

Study on Mechanical Properties of Magnesia Cement Lightweight Seawater Concrete

Xinwei Ma, Zhisheng Jiang, Huan Xue

Department of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology (Weihai), Weihai Shandong
Email: xinwei.ma@163.com

Received: Oct. 20th, 2018; accepted: Nov. 8th, 2018; published: Nov. 15th, 2018

Abstract

In this paper, a new type of concrete with magnesia salt cement of quaternion system as cementitious material, coral as aggregate and sea water as mixing water is proposed, as well as the optimized design method. The mechanical properties, such as the compressive strength, flexural and splitting tensile strength, are studied. In order to obtain high-performance concrete, the relationships between the mechanical properties and the paste to aggregate ratio, aggregate property, curing condition and the addition of modifier are investigated. The results show that the influence of aggregate on strength is dominant. A higher curing temperature has noticeable effect on the toughness of the concrete. The modifier can guarantee the properties of concrete in seawater remarkably.

Keywords

Magnesia Salt Cement, Paste to Aggregate Ratio, Coral Aggregate, Curing Condition

镁质水泥轻质海水混凝土力学性能研究

马新伟, 姜智盛, 薛欢

哈尔滨工业大学(威海)土木工程系, 山东 威海
Email: xinwei.ma@163.com

收稿日期: 2018年10月20日; 录用日期: 2018年11月8日; 发布日期: 2018年11月15日

摘要

本文提出了一种以四元体系镁质碱式盐水泥为胶凝材料、珊瑚为骨料、海水为拌和用水的新型混凝土及一套较为合理的配合比设计方法。通过测定抗压、抗折、劈拉强度等指标, 对混凝土的力学性能进行探

究。同时,为获得高性能的混凝土,从浆骨比、骨料、养护条件和改性方面展开研究。结果表明,混凝土性能优良,配合比计算方法可行。骨料对混凝土强度的影响占据主导地位,为获得高强混凝土必须从骨料方面入手。养护温度的提高对混凝土的韧性具有明显的提升作用。加入改性剂后,能够有效保证提高混凝土的软化系数,满足在海水浸泡条件下的应用要求。

关键词

镁质碱式盐水泥,浆骨比,珊瑚骨料,养护条件

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国拥有超过 1.8 万公里的海岸线和 360 万平方公里的“蓝色国土”,目前正在大力推进实施海洋强国战略,发展海洋经济、建设蓝色经济圈势必需要扩建大量港口、海岸建筑物和构造物。远海工程建设远离大陆,物资、淡水资源匮乏,若使用传统的建筑材料进行远海工程建设,不仅存在着海上运输任务艰巨、运输成本过高的问题,而且传统材料在海洋气候下耐久性差、服役寿命短,严重制约了我国远海工程的发展。

使用镁质碱式盐水泥来代替传统的硅酸盐水泥,一方面,碱式盐水泥的主要化学成分为 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 等,在海水中含量丰富,海洋环境中的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 可不再成为提防的对象,使镁质碱式盐水泥利用海水替代淡水拌养混凝土成为可能,从根本上解决胶凝材料受海水侵蚀的不利影响。另一方面,碱式盐水泥还具有有一些优异的物理力学性能,如:质轻、早强、高强、耐磨、快凝和抗盐卤腐蚀等[1],更特别的是碱式盐水泥水化产物中可以生成富有研究意义的镁盐晶须[2],能够有效提高混凝土的抗折、抗压强度,在工程上有很高的应用价值。此外,若使用破碎后的珊瑚作为骨料,可免去高昂的骨料自身的费用以及运骨料的费用,大幅度降低岛礁建设的成本。

镁质碱式盐水泥与珊瑚骨料在岛礁建设中均具有巨大的优势,因此能将镁质碱式盐水泥和珊瑚骨料相结合,制成新型镁质珊瑚混凝土,并采取有效措施改善镁质珊瑚混凝土的耐久性差、强度偏低等缺陷,将有助于解决我国滨海和岛礁工程建设的需要,对促进我国海洋经济发展和海岛国防建设和实现蓝色“中国梦”具有重要意义。

2. 试验原材料及配合比设计

2.1. 原材料

1) 胶凝材料,以四元体系的镁质碱式盐水泥为胶凝材料, MgO 粉由辽宁海城镁水泥矿业有限公司生产。卤片由山东潍坊玉润化工有限公司生产。 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 由济南安盈化工有限公司生产。

