

引用格式:吴福飞,董双快,黄宗辉,等. 纳米 MgO 对高强水泥基材料力学与收缩性能的影响[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(22): 293-298
Wu Fufei, Dong Shuangkuai, Huang Zonghui, et al. Effect of nano-MgO on mechanical and shrinkage properties of high-strength cement base material[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(22): 293-298

纳米 MgO 对高强水泥基材料力学与收缩性能的影响

吴福飞 董双快* 黄宗辉 刘春梅 陆昌婷

(贵州师范大学材料与建筑工程学院,贵阳 550025)

摘要 高强水泥基材料通常表现出收缩量大和容易开裂等问题,为此,采用纳米 MgO 制备高强水泥基材料,探析纳米 MgO 对高强水泥基材料力学性能和收缩性能的改性作用。结果表明:纳米 MgO 掺量越大,高强水泥基材料的初凝时间和终凝时间越短,终凝时间的缩短量相对较大,流动性降低。0.5%~4.0% 纳米 MgO 能提高高强水泥基材料的抗折强度与抗压强度,且抗折强度约为抗压强度的 1/5~1/7;掺量为 1.0% 时,抗折强度和抗压强度达到最大。干燥收缩与质量损失随纳米 MgO 掺量的增加不断降低;且两者之间存在呈线性关系。综上发现,纳米 MgO 能改性高强水泥基材料的和易性、力学性能和收缩性能。
关键词 纳米 MgO 水泥 和易性 力学性能 收缩性能
中图分类号 TU528.01; **文献标志码** B

随着中国经济的高速发展,建设工程对高强水泥基材料的需求量越来越大,如水利水电工程、高速公路工程、高速铁路工程、建筑等工程,这些工程对水泥基材料的力学性能、耐久性及其他性能提出了更高的要求,因此,矿物掺合料^[1,2]、氧化钙^[3]、氧化镁^[4]、纳米材料^[5,6]等改性水泥基材料的研究应运而生,并取得了丰硕的成果。

大量试验和许多工程应用表明,MgO 混凝土具有一定的延迟微膨胀性能,能够补偿混凝土温降引起的体积收缩^[7]。赵振华等^[8]研究了 MgO 掺量对不同介质混凝土膨胀性能的影响,方坤河等^[9,10]介绍了 MgO 掺量对介质压蒸膨胀率及孔结构参数的影响,并分析了骨料粒径对 MgO 混凝土膨胀性能的影响。刘数华等^[11]针对 MgO 混凝土提出了自生体积变形双曲线模型。陈昌礼等^[12,13]认为 MgO 混凝土的自生体积变形与压蒸膨胀变形存在一定的相关性,基于压蒸膨胀变形提出了 MgO 在混凝土中的极限掺量。Chen 等^[14]介绍了 MgO 掺量、粒径和水化

程度对混凝土自生体积变形的影响。以上这些成果为 MgO 混凝土在水利工程中的应用奠定了基础,目前已在我国的许多座水库工程得以使用,并简化了温控措施,节约了成本。但上述这些成果主要针对微米级的 MgO,未对纳米级 MgO 在混凝土中的应用进行深入研究。为此,采用纳米 MgO、尧柏水泥、标准砂、聚羧酸减水剂等材料制备高强水泥基材料,探析纳米 MgO 掺量和水灰比对高强水泥基材料的凝结时间、和易性、力学性能和收缩性能的影响,探索高强水泥基材料抗折强度与抗压强度之间的关系,建立干燥收缩与质量损失之间的关系模型,通过这些研究,以期对纳米 MgO 改性高强水泥基材料的制备方法提供试验基础。

1 材料与方法

1.1 原材料

水泥采用贵州生产的 42.5 级尧柏水泥,化学成分如表 1 所示。MgO 采用细度为 30 nm 的纳米 MgO,试验所采用的砂为标准砂,减水剂为聚羧酸减水剂,根据外加剂适应性试验确定最佳掺量,水采用实验室自来水。

