

氯氧镁水泥的研究进展

严育通^{1,2}, 景 燕¹, 马 军^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

(2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 综述了氯氧镁水泥的一些研究应用情况。重点介绍了其水化机理、改性剂的研究现状。对其制品在国内外的应用现状进行了简要总结, 并对以后的发展趋势进行了初步探讨。

关键词: 氯氧镁水泥; 胶凝材料; 改性; 机理

中图分类号: TQ177.5 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2008)01-0060-07

0 前 言

氯氧镁水泥又称索瑞尔(Sorel)水泥或菱镁水泥, 是 Sorel 于 1867 年发明的。与其他水泥不同, 此水泥是一种 $MgO-MgCl_2-H_2O$ 体系组成的镁质胶凝材料, 其主要成分为碱式氯化镁, 可以用通式 $Mg_x(OH)_y \cdot Cl \cdot nH_2O$ 表示^[1]。

氯氧镁水泥具有一系列显著的优点^[2-4]: (1)凝结硬化快且具有很好的机械强度。50~80 MPa 的抗压强度是很常见的, 通过加入改性剂最高抗压强度可达 200 MPa 以上; (2)弱碱性和低腐蚀性。氯氧镁水泥浆体滤液的 pH 值在 8.5~9.5 之间, 比硅酸盐水泥的碱度低很多, 一般只对金属有腐蚀作用; (3)粘结性好。与一些有机或无机骨料如锯木屑、木粉、矿石粉末和砂石等有很强的粘结力; (4)耐磨性好。优于硫铝酸盐水泥、矾土水泥和硅酸盐水泥, 有文献表明它是普通硅酸盐水泥耐磨性的 3 倍; (5)阻燃性优良。 MgO 、 $MgCl_2$ 都是不可燃的, 且制品水化物中大量结晶水都能阻止点燃; (6)抗盐卤能力强。通过添加改性剂可以使氯氧镁水泥抵抗各种浓度的卤水, 因此, 它可用作轻质墙体材料和装饰板材, 防水堵漏材料, 防火涂层材料, 或直

接制成防火材料, 房屋建筑或工业厂房的地面材料以及木屑板和胶合板的胶粘剂等。

1 国内外应用研究现状

1.1 国外应用状况

早在 20 世纪 30 年代国外就有氯氧镁水泥产品的报道。俄罗斯以菱镁水泥为基料生产墙体材料, 其形式一方面为砖制品, 按最小强度 7.5 MPa 设计生产; 另一方面为砌体, 按最小抗压强度 5 MPa 设计生产。奥地利建设了氯氧镁水泥刨花板的生产线, 生产线生产的板材具有强度高, 抗冲击性好和防火、隔音性能, 除用作隔墙板外还可以代替模板, 混凝土拆模后作贴面板用。另外, 荷兰的 Eitomation 公司, 日本的英田公司、积水化学工业公司、德国的 Weiler 公司、Vollrath 公司, 西班牙的 Herrando Industrial S. A 公司以及意大利的 VorterHydra S. R. L 公司等, 都是以生产氯氧镁板材制品为主的世界著名大企业, 其成功之处在于原料稳定, 配方合理, 工艺配套完整。

1.2 国内应用状况

我国氯氧镁水泥制品起步于 20 世纪 50 年

代。因该产品成本低廉,制作简便,曾一度掀起“菱苦土热”。但当时只做门窗框,包装箱底座等简易产品,且此后由于质量问题一度被冷落。上世纪80年代,我国将“镁水泥开发研究”列为“七五”国家重点科技攻关项目,对氯氧镁水泥的水化动力学、微观结构、 MgO 的性能测定、外加剂的作用等一系列课题进行了攻关,取得了大量的科研成果。这些科研成果不仅丰富了氯氧镁水泥的基础理论,而且对改善氯氧镁制品的抗水性、易翘曲变形、返卤泛霜等问题提供了理论依据,对生产实践和实际应用具有十分重要的指导意义。

