

# 菱镁制品泛霜实质分析及其抑制措施的研究

冯启明, 崔春龙, 高德政, 侯兰杰, 童光庆  
(西南科技大学, 四川 绵阳 621002)

摘要: 分析了菱镁制品返卤泛霜的根本原因、目前常用的各种改性措施及效果。在此基础上, 通过添加多种混合改性剂及对制品进行电化学处理, 使菱镁制品返卤泛霜的现象得到了明显的抑制。

关键词: 菱镁制品; 返卤泛霜; 改性处理

中图分类号: TQ 177.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2002)05-0017-04

## 1 概 述

菱镁制品一般是用菱镁矿石在 800 左右温度下煅烧获得的活性氧化镁( $MgO$ )与氯化镁或硫酸镁水溶液拌合成型、硬化、养护而成的镁质胶凝材料, 又称氯氧镁水泥制品。它具有凝结硬化快、早期强度高、碱性弱、腐蚀性低、粘结力强、易与有机物结合、保温隔热性能及可加工性能较好等一系列优良性能。因此, 自 1867 年法国人 Sorel 发明该材料以来, 它的应用范围越来越广泛, 我国早在上世纪 50~60 年代就将其应用于建筑构件、地板等方面, 80 年代以后, 使用范围进一步扩大到机械设备的包装材料、波形瓦、门芯板、内墙装饰板、家俱饰面等方面。近年来, 由于其优良的阻燃性, 作为一种良好的木材代用品, 已开发出各种室内装饰板。但由于该制品耐水性较差, 易受潮返卤, 影响工程质量, 致使氯氧镁水泥制品的应用受到了很大的限制。因此, 能否从根本上解决菱镁制品的返卤泛霜, 就成为该类制品发展应用的关键。为解决这一难题, 许多研究人员采取了以下措施: (1) 准确控制  $MgO$  和  $MgCl_2$  的用量, 保证体系主要生成高纯度的  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot$

$8H_2O$  相; (2) 掺入改性添加剂, 生成新的稳定晶相, 并阻塞制品中的毛细通道; (3) 改进生产工艺, 创造条件使  $MgCl_2$  尽可能反应完全; (4) 进行表面处理, 封闭制品表面孔隙等。这些措施使返卤现象在不同程度上得到缓解, 但仍未从根本上解决问题。经过以上途径生产的菱苦土制品, 在气候较干燥的某些北方地区基本能满足使用的要求, 但在空气湿度较高的南方地区, 仍会出现返卤泛霜现象而影响到产品的应用范围, 如不采取有效的改性措施, 将影响菱镁制品的广泛使用。

## 2 制品返卤泛霜的原因分析

从原料的角度看, 由于工业卤水不纯, 不可避免的含有一定量的  $NaCl$ 、 $KCl$ , 而  $NaCl$ 、 $KCl$  是不参与反应的物质, 因此, 游离  $NaCl$ 、 $KCl$  的存在, 使制品在受潮时它们首先潮解造成返卤泛霜, 进而使制品的强度贡献相解析, 网络结构受到破坏, 强度降低。从生产的角度看, 制品中存在游离氯化镁的原因主要是: (1) 原料配比不当。诸多研究文章均指出, 原料配比应保证制品体系中生成结构稳定的  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  相(即  $5 \cdot 1 \cdot 8$  相), 也即  $MgO/MgCl_2$  摩尔比应为 5 以上,

收稿日期: 2001-11-26

基金项目: 西南科技大学博士基金资助项目

作者简介: 冯启明(1958-), 男, 教授, 主要从事非金属矿开发与应用研究。All rights reserved. <http://www.cma.ac.cn>

以避免  $MgCl_2$  过剩。但有实验研究证实, 氯氧镁水泥的水化相是复杂多样的, 甚至存在着未知相。因此, 即使把  $MgO/MgCl_2$  的摩尔比严格准确地控制在 5 以上, 也不可能保证体系完全生成  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  相, 仍然存在过剩的  $MgCl_2$  相。(2) 为保证成型时氯氧镁水泥浆具有一定的流动性与可塑性, 必须保证一定的液固比, 即保证一定的液相用量, 但较稀的  $MgCl_2$  溶液中过多的水份在制品干燥后会留下较多的微孔隙, 使结晶之间接触不紧密, 制品强度下降, 同时也为其他组份(包括水份)的出入创造了条件。(3) 从使用的角度看, 主要水化相  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  在空气中具有较高的稳定性及较高的强度, 而在水中是不太稳定的, 在水的作用下会分解出  $MgCl_2$ , 当制品长期与水接触或处于高湿环境, 制品表面上的水化相  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  就会分解出  $MgCl_2$  而产生游离氯化镁从而出现返霜。