2019 年 10 月 19 日收到 贵州科技厅-贵州师范大学联合基金项目
(黔科合 LH 字[2017])7351 号、贵州省教育厅
青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2018]125)、
贵州师范大学 2016 年博士科研启动项目(0517073)资助
第一作者简介:吴福飞(1985—),男,贵州兴义人,博士,副教授。研究方向:现代水泥混凝土材料与固体废弃物处理技术及生态环境材料。E-mail:tmgc@gznu.edu.cn。
* 通信作者简介:董双快(1988—),女,贵州盘县人,硕士,实验师。研究方向:新型环境材料研发及应用。E-mail:849099914@qq.com。

表 1 水泥的化学成分									
Table 1 Chemical composition of cement									
成分	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	损失量/ %
质量分 数/%	2.47	20.58	5.58	2.84	60.19	2.18	0.18	0.48	4.04

1.2 试验方法

针对高强水泥基材料收缩量、容易开裂等问题,为此主要考虑水灰比和纳米 MgO 掺量对高强水泥基材料凝结时间、流动性、力学性能和收缩性能的影响。水灰比分别设计为 0.35、0.30 和 0.25,纳米 MgO 的掺量为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、4.0%,具体配合比如表 2 所示。凝结时间的测试参考 JC/T 727—2005《水泥净浆标准稠度与凝结时间测定仪》进行;力学性能参考 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》进行;干燥收缩的测试参考 GB/T 29417—2012《水泥砂浆和混凝土干燥收缩开裂试验方法》进行。每个试验重复 3 次,按其平均值作为试验结果(若试验结果高于或者低于平均值 15%,去除异常值,按中值作为试验结果)。

表 2 试验配合比
Table 2 Test mix

编号	水泥 用量/g	水灰比	水用量/g	标准 砂/g	减水 剂/g	MgO 用量/g
N01	800	0.35	280	880	0	0
NM1	796	0.35	280	880	0	4
NM2	792	0.35	280	880	0	8
NM3	788	0.35	280	880	0	12
NM4	784	0.35	280	880	0	16
NM5	768	0.35	280	880	0	32
N02	800	0.30	240	880	1.8	0
NM6	796	0.30	240	880	1.8	4
NM7	792	0.30	240	880	1.8	8
NM8	788	0.30	240	880	1.8	12
NM9	784	0.30	240	880	1.8	16
NM10	768	0.30	240	880	1.8	32
N03	800	0.25	200	880	8	0
NM11	796	0.25	200	880	8	4
NM12	792	0.25	200	880	8	8
NM13	788	0.25	200	880	8	12
NM14	784	0.25	200	880	8	16
NM15	768	0.25	200	880	8	32

2 结果与分析

2.1 凝结时间与流动性

凝结时间是保证水泥基材料在搅拌、运输及浇筑过程所需要的时间,也会影响水泥基材料的凝结硬化强度。纳米 MgO 掺入水泥基材料后(图 1),随着纳米 MgO 掺量的增加,水泥基材料的初凝时间和终凝时间呈线性显著降低的趋势,相关系数均在 0.97 以上。当纳米 MgO 的掺量达到 4% 时,水泥基材料的初凝时间和终凝时间分别约降低了 10.5% 和 16.4%,约为纳米 MgO 掺量为 1.5% 时的 1.9 和 2.3 倍。对比水泥基材料的初凝时间和终凝时间也

发现,纳米 MgO 掺量对水泥基材料初凝时间的影响低于终凝时间。上述这些试验结果与 Nazari 和 Riahi^[15,16]等的研究结果类似,即,纳米材料掺量越大,水泥基材料的初凝时间和终凝时间缩短,终凝时间的缩短量较大。

许多研究发现,混凝土原材料越细,需水量越大。纳米材料颗粒超细,是否会影响水泥基材料的流动性,国内外的许多专家学者已经做了大量的研究工作,取得了一定的研究成果。Riahi^[15,16]发现纳米 Al₂O₃ 对砂浆流动性有显著的劣化作用,在纳米 Fe₂O₃ 和纳米 TiO₂ 方面也表现出相同的趋势。纳米 MgO 对高强水泥基材料流动性的影响如图 2 所示,随着纳米 MgO 掺量的增加,高强水泥基材料的流动性呈线性降低的趋势,相关系数均在 0.86 以上,即掺量越大,流动性越小。

