

磷酸镁水泥初凝时间控制规律研究

俞家欢¹, 杨千亭², 王鸿彬²

(1. 沈阳建筑大学交通工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学土木工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究不同水胶质量比、氧化镁比表面积及缓凝剂对磷酸镁水泥初凝时间的影响, 找出利于初凝时间控制的最优配合比。方法 分别改变磷酸镁水泥的水胶质量比、氧化镁比表面积及缓凝剂掺量, 通过凝结时间试验及抗压试验, 分析其产生的影响。结果 当水胶质量比为 0.08~0.1、氧化镁的比表面积为 2 700 cm²/g、缓凝剂掺量为 5% 时, 磷酸镁水泥的初凝时间可以控制在 10~12 min, 早期强度在 30 MPa 以上。结论 磷酸镁水泥的初凝时间随水胶质量比的增大而增加, 随着氧化镁比表面积的增大初凝时间先增加后减少, 掺入少量硼砂缓凝剂, 可以明显延长其初凝时间。

关键词 磷酸镁水泥; 初凝时间; 水胶质量比; 氧化镁比表面积; 缓凝剂

中图分类号 TU528.45

文献标志码 A

Study on Control Laws for Setting Time of Magnesia-phosphate Cement

YU Jiahuan¹, YANG Qianting², WANG Hongbin²

(1. School of Transportation Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Civil Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The effect of different water-binder mass ratio, magnesium oxide specific surface area and retarder on the initial setting time of magnesia-phosphate cement were studied to find out the optimal mixing ratio that is beneficial to the control of initial setting time. In the coagulation time test and compression test the effect of water-gel mass ratio of magnesium phosphate cement, the specific surface area of magnesium oxide and the amount of retarder are analyzed. When the water-gel mass ratio is 8%-10%, the specific surface area of magnesium oxide is 2 700 cm²/g, and the amount of retarder admixture is 5%, the initial setting time of the magnesium phosphate cement can be controlled at 10-12 minutes, and the early strength is above 30MPa. The initial setting time of the magnesium phosphate cement increases with the increase of the water-gel mass ratio, and with the increase of the specific surface area of magnesium oxide, the initial setting time increases first and then decreases. Adding a small amount of borax retarder can significantly extend the initial setting time.

Key words: magnesia-phosphate cement; setting time; water-gel mass ratio; surface area of MgO; retarder admixture

磷酸盐水泥是一种新型无机胶凝材料,早期人们更多采用磷酸锌水泥,但是受到矿物储量以及价格等各方面原因,应用范围较窄.现阶段研究和应用比较广泛的主要有磷酸钙水泥和磷酸镁水泥^[1-2].磷酸镁水泥由于其早强快硬的特性,已经被大量应用于混凝土路面、桥面、飞机跑道及工业厂房地面的快速修补^[3-7].然而在夏季施工中,混凝土路面的温度一般高于30℃,甚至大于40℃.由于磷酸镁水泥对于温度的敏感性,其初凝时间缩短较为明显,在3~5 min,稍有操作不当,便会在拌合时凝结,使修补材料失效,造成工程事故.磷酸镁水泥水化反应过快,不仅会造成施工的不便,而且由于其大量放热还会影响到最终强度和其他性能^[8-10].由于磷酸镁水泥凝结过快,为了满足不同的施工条件所需要的准备时间,必须使得磷酸镁水泥的初凝时间能在一定范围内调节.影响磷酸镁水泥初凝时间的主要因素有水胶质量比、

氧化镁比表面积以及缓凝剂的掺量^[11-14].笔者主要研究不同水胶质量比、氧化镁比表面积和缓凝剂的掺量对磷酸镁水泥初凝时间和强度的影响规律,确定磷酸镁水泥最优配合比.

1 试 验

1.1 原材料

(1)磷酸镁水泥采用氧化镁,磷酸二氢铵,粉煤灰等原料制备.其中氧化镁为菱镁矿(MgCO₃)高温煅烧后破碎形成,通常制备水泥所用氧化镁为晶体磨制的粉末,颜色显棕黄色,采用4种不同的比表面积分别为1 700 cm²/g、2 000 cm²/g、2 700 cm²/g、3 000 cm²/g,其化学组成如表1所示.磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄)为白色结晶性粉末,在空气中稳定.粉煤灰选用鞍钢高炉Ⅰ级粉煤灰,质量符合《粉煤灰混凝土应用技术规范》(GBJ146—90)中规定.

