

DOI: 10.11779/CJGE2021S2055

活性 MgO 碳化生土砌块材料配比与机理研究

张鹤年^{1, 2}, 陈亮^{*1, 3}, 李雄威⁴, 席培胜¹, 穆琳¹, 胡彩云¹

(1. 安徽建筑大学土木工程学院, 安徽 合肥 230601; 2. 南京市南部新城开发建设(集团)有限公司, 江苏 南京 210000;

3. 安徽省招标集团, 安徽 合肥 230051; 4. 常州工程职业技术学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过单因素条件下抗压强度试验、X 射线衍射试验和扫描电镜试验, 研究了不同材料掺量和含水率影响下, 活性 MgO 碳化生土砌块的强度和微观形态的变化规律。结果表明: 活性 MgO 碳化生土砌块的原材料配合比 MgO: 水泥: 粉煤灰: 生土为 7: 7: 6: 80 时, 按照生土基材最优含水率加入清水混合后, 制作而成的砌块抗压强度较高, 其 21 天抗压强度值趋于平稳, 平均值能达到 7~8 MPa 左右; 微观测试表明, 活性 MgO 水泥水化和碳化反应, 生成的镁式碳酸盐其自身的强度、胶结性能和对孔隙的填充是砌块强度增长的主要原因。

关键词: 碳化生土砌块; MgO 水泥; X 射线衍射试验; 扫描电镜试验

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2021)S2-0233-04

作者简介: 张鹤年(1980—), 男, 教授级高级工程师, 主要从事地下空间、智慧城市方面研究工作。E-mail: zhanghn-001@163.com。

Ratio and mechanism of activated magnesium oxide carbonized raw earth block materials

ZHANG He-nian^{1, 2}, CHEN Liang^{*1, 3}, LI Xiong-wei⁴, XI Pei-sheng¹, MU Lin¹, HU Cai-yun¹

(1. School of Civil Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China; 2. Nanjing Southern New Town Development &

Construction (Group) Co. LTD, Nanjing 210000, China; 3. Anhui Tendering Group, Hefei 230051, China; 4. Changzhou Engineering

Vocational and Technical College, Changzhou 213164, China)

Abstract: By means of the single-factor compressive strength tests, X-ray diffraction (XRD) tests and scanning electron microscope (SEM) tests, the variation rules of strength and microscopic morphology of the activated magnesium oxide (MgO) carbonized raw earth blocks under the influences of different material contents and water contents are studied. The results show that when the mixture ratio of raw materials of the active MgO-carbonized raw soil blocks is 7:7:6:80 MgO: cement: fly ash: raw soil and water is added according to the optimal moisture content of raw soil substrate, the compressive strength of the blocks prepared is higher, and the 21-day compressive strength tends to be stable, with an average value of about 7~8 MPa. The XRD and SEM tests show that the strength, cementing property and pore filling of magnesium-type carbonate generated by hydration and carbonation reaction of the active MgO cement are the main reasons for the increase of strength of the blocks.

Key words: carbonized clay block; magnesia cement; X-ray diffraction test; scanning electron microscopy test

0 引言

城市建设的生土产出和排放数量急剧增长, 一方面大量生土的堆积会造成扬尘污染、土体滑坡、资源浪费等问题; 另一方面生土外运会造成建设资金增加和建设工期的延长。众多国内外学者试图将生土制作成砌块进行再利用, 不仅可避免生土堆积造成的环境经济问题, 还能减少生土外运造成的建设费用和工期延长等问题。由于天然生土材料制成的砌块抗压强度低且耐水性能差, 国内外专家通过掺加改化剂来增强生土砌块的抗压强度和耐水性能。国外早期使用水泥、石灰、粉煤灰等来改善土的力学性能, 最早是法国通

过使用生石灰粉、石子和黏土按一定比例制作三合土来改善土的力学性能和耐水性能。国内专家王毅红^[1]取西安南郊生土, 分别掺加麦秸和石灰进行改性, 通过直剪和轴压试验, 研究改性土坯的破坏过程以及受力性能。赵成^[2]在素土(黏性土)和改性生土抗压试验对比中发现粗砂、麦秸的掺加可以提高材料的延性, 减小体积收缩率。尚建丽^[3]研究了材料对生土材料吸放湿性能的影响, 并利用 XRD、FT-IR、SEM 手段对

