



氧化镁在不同养护条件下水化产物的形貌分析

高培伟^{*1} 吴胜兴² 林萍华² 吴中如² 唐明述³

(¹ 南京航空航天大学土木工程系, 南京 210016)

(² 河海大学土木工程学院, 南京 210098)

(³ 南京工业大学材料学院, 南京 210009)

关键词: 水镁石; 形貌; 微观结构; 压蒸; 养护龄期和温度

中图分类号: O614.22; TQ172

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1063-06

Morphology of MgO Hydration Products under Different Curing Conditions

GAO Pei-Wei^{*1} WU Sheng-Xing² LIN Ping-Hua² WU Zhong-Ru² TANG Ming-Shu³

(¹Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016)

(²College of Civil Engineering, Hohai University, Nanjing 210098)

(³College of Materials Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: The morphologies of brucite formed from MgO hydration under different curing conditions were studied. The results showed that there were relations between the morphologies of brucite and its forming conditions. The size of brucite crystals increased with the curing time, and they were fiber-shaped at lower curing temperature and stick-shaped at higher temperature. When MgO was cured in paste with 10 percent cement, the crystal of brucite was fiber-shaped, while cured in paste with 95 percent cement, the crystal was hexaflaggy-shaped, which aggregated and produced some micro-cracks in paste when the curing temperature was increased.

At 180 °C autoclaving temperature of MgO, the brucite was regular hexaflaggy-shaped crystal; for 216 °C, it was less irregular. When the paste mixed with 50 percent fly ash, the crystal of brucite was needle-shaped and distributed more evenly, so decreased the deformation and crack of the concrete.

Key words: brucite; morphology; micro-structure; autoclave; curing time and temperature

0 引言

水镁石通常是经过氧化镁水化而形成的一种层状结构氢氧化物,其晶格常数接近天然的方镁石,密度为 3.56~3.65 g·cm⁻³。由于形成条件、颗粒大小和形状的差异,水镁石的差热分析显示水镁石脱水温度略有不同,通常在 350~450 °C 有一较大的吸热谷^[1]。常见的水镁石构造有球状、块状或纤维状,属

三方晶系,其晶体的形貌特征和颗粒度与合成温度、方式等形成条件有关^[2]。在常温下呈有规则的六方板状,颗粒大小一般在 1.5~3 μm;在 70 °C 下的产物呈片状,颗粒大小在 1.5 μm。由氧化镁合成的水镁石则为大型的片状聚集体,无一定的规则形状,表面粘附的颗粒较小,大量的片状是微晶的聚集体^[3,4]。

水镁石属于含水层状矿物,结构和化学成分比较简单,但其相平衡关系是岩石学研究的重要课题,

收稿日期:2007-12-28。收修改稿日期:2007-04-18。

国家自然科学基金(No.60672166)和“973”国家重点基金(No.2001CB61070503)联合资助。

*通讯联系人。E-mail: gpw1963@163.com

第一作者:高培伟,男,44岁,副教授;研究方向:无机非金属材料。

尤其是在由 MgO 吸收周围的水分并与其反应生成水镁石的过程中,其体积增大为原来的 212.6%,对岩石与建筑物的稳定性影响很大^[5];如水镁石受到外界条件的影响,可以脱水,产生收缩,而且在不同环境介质和条件下,水镁石的晶体形状会产生畸变,可能引起结构变化^[6]。在低碱介质中, MgO 水化生成针状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体,尺寸为 $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$,呈分散状态、向周围的孔洞中扩散和生长,产生的膨胀量较小;在高碱介质中为六方板状,晶体尺寸细小($0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$),呈聚集状态,占据原先 MgO 所在位置,聚集在 MgO 颗粒周围,可产生较大的局部膨胀,产生开裂,影响建筑物的体积稳定性^[7]。

本工作采用菱镁石煅烧生成 MgO 来合成水镁石并对其进行矿物学研究,获得不同温度、环境条件下的水镁石扫描电子显微镜下的形貌特征,并与在水泥中形成的水镁石样品的矿物学性质进行了分析对比^[8,9],为其在大坝混凝土中的合理利用提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

MgO 采用辽宁的菱苦土,经破碎、粉磨、 $1200\ ^\circ\text{C}$ 高温煅烧、急冷、筛分等一系列加工处理后制备成 $0.050\sim 0.063\ \text{mm}$ 的粉体,其 XRD 和 SEM 分析如图 1 和图 2 所示,其矿物成分主要是 MgO 、 CaO 和

