影响。随着 MgCO<sub>3</sub> 掺量的增加, 采用化学分析法测得的混合样中 MgO 含量变化较小, 而采用水合法测得的混合样中 MgO 含量的变化较大。说明化学分析法无法排除混合样中 MgCO<sub>3</sub> 所包含 MgO 的影响, 而水合法测可以排除混合样中 MgCO<sub>3</sub> 所包含 MgO 的影响。未分解的 MgCO<sub>3</sub> 不能参与水化反应, 更不能产生膨胀性能。从氧化镁膨胀剂应用实际出发, 基于膨胀性能考虑, 采用水合法测试能参与水化反应的 MgO 含量, 比采用化学分析法测试的样品中所有的 Mg<sup>2+</sup> 的量再换算出 MgO 含量, 更加科学合理。

表 3 MgCO<sub>3</sub> 掺量对混合样中 MgO 含量的影响  
Table 3 Effect of MgCO<sub>3</sub> doped on MgO content in mixed samples

Sample	Mass fraction of MgO /%	
	Chemical analysis method	Hydration method
0% MgCO <sub>3</sub> +100%M50	91.19	85.25
3% MgCO <sub>3</sub> +97%M50	89.81	78.21
6% MgCO <sub>3</sub> +94%M50	88.50	75.23
9% MgCO <sub>3</sub> +91%M50	87.05	73.19
12% MgCO <sub>3</sub> +88%M50	85.60	69.70
15% MgCO <sub>3</sub> +85%M50	84.79	67.54
100% MgCO <sub>3</sub> +0%M50	45.12	0.17

## 2.3 Mg(OH)<sub>2</sub> 掺量与 MgO 含量的关系

采用分析纯 Mg(OH)<sub>2</sub> 等质量取代氧化镁膨胀剂样品 M50, 制成含 Mg(OH)<sub>2</sub> 杂质的混合样, 模拟氧化镁膨胀剂受潮后生成部分 Mg(OH)<sub>2</sub>, 研究 Mg(OH)<sub>2</sub> 杂质对氧化镁膨胀剂混合样中 MgO 含量的影响规律。参照《水泥化学分析方法》测得试验所用混合样化学组成如表 4 所示。

表 4 混合样在不同 Mg(OH)<sub>2</sub> 掺量时的化学组成

Table 4 Chemical compositions of mixed samples with different Mg(OH)<sub>2</sub> content w/%

Sample	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Loss
0% Mg(OH) <sub>2</sub> +100%M50	1.85	91.19	1.52	0.61	1.56	1.78
3% Mg(OH) <sub>2</sub> +97%M50	1.84	90.52	1.62	0.55	1.58	2.16
6% Mg(OH) <sub>2</sub> +94%M50	1.74	89.86	1.87	0.76	1.95	2.83
9% Mg(OH) <sub>2</sub> +91%M50	1.79	89.19	1.94	0.69	2.03	3.44
12% Mg(OH) <sub>2</sub> +88%M50	1.68	88.52	1.47	0.57	2.08	3.92
15% Mg(OH) <sub>2</sub> +85%M50	1.88	87.86	1.86	0.55	2.33	4.64
100% Mg(OH) <sub>2</sub> +0%M50	0	68.23	0	0	0	30.59

由表 4 可知, Mg(OH)<sub>2</sub> 掺入对混合样中 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的含量无明显影响, 对混合样中 MgO 含量和烧失量略有影响。Mg(OH)<sub>2</sub> 取代掺量 12% 以内时, 混合样中 MgO 含量和烧失量均满足现有标准要求; 当 Mg(OH)<sub>2</sub> 取代掺量达到 15% 时, 混合样的烧失量仅为 4.64%, 略高于标准中烧失量不大于 4% 的限定值。与 MgCO<sub>3</sub> 掺入对混合样化学组成的影响规律类似, 测试结果对混合样中的能产生膨胀性能的 MgO 含量区分度较弱。

采用化学分析法和水合法对比测试混合样中 MgO 含量, 测试结果如表 5 所示。

表 5 Mg(OH)<sub>2</sub> 掺量对混合样中 MgO 含量的影响

Table 5 Effect of Mg(OH)<sub>2</sub> doped on MgO content in mixed samples

Sample	Mass fraction of MgO /%	
	Chemical analysis method	Hydration method
0% Mg(OH) <sub>2</sub> +100%M50	91.19	85.25
3% Mg(OH) <sub>2</sub> +97%M50	90.92	80.51
6% Mg(OH) <sub>2</sub> +94%M50	90.36	77.85
9% Mg(OH) <sub>2</sub> +91%M50	89.69	75.69
12% Mg(OH) <sub>2</sub> +88%M50	89.02	73.32
15% Mg(OH) <sub>2</sub> +85%M50	88.38	70.35
100% Mg(OH) <sub>2</sub> +0%M50	68.23	0.91