2) 海水,试验所用海水取自山东省威海市。

3) 珊瑚骨料,为保证骨料的性能,将其破碎筛分使其成为有效的混凝土骨料。以 5~10 mm 段的珊瑚作为粗骨料,以 0.16~2.5 mm 和 2.5~5 mm 段的珊瑚砂按照质量比 3:1 的比例混合作为细料。

4) 石子,试验所用石子为威海本地破碎石灰石,筛分粒径范围为 5~10 mm。

5) 减水剂,本次试验加入来自山东省烟台市的宏祥建筑外加剂厂生产的萘系高效减水剂,减水率为 18%~25%,掺量为 0.5%。

6) 改性剂, 本次试验采用 $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ 复合改性剂作为改性外加剂。

2.2. 配合比计算方法

基于宋彭生等[3][4]研究的 $\text{MgSO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图, 赵传[4]等利用溶解度试验建立了 $\text{MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-海水}$ 三元相图, 确定了四元体系镁质碱式盐水泥最佳的摩尔配合比为 $\text{MgO}:\text{MgCl}_2:\text{MgSO}_4 = 10:1.1:0.1$ 。镁质碱式盐水泥的配合比便基于此进行设计。

对珊瑚混凝土的配合比设计, 在国内外大量的工程实践已经证明了“体积法”在混凝土配合比设计上的优势[5][6]。并且 Mehta 等[7][8]提出当混凝土中骨料与水泥浆体积比在 0.65:0.35 时, 混凝土的强度及和易性能能够较好地得到保证。因此在此处提出一套以“体积法”为基本思路的配合比设计方法。具体设计过程如下:

1) 确定骨料体积率: 每立方米混凝土中, 骨料的体积分数取值控制在 0.6~0.7 之间。

2) 确定砂率: 通过砂率控制粗骨料与细骨料的体积比。

3) 骨料用量: 通过每立方米混凝土中骨料体积分数(式 1-1)与砂率(式 1-2), 可得到每立方米混凝土中细骨料(式 1-3)与粗骨料(式 1-4)的用量:

$$\frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_g}{\rho_g} = \beta_\alpha \quad (1)$$

$$\frac{m_s}{m_s + m_g} = \beta_s \quad (2)$$

$$m_s = \frac{\beta_s \beta_\alpha \rho_g \rho_s}{\beta_s \rho_g + \rho_s (1 - \beta_s)} \quad (3)$$

$$m_g = \frac{m_s (1 - \beta_s)}{\beta_s} \quad (4)$$

式中: m_s 为珊瑚细骨料用量, kg/m^3 ; m_g 为珊瑚粗骨料用量, kg/m^3 ; β_α 为骨料体分数; β_s 为砂率; ρ_g 为粗骨料表观密度, kg/m^3 ; ρ_s 为细骨料表观密度, kg/m^3 。

4) 水泥浆用量: 得到了每立方米中的骨料的用量后, 假定混凝土密度为 ρ_0 , 则水泥浆用量为:

$$m_c = \rho_0 - m_s - m_g \quad (5)$$

式中: m_c 为水泥浆用量, kg/m^3 ; ρ_0 为混凝土密度, kg/m^3 。

得到水泥浆用量后, 根据最佳的摩尔配合比, 便可得到水泥各原材料配合比。所得到海水用量未考虑骨料吸水情况, 需在拌合前根据骨料含水情况添加。

5) 浆骨比:

本试验选用浆骨比作为配合比的控制指标, 浆骨比 μ 计算公式如下:

$$\mu = \frac{m_c}{m_g + m_s} \quad (6)$$

3. 试验方案

1) 浆骨比, 按上述配合比计算方法, 取骨料体积率分别为 0.635、0.649、0.661、0.677 时, 可得到四组浆骨比指标: 1.04、1.00、0.96、0.92, 具体配合比见表 1。测定不用浆骨比下的混凝土试件 3 d 抗压和 14 d 抗压、抗折、劈裂抗拉强度(后续试验的浆骨比均取 1.04)。

2) 骨料, 从骨料级配和骨料加强两方面分别展开研究, 测定不同颗粒级配(砂率为 0.4、0.6、0.8、1.0)、不同河砂掺量(体积掺量 0%、20%、40%)和正常骨料混凝土(以石子替换珊瑚骨料)的 3 d 和 14 d 抗压强度。

Table 1. Mixing proportions of concrete with different paste to aggregate ratio
表 1. 不同浆骨比混凝土配合比

骨料体积分数	μ	m_s	m_g	MgO 粉	卤片	MgSO ₄ ·7H ₂ O	海水	减水剂
0.635	1.04	428.9	643.4	574.1	283.3	30.0	217.8	7.4
0.649	1.00	438.4	657.5	563.9	278.3	29.5	213.9	7.3
0.661	0.96	446.5	669.7	555.1	273.9	29.0	210.6	7.2
0.677	0.92	457.3	685.9	543.4	268.2	28.4	206.1	7.0