C_2S ;水泥采用 42.5 中热硅酸盐水泥,采用贵州 I 级粉煤灰。原材料化学成分如表 1 所示。

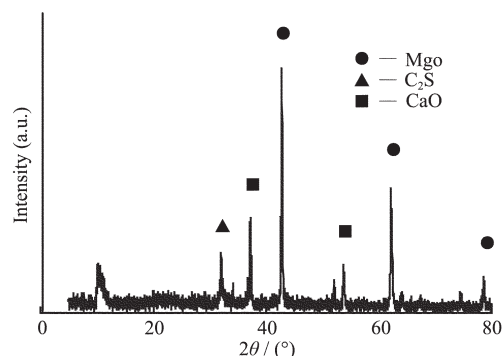


图 1 MgO 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of MgO

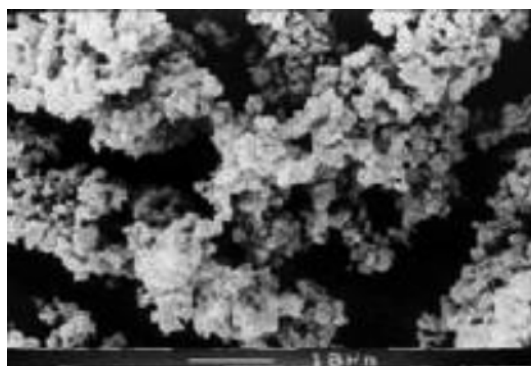


图 2 MgO 的形貌

Fig.2 SEM image of MgO

表 1 材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of materials								(%)
Items	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	LOI*	Σ
Cement	20.90	4.57	5.35	60.91	3.81	2.59	1.48	99.61
Magnesite	0.12	0.18	0.32	0.90	46.66	/	51.28	99.46
$\text{MgO}(\text{calcined magnesite})$	2.11	0.36	0.59	0.88	95.34	0.02	0.50	99.80

* LOI represents loss on ignition

1.2 实验方法

(1) MgO 在水中水化试样制备:取制备好的 MgO 试样各 $10\ \text{g}$,按 10:1 的水固比放入盛有蒸馏水的瓶子里,分别在 $20\ ^\circ\text{C}$ 、 $50\ ^\circ\text{C}$ 水浴和 $216\ ^\circ\text{C}$ 、 $2\ \text{MPa}$ 情况下压蒸 $4\ \text{h}$,进行水化。

(2) MgO 在水泥中水化试样制备:在水泥中加 5% 制备好的 MgO ,采用 0.30 的水灰比成型,在 $20\ ^\circ\text{C}$ 养护 2 d 后拆模,然后将试件分别放在 $20\ ^\circ\text{C}$ 、 $50\ ^\circ\text{C}$ 水浴中养护;进行压蒸的试样放在 $80\ ^\circ\text{C}$ 的加速养护箱中养护 24 h,在 $180\ ^\circ\text{C}$ 和 $216\ ^\circ\text{C}$ 、 $2\ \text{MPa}$ 压下蒸 $4\ \text{h}$ 。

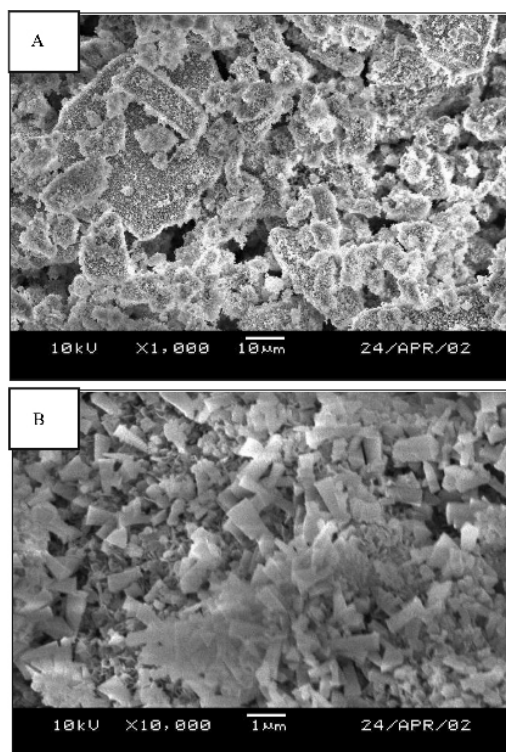
(3) SEM 分析:到达龄期后,取出少许水化样品,用无水乙醇中止水化。测前将无水乙醇浸泡的水化样品在烘箱中($60\ ^\circ\text{C}$ 下)烘干 $4\ \text{h}$,采用日本 JSM-5900 型扫描电镜观察分析。