目前国内菱镁制品主要有:(1)代木材料。常用做代木包装箱框架,镁水泥做包装用时,运输整体性好,不易散漏,并且防火、防腐、防虫害,价格低。使用氯氧镁水泥材料做包装,每年可节约20多万 m^3 木材,还可加工成代木门窗框、粮仓、装饰复合板等;(2)玻镁平板。以菱镁胶凝材料为粘结剂,外加改性剂,以改性中碱或无碱玻纤网布为增强材料,轻质材料为填料复合而成。其标准尺寸为 $1\,220\text{ mm}\times 2\,440\text{ mm}\times (3\sim 12)\text{ mm}$,具有环保、不燃、高强轻质、隔音保温、不冻不腐等优点,可有效地克服石棉板、石膏板吸水率高,遇湿制品变形及强度降低等弊病,是室内装饰的理想换代产品;(3)玻纤增强改性氯氧镁通风管道。玻纤增强改性氯氧镁通风管道又称改性无机玻璃钢通风管道,通过调整生产配方及改性剂的加入,从根本上提高通风管道的质量,延长使用寿命;(4)抗盐卤材料。在盐业方面,我国盐场较多,苦卤资源十分丰富,苦卤中含有大量氯化镁,除北方的大盐场能综合利用苦卤外,南方的中小盐场的利用率却不高,长期以来都是作为三废排放的,这是一种极大的浪费。利用这些苦卤资源,就地转化加工成各种盐场需要的制品,即可变废为宝,又可节省其他材料,减少开支,可谓一举两得。山东莱州盐场结晶池就是用镁水泥铺设的,已使用了20多年,除少量裂纹外,整个结晶池完好。最近,广东省阳江盐场溪头分场的部分结晶池缸片、卤缸、淘桥、涵、糟、护坡也采用了镁水泥制品,整个盐田面结构十分规范、理想,效果非常好。另外,由于镁水泥的良好耐盐卤能力,

用镁水泥铺设盐场的盐仓、盐坨等,可以消除盐对墙砖、地板的强腐蚀作用,解决了长期以来难以解决的问题,从而节省大量木材、普通水泥和其它建筑材料,效益将是十分明显的。此外,氯氧镁水泥制品还有路面砖,复合地板砖,蔬菜种植大棚骨架,波形瓦,电缆桥架高速公路箱梁内模,屋面板,仿瓷浴缸,防火浮雕门等。但由于对氯氧镁水泥组成、形成反应机理等问题认识比较模糊,产品的质量及其使用过程中的一些问题仍未从根本上得到解决,尤其是氯氧镁水泥制品的耐水性和吸潮、返卤现象仍然存在。

2 氯氧镁水泥形成机理

2.1 氯氧镁水泥水化物

氯氧镁水泥是一种 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系组成的镁质胶凝材料,其主要成分为碱式氯化镁,可以用通式 $\text{Mg}_x(\text{OH})_y\cdot\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示^[1]。C. - Mazuranc 等^[2]通过对 $\text{OH}^- \text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系的水化试验研究表明用 NaOH 代替 MgO 也能生成氯氧水泥的主晶相 $5\cdot 1\cdot 8$ 相 $[\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和 $3\cdot 1\cdot 8$ 相 $[\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,即用碱代替 MgO 也能制成氯氧镁水泥,所以氯氧镁水泥体系另一个新的体系可以用 $\text{OH}^- \text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 表示。和普通 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系氯氧镁水泥相比,用 NaOH 等非镁类碱代替 MgO (通常需要菱镁矿在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的煅烧),不仅节约了镁资源而且具有工艺简单、节能、成本低等优点。现在对 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的研究很多,并且取得了大量的成果,但对于 $\text{OH}^- \text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的研究还很少。

为了弄清氯氧镁水泥形成过程的相变动力学和微观结构,各国学者广泛开展了镁水泥水盐体系的物理化学分析研究。Bury^[3]等克服了胶凝现象,用湿渣法获得了平衡相图,并指出平衡相中只有一个三元化合物 $3\cdot 1\cdot 8$ 相。Sorrell 等人在此基础上用合成法,采用X射线分析鉴定物相,获得了体系相图的轮廓线,相图中有很大一片胶凝区和液相区,发现除三元化合物 $3\cdot 1\cdot 8$ 相外,还有一种 $5\cdot 1\cdot 8$ 相,并指出 $5\cdot 1\cdot 8$ 是镁水泥的基质相。我国张逢星等人1988年重