表1 氧化镁的化学组成

Table 1 The chemical composition of magnesium oxide(mass fraction)							%
w(Al ₂ O ₃)	w(SiO ₂)	w(Fe ₂ O ₃)	w(CaO)	w(MgO)	w(SO ₃)	w(TiO ₂)	w(Na ₂ O)
1.98	3.1-3.3	1.5-2.5	1.81	90-92	0.01	0.2	0.05

(2)砂为中砂,产自北京,细度模数2.67.

(3)缓凝剂使用营口鹏源外加剂厂生产的硼砂.

(4)采用符合《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)的自来水.

1.2 初凝时间与抗压强度试验

1.2.1 初凝时间试验

初凝时间测定试验根据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检测方法》(GB/T 1346—2001)的试验步骤进行操作.

(1)试验仪器:砂浆搅拌机与标准法维卡仪如图1所示.

(2)试验方法:首先把磷酸镁水泥干料倒入搅拌锅内,开动机器,搅拌1 min,使得

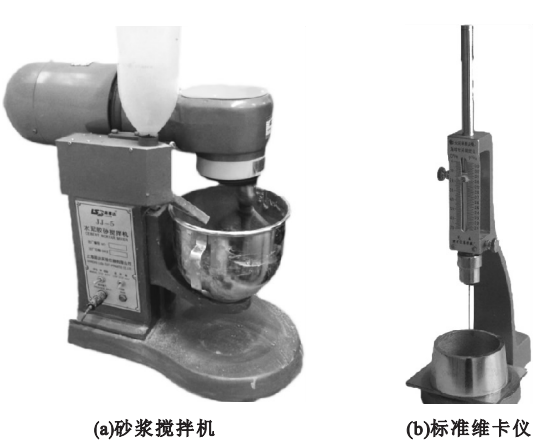


图1 砂浆搅拌机与标准法维卡仪

Fig.1 Mortar mixer and vicat apparatus

干料充分混合.再缓缓加入水,先慢搅30 s,再快搅90 s,使得材料有较好地流动性和均匀性.将搅拌好的磷酸镁快速修补材料倒入

到带有玻璃底板的试模中,用标准法维卡仪测试磷酸镁快速修补材料的初凝时间.《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检测方法》(GB/T 1346—2001)规定把水全部加入到砂浆中的时间作为磷酸镁凝结时间的起始时间.当标准法维卡仪初凝时间试针沉入距底板(4 ± 1) mm,即贯入阻力为 3.5 MPa 时,表示磷酸镁水泥砂浆已达到初凝状态(见图 2).用此时时刻减去水泥完全加入水的时刻就得出了水泥浆体的初凝时间.

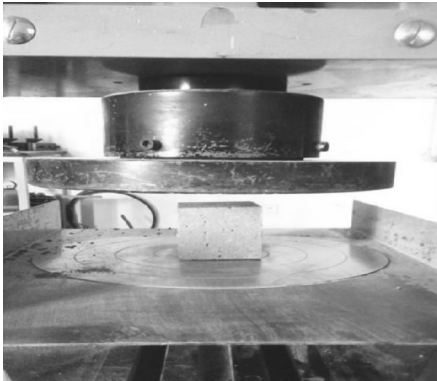


图3 混凝土抗压试验机

Fig. 3 Concrete compression test machine

(2) 试验方法:该试验严格按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2002)中的试验步骤进行操作.试验前使室内的温度保持在(20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$,相对湿度控制在 50% 以上.将磷酸镁水泥砂浆快速修补材料倒入砂浆搅拌机的搅拌锅内,加入水后开动砂浆搅拌机先低速搅拌 30 s,紧接着快速搅拌 90 s,直至水泥砂浆搅拌均匀,有良好的流动性和黏聚性.搅拌完成后浇筑长宽高为 100 mm \times 100 mm \times 100 mm 试模中,并迅速放到水泥胶砂振动台上振动 15 次,抹平.从向搅拌锅内加入水到振捣完成整个试验过程最好控制在 3 min 以内.养护 30 min 后对试块进行脱模,并放在自然环境中继续养护直到达到相应的龄期为止.最后通过抗压试验机来测定试验试块的强度数据.试验试块及其破坏如图 4 所示.



