



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88100526.6

[51] Int.Cl⁴
C04B 9/11

[43]公开日 1989年8月23日

[22]申请日 88.2.10
[71]申请人 湖南大学
地址 湖南省长沙市岳麓山
[72]发明人 张传镁 邓德华

[74]专利代理机构 国家机械工业委员会机械专利事务所
代理人 陈小雯

C04B 28/30

说明书页数: 6 附图页数:

[54]发明名称 耐水性优良的氯氧镁水泥及菱镁砧

[57]摘要

一种耐水性优良的氯氧镁水泥及菱镁砧,其氯氧镁水泥是由氧化铁,氯化镁,水及外加剂组成,外加剂为铝酸盐,或铁酸盐,或铁铝酸盐。在这种氯氧镁水泥中,再掺入砂、石、木屑、玻璃纤维等填料可制成优质的菱镁砧制品。本发明有耐水性好,强度高,生产简单,成本低,应用广泛等优点。

< 61 >

1. 一种耐水性优良的氯氧镁水泥，其主要组分包括氧化镁、氯化镁、水以及外加剂等，其特征在于：所述的外加剂为铝酸盐。

2. 按权利要求1所述的氯氧镁水泥，其特征在于：所述的铝酸盐为铝酸-钙。

3. 按权利要求1所述的氯氧镁水泥，其特征在于：所述的铝酸盐为二铝酸-钙。

4. 按权利要求1所述的氯氧镁水泥，其特征在于：所述的铝酸盐为七铝酸十二钙。

5. 一种耐水性优良的氯氧镁水泥，其主要组分包括氧化镁、氯化镁、水以及外加剂等，其特征在于：所述的外加剂为铁酸盐。

6. 按权利要求5所述的氯氧镁水泥，其特征是：所述的铁酸盐为铁酸二钙。

7. 一种耐水性优良的氯氧镁水泥，其主要组分包括氧化镁、氯化镁、水以及外加剂等，其特征在于：所述的外加剂为铁铝酸盐。

8. 按权利要求1~7的氯氧镁水泥，其特征在于：再加入微量的磷酸和氧化铝。

9. 按权利要求1~7的氯氧镁水泥，其特征在于：再加入少量硫酸铝和氧化铝。

10. 一种用耐水性优良的氯氧镁水泥制成的菱镁砧，其特征在于：该菱镁砧是由耐水性优良的氯氧镁水泥，以及木屑、砂、石、玻璃纤维等填料组成。

耐水性优良的氯氧镁水泥及菱镁砧

本发明属于一种耐水性优良的氯氧镁水泥。

氯氧镁水泥($MgO--MgCl_2--H_2O$ 体系)是Sorel先生于1967年发明的,所以也称“Sorel水泥”指的是由基本组分:氧化镁(或轻烧苦土粉),氯化镁和水组成的可凝结硬化的混合物。

现有的氯氧镁水泥与硅酸盐水泥相比,有凝结硬化快,强度高,耐腐蚀性较好,隔热保温性良好等优点。但由于这种水泥及其制品耐水性差,因而其应用范围受到很大限制,迄今所知,现有的氯氧镁水泥的水化产物可溶于水,同时,它们暴露在水中,会削弱晶体间的结合力,所以,这种水泥及其制品的湿强度很低。

多年来,为了改善氯氧水泥的耐水性,提高其湿强度,目前,多采用施加外加剂,所谓外加剂一般是指磷酸和磷酸盐,它们加入到氯氧镁水泥中,改进了耐水性,提高了水泥的湿强度,减少了固化收缩等。但磷酸和磷酸盐加入后又带来了别的缺点,如:硬化速度被大大地减慢,干强度有所下降,成本也有所提高。现已知被采用过的磷酸和磷酸盐的专利有:美国专利:4141744;4185066等;日本公开特许公报:59102883等,德国专利:2732577等。

其次,使用的外加剂是碳酸盐和硅酸盐类化合物。碳酸盐主要是可溶性盐如:碳酸钠,碳酸钾,它们加入到氯氧镁水泥中,经加热放出 CO_2 与水泥水化物反应,形成不溶性碳酸盐。这种方法虽然能改善水泥的耐水性,但水泥成型后要经过热处理,比较麻烦。并且所用的外加剂成本较高,不利于应用。硅酸盐一般是可溶性盐,如:硅酸钠,多硅酸锂,硅溶胶,硅酸乙酯等,它们主要起着阻止剂的作用,减缓氧化镁的水解,以利于稳定产物的形成。涉及这些发明专利的有:美国专利4312674等,日本公开特许,JP57188438等。