新研究了镁水泥体系 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 的相平衡, 研究结果证实了 Bury 体系只有一个新化合物的结论, 并指出 Sorrell 的相图应为一种非平衡态相图。说明 Bury 或他得到的都是体系平衡关系, 最后概括说, 平衡相图偏离镁水泥形成的实际过程, 而 Sorrell 的工作与镁水泥的形成过程更接近。唐宗薰等^[9] 研究了 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时相转化, 指出 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相的生成及其稳定性与复体组成的 $\text{MgO/MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比有关, 由于镁水泥在实际使用中很难保证体系处于平衡状态, 所以, Sorrell 的非平衡相图对镁水泥的配制具有一定的指导意义。众多的研究表明, 在室温时镁水泥强度相主要是 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相和 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相, $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相较 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相更稳定, $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相可向 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相转化。在显微镜下 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相一般为针杆状, 受生长空间不同和外来因素的影响, 有时也呈颗粒状或纤维束状集集体, 它们相互交叉, 搭接成毛毡状多相多孔网状结构。但在较高温度时, 镁水泥的主要相是 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等。研究表明受大气中 CO_2 和 H_2O 的作用, $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相和 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相在镁水泥体系中并不能长期稳定存在, 转化成新相 $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 因此中期主要相有 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相、 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相和 $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 而在后期经相转化后, 主要相包括 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相、 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相、 $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 MgCO_3 。经过近百年的研究, 可以认为图 1 所示的 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系相图较好地描述了常温下硬化的氯氧镁水泥组成与水泥石中物相组成。

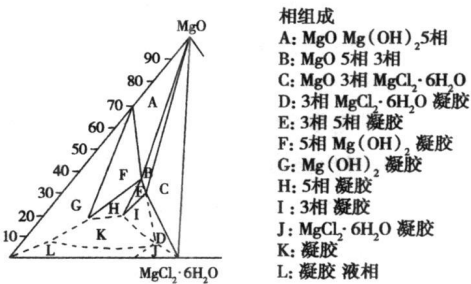


图 1 室温下 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系相图

Fig. 1 Phase diagram of $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

2.2 氯氧镁水泥水化机理

各国学者对水化机理方面的研究作了大量的工作。南斯拉夫矿业学院的 B. Malkovic, 美国密苏里大学矿冶学院的 Sorrell 和 Amstrong 等人对 MgO 的活性, $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系相平衡 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 和 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 反应动力学及机理, 氯氧镁水泥的水化相形成和相平衡, 以及改善氯氧镁水泥的水性等方面作了大量颇具影响的研究工作。此外前苏联等国学者对氯氧镁水泥的水化机理和水化动力学进行了很多的研究工作。Ved 认为“氯氧镁水泥反应是一个聚合过程, $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相和 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相的形成并不通过 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 MgCl_2 的反应, 而是 $[\text{HO-Mg-O}]^-$ 、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 等离子反应的过程”。H. Bilinski 及其合作者^[7] 对 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaOH-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系的水化试验比较表明, Mg^{2+} 在特定浓度的 MgCl_2 溶液中由简单的 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 H_2O 等离子形成了 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相和 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相。Bury 提出氯氧镁水泥形成过程要包括凝胶的形成和组成不定的三维结晶相。Sorrell 也在他的研究中进一步强调氯氧镁水泥浆初凝要先于 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 或 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 晶体的出现的实验事实说明了在反应过程中凝胶的形成是一个重要阶段。夏树屏等人^[8] 在 Begb 的氯化镁络离子聚合而成的结论基础上, 通过平衡相图、结晶动力学、热效应、固化过程中物相的组成和电子显微镜图像的综合研究, 对镁水泥形成初期、中期和后期的形成机制进行了系统的研究, 认为在形成初期 MgO 与 MgCl_2 水溶液接触, MgO 先水化成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶于水, 在 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 H_2O 分子存在下, 加速 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 解离为 Mg^{2+} 和 OH^- , 同时溶液形成浓度梯度的非平衡状态, 分别生成 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 和 $3\text{ }^\circ\text{1'8}$ 结晶, 通过溶解络合方式, 经扩散、蒸发和结晶的综合物理化学作用后, 形成针状交错网络结构。邓德华^[10] 认为, 这些 $5\text{ }^\circ\text{1'8}$ 相等晶型不是直接由 Mg^{2+} 、 OH^- 、 Cl^- 等离子的溶液形成, 而是通过多核聚合物 $[\text{Mg}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{2x-3y}$ 、 Cl^- 和 OH^- 离子形成的。在 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系中, MgO 的作用是增加了溶液中 Mg^{2+} 和 OH^- 离子的浓度从而促进了 Mg^{2+} 的水化过程。