因此, 无论是何种原因产生的游离氯化镁, 均具有很大的水溶性和吸湿性, 在潮湿的环境下, 制品表面的游离氯化镁吸潮后形成其水溶液, 以水珠吸附在制品表面, 而制品内部的游离氯化镁也会通过与表面连通的毛细

孔隙吸附水分而溶解, 并随水分蒸发由内部向表面迁移, 当表面水分蒸发后, 在制品表面便形成白色斑点(游离氯化镁结晶)即返霜而影响美观, 同时也为后续装饰带来不利因素。随着空气湿度的增大, 制品表面的游离氯化镁越积越多, 返卤现象也就越来越严重。

### 3 改性试验研究

#### 3.1 原材料选择及要求

- (1) 菱苦土: 活性  $MgO$  含量 > 65%;
- (2) 卤水: 主要成分为  $MgCl_2$  的水溶液, 溶液密度 1.2g/mL;
- (3) 改性剂: 磷酸、明矾、乳白胶等;
- (4) 稻草: 细度 0.5mm 左右, 长度 8mm 左右;
- (5) 聚苯乙烯泡沫颗粒: 粒径 3mm 左右;
- (6) 中碱性玻璃纤维布: 厚度 0.2mm。

#### 3.2 实验配方

为了减小制品的密度, 增加保温隔热效果, 增大强度, 我们加入废旧聚苯乙烯泡沫颗粒和稻草纤维碎料, 配方及测试结果见表 1。

#### 3.3 试验方法

##### 3.3.1 试样的制备工艺

表 1 原料配方及测试结果

试样编号	原料种类配方/g							吸湿率/W %			表面泛霜现象
	MgO	卤水	稻草	泡沫粒	磷酸	明矾	乳白胶	5d	10d	15d	
3	500	300	25	10	—	—	—	3.50	4.90	7.09	严重
5	500	300	20	10	5.0	—	—	3.20	3.80	4.70	轻微
6	500	300	20	10	7.5	—	—	3.07	3.60	4.60	轻微
7	500	300	20	10	10	—	—	2.85	3.51	3.93	不明显
8	500	300	30	10	—	10	—	3.20	4.10	5.21	严重
10	500	300	30	15	—	—	—	2.68	3.45	3.98	轻微
11	500	300	30	12	—	—	15	3.10	3.89	4.15	轻微

将试样成型为 24.1cm × 11.8cm × 2.1cm 板材。试样成型流程如下: 模具清理 原材料计量 干料混合均匀 添加  $MgCl_2$  水溶液 搅拌均匀 铺下层浆料 铺玻纤布

铺中间层浆料 铺第二层玻纤布 铺上层浆料 振动成型 养护 干燥 制品。

##### 3.3.2 试样吸湿增重的测试方法

把试样放入干燥箱中在 85 下进行干

燥,然后将试样放入温度为 $(20 \pm 2)$ 、相对湿度为 95% 以上的养护箱中(底部盛水的玻璃干燥器并密封),通过称重测试试样吸湿增重情况,并通过肉眼观察试样表面返卤泛霜现象。

### 3.4 结果分析

从表 1 可以看出,加入有机胶后,其吸湿率有所下降,其原因是树脂成膜后填充了部分孔隙,封闭了水的出入通路。但树脂易老化,一年左右即丧失防水能力。添加改性剂磷酸后,制品的吸湿率较小,返霜现象较轻微,且在一定量的范围内,随着磷酸加入量的增加,吸湿率变小,这是因为磷酸可以减缓胶凝时间,与制品中游离的  $MgCl_2$  反应生成不溶于水的  $Mg_2P_2O_7$ ,增加了制品的抗水性。如果制品长期处于高湿环境中,则不可避免地会出现返卤泛霜现象。因此,寻找新的方法来解决决此问题是十分必要的。

由以上分析可知,采取以上改性措施,在高湿环境中,制品或迟或早总会出现返卤泛霜现象。为此,根据菱镁制品返卤泛霜的实质,我们从物理化学和电化学的基本原理入手,采用一种全新的方法,即对成型固化后的

菱镁制品在一定浓度的某种电解质溶液中进行电化学处理。其基本原理是在一定电流和电压条件下,使制品中游离的  $MgCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$  等能从制品内部快速迁移至表面而扩散进入溶液,从而迅速与电解液中的物质发生作用而沉淀,使电解液中  $MgCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$  浓度降低,有利于制品中可溶性游离盐向外扩散,从而使菱镁制品表面吸卤返潮的现象得到明显的减弱。从理论上讲,制品经短时间电解处理,虽然其中具网络结构的 5.1.8 结晶相有一定程度的分解,制品强度有一定降低,但这种强度的降低可以通过添加稻草、玻纤等增强材料来补偿。这种方法虽适当牺牲了强度,但却明显地抑制了吸潮和返卤泛霜现象,因此它是行之有效的方法。经过长时间在高潮湿环境中试验观察,用这种方法处理过的菱镁制品,吸潮及返卤的现象得到明显的抑制。从实验结果(见表 2)可以看出,处理时间越长,吸湿增重越少。但从强度损失和吸湿返卤性能综合考虑,电解时间还不宜过长。最佳参数还要根据制品的使用目的及要求而定。