基金项目: 安徽省住建科学技术计划项目(2021-YF59)

收稿日期: 2021-08-17

*通信作者(E-mail: 1066684598@qq.com)

其生成产物、结构组成及微观形貌进行了分析。上述研究现状分析不难看出,目前大多数生土砌块的研究是将水泥作为固化剂添加至生土砌块制作中。然而水泥在生产和使用过程中存在高污染、高能耗、高排放等问题,且水泥制品成型时间长,限制了其大规模使用。因此,寻找绿色环保的新型固化剂替代传统水泥,对发展绿色建筑具有重要意义。

Mg 和 Ca 元素有着相似的化学性质, Mg 元素作为一种新的固化剂,具有潜在的研究价值。Harrison 等^[4-6]从环境保护出发,提出活性 MgO 水泥,研究表明活性氧镁水泥不仅拥有良好的工程力学性能,而且环境效益明显。MgO 水化和碳化产物具有良好的强度和刚度,同时,活性 MgO 碳化固化时间短,较短的碳化时间就能达到较高的力学性能。不仅如此, MgO 水泥碳化反应吸收大量 CO_2 ^[7-10],有利于实现“碳达峰、碳中和”的目标。本试验选取 MgO 水泥作为砌块的改性剂,对不同材料掺量的砌块进行抗压强度试验和微观测试。

1 试验材料及试验方案

1.1 原材料

(1) 土料:选取合肥地区的膨胀性黏土。参照《土工试验方法标准:GB/T 50123—2019》中的要求,分别测试生土基材的物理性能指标:天然干密度为 2.03 g/cm^3 ,最佳含水率 w 为 21.8%,土粒相对质量密度 G_s 为 2.74,天然孔隙比 e_0 为 0.716,塑限 w_p 为 22.3%,液限 w_L 为 42.9%,塑性指数 I_p 为 20.6。

(2) 活性 MgO 水泥:水泥选用海螺集团海螺牌 32.5 级普通硅酸盐水泥; MgO 选用日本神牌高活性 MgO150, MgO 含量 98%,密度为 0.6 g/mL ,比表面积为 $144 \text{ m}^2/\text{g}$;粉煤灰选用试验级一级粉煤灰,烧失量为 7.5%,密度为 2.42 g/mL ,比表面积为 $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

1.2 试验方案

土样拌合:现场取土后,晾晒、烘干过 2 mm 孔径的筛子后备用;将配合好的活性 MgO 水泥和生土充分搅拌均匀,再将水加入到配置好的干料中,充分搅拌均匀,备用。静压法制样:静压法制样采用尺寸为 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的可拆卸钢模,土样完全填入模具后用电液伺服液压机压制成型,成型后脱模。砌块碳化:制样完毕后,将砌块放入 CCB-70W 混凝土碳化试验箱中进行碳化养护。碳化温度设定为 20°C , CO_2 浓度设定为 15%,碳化相对湿度设定为 60%。碳化养护至 1, 3, 7, 14, 21, 28 d 后,测试其抗压强度,试验过程如图 1 所示。

2 材料掺量影响结果分析

2.1 MgO 水泥质量比对砌块强度的影响

选取活性 MgO 与水泥的质量比为 (1:1, 1:2, 1:3) 制作生土砌块,测试结果如图 2。



图 1 砌块碳化图及抗压强度测试图

Fig. 1 Diagram of block carbonization and compressive strength tests

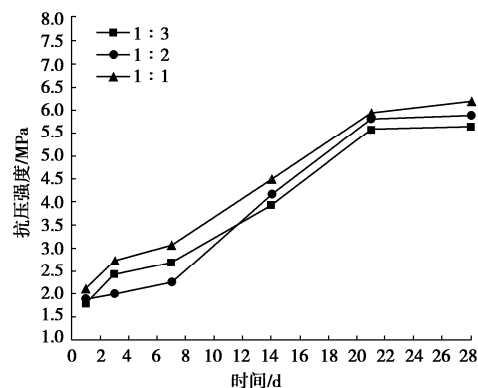


图 2 不同质量比活性 MgO 水泥碳化生土砌块抗压抗压强度

Fig. 2 Compressive strengths of carbonized clay blocks with active MgO cement at different mass ratios