2 结果与讨论

2.1 MgO 在不同养护温度和龄期下的水化形貌

2.1.1 MgO 在不同养护温度下的水化形貌

图 3 是 MgO 在 $20\ ^\circ\text{C}$ 和 $50\ ^\circ\text{C}$ 水中养护 1 d 后的扫描电镜照片。在 $20\ ^\circ\text{C}$ 水中养护 1 d,在 MgO 表面形成了毛边,大量的微小的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开始生成,呈



(A) Curing in water of 20 °C for 1 d

(B) Curing in water of 50 °C for 1 d

图3 MgO 在不同温度下的水化形貌

Fig.3 SEM images of hydrated MgO in water at different temperatures

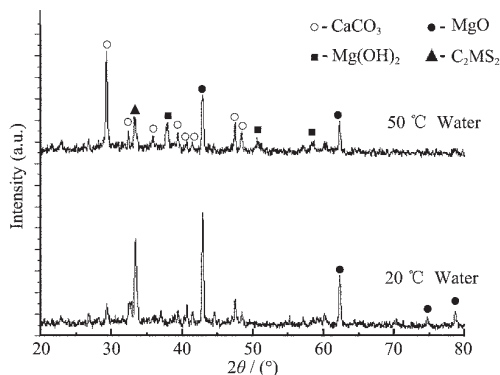


图4 MgO 在不同养护温度下水化 360 d 的 XRD 图

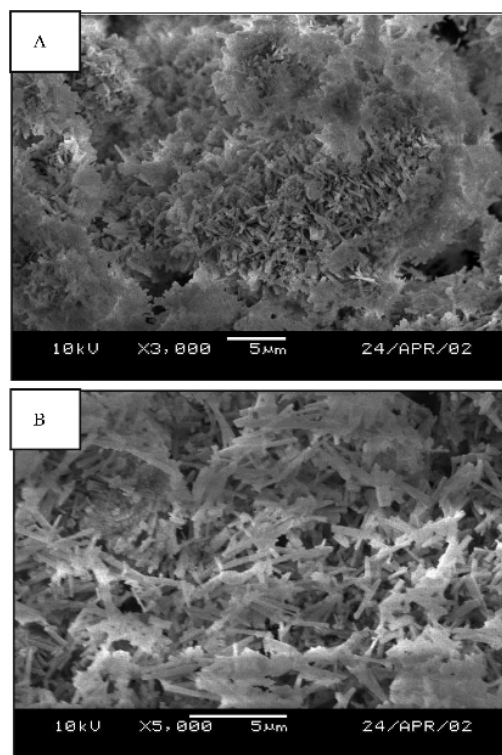
Fig.4 XRD patterns of MgO cured in water for 360 days at different temperatures

短片状;在 50 °C 水中养护 1 d,可以清晰地看到大量的片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开始生成,其最大长度 0.5~1 μm ,最大宽度约在 0.1~0.5 μm ,说明养护温度升高, MgO 水化加快。从水化 1 年的 XRD 图中也可以看到,随着养护温度升高, MgO 的衍射峰逐渐减弱, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰逐渐增强,说明反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 越来越多, MgO 水化程度增加,但水化产物

性质没有变化^[10]。

2.1.2 MgO 在不同养护龄期下的水化形貌

图 5 是 MgO 在 20 °C 水中养护 28 d 和 180 d 后的扫描电镜照片。在 20 °C 水中养护 28 d 后,在 MgO 的表面形成了越来越多的水镁石,将 MgO 颗粒的表面团团围住,水镁石的尺寸也增大,水镁石呈纤维状,最大长度在 2~2.5 μm ;养护到 180 d,未水化的 MgO 已经很少了,纤维状的水镁石增长并相互交错搭接在一起,产物的长度达到 3~5 μm ,而宽度变化不大,在 0.2~0.6 μm 。随着养护龄期的延长, MgO 水化程度不断提高,产物不断增长。