由表 5 可知, 随着 Mg(OH)<sub>2</sub> 掺量的增加, 采用化学分析法测得的混合样中 MgO 含量变化较小, 而采用水合法测得的轻烧 MgO 混合样中 MgO 含量的变化较大。表明化学分析法无法排除混合样中 Mg(OH)<sub>2</sub> 所包含 MgO 的影响, 而水合法测可以排除混合样中 Mg(OH)<sub>2</sub> 所包含 MgO 的影响。众所周知, 已经受潮生成的 Mg(OH)<sub>2</sub> 不能再与水发生化学反应而产生膨胀性能, 因此从氧化镁膨胀剂膨胀性能考虑, 采用水合法测试能参与水化反应的 MgO 含量, 比采用化学分析法测试的样品中所有的 Mg<sup>2+</sup> 的量再换算出 MgO 含量, 更加科学合理。

## 2.4 MgO 含量与氧化镁膨胀剂膨胀性能的关系

将 M50、MgCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、由 85%M50 和 15% MgCO<sub>3</sub> 组合的混合样 M50-MgCO<sub>3</sub>、由 85%M50 和 15% Mg(OH)<sub>2</sub> 组合的混合样 M50-Mg(OH)<sub>2</sub> 均内掺取代水泥总量的 4%, 固定水胶比为 0.35, 成型水泥净浆试件, 养护于 40 °C 水中, 测试其膨胀性能。表 6 给出 M50、MgCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、M50-MgCO<sub>3</sub> 和 M50-Mg(OH)<sub>2</sub> 的 MgO 含量(化学分析法和水合法)及其在水泥浆体中 7 和 28 d 膨胀率。

表 6 样品的 MgO 含量和水养膨胀率

Table 6 MgO content and expansion ratio in samples

Sample	Mass fraction of MgO /%		Expansion ratio/%	
	Chemical analysis method	Hydration method	7 d	28 d
M50	91.19	85.25	0.095	0.131
MgCO <sub>3</sub>	45.12	0.17	0.003	0.001
Mg(OH) <sub>2</sub>	68.23	0.91	-0.005	0.002
M50-MgCO <sub>3</sub>	84.79	67.54	0.051	0.080
M50-Mg(OH) <sub>2</sub>	88.38	70.35	0.063	0.087

由表 6 可知: 单掺 4% MgCO<sub>3</sub> 和 4% Mg(OH)<sub>2</sub> 的水泥净浆在 40 °C 水中养护时无明显膨胀性能, 28 d 时的膨胀率仅为 0.001% 和 0.002%; 单掺 4% 样品 M50 的水泥净浆在 40 °C 水中养护时表现出较大的膨胀性能, 28 d 时的膨胀率为 0.131%; 复掺 MgCO<sub>3</sub> 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 的混合样 M50-MgCO<sub>3</sub> 和 M50-Mg(OH)<sub>2</sub> 的 28 d 膨胀率分别为 0.080% 和 0.087%, 与单掺氧化镁膨胀剂样品 M50 的 28 d 膨胀率相比, 分别降低了 38.5% 和 33.6%。可见, MgCO<sub>3</sub> 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 的掺入明显降低了混合样的膨胀性能。由表 6 还可以看出: 采用化学分析法测试五种样品的 MgO 含量时, MgO 含量与其膨胀性能相关性较弱; 采用水合法测试 5 种样品的 MgO 含量时, MgO 含量与其膨胀性能相关性较强。

为进一步对比混合样品中 MgO 含量与其膨胀性能的关系, 以化学分析方法测得的 5 种样品中 MgO 含量为横坐标, 以 5 种样品相对应的 7 和 28 d 膨胀率为纵坐标, 得到化学分析法所测样品 MgO 含量与其膨胀性能的相关性, 如图 4 所示。以水合法测得的 5 种样品中 MgO 含量为横坐标, 以 5 种样品相对应的 7 和 28 d 膨胀率为纵坐标, 得到水合法所测样品 MgO 含量与其膨胀性能的相关性, 如图 5 所示。