现在一般可以认为, 氯氧镁水泥水化初期存在着一个凝胶阶段, 随后水化相在凝胶表面析晶。氯氧镁水泥晶相的形成过程分为以下三个阶段: (1) 中和过程 (neutralizing)。MgO 溶解于溶液中, 被 MgCl_2 溶液中的 H^+ 中和, 这个过程增加了 Mg^{2+} 和 OH^- 离子的浓度; (2) 水化过程 (hydrolyzing)。Mg²⁺ 和 OH^- 溶度的增加促进了 Mg^{2+} 离子的水化桥连反应, 形成了多核 $[\text{Mg}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{2-x}$; (3) 晶化过程 (crystallizing)。这些多核聚合物和 Cl^- 离子、 H_2O 分子相互吸附, 形成交联的无定型凝胶, 这些凝胶最终转化成晶型的晶相, 网架状结构中的孔隙不断被晶型产物填充密实, 强度不断增加。

3 氯氧镁水泥改性

由于 $5^\circ 1' 8''$ 相和 $3^\circ 1' 8''$ 相在结构上属亚稳态, 起主要强度作用的 $5^\circ 1' 8''$ 相和 $3^\circ 1' 8''$ 相水解后转变成层状松散堆积结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 导致制品的孔隙率增大, 强度下降, 且更易吸潮, 同时由于生成了游离的 MgCl_2 , 并且制品中还会有未反应的 MgO, 它们会通过毛细孔迁移到制品表面, 出现返卤泛霜现象, 也影响了制品的外观。另外, 由于水化的不均匀、水化速度过快, 水解产物、碳化作用及原料中过多的游离氧化钙与水反应的产物都有膨胀性, 会产生内应力引起体积膨胀, 还会导致氯氧镁制品翘曲变形甚至开裂。

针对氯氧镁水泥制品的这些弊端, 目前采取的改性研究工作主要有: (1) 原料配比及原料质量控制。由于原料配比对制品最终主晶相影响极大, 所以一般应严格控制原料摩尔比及原料中的杂质含量, 如要求 MgO/MgCl_2 比值为 4~8, 氯化镁原料中, $\text{MgCl}_2 \geq 45\%$, $\text{NaCl} \leq 2\%$, $\text{KCl} \leq 0.5\%$, $\text{CaCl}_2 \leq 0.5\%$; (2) 养护条件及生产工艺控制。由于氯氧镁水泥水化过程放热温度高(最高可达 140°C), 易使制品翘曲变形及强度下降, 所以通常采取的工艺是成型脱模后保持自身水化热和排湿的情况下养护 3~5 d, 使体系反应温度不超过 70°C , 然后再进行干空养护; (3) 添加改性剂。大量研究表明, 在起始原

料中添加适量的改性剂可以使制品的机械性能或耐水性能大幅度提高。常用的改性剂有磷酸及可溶性磷酸盐类、富含活性 SiO_2 和 Al_2O_3 类物质(如粘土、硅藻土、工业废渣、粉煤灰、硅灰、炉渣等)、水溶性或水乳型的高分子聚合物(丙烯酸聚合乳液、聚偏氯乙烯乳液、脲醛树脂、丁苯乳胶等)、无机铁盐和铝盐(如硫酸铝、硫酸亚铁等)、减水剂(萘磺酸盐 NNO 和木质磺酸盐)、消泡剂、缓凝剂、玻璃纤维等。

3.1 原料质量

应严格限制原料杂质含量, 因为原料中碱金属氯化物的含量越高, 制品返卤越严重, 因为氯化钠、氯化钾吸潮性也很强且不参与水化反应, 以游离状态处于制品之中, 当他们含量过高时就会大量吸潮, 加剧镁水泥的返卤。 SO_4^{2-} 离子容易和 MgO 结合成硫氧镁, 其强度远低于氯氧镁, 所以 SO_4^{2-} 离子含量太高对制品的强度及耐水性均不利。在菱镁制品用工业原料中, 合格品轻烧氧化镁化学成分标准是 $\text{MgO} \geq 75\%$, 活性氧化镁 $\geq 50\%$, 游离 $\text{CaO} \leq 2.0\%$, 灼烧失量 $\leq 12.0\%$; 氯化镁的成份一般要求 $\text{MgCl}_2 \geq 45\%$, $\text{NaCl} \leq 1.5\%$, $\text{KCl} \leq 0.7\%$, $\text{CaCl}_2 \leq 1.0\%$, $\text{SO}_4^{2-} \leq 3.0\%$ 。

