

## 高性能磷酸镁水泥修补料性能研究

刘涛<sup>1</sup>, 李春伟<sup>2</sup>

(1. 内江职业技术学院 土木工程系, 四川 内江 641000; 2. 西华大学 建筑与土木工程学院, 四川 成都 610000)

**摘要:**近年来,中国高速铁路发展状况良好且稳定,其中应用的高性能混凝土在今后服役过程中不可避免地或将产生诸多破损问题,寻找新型高性能修补材料在高铁中的应用变得日趋重要。该文就高性能磷酸镁水泥修补材料的黏结性、强度、耐久性展开研究,得出相关结论如下:① 高性能磷酸镁水泥修补料最佳酸碱比例为4:1;② 高性能磷酸镁水泥修补料最佳复合缓凝剂掺量为8%;综合宏、微观结论表明:最佳酸碱比例、最佳复合缓凝剂作用下微观形貌晶相排布趋于密实,其黏结性、强度、耐久性最优。

**关键词:**磷酸镁水泥; 酸碱比例; 复合缓凝剂; 掺量

**中图分类号:** U414

**文献标志码:** A

近几年来随着中国高铁行业的崛起,混凝土以其抗压强度高、使用灵活、施工方便、价格低廉等优点成为施工应用中用量最大的建筑材料,发挥着无可替代的作用和功能。但混凝土属脆性材料,服役过程中因不可抗拒的内部因素和外部环境,易产生裂纹、局部损伤等,且随着服役年限的增加,损伤趋于加重,致使混凝土结构的性能不断降低,影响混凝土结构的耐久性。因此,为了提高混凝土结构的耐久性,增强混凝土结构的使用功能,可以对结构构件中出现的破损和裂缝进行修复。常用于混凝土裂缝修补的材料主要分为有机和无机修补材料:有机修补材料主要以环氧类树脂为主,环氧树脂是一种应用广泛的化学灌浆补强材料<sup>[1]</sup>,具有化学稳定性好、机械强度高、收缩率低等优点,但

是固化后的环氧树脂胶黏物韧性不够,耐冲击性能差,限制了环氧树脂在混凝土结构修补方面的应用<sup>[2-6]</sup>;无机修补材料修复效果与界面黏结力有直接关系<sup>[7]</sup>,申爱琴等研究了聚合物改性超细水泥微裂缝修补材料,得出改性后的聚合物可以提高抗腐蚀及抗渗性,改性材料较未改性材料经过腐蚀后的强度损失明显减少<sup>[8]</sup>;何凡研究了4种不同聚合物对水泥基材的改性,得到聚合物的加入能够明显改善水泥基修补材料的氯离子渗透性<sup>[9]</sup>;耿飞和高培伟<sup>[10]</sup>等通过优化配合比设计,研制出了一种力学性能好、耐老化的高性能丙烯酸类混凝土修补材料,目前针对普通混凝土裂缝修补的研究比较多<sup>[11-12]</sup>。

混凝土结构修复研究具有较大的理论价值和实践

## 参考文献:

- [1] 唐伯明,曹蕊蕊,朱洪洲,等.生物油再生沥青胶结料路用性能分析[J].中国公路学报,2019,32(4):207-214.
- [2] 薛蓓蕾.基于化学分析的沥青再生剂回收效率研究[J].大连交通大学学报,2017,38(1):90-93.
- [3] 王杰,曾蔚,秦永春,等.再生沥青中高温流变性试验研究[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2018,41(1):88-94.
- [4] 欧阳自强,朱建勇,袁泉,等.沥青再生剂性能研究与评价[J].中外公路,2016,36(5):294-299.
- [5] 杨勇富.不同种类再生剂对再生沥青性能的影响[J].江苏建筑,2017(A1):98-101.
- [6] 宋金华,杨涛.再生剂在老化沥青中浸润机理及影响因素研究[J].公路工程,2018,43(5):226-231.
- [7] 冉龙飞,何兆益,曹青霞.SBS改性沥青再生剂耦合老化研究[J].道路工程,2015,11(5):66-68.
- [8] 张恒龙,徐国庆,朱崇政,等.长期老化对基质沥青与SBS改性沥青化学组成、形貌及流变性能的影响[J].长安大学学报(自然科学版),2019,39(2):10-18.
- [9] 郭咏梅,倪富健.基于DSR的改性沥青及混合料动态黏弹性能[J].东南大学学报,2014,44(2):386-390.
- [10] 付海英,谢雷东,虞鸣,等.SBS改性沥青动态剪切流变性能评价的研究[J].公路交通科技,2005,22(12):9-12.
- [11] 聂帅,张登峰,胡锦轩,等.基于高紫外强度下沥青混合料紫外老化的研究[J].武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2018,42(1):149-153.