(A) Cured for 28 d; (B) Cured for 180 d

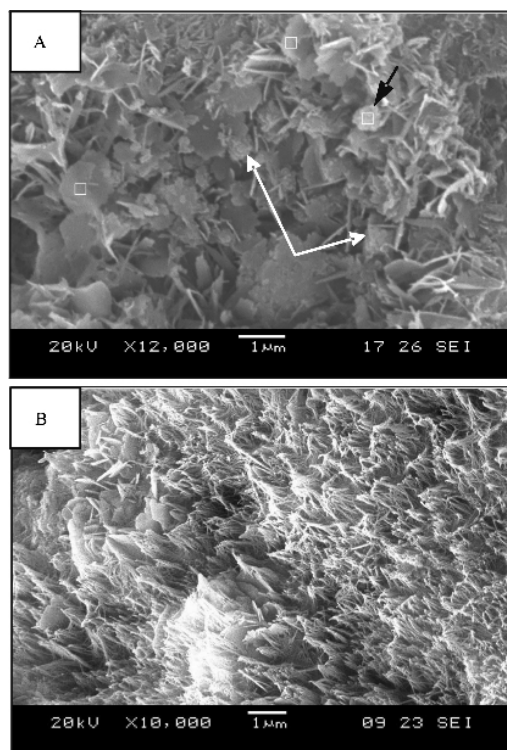
图5 MgO 在不同龄期下的水化形貌

Fig.5 SEM images of hydrated MgO in water at different age

2.2 MgO 在不同量水泥中和养护温度下的水化形貌

2.2.1 MgO 在不同量水泥中的水化形貌

图 6 是 MgO 在不同量水泥中养护 1 年后的形貌。在 MgO 样品中掺 10% 的水泥,在 80 °C 水化 360 d 的扫描电镜照片与在水中的不同。 MgO 水化生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 呈针状晶体,晶体尺寸为 0.3~0.8 μm ,呈分散状态并向周围的孔洞中均匀扩散、生长。



(A) With 10% cement, (B) With 95% cement

图 6 MgO 不同量水泥中的水化形貌

Fig.6 SEM images of hydrated MgO in paste curing in 80 °C water for 360 d

MgO 在 95%水泥并在 80 °C 养护 360 d 的水化产物呈六方板状,在水泥中呈聚集状态,晶体尺寸基本上少于 0.1 μm,与在少量水泥中的形貌不同,这可能是由于水泥水化使溶液中碱含量不同而引起的差别。

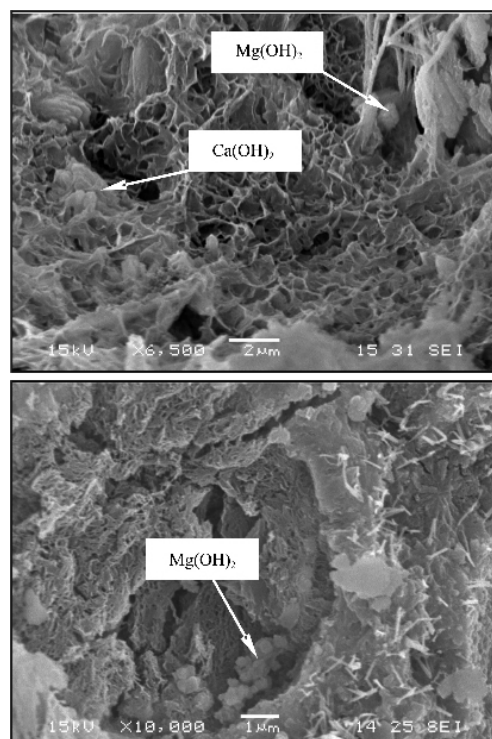
2.2.2 MgO 在不同养护温度下的水化形貌

图 7 是 MgO 在同量水泥(95%)中和在 20 °C 和 50 °C 养护 90 d 的形貌。含 MgO 的水泥净浆在 50 °C 养护 90 d 的水化产物形貌与在 20 °C 养护的有所不同。从图 7(B)可以看到六方板状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的聚集,其数量明显多于在 20 °C 养护 90 d 的(图 7-A); 粒径 0.2~0.4 μm, 小于 20 °C 养护 90 d 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体在浆体的孔洞及裂纹的边缘局部聚集,不趋向于裂缝、孔洞中生长;在 50 °C 养护的浆体微观结构存在微裂纹,宽约 0.6 μm。这可能是因为温度升高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体在局部快速形成并聚集,产生膨胀应力而引起的开裂。