3.2 原料配比

应严格控制好 MgO、 MgCl_2 及水等原料的物质的量之比。文献中原料配比相差较大, 从 1944 年到 1972 年, 诺基斯 (Rogec) 等人考察了 $R < 4$ 形成 $5^\circ 1' 8''$ 向 $3^\circ 1' 8''$ 转化; $R = 4 \sim 6$, $3^\circ 1' 8''$ 相向 $5^\circ 1' 8''$ 相转化; $R = 5$ 时形成 $5^\circ 1' 8''$ 相; $R > 6$ 形成 $3^\circ 1' 8''$ 相和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。一般认为比例 4~6 较好, 其中 R 为 MgO 与 MgCl_2 物质的量之比。

3.3 生产工艺

3.3.1 轻烧镁粉预处理

现在各镁水泥制品生产者在使用轻烧镁粉时, 一般都是原状使用, 对粒度是否达到要求不大关心, 这样做对制品的性能不利。使用粒度较大的镁粉, 水化不充分, 生成 $5^\circ 1' 8''$ 相较少, 造成制品强度相对较低, 耐水性变差; 使用镁粉

粒度较细时,水化反应快而充分,强度高且抗返卤性好,但是水化过程放热量大且集中,容易造成制品翘曲变形或开裂。通常采用的措施是提高轻烧镁粉的细度,增加强度、耐水性和抗返卤性,同时在配料过程中加入缓凝组分,如木钙或糖钙,目的是分散水化热,避免放热集中造成翘曲变形和开裂。

3.3.2 预水化处理

由于镁水泥水化放热速度快、发热量大,容易造成制品开裂、变形等。所以采用预水化处理过程,先使一部分 MgO 反应放热后,后续常规放热量就减少 $1/3 \sim 1/4$ 。这样水化热就被分散,不会过分集中。如郭玉顺及其合作者^[10]采用的预处理工艺,即预先将卤片配制成饱和浓度的卤水(待用),磷酸与水混合均匀后,再与部分 MgO 预拌,再加入其他原料搅拌成型,有效改善镁水泥的性能,预掺 $15\% \text{MgO}$ 、 10% 改性剂时,改性效果最佳,与相同配比、常规工艺相比,抗折强度提高了 $20\% \sim 30\%$,软化系数提高 10% 左右。

3.3.3 控温保湿养护

氯氧镁水泥水化放热过程和强度增长过程在前 7 d 已基本完成,因此处理好前 7 d 的工艺条件是很重要的。控温原理是镁水泥本体温度对水化物组成有很大影响, 60°C 以下主要是 $5^\circ 1'8''$ 相和 $3^\circ 1'8''$ 相; $60 \sim 80^\circ\text{C}$, 生成部分耐水性和强度均较差的 $9^\circ 1'5''$ 相及少量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 高于 80°C , 主要是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 温度过低, 固化过程太慢, 生产周期变长, 所以一般本体温度控制在 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 最佳。保湿原理是水化过程的放热过程导致水泥本体温度升高, 水分的蒸发也是很大的, 而水化反应需要及时补充水分才能进行彻底。因此保湿条件一般为 $60\% \sim 70\%$, 一般可提高强度 $7\% \sim 10\%$ 。如涂平涛^[11]认为正确的做法是使体系反应温度不超过 70°C , 脱模后保持自身水化热和排湿的情况下养护 $3 \sim 5$ d, 然后进行干空养护。