收稿日期:2021-05-07(修改稿)

基金项目:四川省高等学校重点实验室项目(编号:SC\_FQWLY201809)

作者简介:刘涛,男,副教授.E-mail:pzhlt2006@163.com

意义,然而,环氧类结构胶在施工过程中存在诸多问题,例如,污染环境、固化慢、不耐高温、易老化、耐盐碱能力差、价格高等。混凝土结构均属无机材料,环氧类结构胶属于有机材料,有机与无机类材料的结合能力较低。因此,为了避免此类情况,迫切需要一种与普通硅酸盐混凝土胶结能力较好的无机胶凝材料。

1 试验

1.1 原材料

(1) 高性能修补材料的原材料:① 氧化镁粉(碱基):镁砂厂生产;② 磷酸二氢钾(酸基):化工厂提供;③ 复合缓凝剂:试验室自制;④ 细骨料:中砂。

(2) 为了消除试验误差,黏结用混凝土的原材料均取自现场混凝土结构用原材料:① 水泥:P. O42. 5级;② 粉煤灰:Ⅱ级灰;③ 细骨料:中砂;④ 粗骨料:5~20 mm 碎石;⑤ 减水剂:聚羧酸高性能减水剂。

1.2 试验方法

高性能修补材料配制方法:首先将磷酸二氢钾、复合缓凝剂、1/2 的水置于胶砂拌和机中均匀拌和 1 min,然后加入氧化镁粉搅拌 2 min,氧化镁粉搅拌过程中加入剩余的 1/2 水,最后加入细骨料搅拌 2 min 结束。

(1) 强度测试:依据 GBT 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》进行抗压强度测试。

(2) 黏结强度:依据 JGJ 110—2017《建筑工程饰面砖黏结强度检验标准》进行黏结强度测试(该测试方法中提到了修补料采用填充形式,因此不必增加试件的制备方法),为了消除试验误差,黏结用混凝土的配合比与现场混凝土结构一致,具体见表 1。

表 1 C40 混凝土配合比

水泥	粉煤灰	细骨料	粗骨料	减水剂	水
1	0.25	2.07	3.24	0.013	0.45

(3) 耐久性测试方法:依据 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》测试高性能修补材料干湿循环 150 次时的耐腐蚀系数。

2 试验结果与分析

2.1 不同碱酸比例下高性能修补材料硬化浆体性能变化规律

2.1.1 不同碱酸比例下高性能修补材料对抗压强度的影响规律

该文提出的高性能修补材料主要是以 MgO(碱

基)、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(酸基)与一定的复合缓凝剂加水拌和而成的无机胶凝材料,碱基与酸基的比例制约着硬化浆体的强度发展。不同碱酸比例下抗压强度发展规律如图 1 所示。

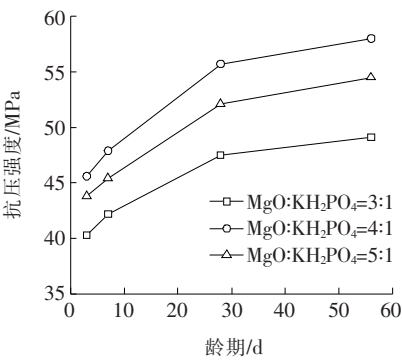


图 1 不同碱酸比例下抗压强度发展规律

由图 1 可以得出:① 碱酸比例对强度的发展影响较大,其中硬化浆体强度呈现碱酸比例 4 : 1>5 : 1>3 : 1,其中碱酸比例为 4 : 1 时的硬化浆体强度在不同龄期下均高于其余两组,56 d 时抗压强度达到 58 MPa;② 随着养护龄期的增长高性能修补材料的强度发展亦呈增强趋势,其中 7~28 d 硬化浆体强度增长趋势最为明显,即此阶段水化产物的生成量逐渐增多,水化反应程度最强,28 d 后强度的增长趋势较缓,水化反应趋于稳定。