注：表中各种材料所用量为每立方米混凝土所需的质量，单位均为 kg/m³。

配合比见表 2 至表 4。

3) 养护条件，改变混凝土的养护温度，具体分 20℃、30℃、40℃、50℃四个温度组，测定不用养护温度下的混凝土试件 3 d 抗压和 14 d 抗压、抗折、劈裂抗拉强度。

Table 2. Mixing proportions of concrete with different aggregate composition
表 2. 不同砂率组混凝土配合比

砂率	细骨料	粗骨料	MgO 粉	卤片	MgSO ₄ ·7H ₂ O	海水	减水剂
0.4	428.9	643.4	574.1	283.3	30.0	217.8	7.4
0.6	643.4	428.9	574.1	283.3	30.0	217.8	7.4
0.8	857.8	214.5	574.1	283.3	30.0	217.8	7.4
1.0	1072.3	0	574.1	283.3	30.0	217.8	7.4

注：表中各种材料所用量为每立方米混凝土所需的质量，单位均为 kg/m³。

Table 3. Mixing proportion of concrete with river sand replacing coral sand
表 3. 掺入河砂组试验混凝土配合比

体积比	珊瑚砂	河砂	粗骨料	MgO 粉	卤片	MgSO ₄ ·7H ₂ O	海水	减水剂
0%	428.9	0.0	643.4	574.1	283.3	30.0	217.8	7.4
20%	343.1	129.9	643.4	597.1	294.6	31.2	226.5	7.7
40%	257.3	259.8	643.4	620.0	306.0	32.4	235.2	8.0

注：表中各种材料所用量为每立方米混凝土所需的质量，单位均为 kg/m³。

Table 4. Mixing proportions of concrete with gravel replacing coral
表 4. 粗骨料替换组试验混凝土配合比

珊瑚砂	石子	MgO 粉	卤片	MgSO ₄ ·7H ₂ O	海水	减水剂
477.3	715.9	574.1	283.3	30.0	217.8	7.4

注：表中各种材料所用量为每立方米混凝土所需的质量，单位均为 kg/m³。

4) 改性研究，以磷酸硅作为改性剂，掺量选为 1% [4]。先将改性和未改性的混凝土试件在 20℃下养护 7 天，再放入海水中浸泡，泡水 7 d 后测定其抗压强度，与 20℃标准养护条件下的混凝土 14 d 抗压强度为对比，并以软化系数作为对改性剂改性效果的评定指标。

4. 结果与讨论

4.1. 浆骨比对混凝土性能的影响

对试验结果建立以养护时间为横坐标，混凝土立方体抗压强度为纵坐标的试验曲线及以 3 d 抗压强度、14 d 抗压强度、14 d 抗折强度及 14 d 劈拉强度为纵坐标，浆骨比为横坐标的试验曲线，结果分别见图 1~图 5。

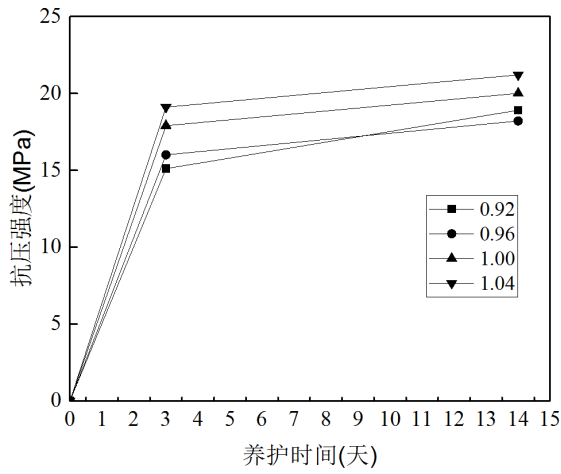


Figure 1. Compressive strength of concrete with different paste to aggregate ratio