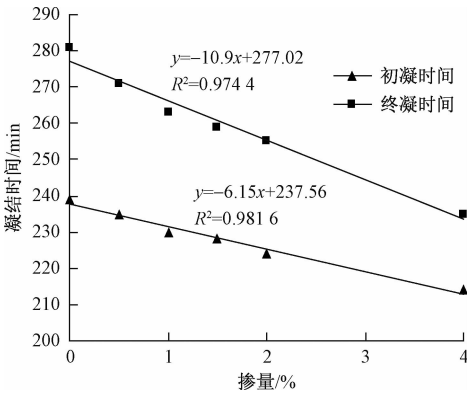


图 1 凝结时间
Fig. 1 Setting time

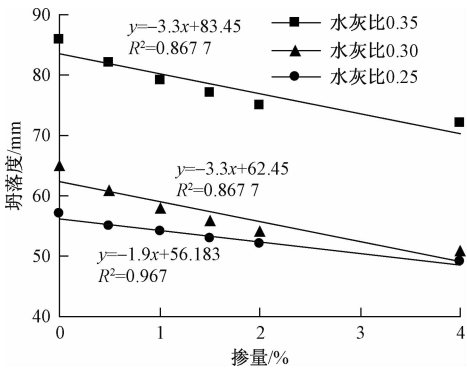


图 2 流动性
Fig. 2 Liquidity

2.2 抗折强度

外掺 MgO 混凝土由于具有一定的延迟膨胀性,可弥补因温度变化引起的体积变化,能简化大体积混凝土的温控措施,达到降低成本的目的。因此,外掺 MgO 混凝土已经在 50 多个水利工程中推广使用。纳米 MgO 对高强水泥基材料抗折强度的影响

如图 3 所示,当其替代水泥后,随着掺量的增加,高强水泥基材料的抗折强度呈先增加后减小的趋势,以掺量为 1% 时达到最大。当水灰比变化和龄期变化后仍以纳米 MgO 掺量为 1% 时达到最大。当掺量超过 1% 时,其抗折强度超过空白组或与空白组相当,尤其是掺量为 4% 时较为明显。当掺量为 1% ~ 4% 且水灰比为 0.35、0.30、0.25 时,水泥基材料抗折强度在 3 ~ 90 d 时的增长速率分别为 12.1% ~ 15.5%、16.0% ~ 16.7% 和 27.3% ~ 33.3%,即,水灰比越低,抗折强度增长越大。主要是纳米 MgO 较细,能填充于空隙中提高水泥基材料的密实度。另外,纳米 MgO 具有较高的活性,形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时其体积增大,使水泥基材料内部变得密实,导致了水泥基材料抗折强度的增长。

2.3 抗压强度

抗压强度是高强水泥基材料强度评定的重要指标,通常受水灰比、养护龄期、矿物掺和料种类、

掺量等的影响。纳米 MgO 等质量替代水泥后,掺量、龄期、水灰比对高强水泥基材料抗压强度的影响如图 4 所示。随着纳米 MgO 掺量的增加,高强水泥基材料的抗压强度基本呈先增加后降低的趋势,同抗折强度类似,仍以掺量为 1% 时达到最大。当掺量为 4% 时,高强水泥基材料的抗压强度有低于空白组的趋势,但最大相差不到 3%,因此,其强度在保证率 95% 的范围内,可评定为同等级的水泥基材料。上述结果与李延波等^[17]的研究结果类似,即掺量达到 4% 时,高强水泥基材料的抗压强度低于空白组。Riza 等^[18]的研究结果发现,纳米 MgO 的掺量 7% 时,高强水泥基材料的抗压强度达到最大,掺量为 5% 时,其抗压强度基本与空白组相当,这与本文研究结果类似。究其原因,与 MgO 的膨胀有关,由于水泥种类不同,水化环境不同,影响了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体生长的形貌、尺寸和位置,进而影响了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的吸水肿胀力和结晶生长压力,最终体现为对水泥基材料密实度的影响不同,因此,纳米 MgO 掺量对高强水泥基材料力学性能的影响也不同。