2.1.2 不同碱酸比例下高性能修补材料对黏结强度的影响规律

黏结强度是制约修补料质量的关键, TG/GW115—2012《高速铁路无砟轨道线路维修规则》中规定修补材料的黏结强度>2.5 MPa 或者混凝土基层被破坏。不同碱酸比例下黏结强度发展规律如图 2 所示。

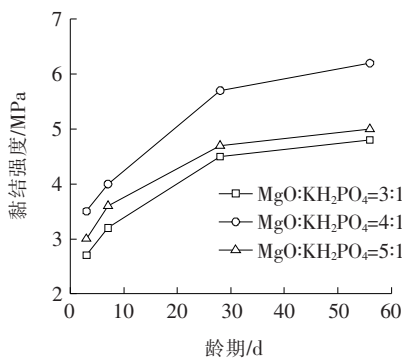


图 2 不同碱酸比例下黏结强度发展规律

从图 2 中可以得出:① 碱酸比例为 3 : 1 时、龄期

为 3 d 时,最小的黏结强度为 2.7 MPa,满足高速铁路无砟轨道的修补要求;② 硬化浆体黏结强度发展规律与抗压强度发展规律一致,即  $4:1 > 5:1 > 3:1$ ,其中碱酸比例为  $4:1$  时的硬化浆体黏结强度在不同龄期下均高于其余两组,56 d 时黏结强度达到 6.2 MPa;③ 随着养护龄期的增长黏结强度的发展呈增长趋势,其中 3~28 d 的增长趋势最大,28 d 后随着养护龄期的增加黏结强度逐渐趋于稳定。

### 2.1.3 不同碱酸比例下高性能修补材料腐蚀性影响规律

耐久性是评判混凝土结构使用寿命的主要参评指标,其中抗压强度耐腐蚀系数是主要制约参数。养护龄期为 56 d、不同碱酸比例下抗压强度耐腐蚀系数发展规律如图 3 所示。

从图 3 中可以得出:① 耐腐蚀系数的发展规律为  $4:1 > 5:1 > 3:1$ ,其中碱酸比例为  $4:1$  时,150 次干湿循环下的抗压强度耐腐蚀系数达到 0.97;② 碱酸比为  $4:1$  时,抗压强度、黏结强度均高于碱酸比  $3:1$  和  $5:1$ ,其微观断面形貌水化产物的排列堆积密实度最大,抵抗腐蚀破坏的能力愈强,因此抗压强度和黏结强度一定程度上制约了耐腐蚀系数的变化,综合图 1、2 碱酸比例均为  $4:1$  时水化产物生成量最多、强度最高,历经干湿循环后耐腐蚀系数亦最高。

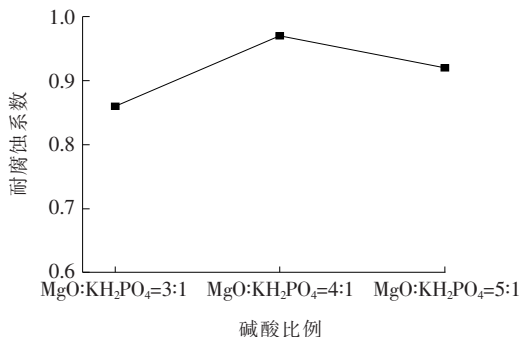


图 3 不同碱酸比例下耐腐蚀系数发展规律

## 2.2 不同复合缓凝剂掺量下高性能修补材料硬化浆体性能变化规律

### 2.2.1 不同复合缓凝剂掺量下高性能修补材料硬化浆体对抗压强度的影响规律

该文提出的高性能修补材料归属陶瓷质水泥,普通硅酸盐水泥属于矿物质水泥,遇水发生反应程度较为缓慢,而陶瓷质水泥属于化学水泥,与水反应较为剧烈,因此就推广、应用而言,开展复合缓凝成分的研究十分重要。复合缓凝剂不同掺量下抗压强度发展规律如图 4 所示。