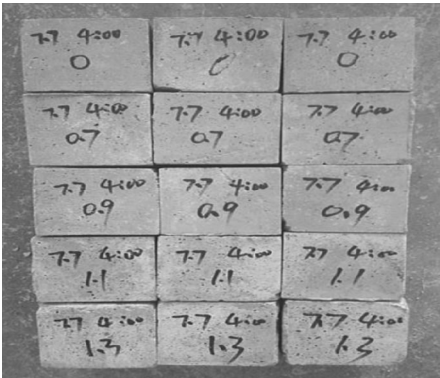
图2 终凝现象

Fig. 2 Final coagulation phenomenon

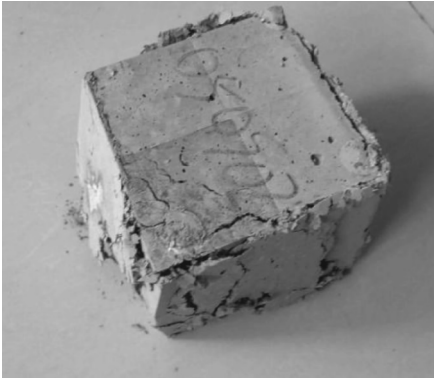
1. 2. 2 抗压强度试验

磷酸镁水泥砂浆的抗压强度试验根据《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671—1999)的试验步骤进行操作.

(1) 试验仪器:试验仪器主要有砂浆搅拌机、振动台、电子秤、试模、机油、刷子等,抗压试验机如图 3 所示.



(a)试验试块



(b)试块破坏形态

图4 抗压试件破坏示意图

Fig. 4 Specimen failure diagram

2 试验结果与分析

2.1 水胶质量比对磷酸镁水泥初凝时间和强度的影响

水胶质量比越大证明相同胶材情况下用水量越大,流动性越大,但是加水过多会导致水泥浆体产生泌水现象,丧失强度^[15]. 相比普通硅酸盐混凝土来说,磷酸镁快速修补料用水量较少. 磷酸镁快速修补料对水的敏感性导致无论其初凝时间或强度都对水胶质量比有着严格要求. 测定不同水胶质量比对磷酸镁快速修补材料凝结时间、强度的影响,控制磷酸镁水泥其他指标不变,制备 A1, A2, A3, A4, A5 试件,水胶质量比分别为 0.085、0.1、0.115、0.13 和 0.145. 不同水胶质量比的磷酸镁水泥初凝时间试验结果如表 2 所示.

表 2 水胶质量比对凝结时间的影响

Table 2 The effect of water-gel mass ratio on setting time				
试件编号	磷酸镁快速修补料/g	加水量/mL	水胶质量比	凝结时间/min
A1	1 000	85	0.085	10
A2	1 000	100	0.1	11
A3	1 000	115	0.115	14
A4	1 000	130	0.13	35
A5	1 000	145	0.145	68

从表 2 可以看出随着水胶质量比的增大,凝结时间呈正比增加,二者具有类线性关系. 试件 A1, A2 的凝结时间分别为 10 min, 11 min, 二者的流动度好,无泌水现象,且材料可模性极佳. 而试件 A4、A5 水胶质量比超过 0.115,虽然仅仅超过 0.015 与 0.03,凝结时间却产生跳跃式增长,是试件 A2 的 6 倍之多. 事实上,试件 A5 的磷酸镁快速修补料已经产生相当严重的泌水现象,水从浆体中脱离出来,已经完全失去了凝结时间的优势,凝结后甚至不具有强度,这也从一定方面说明了磷酸镁快速修补料在凝结早期对水的敏

感性很强.