图 1. 不同浆骨比混凝土抗压强度变化曲线

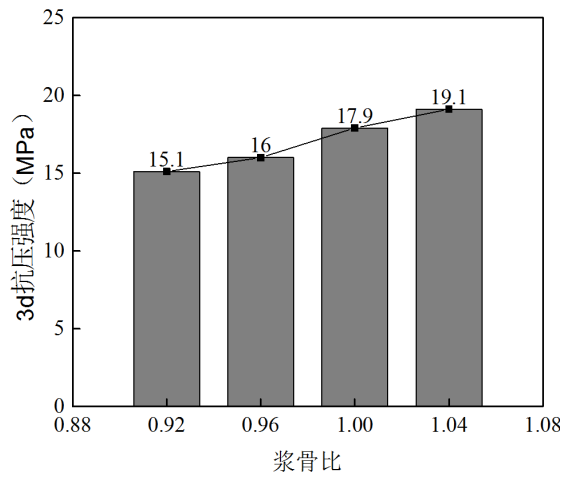


Figure 2. Compressive strength at 3 days

图 2. 混凝土 3 d 抗压强度

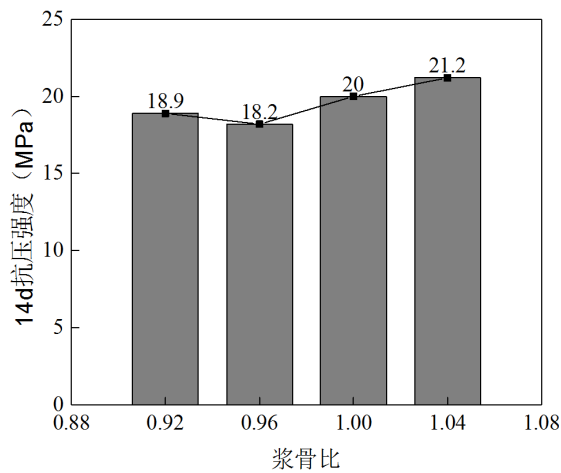


Figure 3. Compressive strength at 14 days

图 3. 混凝土 14 d 抗压强度

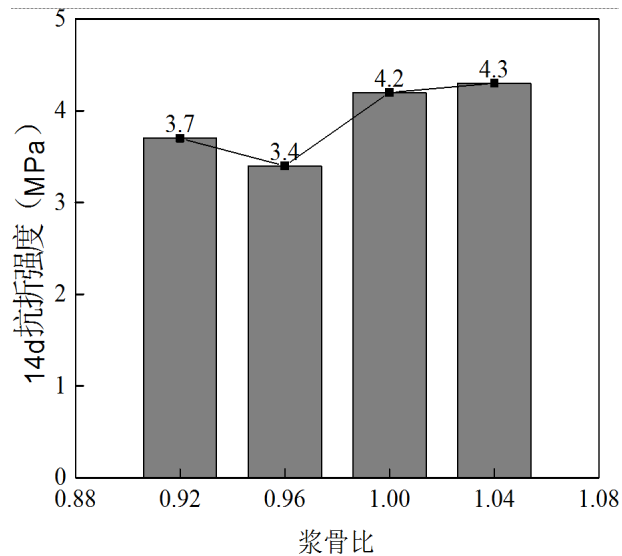


Figure 4. Flexural strength at 14 days

图 4. 混凝土 14 d 抗折强度

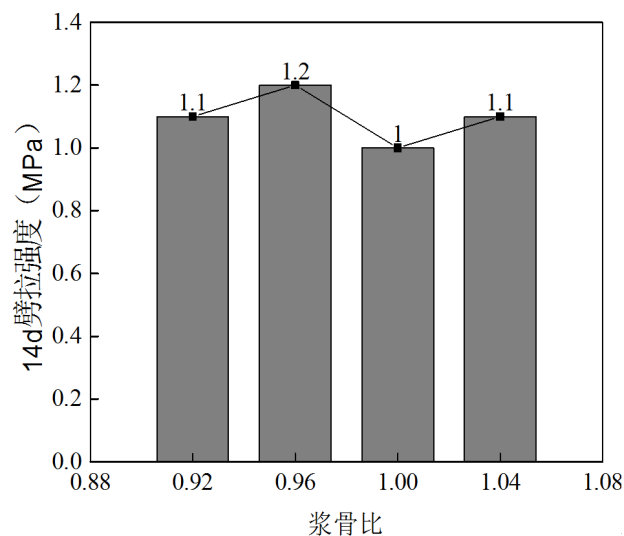


Figure 5. Splitting strength at 14 days

图 5. 混凝土 14 d 劈拉强度

分析试验结果,可以看出以前文所述方法进行配合比计算,所得到的镁质珊瑚混凝土抗压强度在 20 MPa 左右,抗折强度在 4 MPa 左右,劈拉强度在 1 MPa 左右,配合比计算方法可行。并且,镁质珊瑚混凝土继承了镁质碱式盐水泥的早强特性,3 d 抗压强度即可达到 14 d 强度的 80%以上。

同时,分析浆骨比对混凝土各项强度的影响,可发现浆骨比的提高对混凝土的强度和韧性指标均会有一些的提升,但提升效果并不明显,若想得到性能更为优良的混凝土,则需要从骨料和养护条件等其他方面下手。