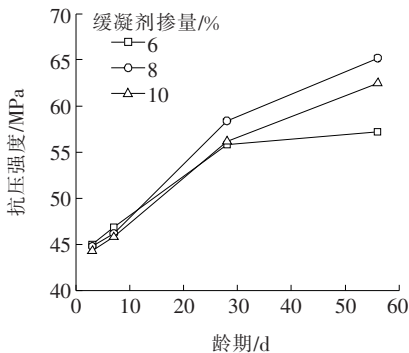


图 4 复合缓凝剂不同掺量下抗压强度发展规律(碱酸比例为  $4:1$ )

由图 4 可知:① 碱酸比例为  $4:1$  时,28、56 d 硬化浆体抗压强度的发展规律为  $8\% > 10\% > 6\%$ ,其中复合缓凝剂掺量为 8% 时,硬化浆体 28、56 d 的抗压强度值均达到最大值,56 d 的强度值为 65.2 MPa;② 碱酸比例为  $4:1$  时,3、7 d 抗压强度的发展规律均为  $6\% > 8\% > 10\%$ ,早期复合缓凝剂加入削弱了浆体的水化反应,致使早期抗压强度较低;③ 缓凝剂掺入量较少(6%)时,水化反应较为剧烈,水化产物的生成量较多,早期强度较高,但水化产物的微结构排列较为疏松,随着养护龄期的增加,后期的抗压强度较其余 2 组低,缓凝剂掺入量过大时,降低了浆体中部分反应产物的活化能,阻碍了水化反应的正常进行,已经参与水化反应生成的水化产物微结构排布较为密实。

### 2.2.2 不同复合缓凝剂掺量下高性能修补材料硬化浆体对黏结强度的影响规律

复合缓凝剂不同掺量下黏结强度发展规律如图 5 所示。

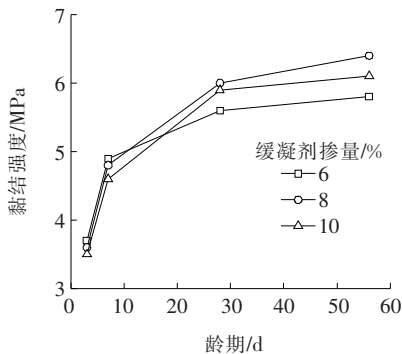


图 5 复合缓凝剂不同掺量下黏结强度发展规律(碱酸比例为  $4:1$ )

由图 5 可知:① 碱酸比例为  $4:1$  时,28、56 d 硬化浆体黏结强度的发展规律与图 4 抗压强度发展规律一致,均为  $8\% > 10\% > 6\%$ ,其中复合缓凝剂掺量为 8% 时,56 d 的黏结强度值为 6.4 MPa;② 碱酸比例为



4:1时,3、7 d黏结强度的发展规律与抗压强度发展规律一致,掺量为10%时3 d黏结强度值最小为3.5 MPa,亦满足无砟轨道修补料的中黏结强度的技术要求。

### 2.2.3 复合缓凝剂不同掺量下高性能修补材料硬化浆体耐腐蚀性影响规律

养护龄期为56 d、相同碱酸比例、复合缓凝剂不同掺量下抗压强度耐腐蚀系数发展规律如图6所示。

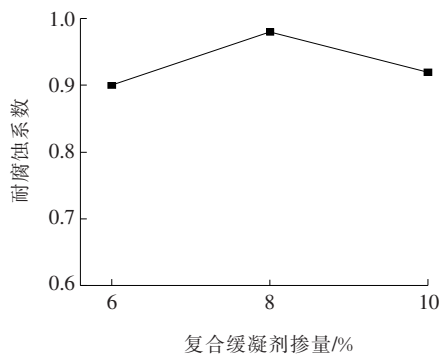
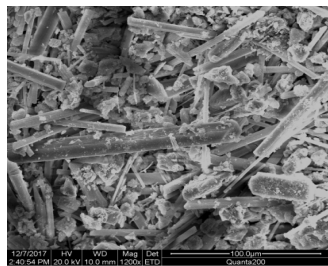
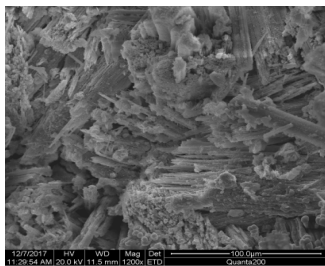