从图 2 中可以看出,随着时间的增加,其抗压强度是逐渐增加的,其中活性 MgO 的掺量越大,其抗压强度略有增长,0~21 d 内,碳化生土砌块的抗压强度增长速度较快,且当配比为 1:1 时,碳化生土砌块的强度最高,21 d 后,整体强度增长速度降低,逐渐趋于稳定。其原因是,活性 MgO 自身具有膨胀性,活性 MgO 含量的增加使得砌块在失水收缩时, MgO 的膨胀抵消其收缩,同时活性 MgO 碳化产物可以填补生土砌块的孔隙,使得砌块结构更加密实,提高了砌块的强度。

2.2 含水率对砌块强度的影响

砌块含水率选取依据土的初始液限来确定,选定含水率/液限的值为 0.4, 0.5, 0.6,试验结果如图 3。

由图 3 可知:相同含水率条件下,随着碳化时间的增加,碳化生土的抗压强度不断增大;相同碳化时间下,砌块抗压强度大小为 50%液限>40%液限 60%液限。表 1 土体的物理指标中,通过击实试验得到的最佳含水率为 21.8%,50%液限值为 21.45%,两者含水率接近,此时的含水率对应土体的最佳干密度,砌块的压实度更好,相同大小砌块对应的质量大,材料更

加密实, 因此对应的强度越大。

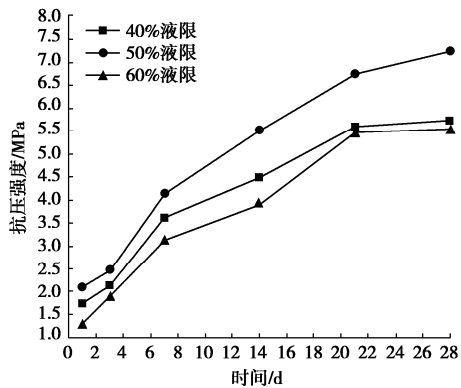


图 3 不同含水率掺量下的抗压强度

Fig. 3 Compressive strengths under different water contents

2.3 MgO 水泥掺量对砌块强度的影响

选取 MgO 水泥质量与干土质量的比值 (采用 10%、15%和 20%), 测试结果见图 4。

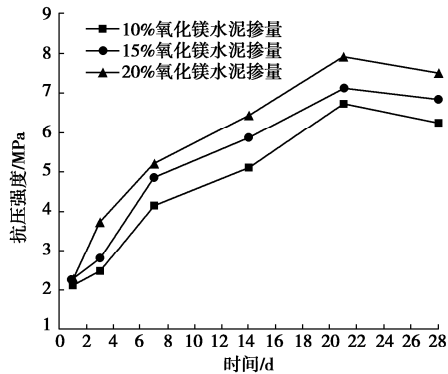


图 4 不同活性 MgO 水泥掺量下的抗压强度

Fig. 4 Compressive strengths of MgO cement with different active contents

由图 4 可知, 随着试块碳化时间的增加, 砌块的抗压强度不断增大, 10%和 15%掺量时, 砌块的前期抗压强度略低, 7 d 后其抗压强度增长速度变缓, 21 d 后的抗压强度值能达到 6~7 MPa; 20%掺量进行试验时, 趋势特征较为明显, 砌块的抗压强度增长呈先快后慢的趋势, 砌块的最大抗压强度值可达 7~8 MPa。

2.4 粉煤灰掺量对砌块强度的影响

粉煤灰对活性 MgO 水泥固化剂有激发效果, 共采用 3 种不同配比 (20%, 30%, 40%) 粉煤灰替代 MgO 水泥的质量占比, 试验结果见图 5。

由图 5 可知, 随着碳化养护时间的增加, 砌块强度大体上呈上升趋势; 相同的碳化时间内, 粉煤灰掺量为 30%时, 抗压强度最高。粉煤灰掺量为 30%时, 其前期抗压强度较低, 随着碳化时间增加, 前 7 d 砌块抗压强度增长速率快, 7 d 以后, 砌块抗压强度增长速率减缓。粉煤灰掺量为 40%时, 粉煤灰整体强度较低, 前 7 d 强度有所增长, 7 d 后其抗压强度增长趋于平缓, 后期抗压强度几乎无提升, 28 d 最终强度甚至稍有降低, 可见粉煤灰掺量对抗压强度的影响存在界限值。