通常水泥基材料的抗折强度约为抗压强度的 1/7 ~ 1/10,采用本文选择的 60 个抗折强度与抗压强度的试验数据绘于图 5,结果发现抗折强度约为抗压强度的 1/5 ~ 1/7,主要是 28 d 的抗压强度均在 50 MPa 以上,满足高强混凝土对力学性能的要求,因此其系数与常规混凝土不同。粉煤灰等质量替代水泥后,水泥基材料的抗折强度约为抗压强度的 1/4 ~ 1/5.8^[4]。综上所述,由于胶凝体系和强度等级的不同,抗折强度与抗压强度的关系也会发生变化,但均可粗略采用水泥基材料的抗压强度预测抗折强度。

2.4 干燥收缩与质量损失

水泥基材料的干燥收缩是指水泥基材料硬化后受到干燥的影响,试件内部的水分不断向表面蒸发流失的现象,是影响水泥基材料收缩的主要因素,也是造成水泥基材料硬化后开裂的重要原因。收缩通常受水泥的品种、胶凝材料总量和单位用水量等因素的影响。纳米 MgO 对高强水泥基材料干燥收缩和质量损失的影响如图 6 和图 7 所示,图 8 为水泥基材料干燥收缩与质量损失之间的相关性。由图 6 可知,高强水泥基材料的干燥收缩随纳米 MgO 掺量的增加,呈降低的趋势,基本表现出掺量越大,收缩越小,如纳米 MgO 掺量分别 0.5% 和 4% 时,收缩量分别降低了 8.4% 和 36.3%。上述结果与李承木^[19]的研究结果相似,即 MgO 掺量越高,膨胀量越大,收缩量越小。高强