图6 复合缓凝剂不同掺量下耐腐蚀系数发展规律

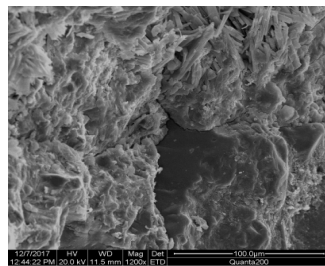
从图6中可以得出:①耐腐蚀系数的发展规律为 $8\% > 10\% > 6\%$ ,其中复合缓凝剂掺量为8%时,150次干湿循环下的抗压强度耐腐蚀系数达到0.98;②缓凝剂的掺入量制约着抗压强度耐腐蚀系数的变化,适量缓凝剂的掺入虽然制约硬化浆体早期强度的发展,但为早期生成的水化产物提供了微结构排列的时间,硬化浆体微结构排布致密材料的强度和耐久性均有所提高。



(a) 3:1



(b) 4:1



(c) 5:1

图7 不同碱酸比例下高性能修补材料硬化浆体SEM图

### 3.2 不同复合缓凝剂掺量下高性能修补材料硬化浆体SEM分析

图8为不同复合缓凝剂掺量下高性能修补材料28 d硬化浆体断面SEM图。

复合缓凝剂掺量为6%龄期28 d微观断面图如图8(a)所示,晶相直径尺寸大多集中在10 μm左右,呈纺锤丝状堆积,近似无序且排列杂乱,无网络状结构形

## 3 SEM分析

### 3.1 不同碱酸比例下高性能修补材料硬化浆体SEM分析

图7为不同碱酸比例下高性能修补材料28 d硬化浆体断面SEM图。碱酸比为3:1自然养护28 d的样品断面窝中有针棒状晶体松散地堆积在一起形成网状结构[图7(a)],晶体直径为10 μm左右,呈乱向无序排布。图7(b)为碱酸比4:1龄期28 d的样品断面SEM图,断面窝中布满柱状晶体,晶体长50 μm左右、宽约25 μm,其尺寸明显大于图7(a)碱酸比3:1自然养护样品窝中的晶体,且结晶程度较高,晶相排布呈近似有序排布,堆积紧密,其排布密实度、堆积度均高于7(a)、图7(c)。图7(c)为碱酸比5:1样品断面的SEM图,窝中堆满柱状晶体,晶相排布较为紧密,空隙中晶体的填充程度高于图7(a)。对比图7(a)、(b)、(c),碱酸比为4:1时,微观断面的晶相尺寸较大且排布密实、堆积度也较高,宏观上反映出强度最大、耐久性最优。碱酸比为3:1时,溶液中酸性成分较高,过烧氧化镁的溶解度增加,水化产物生成速度较快,无充足时间彼此相互搭接形成密实的网络状结构;碱酸比例中碱性成分的增多,酸性成分的减少,即碱酸比为5:1时,随着酸性组分减少,过烧氧化镁的溶解度减少,水化生成的产物在足够的过烧氧化镁颗粒上相互搭接形成网络状结构。

成。图8(b)为复合缓凝剂掺量为8%微观断面SEM谱图,晶相直径大多相同为15 μm左右,断面坑窝内晶相整齐排列,堆积密实,其堆积密实度高于图8(a)、(c)。复合缓凝剂掺量为10%龄期为28 d硬化浆体微观断面形貌如图8(c)所示,断面中残存部分未水化的过烧氧化镁颗粒,经历水化反应后的晶相直径尺寸相差较大,细小晶相紧密堆积在一起,形成密实度较高的