不同水胶质量比的磷酸镁水泥抗压强度数据如图 5 所示. 从图 5 可以看出,水胶质量比在从 0.085 ~ 0.115 内变化时, A1、A2、A3 混凝土试件的抗压强度在 1 h 和 28 d 时大致相同. 而 A4、A5 混凝土试件则基本丧失了强度,修补料失效. 说明水胶质量比范围对强度影响很大. 理论上来看,磷酸镁快速修补料基材磷酸镁水泥完全水化放热后所需要的水质量一般为快速修补料质量的 8% ~ 10%. 当水胶质量比加大后,修补料在硬化后残余的水留在内部形成空洞,毛细裂缝,严重降低强度. 另外由于磷酸镁快速修补料在水化放热初期对水非常敏感,水过多就会形成“浸水养护”,而气养型材料,故强度损失很大,甚至形成废料. 所以早期和后期强度指标,选用水胶质量比 0.085 为最佳.

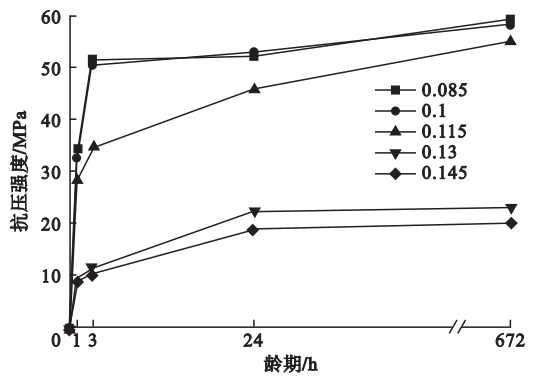


图 5 不同水胶质量比对强度影响

Fig. 5 Influence of different water-gel mass ratio on the strength

2.2 氧化镁比表面积对磷酸镁水泥初凝时间和强度的影响

比表面积指的是单位质量氧化镁颗粒所具有的总表面积. 比表面积也是衡量物料粗细的标准,它对磷酸镁快速修补料的凝结时间与强度同样有重大影响. 磷酸镁水泥所用的氧化镁一般是碳酸镁经 1 000 ℃ 以上的高温锻烧后经磨细而成,其活性要比 1 000 ℃ 以下锻烧生成的氧化镁低很多,能起到降低水化反应速度的作用. 磷酸镁水泥的水化反

应速度会随氧化镁比表面积增大而迅速加快.测定不同比表面积对磷酸镁快速修补材料凝结时间、强度的影响,控制磷酸镁水泥其他指标不变,制备 B1、B2、B3、B4 四组试件.取氧化镁比表面积分别为 $3\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $2\,700\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $2\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $1\,700\text{ cm}^2/\text{g}$.不同氧化镁比表面积的磷酸镁水泥初凝时间试验结果如表 3.

表 3 氧化镁比表面积对凝结时间影响

Table 3 The effect of the specific surface area of MgO on the setting time

编号	磷酸镁快速 修补料/g	比表面积/ ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	凝结时间/ min
B1	1 000	3 000	8
B2	1 000	2 700	11
B3	1 000	2 000	6
B4	1 000	1 700	3

从表 3 可以看出氧化镁的比表面积对磷酸镁快速修补料凝结时间起着至关重要的影响. B2 组的效果最好,在 $2\,700\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下时,随着氧化镁比表面积增大凝结时间不断增加,而到 B1 组比表面积到达 $3\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 时,凝结时间反而下降了,说明 $2\,700\text{ cm}^2/\text{g}$ 为比表面积最佳值,这也为挑选合适的氧化镁原材料提供了数据支持. B2 较 B3、B4 外观上更加细,其反应程度更加缓慢.

不同氧化镁比表面积的磷酸镁水泥抗压强度如图 6 所示.从图 6 可以看出,掺加 4 种比表面积的氧化镁的修补料强度都在随着龄期增长而上升.氧化镁比表面积为 $3\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 的 B1 和 $2\,700\text{ cm}^2/\text{g}$ 的 B2 的强度较大.前期 1 h 与 3 h, B1 的强度大于 B2,而后期强度 B2 超过 B1.比表面积为 $2\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 的 B3 的后期强度与 B1、B2 相差不多,可以看出比表面积对早期强度影响大于后期.所以综合凝结时间,流动度与强度考虑,比表面积不宜过大会导致凝结时间缩短,而过小对强度影响很大,且前期流动性差.故综合各方面因素最佳为 $2\,700\text{ cm}^2/\text{g}$.