除此之外,还有一些其他类型的外加剂,如:表面活性剂,防水剂,如油类化合物,有机高分子乳液等,目的是为了阻止水的侵入,减少吸水率,但这些外加剂会严重降低强度和减缓硬化速度。

上述一些发明虽然能改善氯氧镁水泥的耐水性,有的能提高湿强

度，但有些却严重减缓了硬化速度，有些降低了强度，提高生产成本，有些在工艺上带来了困难，因而没有被普遍采用。

本发明的目的是：施加一种新的外加剂，从而改善氯氧镁水泥的耐水性，提高其水泥的强度，同时不改变它们的生产方法，不严重减缓硬化速度，不提高生产成本；另外，采用这种耐水性优良的氯氧镁水泥，掺加一些填料，能制成优质的菱镁砂制品，使该产品能得到广泛的应用。

本发明是这样实现的，一种耐水性优良的氯氧镁水泥，在含有氧化镁，氯化镁及水等成分的基础上，施加一种外加剂，即铝酸盐，或铁酸盐，或铁铝酸盐。

人们认为氯氧镁水泥的水化硬化过程是， $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 在 $Mg(OH)_2$ 碱性水溶液中的缩合过程，主要反应产物 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 是离子型配位化合物。由于氯离子水溶性较大，因此，水泥水化物浸泡在水中，氯离子会溶解在水中，造成氯离子的溶失，改变了体系中离子的浓度积，使水化产物解体，减少了固化体中产生强度的主要晶体的含量，而使氯氧镁水泥的湿强度严重降低。另一方面， $MgO-MgCl_2-H_2O$ 的反应产物是链状分子组成的针状晶体，其链端由氯离子以离子键连接，由于氯离子对水有很好的亲合性，因而当水浸入硬化体内部时，严重地削弱了晶体间的结合力，使氯氧镁水泥的湿强度下降，所以要改变该水泥的耐水性，就必须改变其反应产物的水溶性和氯离子与水的作用。

为此，本发明就在氯氧镁水泥($MgO-MgCl_2-H_2O$)体系中，加入铝酸盐，或铁酸盐，或铁铝酸盐，可以从上述两方面来改善其耐水性。铝酸盐、铁酸盐及铁铝酸盐都是活性化合物，它们本身具有水硬性，与水反应可以形成水化物晶体。当它们在 $MgO-MgCl_2-H_2O$ 体系中水化时，由于 $MgO-MgCl_2-H_2O$ 的水化反应是一个放热反应，铝酸盐或铁酸盐或铁铝酸盐可以通过吸收水化热，与氯氧镁水泥硬化体中的游离 $Mg(OH)_2$ 作用，形成不溶性铝酸复盐，或铁酸复盐，或铁铝酸复盐。另一方面，铝酸盐或铁酸盐或铁铝酸盐，还可与氯离子发生配位化学反应，形成一种新的稳定的配位化合物，因而阻止了氯离子的溶失及其与水的亲合作用，从而达到提高氯氧镁水泥湿强度的目的。所以，从上述两个方面来看，其氯氧镁

水泥的耐水性大大地提高了，不仅如此，当加入铝酸盐或铁酸盐或铁铝酸盐时，还会产生活性氧化物，并与MgO反应，从而增加了氯氧镁水泥（MgO-MgCl₂-H₂O体系）的碱性，提高了氯氧镁水泥强度。

除施加外加剂铝酸盐，或铁酸盐，或铁铝酸盐外，再加入少量磷酸和氧化铝，硫酸铝和氧化铝，或三乙醇胺等，会使氯氧镁水泥的耐水性更进一步提高，因为这些化合物有利于不溶性配位化合物的形成。

得到耐水性好，强度大的氯氧镁水泥后，可掺入砂、石、木屑、玻璃纤维等填料制成菱镁砧制品，用于建筑，道路，包装等领域。很明显，有了优质的氯氧镁水泥，其用途非常广泛。

下面举几个实施例。

为了使外加剂能形成较多的不溶性铝酸复盐或铁酸复盐或铁铝酸盐，可选择CaO与Al₂O₃，或CaO与Fe₂O₃克分子比较小的铝酸钙或铁酸钙，尽量减少水泥硬化体中Ca²⁺的含量。因此，二铝酸一钙、二铁酸一钙、铝酸-钙和铁铝酸四钙等为更有效的外加剂。下面给出几个氯氧镁水泥的配方：