4.2. 骨料对混凝土性能的影响

对试验结果分别建立以 3 d 抗压强度及 14 d 抗压强度为纵坐标,砂率、河砂体积掺量、粗骨料材料为横坐标的试验曲线,见图 6~图 11。

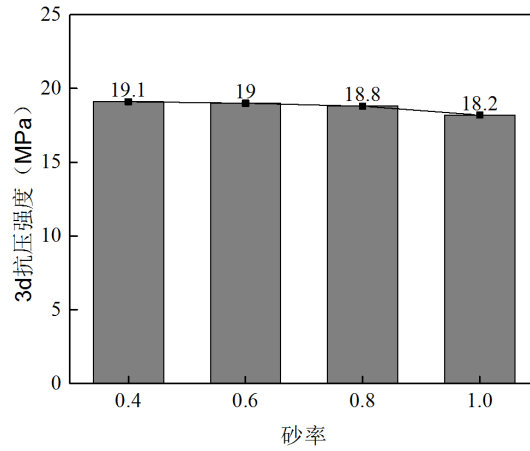


Figure 6. Compressive strength of concrete with different sand ratio at 3 days

图 6. 砂率组混凝土 3 d 抗压强度

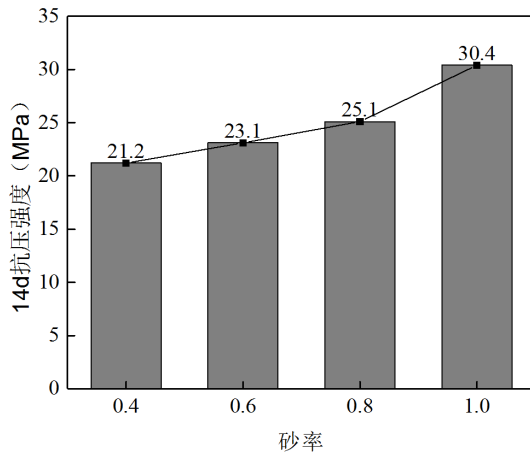


Figure 7. Compressive strength of concrete with different sand ratio at 14 days

图 7. 砂率组混凝土 14 d 抗压强度

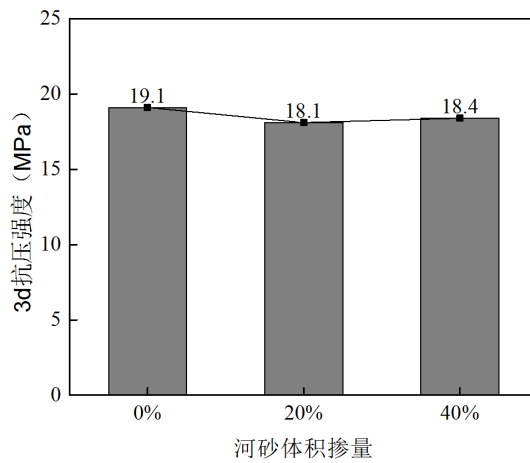


Figure 8. Compressive strength of concrete with river sand replacing coral sand at 3 days

图 8. 掺入河砂组混凝土 3 d 抗压强度

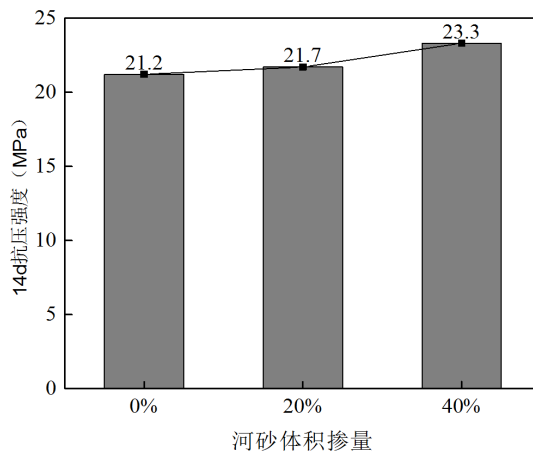


Figure 9. Compressive strength of concrete with river sand replacing coral sand at 14 days