2.3 MgO 在压蒸条件下的水化形貌

2.3.1 MgO 在不同温度下压蒸的水化形貌

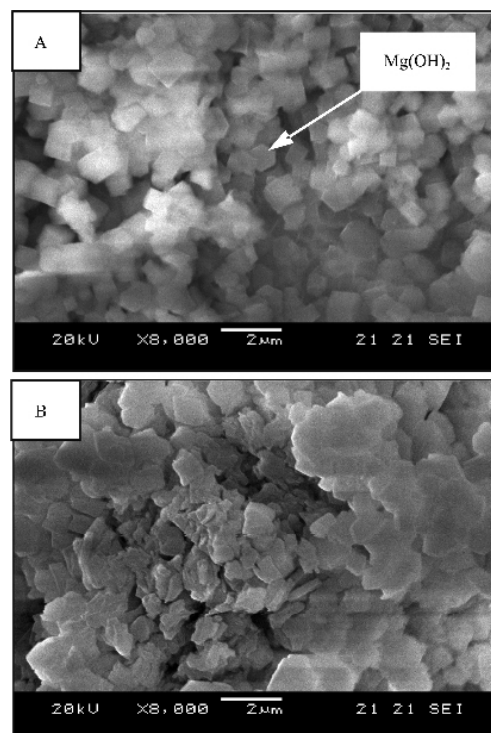
图 8 是 MgO 在不同压蒸温度下水化产物的形



(A) Cured at 20 °C for 90 d; (B) Cured at 50 °C for 90 d

图 7 MgO 不同温度水泥浆体中的水化形貌

Fig.7 SEM images of pastes with 6% MgO at 20 °C and 50 °C



(A) Autoclaving at 180 °C; (B) Autoclaving at 216 °C

图 8 MgO 不同条件下的压蒸形貌

Fig.8 SEM images of MgO autoclaved under different conditions

貌。在 180 ℃、2 MPa 压蒸 4 h 生成的水镁石晶体表面呈规则的六方板状体,颗粒大小 1 μm 左右,很少发现不规则的片状晶体。在 216 ℃压蒸生成的水镁石晶体颗粒大小虽然在 1 μm 左右,但晶体表面呈不规则的六方板状体,产物中规则六方板状晶体很少。

通过 XRD 分析(图 9),经过 216 ℃压蒸后没有发现 MgO 衍射峰,只有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 存在,说明养护温度对 MgO 转化率有影响,但不改变水化产物性质。

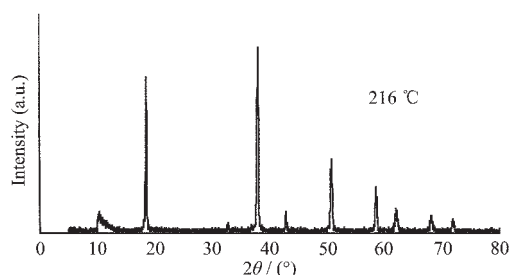
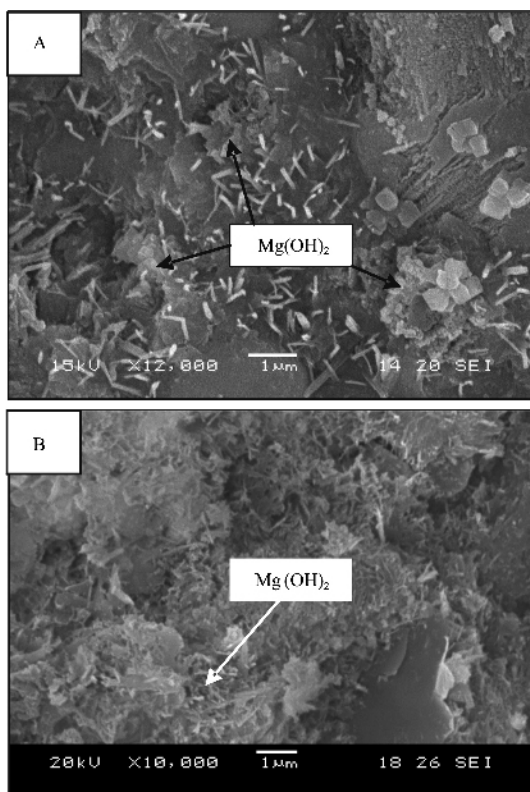