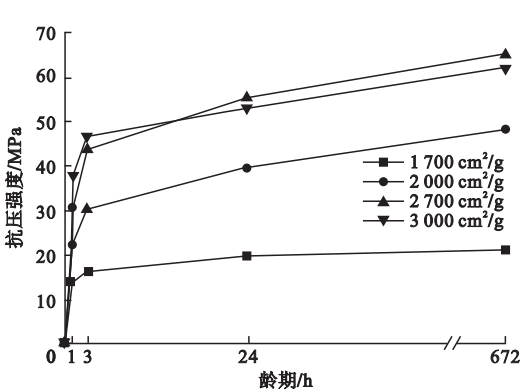


图 6 氧化镁比表面积对强度影响

Fig. 6 The effect of the specific surface area of MgO on strength

2.3 缓凝剂对磷酸镁水泥初凝时间和强度的影响

为了能有效控制磷酸镁水泥的初凝时间,利于施工,需要加入缓凝剂^[16].根据参考文献[17-21],在水灰比为 0.20 以下,不同的缓凝剂对磷酸镁水泥的初凝时间所起的作用也会不同.对于硼砂缓凝剂,当掺量为 0.8% 时,凝结时间能够从 3 min 延缓到 50 min;对于硼酸缓凝剂,其掺量需要达到 1.6% 时,才能够有相近的缓凝效果;对于多聚磷酸钠,即使掺量达到 3.6%,仍然达不到这样的缓凝效果.对磷酸镁快速修补料缓凝效果最佳为硼砂.控制磷酸镁水泥其他指标不变制备 C1、C2、C3、C4、C5 五组试件,掺入硼砂质量为氧化镁质量的 0、1%、2%、3%、5%.不同缓凝剂掺量的磷酸镁水泥初凝时间试验结果如表 4 所示.

表 4 缓凝剂对凝结时间的影响

Table 4 The effect of retarder on setting time

编号	磷酸镁快速 修补料/g	缓凝剂掺 量/%	加水量/g	凝结时 间/min
C1	1 000	0	100	1
C2	1 000	1	100	3
C3	1 000	2	100	6
C4	1 000	3	100	9
C5	1 000	5	100	11

由表 4 可直观看出,伴随着缓凝剂掺加

比例的提升,磷酸镁快速修补料的凝结时间也逐渐延长,C5组当掺量为5%时,可保持良好的流动性与可模性,比较适合施工操作.在试验中C1组的凝结时间小于1 min,在不参加缓凝剂的情况下,反应非常快速,放出大量热,同时流动性迅速降低变成固态,表面产生气泡状麻面,且有明显的“烫手”感,通过测量,在反应发生3 min时最高温度可达60℃.而C5组在25 min时仅有45℃,表面也相对光滑.

不同缓凝剂掺量的磷酸镁水泥抗压强度数据如图7所示.从图7可以看出,缓凝剂的添加对于磷酸镁快速修补料的强度有明显的减弱作用,二者呈反比关系.主要是因为缓凝剂延缓了氧化镁和磷酸二氢铵的反应,而强度主要依靠反应物磷酸镁形成,缓凝剂一定程度上消耗了基材,降低了强度.综合温度,用水量和凝结时间对缓凝效果的影响,推荐施工采取5%缓凝剂的掺量.