图 9. 掺入河砂组混凝土 14 d 抗压强度

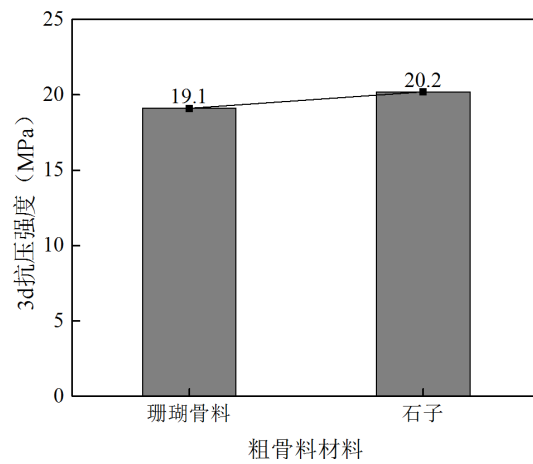


Figure 10. Compressive strength of concrete with gravel replacing coral at 3 days

图 10. 掺入碎石组混凝土 3 d 抗压强度

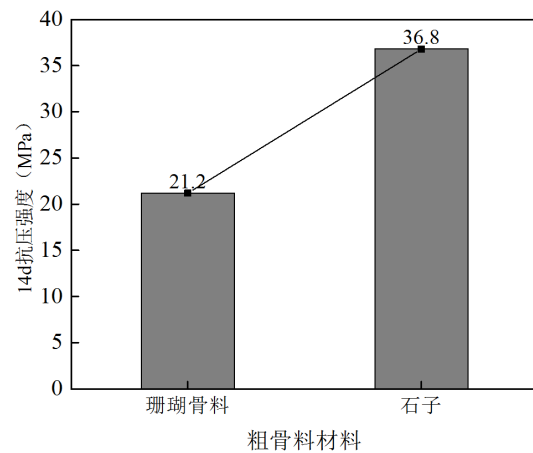


Figure 11. Compressive strength of concrete with gravel replacing coral at 14 days

图 11. 掺入碎石组混凝土 14 d 抗压强度

从上述曲线可以明显看出，对镁质珊瑚混凝土的骨料进行上述三个方面的加强，对混凝土前期强度的提升并不明显，但对后期强度均有较为明显的提升作用。其中提升砂率与粗骨料替换较为突出。因此骨料性能对混凝土强度起到主导作用，要想获得高强的混凝土必须从骨料方面入手。

4.3. 养护条件对混凝土性能的影响

对试验结果建立以 3 d 抗压强度、14 d 抗压强度、14 d 抗折强度及 14 d 抗劈拉强度为纵坐标，养护温度为横坐标的试验曲线，结果分别见图 12~图 15。

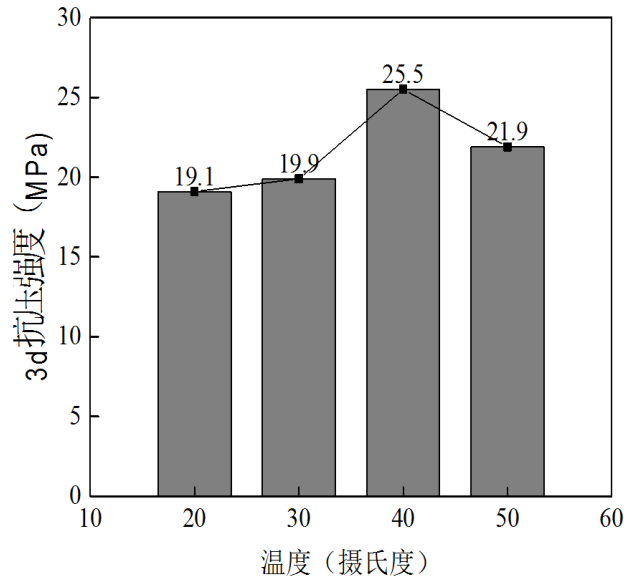


Figure 12. Compressive strength of concrete under different temperature at 3 days

图 12. 不同温度条件下混凝土 3 d 抗压强度

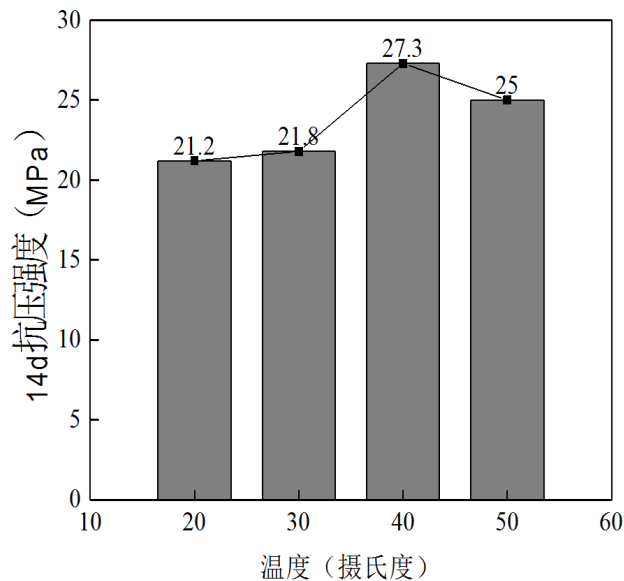


Figure 13. Compressive strength of concrete under different temperature at 14 days