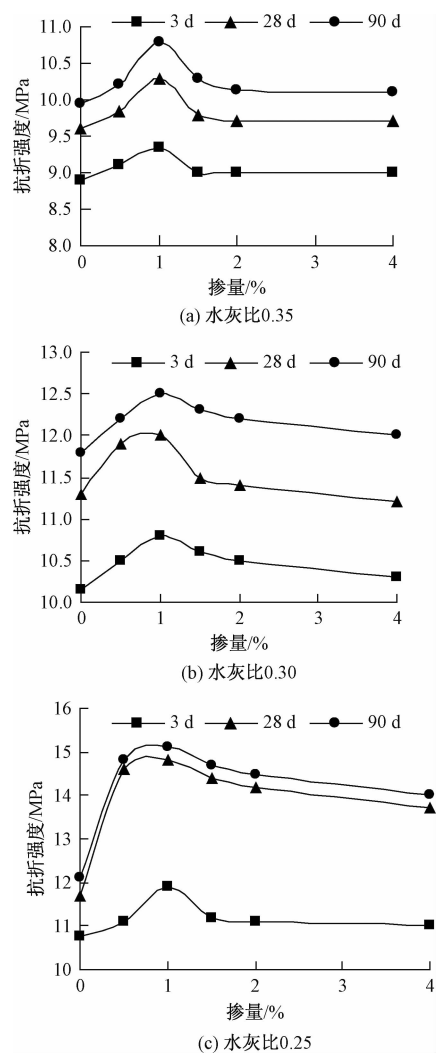


图 3 抗折强度
Fig. 3 Flexural strength

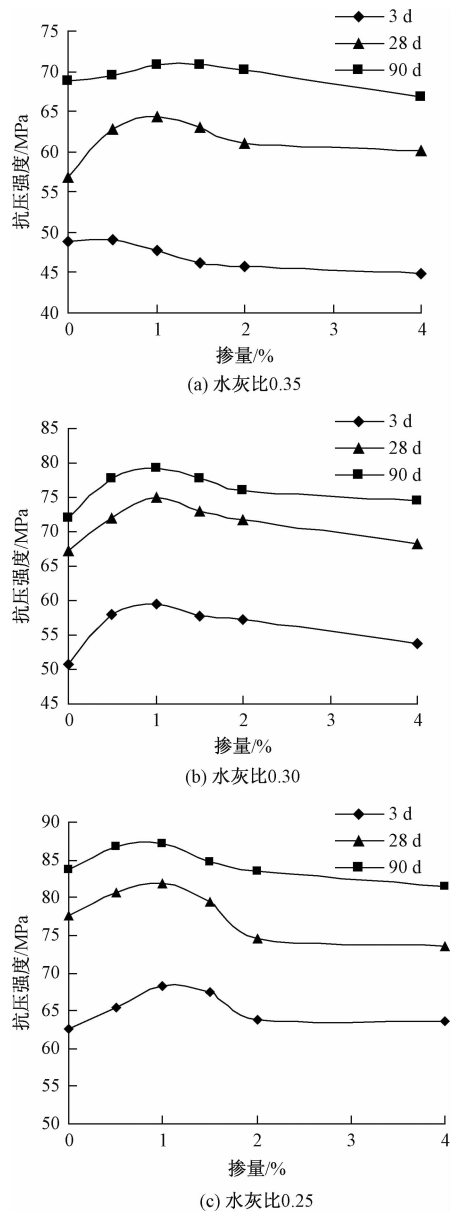


图4 抗压强度

Fig. 4 Compressive strength

水泥基材料的质量损失与收缩呈现类似的规律,即,纳米 MgO 掺量,水分损失越大(图 7)。以高强水泥基材料质量损失为横坐标,干燥收缩为纵坐标绘于图 8 中,从中不难看出,高强水泥基材料的干燥收缩与质量损失呈线性关系,因此,可初步采用高强水泥基材料的质量损失来预测高强水泥基材料的干燥收缩。