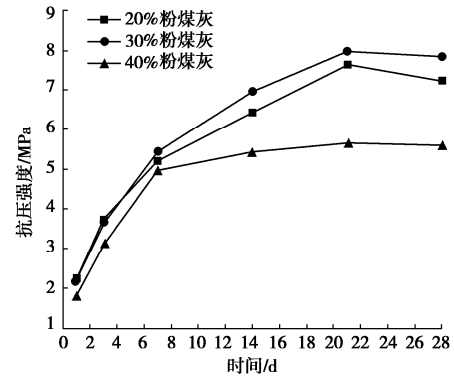


图 5 不同粉煤灰掺量下的抗压强度

Fig. 5 Compressive strength under different fly ash content

3 微观特征

3.1 电镜扫描测试 (SEM)

图 6 为不同粉煤灰掺量下的碳化 28 d 放大 1000 倍的 SEM 照片。

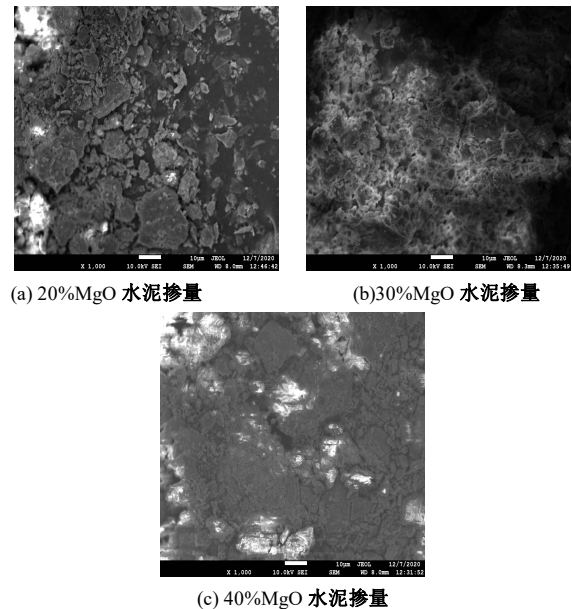


图 6 不同粉煤灰掺量下的碳化生土砌块 SEM 照片

Fig. 6 SEM photos of carbonized clay blocks with different fly ash contents

观察图 6 可知, 不同粉煤灰掺量下的碳化砌块中均存在碳酸镁石 (nesquehonite)、水碳镁石 (hydromagnesite) 和球碳镁石 (dypingite), 当粉煤灰掺量为 30%时, 其碳化产物较密集, 较丰富。原因是: 在活性氧化镁水泥水化呈碱性的环境下, 粉煤灰中的 SiO_2 和 Al_2O_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应, 两者都是水硬性化合物, 可以形成结晶体, 提高生土砌块的强度, 同时激发活性氧化镁的碳化反应。粉煤灰自身表面平滑, 结构质密, 比表面积小, 密度小, 对水的吸附能力小, 其微珠效应可以降低改性生土材料的孔隙率。但是粉煤灰掺量过大, 碳化产物对骨料的依附性减弱, 自身之间胶结形成块状产物, 会降低砌块的强度。

3.2 热重分析 (TGA)

热重分析(TGA)是一种定量分析方法,图7可知:在100℃和400℃附近存在明显的两个峰值,为N1和N2峰,此时DSC图谱上出现了明显的峰值。在温度为100℃时,碳酸镁石吸收热量,从而失去吸附水、2个结晶水以及部分结构水,在温度为400℃碳酸镁石吸热分解失去剩余结构水及CO₂。活性MgO水泥掺量为20%时,峰值较10%和15%时高,粉煤灰掺量为30%时N1及N2峰值最高,掺量为20%,40%时依次降低,分析其原因:随着粉煤灰掺量的增加碳酸镁石的DTG峰DSC峰的幅度明显增加,掺量超过30%时其DTC峰值和DSC峰值有下降,N1峰相对于N2峰更加明显。