图 9 MgO 在 216 ℃、2 MPa 下水化的 XRD 图
Fig.9 XRD patterns of MgO autoclaved at 216 ℃ and 2 MPa



(A) Without fly ash; (B) With 50% fly ash

图 10 MgO 在含与不含粉煤灰的浆体中压蒸的水化形貌

Fig.10 SEM images of autoclaved MgO in paste

2.3.2 MgO 在含与不含粉煤灰的浆体中压蒸的水化形貌

图 10 是 MgO 在含与不含粉煤灰的水泥浆体中经 216 ℃、2 MPa 压蒸 4 h 的水化形貌。不掺粉煤灰, MgO 水化产物的形状为六方板状晶体(图 10 中 A), 具有较大的比表面积和微观内应变, 可产生较大的膨胀应力。当膨胀应力大于其抗拉应力时, 混凝土就会出现断裂; 晶体在水泥的水化产物中成聚集态生长, 引起孔隙膨胀, 改变了原有的结构, 水化产物之间结合不紧密, 出现孔隙, 强度下降。

在水泥浆体中掺加 50% 的粉煤灰后压蒸, MgO 水化产物为针状晶体, 长约 0.4 μm , 直径较小, 均匀地分布在水泥水化产物中, 缓解了 MgO 水化产生的膨胀应力, 减少了混凝土的变形, 改善了混凝土耐久性。这可能是由于粉煤灰与氢氧化钙发生火山灰反应降低混凝土中碱性而引起晶体形状的改变。

3 结 论

升高养护温度和延长养护时间, MgO 水化程度提高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体增大。由 20 ℃升高到 50 ℃, 短片状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体由微小增长到 0.5~1 μm 。养护到 28 d 和 180 d, 晶体尺寸由 2~2.5 μm 增大到 3~5 μm , 呈纤维状并相互交错在一起。

MgO 在少量水泥中水化 360 d 生成针状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体, 长 0.5~1 μm , 呈分散状并向周围的孔洞中均匀扩散、生长; 在大量水泥中水化产物呈六方板状, 易聚集, 晶体尺寸少于 0.1 μm 。养护温度由 20 ℃提高到 50 ℃, MgO 在水泥浆体中水化 90 d 的晶体粒径由 0.2~0.4 μm 减少到 0.1~0.2 μm , 晶体聚集在浆体的孔洞及裂纹的边缘, 产生微裂纹, 不利于混凝土结构稳定。

压蒸温度由 180 ℃提高到 216 ℃, 生成的水镁石晶体由有规则的六方板状变成不规则片状晶体, 长约 1 μm 。粉煤灰替代 50% 水泥后, 水镁石由六方板状变成针状晶体, 膨胀应力下降, 降低了混凝土的局部膨胀开裂的风险。

参考文献:

- [1] LI Yi(李 奕), WU Li-Ming(吴立明), ZHOU Li-Xin(周立新). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **1999**, *18*:218~225
- [2] Kantorovich L N. *Surf. Sci.*, **1995**, *343*:221~239
- [3] TANG Xiao-Li(唐小丽), LIU Chang-Sheng(刘昌胜).

- Huadong Ligong Daxue Xuebao (J. of East China Uni. Sci. and Tech.)*, **2001**,**27**(2):157~160
- [4] Baker T W. *Proc. Phys. Soc.*, **1959**,**34**:673
- [5] Kasselouris V S, Ftikos C, Parissakis G. *Cement and Concrete Research*, **1985**,**15**:758~764
- [6] GAO Pei-Wei(高培伟). *Nanjing Hangkong Hangtian Daxue Xuebao (J. of Nanjing Uni. of Aeronautics & Astronautics)*, **2006**,**38**:251~255
- [7] ZHU Bai-Fang(朱伯芳). *Shuili Fadian Xuebao (J. of Hydroelectric Engineering)*, **2000**,**3**:1~13
- [8] Birchall V S. *Minerals Engineering*, **2000**,**13**:1629~1633
- [9] GAO Pei-Wei. *Fuel*, **2007**,**86**:1208-1211
- [10] WANG Xia(王 侠). *Thesis for the Doctorate of Nanjing Uni. Tech.* (南京工业大学博士论文). **2000**.