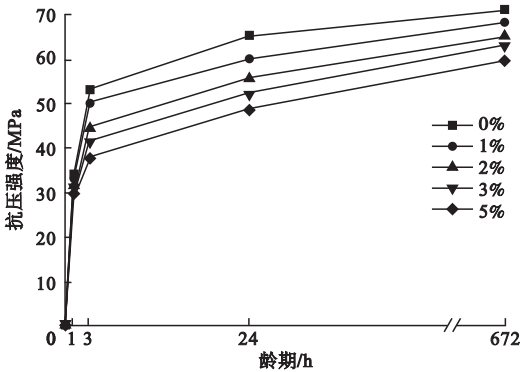


图7 缓凝剂掺量对强度影响

Fig. 7 The effect of the amount of retarder on strength

3 工程应用

2015年8月,沈吉线的清原收费站路面出现麻面露骨的薄层病害,当时温度29℃,地面温度高达35℃.若用磷酸镁快速修补会出现磷酸镁水泥由于温度过高而凝结过快的情况,甚至会影响强度.该工程按照笔者试验得出的缓凝效果最优配合比,对破损处进行了薄层抹面抢修,顺利完成修补工作,且修补效果良好(见图8).

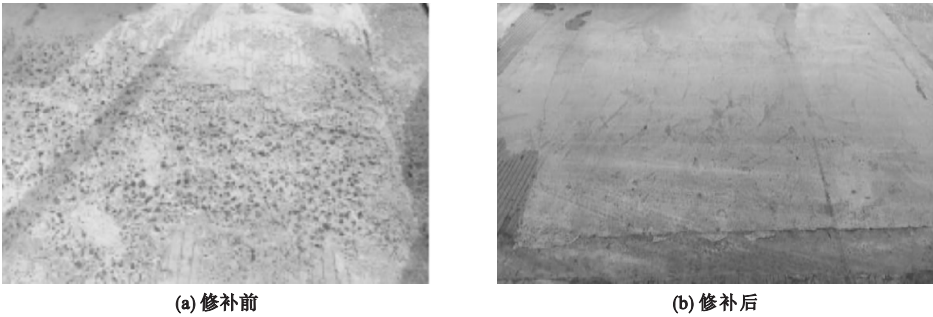


图8 清原收费站薄层破损处快速修补

Fig. 8 Quick repair of thin layer damage on QingYuan toll gate pavement

4 结 论

- (1)磷酸镁水泥的初凝时间随水胶质量比的增大而增加.水胶质量比在0.085~0.115内变化时,对磷酸镁水泥抗压强度影响较小,且可以控制初凝时间在10 min左右,所以确定了最佳水胶质量比为0.08~0.1.
- (2)在氧化镁比表面积为2 700 cm²/g以下时,磷酸镁水泥随着氧化镁比表面积

- 增大初凝时间不断增加,超过2 700 cm²/g,初凝时间反而降低.氧化镁比表面积过小还会影响强度.故选定了氧化镁比表面积的最佳值为2 700 cm²/g.
- (3)在磷酸镁水泥中掺入少量硼砂缓凝剂对其抗压强度有微弱降低的影响,但是掺入少量硼砂缓凝剂,可以明显延长其初凝时间.当硼砂缓凝剂掺量为5%时,磷酸镁水泥可保持良好的流动性,所以确定磷酸镁水泥混凝土最佳掺量为5%.