图 13. 不同温度条件下混凝土 14 d 抗压强度

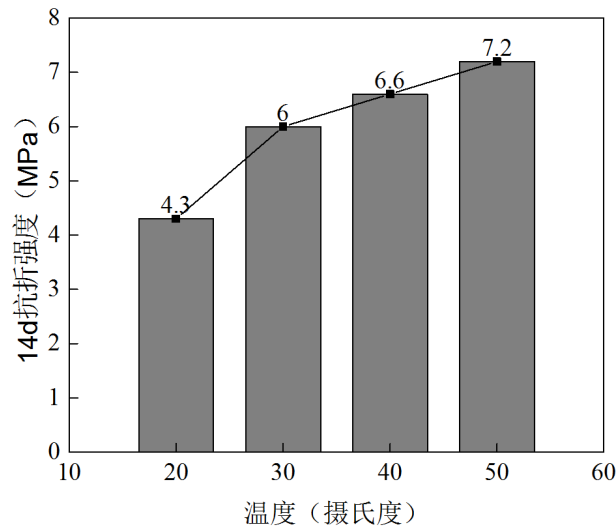


Figure 14. Flexural strength of concrete under different temperature at 14 days

图 14. 不同温度条件下混凝土 14 d 抗折强度

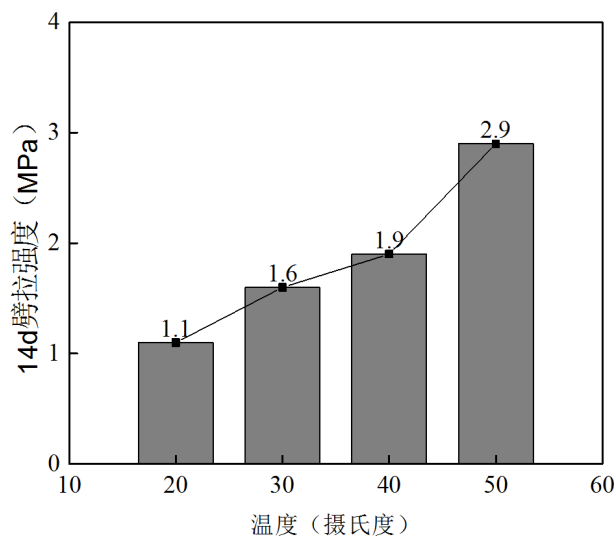


Figure 15. Splitting tensile strength of concrete under different temperature at 14 days

图 15. 不同温度条件下混凝土 14 d 劈拉强度

分析养护温度对混凝土抗压强度的影响, 在 20°C~50°C 范围内, 能够看出混凝土的抗压强度会随着养护温度的提升而提升, 但当养护温度过高时, 混凝土的抗压强度反而会下降, 并且抗压强度无法达到 30 MPa。混凝土的较低强度与镁质碱式盐水泥自身的高强特性相比, 说明珊瑚骨料自身强度偏低的特性对镁质珊瑚混凝土影响更为显著。因此在无法改善珊瑚骨料性质的前提下, 单方面从改变养护温度方面来获得高强混凝土十分困难。

分析养护温度对抗折、劈裂抗拉强度的影响, 在 20°C~50°C 范围内, 可以直观看出随养护温度的提升, 混凝土的上述指标均有明显的上升趋势。在 50°C 养护下混凝土的抗折和劈拉强度可达 20°C 养护下的混凝土的抗折劈拉强度的 2 倍。因此, 若想获得抗折、劈拉强度较高的高韧性镁质珊瑚混凝土, 采用提高养护温度的方法十分可行。