由图 4 可知, 化学分析法测得的样品中 MgO 含量与其膨胀性能之间无明显相关性。由图 5 可知,

水合法测得的样品中 MgO 含量越高, 其膨胀性能越大。对比分析图 4 和图 5 可以看出, 与化学分析法相比, 水合法测得的样品中 MgO 含量与膨胀性能更相关。

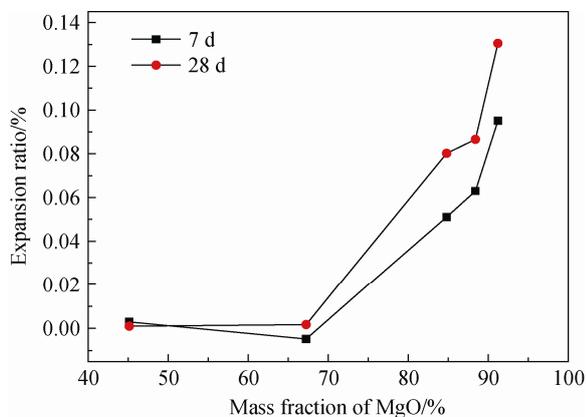


图 4 化学分析方法测试 MgO 含量与其膨胀性能的相关性  
Fig. 4 Correlation between expansion properties and MgO content (chemical analysis method)

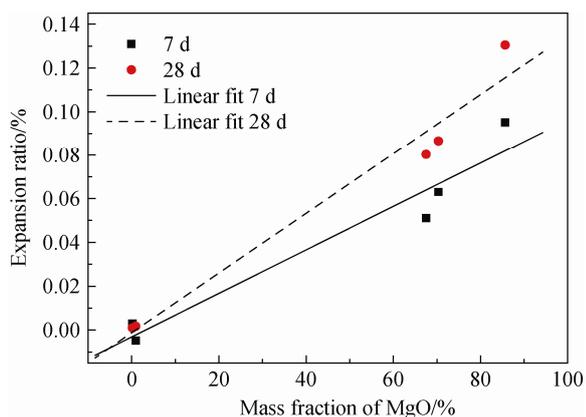


图 5 水合法测试 MgO 含量与其膨胀性能的相关性  
Fig. 5 Correlation between expansion properties and MgO content (hydration method)

### 3 结论

1) 采用现有标准中的化学分析方法测试氧化镁膨胀剂的 MgO 含量时, 无法排除氧化镁膨胀剂中未分解  $MgCO_3$  和已受潮  $Mg(OH)_2$  的影响。

2) 以 pH 为 13.0 的缓冲溶液为反应介质, 采用水合法测试氧化镁膨胀剂的 MgO 含量时, 可排除氧化镁膨胀剂中未分解  $MgCO_3$  和已受潮  $Mg(OH)_2$  的影响。

3) 与化学分析法相比, 水合法测得的氧化镁膨胀剂中 MgO 含量与其膨胀性能更相关。

#### 参考文献:

- [1] 朱岳明, 徐之青, 张琳琳. 掺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. Hongshui River (in Chinese), 2002, 21(3): 45-49.
- [2] 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. Adv Sci Technol Water Res (in Chinese), 2003, 23(6): 57-63.
- [3] 曹泽生, 徐锦华. 氧化镁混凝土筑坝技术[J]. 北京: 中国电力出版社, 2003: 1-8.
- [4] LIU Zheng, CUI Xuehua, TANG Mingshu. MgO-type delayed expansive cement [J]. Cem Concr Res, 1991, 21: 1049-1057.
- [5] MO Liwu, DENG Min, TANG Mingshu. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future [J]. Cem Concr Res, 2014, 57: 1-12.
- [6] 莫立武. MgO 膨胀剂的微观结构与性能[D]. 南京: 南京工业大学, 2008.  
MO Liwu. Microstructure and property of MgO-type expansive agent (in Chinese, dissertation), Nanjing: Nanjing University of Technology, 2008.
- [7] 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. Shuili Xuebao (in Chinese), 1999, 30(3): 54-58.
- [8] 钱海燕, 邓敏, 徐玲玲, 等. 轻烧氧化镁活性测定方法的研究[J]. 化工矿物与加工, 2005(1): 22-24.  
QIAN Hhaiyan, DENG Min, XU Lingling, et al. Ind Miner Proc (in Chinese), 2005(1): 22-24.
- [9] 邓敏, 崔雪华, 唐明述. 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. Bull Chin Ceramic Soc (in Chinese), 1991(3): 4-8
- [10] 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. J Hydroelectr Eng (in Chinese), 2000, 19(3): 1-13.