3.4 改性剂

3.4.1 有机改性剂

有机改性剂按用途大致可分为(1)水溶性或水乳型的高分子聚合物。它们对氯氧镁水泥

的水化反应无不良作用, 在氯氧镁水泥材料中自身气硬交联, 包覆在晶体外壁形成良好的防水保护层, 同时还能堵塞材料内部的毛细通道, 提高氯氧镁制品的防潮性和减少返卤、泛霜现象, 高聚物还能使氯氧镁制品的强度提高。常见的有丙烯酸聚合乳液、聚偏氯乙烯乳液、脲醛树脂^[12]、丁苯乳胶等;(2)减水剂。菱镁水泥调和时如水份过多, 氯化镁的浓度将降低, 导致化学反应速度减慢, 影响制品的强度, 并且多余的水份排湿不均匀, 排湿速度不一致, 使得制品各部分收缩不一致, 容易产生内应力而造成翘曲变形, 硬化排湿后留下的气孔也是返卤吸湿的原因之一, 减水剂的使用在保证 MgCl_2 用量的同时减少用水量, 又不影响和易性, 一般以萘磺酸盐 NNO 和木质磺酸盐为好;(3)表面改性剂。一般是一些阴离子型表面活性剂, 通过其在材料界面的吸附, 变材料的亲水性表面为疏水性表面, 这样表面的水份就不易因为毛细现象而进入材料内部, 降低不稳定结晶相与水接触分解的机率, 以增强材料的抗水性;(4)消泡剂。消除搅拌过程带入浆体中的气泡, 改善硬化内部及表面的孔结构, 增强密实度, 以提高材料的耐水性;(5)偶联剂。偶联剂能够增加胶结料中有机物和无机物间的亲合力, 起到分子桥的作用, 不仅增加了制品的强度, 还提高了无机填料的掺入量。

3.4.2 无机改性剂

常用的无机改性剂主要有:(1)磷酸及可溶性磷酸盐类。邓德华及其合作者^[13-14]对磷酸改性剂的研究较多, 认为磷酸和磷酸盐能提高氯氧镁水泥水化物在水中的稳定性, 使得 $5^\circ 1'8''$ 相晶体在水中不发生水解反应, 这些磷酸根离子与 Mg^{2+} 离子之间可能发生了相互配位, 使 Mg^{2+} 的极化力变大, 降低氯氧镁水泥水化物形成所需的最低 Mg^{2+} 离子浓度, 从而使水化物 $5^\circ 1'8''$ 相可以在 Mg^{2+} 离子浓度很低的氯氧镁水泥净浆中形成, 认为磷酸的加入量在 $0.5\% \sim 1.0\%$ 最佳。肖力光等人^[15]的试验表明掺加磷酸 1% , 浸水 28 d 软化系数达到 1.104, 比空白样增加了 66.2% 。目前一般认为磷酸是较好的耐水改性剂;(2)富含活性 SiO_2 和 Al_2O_3 类物质。如天然硅铝酸盐类(粘土、硅藻土等)、工业

废渣、粉煤灰、硅灰、炉渣等。这类改性剂来源丰富,且改性效果也较好,是一类有前途的改性剂。众多研究指出,活性 SiO_2 和 Al_2O_3 有利于提高抗水性。含有活性 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类物质有潜在的碱激发活性,可以用碱激发铝硅酸盐反应,生成抗水性和化学稳定性好的胶凝材料,它们在水泥中还能起骨架和抑制变形的作用。肖力光等人^[16]在氯氧镁水泥中掺入15%的经过热处理的硅藻土,使得制品的软化系数达到0.97,28 d抗压强度可达101.6 MPa,并且大大减轻了制品的返卤现象。硅灰也是一种很有效的活性二氧化硅类填料,但由于成本原因,其使用范围较小;(3)无机铁盐和铝盐。如硫酸铝、硫酸亚铁等,这些物质的加入不仅能加快反应速率,而且能形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状絮凝物,堵塞毛细通道,提高抗渗和减少吸湿性;(4)缓凝剂。当将缓凝剂掺入到水泥净浆中后,就会与浆体中的 Mg^{2+} 反应生成一种难溶盐覆盖在表面,阻止 Mg^{2+} 与水分子接触,起到缓凝作用,而水分子渗入被缓凝剂包覆的 MgO 分子从而产生了渗透压,当这种压力达到一定程度后,覆盖层破裂, MgO 进一步水化,此过程也即是延缓了水硬化速度。缓凝剂还能将胶结料的流动度提高10%以上,可降低胶结料拌和卤水用量。