例1：氯氧镁水泥的拌合物及其含量比为：

苦土粉(含80%MgO)	100
氯化镁水溶液(22°Be-31°Be)	70-110
铝酸-钙(CA)	1-20
水	适量

例2：在例1中，用二铝酸-钙代替铝酸-钙。其含量比：

苦土粉(含80%MgO)	100
二铝酸-钙	1-20
氯化镁水溶液(31°Be)	70-110
水	适量

例3：在例1中，用七铝酸十二钙代替铝酸-钙，其含量比：

苦土粉(含80%MgO)	100
氯化镁水溶液(22°Be-31°Be)	70-110
七铝酸十二钙	1-20

水 适量

例4: 在例1中, 用铁酸二钙代替铝酸-钙, 其含量比:

苦土粉(含80%MgO) 100
铁酸二钙 1-20
氯化镁水溶液(31' Be) 70-110
水 适量

例5: 在例1中, 用铁铝酸钙(如: C_6A_2F , C_6AF_2 , C_4AF), 其含量比:

苦土粉(含80%MgO) 100
铁铝酸钙(C_6A_2F , C_6AF_2 , C_4AF) 1-20
氯化镁水溶液 70-110
水 适量

例6: 用由铝酸-钙, 二铝酸-钙, 铝酸三钙, 七铝酸十二钙等矿物为主要组分的高铝水泥或铝酸盐系水泥, 代替例1中的单一矿物铝酸-钙, 其含量之比:

苦土粉(含80%MgO) 100
高铝水泥 1-20
氯化镁水溶液 70-110
水 适量

例7: 用由铁酸二钙, 铁铝酸盐(如: C_6A_2F , C_6AF_2 , C_4AF 等)主要矿物组成的富铁水泥或铁铝酸盐系水泥代替例4中的单一矿物铁酸二钙, 其含量比:

苦土粉(含80%MgO) 100
铁铝酸盐水泥 1-20
氯化镁水溶液(31 Be) 70-110
水 适量

例8: 在例1~例7中, 再加入小量的磷酸和活性氧化铝或活性氧化铁, 可以使氯氧镁水泥的耐水性更进一步地提高, 其各含量之比:

苦土粉(含80%MgO) 100
铝酸盐或铁铝酸盐 1-20

磷酸(85%)	0.5~2
氧化铝或氧化铁	0~3
氯化镁水溶液(31° Be)	70~110
水	适量

例9：在例1~例7中，再加入小量的硫酸亚铁和活性氧化铝或三乙醇胺，同样可使氯氧镁水泥的耐水性进一步地提高，其含量之比：

苦土粉	100
铝酸盐或铁铝酸盐	1~20
硫酸亚铁	0.5~3
氧化铝或三乙醇胺	0~5
氯化镁水溶液(31 Be)	70~110
水	适量

在例1~例7中配制方法是：将活性氧化镁或轻烧苦土粉与小量的粉末状外加剂予与混合，再将它们与氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)水溶液(22° Be~31° Be)拌合形成水泥浆，即可得耐水性优良的氯氧镁水泥。如果再加入惰性填料，如砂、石、木屑；或活性填料；如滑石粉、白云石粉、硅粉、玻璃纤维等拌合成菱镁砬，然后浇铸，在常温下硬化，就得到了菱镁砬制品。可广泛用于建筑、包装等领域。

本发明的效果是：(见表1)通过实验数据可以看出，本发明耐水性大大提高，其湿强度也有所提高，而且不严重减缓硬化速度。本发明配制方法简单，不提高生产成本；

表1

	现有的	加铝酸盐	加铁铝酸盐
弯曲强度(MPa)	12.0	11.2	13.3
软化系数	0.49	0.78	0.81
抗压强度(MPa)	31.0	30.9	32.1
软化系数	0.64	0.84	0.85
重量损失(水中)	-7%	-2.1%	-1.6%

另外，采用这种耐水优良的氯氧镁水泥再加砂、石或玻璃纤维做填料，其菱镁砭制品的强度和软化系数还要高，其抗压强度可达80MPa以上，软化系数可达0.90左右。