3 结论

通过对纳米 MgO 改性高强水泥基材料力学与收缩性能的研究,得到以下结论。

(1) 纳米 MgO 能改变高强水泥基材料的凝结时间与流动性,掺量为 4% 时,水泥基材料的初凝时间

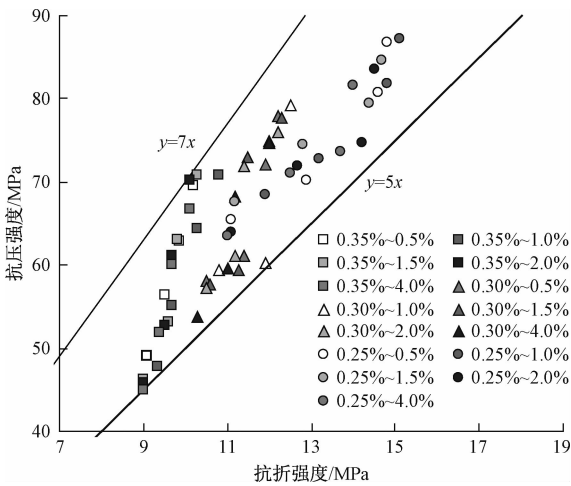


图5 抗折强度与抗压强度的关系

Fig. 5 Relationship of flexural strength and compressive strength

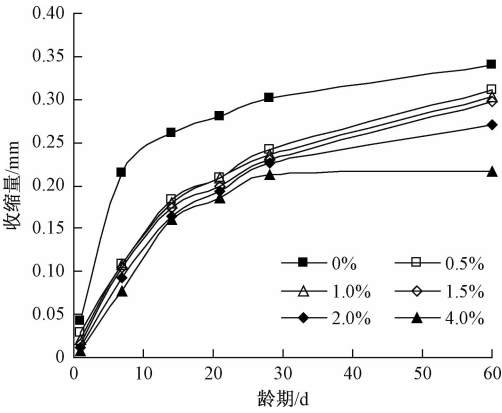


图6 干燥收缩

Fig. 6 Drying shrinkage

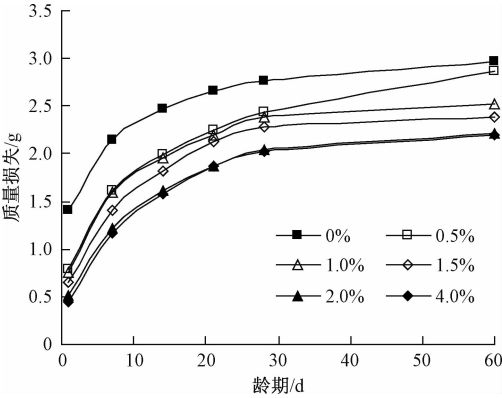


图7 质量损失

Fig. 7 Quality loss

和终凝时间最短,终凝时间的缩短量比初凝时间大,流动性最低。

(2) 适量纳米 MgO 能提高高强水泥基材料的抗折强度与抗压强度,水胶比为 0.25 时效果越显著。纳米 MgO 高强水泥基材料的抗折强度与抗压强度之间存在线性关系,即抗折强度为抗压强度的 $1/5 \sim$

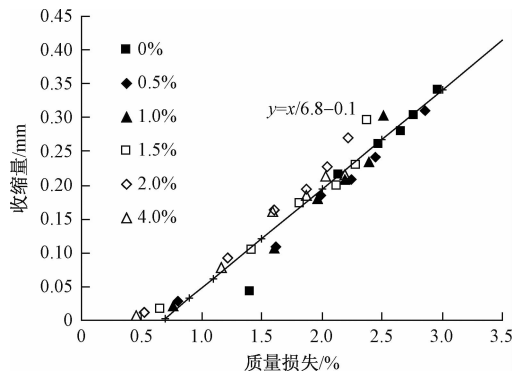


图8 干燥收缩与质量损失的关系

Fig.8 Relationship of drying shrinkage and mass loss

1/7。

(3)纳米 MgO 能降低高强水泥基材料的干燥收缩与质量损失,掺量为 4% 时,干燥收缩与质量损失的降低幅度最大。高强水泥基材料的干燥收缩与质量损失之间呈线性关系,可初步采用高强水泥基材料的质量损失来预测水泥基材料的干燥收缩。

参 考 文 献

1 李 三,彭小芹,苟 菁,等. 矿物掺合料对地聚合物抗冻性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(10): 1711-1715
Li San, Peng Xiaoqin, Gou Jing, et al. Effect of mineral admixtures incorporation on frost resistance of geopolymer[J]. Materials Review, 2018, 32(10): 1711-1715

2 吴福飞,董双快,赵振华,等. 粉煤灰对砂浆力学性能与孔结构参数的影响[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2018, 36(3): 101-107
Wu Fufei, Dong Shuangkuai, Zhao Zhenhua, et al. Effect of fly ash on mechanical properties and pore structure parameters of mortar[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2018, 36(3): 101-107

3 吴福飞,邓洪刚,朱丽菊,等. 混凝土再生胶凝材料的活性试验研究[J],贵州师范大学学报(自然科学版), 2018, 36(5): 42-47
Wu Fufei, Deng Honggang, Zhu Liju, et al. Experimental study on regenerated binding material of concrete[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2018, 36(5): 42-47

4 吴福飞,邓洪刚,董双快,等. 轻烧 MgO 活性的影响因素研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2018, 36(1): 96-100
Wu Fufei, Deng Honggang, Dong Shuangkuai, et al. The study on influencing factors of light burned MgO activity determination[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2018, 36(1): 96-100

5 Ye Q, Yu K K, Zhang Z N. Expansion of ordinary Portland cement paste varied with nano-MgO[J]. Construction and Building Materials, 2015(78): 189-193

6 Singh N B, Meenu K, Saxena S K. Nanoscience of cement and concrete [J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4(4): 5478-5487

7 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: 1-12

8 赵振华,陈昌礼,方坤河,等. MgO 掺量对不同介质膨胀性能的影响[J]. 混凝土,2012(10): 77-79
Zhao Zhenhua, Chen Changli, Fang Kunhe, et al. Influence of MgO content on deformation of medium[J]. Concrete, 2012(10): 77-79