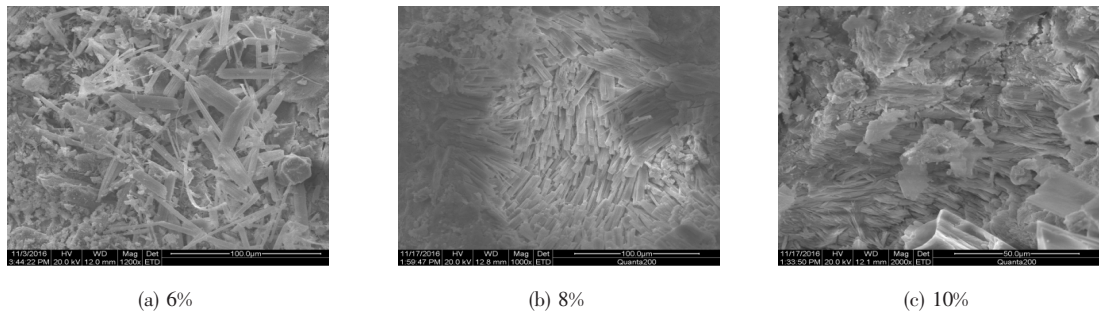


图 8 不同复合缓凝剂掺量下高性能修补材料硬化浆体 SEM 图

网络状结构,尺寸较大的晶相排布稀疏,堆积密实度较低,但其整体堆积密实度高于图 8(a),低于图 8(b)。

对比图 8(a)、(b)、(c),复合缓凝剂掺量为 8% 时水化产物的晶相排布最佳,形成较高的密实度网络堆积状态;缓凝剂掺量为 6% 时,微观形貌中水化结晶相生成量最少,且尺寸相差较多,排列杂乱;当缓凝剂掺量超过 8% 时,磷酸镁浆体的水化反应开始减缓,已生成的水化结晶相开始呈现规则排布,但由于水化放缓,微观断面中残存部分未水化的过烧氧化镁颗粒。究其原因:高性能磷酸镁水泥早期水化,由于水化反应较高,大量水化结晶相生成,一方面大量结晶相附着于过烧氧化镁颗粒的表面阻隔了水化持续时间;另一方面,已经生成的结晶相由于没有充足的时间相互搭接成网络状结构因此相互杂乱排列,致使强度下降;缓凝组分的掺量超过限量后水化反应变缓,水化结晶相的数量较少,强度下降。

## 4 结论

(1) 综合不同碱酸比例下高性能修补材料的抗压强度、黏结强度、抗压强度耐腐蚀发展规律可以得出,碱酸比例为 4:1 时硬化浆体的发展状况较优。

(2) 以碱酸比例 4:1 为基准,综合复合缓凝剂不同掺量下高性能修补材料的抗压强度、黏结强度、抗压强度耐腐蚀发展规律,可以得出,复合缓凝剂掺量为 8% 时硬化浆体的发展状况较优。

(3) 高性能修补材料的最佳配合比例为:碱酸比 4:1,复合缓凝剂 8%,该比例已应用于混凝土结构的破损修补,可施工性、耐久性均满足现场施工要求。

## 参考文献:

- [1] 张磊,黄卫,宗海. 高性能环氧树脂处治水泥混凝土路面裂缝研究[J]. 公路交通科技, 2006, 23(8): 9—13.
- [2] ZHANG D H, JIA D M. Toughness and Strength Improvement of Diglycidyl Ether of Bisphenol A by Low Viscosity Liquid Hyperbranched Epoxy Resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 101(4): 2 504—2 511.
- [3] 胡传群,万式青. 环氧树脂增韧技术进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 4—6.
- [4] 马瑞杰,山颖获,李春轩,等. 混凝土建筑材料用高弹性环氧基裂缝修补材料研究进展[J]. 粘接, 2017, 38(3): 58—61.
- [5] 聂亚楠,王成启. 高缓凝低脆性环氧建筑结构胶的研究[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(1): 77—80.
- [6] 陈玲玲,李玮,慈吉良. 量子点/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3): 133—136.
- [7] 李虹燕,丁铸. 磷铝酸盐水泥修复性能的研究[J]. 功能材料, 2015, 46(12): 12 097—12 100.
- [8] 申爱琴,朱建辉,王晓飞. 聚合物改性超细水泥修补混凝土结构物微裂缝的性能及机理[J]. 中国公路学报, 2006, 19(4): 46—51.
- [9] 何凡. 聚合物改性水泥基修补材料研究[D]. 长沙:中南大学, 2011.
- [10] 耿飞,高培伟,徐少云,等. 高性能丙烯酸类混凝土裂缝修补材料的制备研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2013, 45(2): 255—259.
- [11] 冯英杰,张泽洲. 压力注浆法修补混凝土裂缝的力学分析[J]. 公路工程, 2014, 39(1): 242—245.
- [12] 李军,吕子义,邓初晴. 水下混凝土裂缝修补技术的进展[J]. 新型建筑材料, 2007, 34(10): 9—12.