4.4. 混凝土改性研究

以软化系数作为对混凝土耐水性的评定指标，建立以软化系数为纵坐标、是否改性为横坐标的试验曲线，结果见图 16。

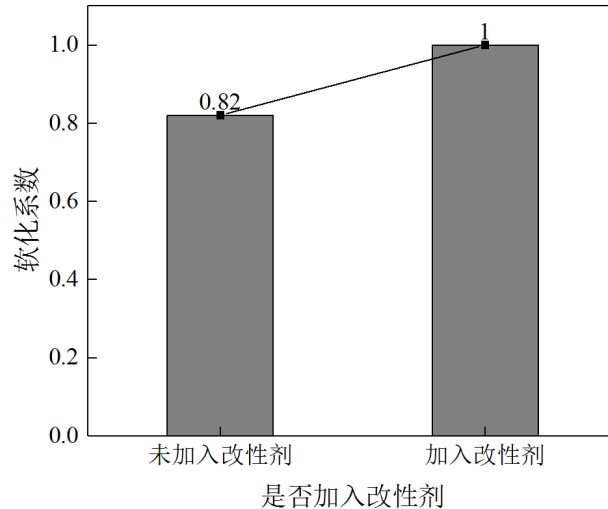


Figure 16. Softening coefficient of concrete with and without modifier
图 16. 混凝土软化系数

从上述试验结果可以看出，未改性的镁质珊瑚混凝土在海水中浸泡 7 d 后抗压强度明显下降，强度损失达到 15% 以上，存在着耐水性差的问题。但加入改性剂后，能够在海水环境中有效保证混凝土的物理力学特性，软化系数可达到 1.0，改性效果十分明显。

5. 结论

1) 本文提出以“体积法”为基本思路的镁质珊瑚混凝土配合比设计方法，以浆骨比作为影响混凝土强度的重要指标加以考虑。混凝土的强度、和易性、流动性均可得到保证。

2) 由于珊瑚骨料呈多孔结构，且质地柔软，镁质水泥珊瑚混凝土抗压强度在 20 MPa 左右，抗折强度在 4 MPa 左右，劈拉强度在 1 MPa 左右，并且继承了镁质碱式盐水泥早强的特性，3 d 抗压强度可达到 14 d 抗压强度的 80% 以上。

3) 浆骨比的提高可使混凝土的强度及韧性均会有一定程度的提高。在 20℃~50℃ 温度范围内，提升混凝土的养护温度，对混凝土的抗压、抗折、抗劈拉强度及折压比均有提升作用。其中对抗折和抗劈拉强度的提升更为明显，50℃ 下养护的混凝土试件抗折和抗劈拉强度可达 20℃ 下养护的混凝土试件抗折和抗劈拉强度的 2 倍。因此提升养护温度对工程中获得高韧性镁质珊瑚混凝土具有十分重要的意义。

4) 提高砂率有助于提高混凝土的强度，砂率为 1.0 的全珊瑚砂混凝土，抗压强度可达 30 MPa。以一定比例掺入河砂，或以普通碎石代替珊瑚粗骨料均对混凝土抗压强度有提升作用。

5) 镁质水泥珊瑚混凝土耐水性较差，浸水 7 d 后的强度损失达到 15% 以上，软化系数为 0.82，严重影响镁质珊瑚混凝土的推广。在混凝土中掺入 1% 的磷酸硅后，混凝土的软化系数可达 1.0，能够有效保证镁质珊瑚混凝土在海水环境中的物理力学特性，改性效果十分明显。同时耐水性的提高还有助于改善混凝土的吸潮返卤现象，有助于镁质珊瑚混凝土在岛屿建设的推广。

基金项目

本项目得到了山东省自然科学基金的资助(项目编号: ZR2016EEM24)。

参考文献

- [1] 邓德华. 提高镁质碱式盐水泥性能的理论与应用研究[D]: [博士学位论文]. 长沙:中南大学, 2005: 2-23.
- [2] 吴成友. 碱式硫酸镁水泥的基本理论及其在土木工程中的应用技术研究[D]: [博士学位论文]. 西宁: 中国科学院研究生院(青海盐湖研究所), 2014: 24-47.
- [3] 宋彭生, 黄雪莉. $MgSO_4$ 水合物溶解平衡时物相的热力学判别[J]. 盐湖研究, 2009, 17(2): 34-38.
- [4] 赵传. 镁质碱式盐胶凝材料微观结构及自增韧性机理研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [5] Mehta, P.K. and Aitcin, P. (1990) Principles Underlying Production of High-Performance Concrete. *Cement, Concrete and Aggregates*, **12**, 70-78. <https://doi.org/10.1520/CCA10274J>
- [6] 李玉龙, 孟凡杰. 基于骨料最紧密堆积的混凝土配合比设计[J]. 国防交通工程与技术, 2015, 13(6): 17-21.
- [7] 程平阶, 李北星, 关爱军. 基于体积法设计 T 梁 C50 混凝土配合比的方法研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(6): 97-102.
- [8] Deaudion, J.J. and Ramachandran, V.S. (1977) Strength Development in Magnesium Oxysulfate Cement. *Cement and Concrete Research*, **8**, 103-112.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2326-3458, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjce@hanspub.org