参考文献

- [1] 孙道胜,孙鹏,王爱国,等.磷酸镁水泥的研究与发展前景[J].材料导报,2013(9):70-75.
(SUN Daosheng, SUN Peng, WANG Aiguo, et al. Research of magnesium phosphate cement and its development prospects [J]. Materials review, 2013(9):70-75.)
- [2] 雒亚莉.新型早强磷酸镁水泥的试验研究和工程应用[D].上海:上海交通大学,2010.
(LUO Yali. Experimental study on magnesium phosphate cement with high early strength and its applications [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010.)
- [3] 高瑞.改性磷酸镁水泥基材料的性能研究[D].西安:西安建筑科技大学,2014.
(GAO Rui. Performance studies on magnesium phosphate cement [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.)
- [4] 李晓鹏,杜亮波,李东旭.新型早强磷酸镁水泥的制备和性能研究[J].硅酸盐通报,2008,27(1):20-25.
(LI Xiaopeng, DU Liangbo, LI Dongxu. The preparation and study on the new high early strength magnesium phosphate cement [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2008, 27(1):20-25.)
- [5] FAN S J, CHEN B. Experimental study of phosphate salts influencing properties of magnesium phosphate cement[J]. Construction and building materials, 2014, 65:480-486.
- [6] LURA P, JENSEN O M, WEISS J. Cracking in cement paste induced by autogenous shrinkage [J]. Materials and structures, 2009, 42(8):108-109.
- [7] JAZAIRI B E. Rapid repair of concrete pavings [J]. Concrete, 2012, 16(9):12.
- [8] 陈兵,吴震,吴雪萍.磷酸镁水泥改性试验研究[J].武汉理工大学学报,2011,33(4):29-34.
(CHEN Bing, WU Zhen, WU Xueping. Experimental research on the properties of modified MPC [J]. Journal of Wuhan university of technology, 2011, 33(4):29-34.)
- [9] RIBEIRO D V, MORELLI M R. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix[J]. Construction and building materials, 2009, 23(9):3094-3102.
- [10] 赖振宇,钱觉时,卢忠远,等.原料及配比对磷酸镁水泥性能影响的研究[J].武汉理工大学学报,2011,33(10):16-20.
(LAI Zhenyu, QIAN Jueshi, LU Zhongyuan, et al. Effects of raw materials and compositions to the properties of magnesium phosphate cement [J]. Journal of Wuhan university of technology, 2011, 33(10):16-20.)
- [11] 汪宏涛.新型磷酸盐水泥凝结时间影响因素[J].建筑技术开发,2010,37(6):24.
(WANG Hongtao. Influence factors of coagulation time for phosphate cement [J]. Building technique development, 2010, 37(6):24.)
- [12] IRENE B, JOSEP T, DANIEL C, et al. Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements[J]. Hazard mater, 2009, 170(1):345.
- [13] QIAO F, CHAU C K, LI Z. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material [J]. Construction build mater, 2010, 24(5):695-700.
- [14] 俞家欢,贺改先,赵复笑.素混凝土与纤维混凝土疲劳性能的研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2008,23(3):397-401.
(YU Jiahuan, HE Gaixian, ZHAO Fuxiao. The state of the art of the fatigue behavior of plain and fiber reinforced concrete [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2007, 23(3):397-401.)
- [15] 翟超,唐新军.水胶比和粉煤灰掺量对高性能混凝土塑性开裂的影响[J].水利与建筑工程学报,2014,12(6):141-175.
(ZHAI Chao, TANG Xinjun. The effects of water-cement ratio and fly ash content on the plastic cracking of high performance concrete [J]. Journal of water resources and architectural engineering, 2014, 12(6):141-175.)
- [16] 汪宏涛,曹巨辉,薛明,等.新型超快硬磷酸盐水泥修补材料的研究[J].新型建筑材料,2009,36(7):49-51.
(WANG Hongtao, CAO Juhui, XUE Ming, et al. Study on the new phosphate cement repair material with super rapid hardening [J]. New build mater, 2009, 36(7):49-51.)
- [17] 袁大伟.利用硼泥制备磷酸镁水泥[D].大连:大连理工大学,2008.
(YUAN Dawei. Study on the preparation of magnesia phosphate cement by boron mud [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.)
- [18] 薛明,曹巨辉,蒋江波,等.硼砂对磷酸镁水泥性能影响及微观作用机理分析[J].后勤工程学院学报,2011,27(6):52-55.
(XUE Ming, CAO Juhui, JIANG Jiangbo, et al. Influence of borax on properties of magnesium phosphate cement and its microscopic mechanism [J]. Journal of logistical engineering university, 2011, 27(6):52-55.)
- [19] LIU M, LEI J, DU X, et al. Synthesis and properties of methacrylate-based and allylether-based polycarboxylate superplasticizer in cementitious system[J]. Sustainable cement - based mater, 2013, 2(3/4):218-226.
- [20] LESTI M, NG S, PLANK J. Ca^{2+} -mediated interaction between microsilica and polycarboxylate comb polymers in a model cement pore solution [J]. Journal of the american ceramic society, 2010, 93(10):3493-3498.
- [21] PLANK J, YANG Fan, STORCHEVA O. Study of the interaction between cement phases and polycarboxylate superplasticizers possessing silyl function-alities [J]. Sustainable cement-based mater, 2014, 3(2):77-87.

(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)