9 方坤河,陈昌礼,李维维,等. MgO 掺量对介质压蒸膨胀率及孔隙参数影响的研究[J]. 水力发电, 2012, 38(3): 86-89
Fang Kunhe, Chen Changli, Li Weiwei, et al. Investigation on the influence of MgO content to the autoclave-treated expansibility and pore parameters of media[J]. Water Power, 2012, 38(3): 86-89

10 方坤河,刘小莹,陈昌礼,等. 骨料级配对外掺氧化镁混凝土膨胀变形性能的影响[J]. 混凝土, 2012(10): 92-93
Fang Kunhe, Liu Xiaoying, Chen Changli, et al. Influence of aggregate grading on expansibility of concrete mixed with light-burned magnesium oxide[J]. Concrete, 2012(10): 92-93

11 刘数华,方坤河. MgO 混凝土自生体积变形的数学模型[J]. 水力发电学报, 2006, 25(1): 81-84
Liu Shuhua, Fang Kunhe. Mathematical model of autogenous volume deformation of MgO concrete[J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2006, 25(1): 81-84

12 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): 38-41
Chen Changli, Li Weiwei, Fang Kunhe, et al. Relationship between autoclave expansivity and autogenous volume change of magnesite concrete[J]. Water Resources Power, 2012, 30(4): 38-41

13 陈昌礼,李维维,李良川,等. MgO 膨胀剂在水工混凝土中的极限掺量研究[J]. 功能材料, 2015, 46(S1): 100-104
Chen Changli, Li Weiwei, Li Liangchuan, et al. Study on limit contents of MgO expansion agent in hydraulic concrete[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(S1): 100-104

14 Chen X, Yang H Q, Li W W. Factors analysis on autogenous volume deformation of MgO concrete and early thermal cracking evaluation[J]. Construction and Building Materials, 2016,118:276-285

15 Ali N, Shadi R. Al₂O₃ nanoparticles in concrete and different curing media[J]. Energy Build, 2011, 43(6): 1480-1487

16 Ali N, Shadi R. Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering, 2011, 528(3): 1183-1191

17 李延波,邓 敏,莫立武,等. 不同约束条件下掺轻烧 MgO 混凝土的力学性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(7): 2534-2541
Li Yanbo, Deng Min, Mo Liwu, et al. Mechanical properties of concrete with light burnt MgO-based expansive additive under different restrained conditions[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(7): 2534-2541

18 Riza P, Ramazan D, Fatma K. The effect of nano-MgO on the setting time, autogenous shrinkage, microstructure and mechanical properties of high performance cement paste and mortar[J]. Construction and Building Materials, 2017,156: 208-218

19 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]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2013, 33(5): 82-88

Effect of Nano-MgO on Mechanical and Shrinkage Properties
of High-strength Cement Base Material

WU Fu-fei, DONG Shuang-kuai^{*}, HUANG Zong-hui, LIU Cun-mei, LU Chang-ting
(School of Materials and Architectural Engineering,Guizhou Normal University, Guiyang 550025,China)

[Abstract] High-strength cement base material is usually show a lot of problems such as easy cracking and shrinkage properties. Therefore, high-strength cement base material was prepared by nano-MgO to analysis the modified effect of nano-MgO on mechanical properties and shrinkage properties of high strength cement base material. The results showed that, when the dosage of nano-MgO is bigger, the initial setting time and final setting time of high-strength cement base material is the shorter. The shorten quantity of final setting time is relatively large and liquidity reduced. 0.5% ~4.0% of nano-MgO can improve the compressive strength and flexural strength of high-strength cement base material, and the flexural strength is about 1/5 ~ 1/7 of the compressive strength. The flexural strength and compressive strength reached the maximum when the dosage is 1.0%. Drying shrinkage and mass loss of high-strength cement base material increased with the increase of dosage of nano-MgO continuously decreased, and there is a linear relationship between both. In conclusion, it found that nano-MgO can be modified high strength cement base material of workability, mechanical properties and shrinkage properties.

[Key words] nano-MgO cement workability mechanical properties shrinkage properties