表 2 改性处理后的试样吸潮增重情况对比

试样 编号	原材料、改性剂种类及配方/g							电解 处理 时间 /h	吸湿率/W %			表面 泛霜 现象
	苦土	$MgCl_2$ 水溶液	稻草 碎料	泡沫 碎粒	磷酸	明矾	乳白 胶		5d	10d	15d	
1	500	300	20	7	—	—	—	4	1.41	2.56	3.08	无
2	500	300	20	10	—	—	—	0	3.62	5.15	5.84	严重
3	500	300	25	10	—	—	—	0	3.50	4.90	7.09	严重
4	500	300	25	10	—	—	—	3	2.13	2.98	3.12	无
5	500	300	20	10	5.0	—	—	0	3.20	3.80	4.70	轻微
6	500	300	20	10	7.5	—	—	0	3.07	3.60	4.60	轻微
7	500	300	20	10	10	—	—	0	2.85	3.51	3.93	不明显
8	500	300	30	10	—	—	—	0	3.20	4.10	5.21	严重
9	500	300	30	15	—	—	—	5	0.67	1.33	1.78	无
10	500	300	30	15	—	10	—	0	2.68	3.45	3.98	轻微
11	500	300	30	12	—	—	15	0	3.10	3.89	4.15	轻微

## 5 结 语

导致菱镁制品返卤泛霜的根本原因是制品中存在着游离  $MgCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$  等以及生产工艺条件不当, 现有的各种改性措施, 如加入各种改性剂, 只能减轻或推迟制品返卤泛霜的出现。在高湿环境中, 菱镁制品或迟或早总会出返卤现象。试验证明, 采取新的电学方法处理菱镁制品, 能够使其表面吸卤返潮现象从根本上得到明显的好转, 这是提高菱镁制品性能的最有效措施, 对菱镁制品生产企业具有极其重要的参考价值。

参考文献:

- 1 仇立瑞, 范志坚, 牛兴云. 改性氯氧镁水泥试验研究[R]. 国家建材局技术情报研究所, 建材工业节能资料汇编之二, 1991.
- 2 席士英, 张伟东, 陆关兴. 玻璃纤维增强氯氧镁复合材料配比研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1997(4).
- 3 涂平涛. 氯氧镁制品起卤泛霜成因及解决途径[J]. 新型建筑材料, 1993(2).
- 4 翁睿, 刘宁, 刘雄亚, 杨小利. 玻璃纤维增强氯氧镁复合材料耐水性研究[J]. 复合材料学报, 1998(4).
- 5 季晓峰, 马承文, 李雅宾. 如何提高氯氧镁水泥硬化体的防水性能[R]. 国家建材局技术情报研究所, 建材工业节能资料汇编之二, 1991.

## Analysis of Frosting on Magnesia Product Surface and Its Depressing Measures

FENG Qi-ming, CUI Chun-long, GAO De-zheng, HOU Lan-jie, TONG Guang-qing  
(Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan, China)

**Abstract:** The cause of frosting salt on the magnesia product surface was analysed in detail. Based on experimental research, Some measures for depressing frosting salt on the magnesia product surface were proposed. The research results indicated that electro-chemical treatment of these products under the condition of adding various mixed modifying agents, the frosting phenomenon is obviously depressed.

**Key words:** Magnesia product; Frosting of brine; Modifying treatment

## 《非金属矿》2003 年征订启事

《非金属矿》杂志(大 16 开), 是国内外公开发行的全国性建材技术期刊之一。主要报道国内外非金属矿、石材以及建材原料矿产等深加工工艺及其制品、选矿、采矿、矿床地质的有关论文、科技成果、生产经验、专题报道、综合评述等。

本刊辟有牵线搭桥专栏, 并承接国内外广告业务。欢迎利用, 欢迎刊登广告。

本刊为双月刊, 邮发代号 28-84。凡单位或个人均可直接向当地邮局订阅。如邮局订阅不便, 亦可向本刊编辑部订购。每期 8.40 元(含邮资 1.20 元), 全年订价 50.40 元(含邮资 7.20 元)。本刊已出版各期尚有部分余额, 需要者可速函本部联系。

编辑部地址: 苏州市三香路 179 号, 苏州非金属矿工业设计研究院内。邮编: 215004。电话: (0512)8265454 转 2306。传真: (0512)8284597。开户银行: 江苏省苏州市交行彩虹分理处; 帐号 609-01490016-01; 开户名称: 苏州非金属矿工业设计研究院。汇款时请注明期刊用款。