3.4.3 纤维类改性剂

由于氯氧镁水泥的弱碱性和低腐蚀性,这样就可以使用价格适中的无机或有机纤维作为增强材料,如可以利用一些植物纤维(刨花、锯粉、稻壳粉等)来改善胶凝材料的性能。傅剑波等人^[17]用杜拉纤维(聚丙烯为原料制成)对氯氧镁水泥耐水性的研究表明,随纤维添加量增加,软化系数都有不同程度的提高,添加少量的纤维就使 K_{ss} 提高了46%。认为纤维能有效降低结构体内部裂纹的数量和尺度,提高材料的连续性和致密性,改善了水泥的抗渗能力,进而提高耐水性。另外分散性好的杜拉纤维能形成空间的三维乱向分布,约束裂缝开展,显著改善了材料的脆性。

3.4.4 其他改性剂

由于保密的原因,有些未知成分的改性剂的作用也非常显著。例如王佩玲^[18]等研究的

代号为A1、A2改性剂,当加入A1或A2或单独以A1或A2为添加剂的氯镁水泥硬化体在浸水一年后甚至仍能维持气硬的强度,说明A1、A2添加剂的掺入对氯镁水泥抗水性能的改善起了决定性作用。从SEM照片可以看出掺入A1、A2添加剂后,改变传统氯镁水泥水化产物以棒状晶体及叉枝状结构结晶为主的结晶形态为以凝胶态为主的结晶存在形态。氯镁水泥水化产物处于以凝胶态为主的结晶形态,对改善抗水性能十分有效。

4 结 语

氯镁水泥比一般的硅酸盐水泥有显著的优点,目前我国研制和发展氯镁水泥产业已取得了大量的科研成果,同时产品得到了广泛的应用。我国 MgO 和 MgCl_2 资源非常丰富且氯氧镁水泥的生产工艺比硅酸盐水泥简单很多,且无需窑炉、干燥器等热工设备,能耗大大降低,氯氧镁水泥制品改性过程中还能综合利用工业固体废弃物粉煤灰、矿渣、炉渣、硅灰、石粉和农业废弃物植物秸秆(麦秸、稻草、稻壳等)及锯屑等,解决部分垃圾污染问题。

尽管氯镁水泥的研究和应用取得了许多成果,但是产品的质量及其使用过程中的一些问题仍未从根本上解决。主要原因为对镁质碱式水泥组成及其原理认识不够,对水泥水化物和其它无机相形成反应机理的认识比较模糊,甚至过去的一些观点是完全错误的,对氢氧化镁和硫酸化镁水化物的本性不了解,对水化物的稳定性及其与镁质碱式盐水泥的耐水性关系的研究还比较缺乏。氯镁水泥本身还存在着许多缺陷:(1)弱的耐水性能。普通的氯氧镁水泥制品在水中浸泡28 d,其强度降低了70%~80%;(2)易起霜吸潮返卤。在潮湿的环境下(地下室)或处于多雨季节,制品表面出现大水珠,甚至水珠流淌;(3)氯镁水泥制品体积稳定性不高。夏季凝结时间过快,反应放热集中,容易造成产品翘曲变形。以上这些缺点,严重影响了产品质量,制约着氯氧镁水泥胶凝材料的应用和发展。

针对氯镁水泥耐水性能差的问题,目前应

用的改性剂主要是磷酸。使用磷酸后,氯镁水泥的耐水性有了较大的提高,但是耐水性能的提高还有很大的空间,因此,未来工作的重点应该是寻找一种比磷酸性能更优越的改性剂来增前氯镁水泥的耐水能力。针对氯镁水泥易起霜易吸潮反卤的缺陷,不少研究者都对其进行了深入的研究,美国曾有一专利^[20]提出用热水处理制品的表面,以解决表面起霜的现象,虽然这一方法有一定的作用,但是实际应用还是比较困难。我国的涂平涛^[21]对此方面进行了研究,但是同样没有得到令人满意的结果,因此必须对氯镁水泥起霜、反卤现象的真正原因进行深入的探讨,从而找到克服起霜、反卤现象的有效方法和途径。氯氧镁水泥制品的稳定性与其水化物的稳定性和内部未反应的游离 MgO 有很大的关系,为此,氯氧镁水泥制品的不均匀变形翘曲现象的确切原因需要进一步的研究,才能克服氯氧镁水泥制品稳定性不高的缺陷。