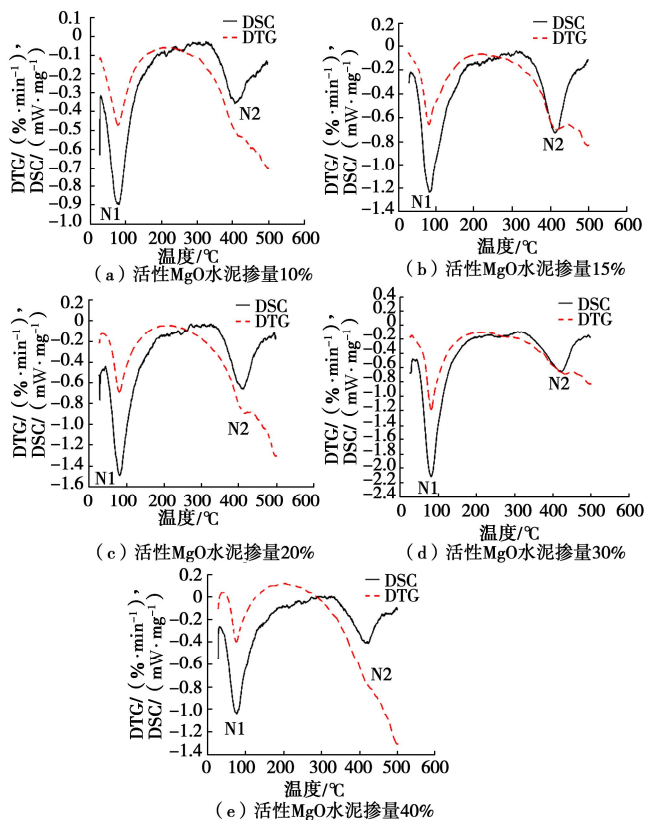


图7 不同材料掺量下的热重分析图谱

Fig. 7 Thermogravimetric analysis of different materials

4 结 论

(1) 活性MgO碳化生土砌块的原材料配合比为MgO:水泥:粉煤灰:生土为7:7:6:80时,按照生土基材最优含水率进行加水混合后制作而成的砌块抗压强度较高砌块的抗压强度较高,其21d抗压强度值趋于稳定,平均值能达到7~8MPa。

(2) 微观测试研究(XRD、TGA)结论表明:活性MgO碳化生土砌块的碳化过程中生成的碳酸镁石、水碳镁石和球碳镁石可以有效的填补砌块的内部孔隙,减少了孔隙率,其产物自身的强度、刚度和胶结性能,与土体形成致密网状结构可以很好地提高砌

块的抗压强度。

参考文献:

- [1] 王毅红, 王春英, 李先顺, 等. 生土结构的土料受压及受剪性能试验研究[J]. 西安科技大学学报, 2006, 26(4): 469-472, 484. (WANG Yi-hong, WANG Chun-ying, LI Xian-shun, et al. Experiment on shear properties and compressive properties of earth material of raw-soil structure[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2006, 26(4): 469-472, 484. (in Chinese))
- [2] 赵成. 改性土坯砌体抗压强度试验研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2010. (ZHAO Cheng. Experimental Study on Compressive Strength of Modified Adobe Masonry[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2010. (in Chinese))
- [3] 尚建丽. 传统夯土民居生态建筑材料体系的优化研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2005. (SHANG Jian-li. A study of Optimization of the Ecological Building Material System of Traditional Rammed Earth Dwellings[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2005. (in Chinese))
- [4] HARRISON A J W. Reactive magnesium oxide cements: US7347896[P]. 2008-03-25.
- [5] HARRISON J. New cements based on the addition of reactive magnesia to Portland cement with or without added pozzolan[C]// Proceedings of the CIA Conference: Concrete in the Third Millennium, 2003, Brisbane
- [6] HARRISON A J W. Reactive Magnesium Oxide Cements: US7347896[P]. 2008-03-25.
- [7] VANDEPERRE L J, LISK A M, AL-TABBAA A. Mixtures of pulverized fuel ash, Portland cement and Magnesium oxide: strength evolution and hydration products[C]// Sixth International Conference on the Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, 2006, Belgrade.
- [8] VANDEPERRE L J, LISK A M, AL-TABBAA A. Hydration and mechanical properties of magnesia, pulverized fuel ash, and Portland cement blends[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2008, 20(5): 375-383.
- [9] VANDEPERRE L J, LISK A M, AL-TABBAA A. Microstructures of reactive magnesia cement blends[J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30(8): 706-714.
- [10] LISK A M, VANDEPERRE L J, AL-TABBAA A. Mixtures of pulverised fuel ash, Portland cement and Magnesium oxide: characterization of pastes and setting behaviour[C]// 6th International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, Belgrade, 2006.

(编校: 孙振远)