总之,随着研究的不断深入,氯氧镁水泥存在的缺陷将来会被不断的解决,氯氧镁水泥将以环保、节能、阻燃等方面的优势立足市场,有着广阔的发展空间。

参考文献:

- [1] C Mazuranić, H Bilinski, B Matkovic. Reaction products in the system $MgCl_2-NaOH-H_2O$ [J]. J Am Ceram Soc. 1982 (65): 523.
- [2] 吴金焱, 朱书全. 氯氧镁水泥及其制品的研发进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(1): 15—18.
- [3] 曹永敏, 常维峰, 王翔, 等. 镁质产品及改性技术的研究与发展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004(9): 46—48.
- [4] 童义平. 氯氧镁改性及抗盐卤性能研究[J]. 海湖盐与化工, 2004 33(6): 20—22.
- [5] C. R. Bury et al. J. Chem. Soc. 1932, 2008.
- [6] 唐宗薰, 等. $MgO-MgCl_2-H_2O$ 体系 15 °C 相转变的 X—射线研究[G] // 镁水泥物化基础及特征文集. 西宁“七五, 37

—04—01” 专题委员会, 1990.

- [7] H. Bilinski, B. Matkovic, C. Mazuranić, T. A. Zunic. The formation of magnesium oxychloride phases in the system $MgO-MgCl_2-H_2O$ and $NaOH-MgCl_2-H_2O$ [J]. J Am Ceram Soc. 1984(67): 266.
- [8] 夏树屏. 镁水泥形成机制和特化过程的研究[G] // 镁水泥物化基础及特征. 西宁“七五, 37—04—01” 专题委员会, 1990.
- [9] Deng Dehua, Zhang Chuanmei. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement [J]. Cement and Concrete Research. 1999(29): 1365—1371.
- [10] 郭玉顺, 李剑波, 丁建彤, 等. 氯氧镁水泥的预处理改性及其工艺参数的研究[J]. 混凝土与水泥制品, 1999(6): 43—46.
- [11] 涂平涛. 影响氯氧镁胶凝材料制品性能因素分析[J]. 新型墙材, 2004(9): 32—34, 22—22.
- [12] 黄可知. 脲醛树脂复台外加剂改性氯氧镁水泥的研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(1): 9—11.
- [13] 邓德华. 磷酸根离子对氯氧镁水泥水化物稳定性的影响[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(1): 9—12.
- [14] Dehua Deng. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement [J]. Cement and Concrete Research, 2003(33): 1311—1317.
- [15] 肖力光, 刘艳平, 等. 磷酸对氯氧镁水泥性能的影响[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2000(2): 37—40.
- [16] 肖力光, 杨艳敏, 常继国. 硅藻土对氯氧镁水泥性能的影响[J]. 吉林建材, 2000(1): 23—26.
- [17] 傅剑波, 劳绍文, 熊光晶, 杜拉纤维改性氯氧镁水泥耐水性的初探[J]. 建筑技术开发, 2005, 32(2): 42—55.
- [18] 王佩玲, 等. 水化产物的结晶形态变化对氯镁水泥抗水性能的影响[J]. 无机材料学报, 1991, (6)3: 343—350.
- [19] 王英姿, 邱振新, 王翔. 浅谈氯氧镁水泥制品的性能及发展状况[J]. 山东建材, 2000(4): 38—40.
- [20] Temple C. S. Treating magnesium oxychloride and magnesium oxysulfate articles to reduce efflorescence; U. S. 4185066 [P]. 1978.
- [21] 涂平涛. 浅论氯氧镁凝胶材料制品的起卤泛霜成因及其解决途径[G] // 氯氧镁水泥及其应用. 中国新型建筑材料公司编, 1993.

Research Progress of Magnesium Oxychloride Cement

YAN Yu-tong^{1,2}, JING yan¹, MA Jun^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The research and application situations of magnesium oxychloride cement were reviewed in this paper. The hydration mechanism and the modifier research status of it were emphatically introduced. And the application status of its product at home and abroad was briefly summarized. Moreover, the development trend of magnesium oxychloride cement in the future was probed.

Key words: Magnesium oxychloride cement; Gel material; Modification; Mechanism