

Research status of mineral admixtures on properties and mechanism of magnesium phosphate cement

Yue MA¹, Xintao ZHOU¹, Jing HUANG², Zhongqiu LUO^{1*}, Yizhong FU¹, Weihong MU¹,
Luxing WANG¹, Zhoujun SHAO¹

1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650500, China

2. Xichang University, Xichang, Sichuan 615000, China

Abstract: Magnesium phosphate cement (MPC), a new kind of inorganic cementing material, has some special performances such as rapid setting, fast hardening, and low drying shrinkage, etc. It has been widely used in the fields of repair and rehabilitation of civil structures, dental and bone restoration, stabilization of toxic matter or radioactive waste and treatment of wastewater. However, MPC faces some challenges, including high cost, potentially high energy consumption and high heat releasing, etc. For the sustainable development of MPC, it is urgent to address the above problems. In MPC system, the addition of mineral admixtures can not only decrease the preparation cost, but also greatly improve the setting behavior, mechanical properties, water resistance, etc. Based on various research documents on MPC and mineral admixtures, the influence of mineral admixtures such as fly ash, slag, metakaolin and silica fume on the fluidity, setting time, mechanical properties and durability of MPC were discussed. Then, the modification mechanism of MPC with mineral admixtures was also summarized. Finally, the advantages and disadvantages of MPC modified by mineral admixtures were pointed out, and the research direction of MPC modification was prospected according to the actual application requirements.

Key learning points:

- (1) Under a certain dosage range, the mineral admixtures with low activity can significantly prolong the setting time of MPC, while mineral admixtures with hydrophobic or low water requirements are beneficial to improve the fluidity of MPC.
- (2) Due to the micro-aggregate effect, the active compounds of mineral admixtures may participate in the cement hydration and the compressive strength of MPC can be enhanced when the addition content of mineral admixtures was less than 50wt%.
- (3) Mineral admixtures had a significant effect on improving the water resistance of MPC, which can be attributed to the physical and chemical effects.
- (4) The hydration active ingredients CS, C₂S, C₃S and the active oxides such as Al₂O₃, Fe₂O₃ and SiO₂, etc. contained in the mineral admixture can participate in the MPC hydration reaction, thereby affecting the performance of MPC.

Key words: magnesium phosphate cement; mineral admixtures; operability; mechanical properties; durability; modification mechanism

收稿: 2020-05-21, 修回: 2020-07-11, 网络发表: 2020-07-28, Received: 2020-05-21, Revised: 2020-07-11, Published online: 2020-07-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51662024; 21866018); 昆明理工大学引进人才科研启动基金资助项目(编号: KKS201605021); 昆明理工大学分析测试基金(编号: 2016T20160009); 云南科技厅青年基金(编号: 2017FD093); 云南教育厅资助项目(编号: 2017ZZX147); 云南省万人计划“青年拔尖人才”

作者简介: 马越(1996-), 女, 吉林省舒兰市人, 硕士研究生, 研究方向: 固体物资源化利用与安全化处理, E-mail: my960328123@163.com; 罗中秋, 通讯联系人, E-mail: luozhongq@126.com.

引用格式: 马越, 周新涛, 黄静, 等. 矿物掺合料对磷酸镁水泥性能影响及机理研究现状. 过程工程学报, 2021, 21(6): 629-638.

Ma Y, Zhou X T, Huang J, et al. Research status of mineral admixtures on properties and mechanism of magnesium phosphate cement (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(6): 629-638, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220157.

矿物掺合料对磷酸镁水泥性能影响及机理研究现状

马 越¹, 周新涛¹, 黄 静², 罗中秋^{1*}, 符义忠¹, 母维宏¹, 王路星¹, 邵周军¹

1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500

2. 西昌学院, 四川 西昌 615000

摘 要: 磷酸镁水泥(MPC), 具有快硬、早强等优点, 应用于道路抢修、重金属固化等领域, 但其存在凝结时间过快、耐久性差等缺陷。通过矿物掺合料对 MPC 进行改性, 延缓其凝结时间、改善其耐久性的同时, 实现了工业废渣的循环再利用。本工作综述了粉煤灰、矿渣、偏高岭土、硅灰等矿物掺合料对 MPC 流动度、凝结时间、力学性能、耐久性的影响, 并对矿物掺合料改性磷酸镁水泥的机理进行了分析探讨。鉴于目前矿物掺合料改性磷酸镁水泥研究中存在的问题, 并结合实际应用需求, 对 MPC 改性研究及其发展方向进行了展望, 为矿物掺合料改性 MPC 研究提供相关依据。

要 点:

- (1) 活性相对较低的矿物掺合料能显著延长 MPC 凝结时间, 疏水或低需水性的矿物掺合料则有利于提高 MPC 流动度。
- (2) 由于矿物掺合料的微集料效应以及其中存在的活性物质参与 MPC 水化过程, 一定掺量下(低于 50wt%)有利于 MPC 抗压强度发展。
- (3) 矿物掺合料对 MPC 强度保持系数的提高是物理和化学共同作用的结果。
- (4) 矿物掺合料中的水化活性成分 CS, C₂S, C₃S 及无定型矿物相, 可参与 MPC 水化反应, 从而对 MPC 性能产生影响。

关键词: 磷酸镁水泥; 矿物掺合料; 可操作性; 力学性能; 耐久性; 改性机理

中图分类号: TQ172.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)06-0629-10

1 引 言

磷酸镁水泥(Magnesium Phosphate Cement, MPC)是以酸-碱反应为基础, 通过物理/化学作用将氧化镁、磷酸盐、缓凝剂及掺合料等凝结硬化的一种新型胶凝材料。与传统硅酸盐水泥(OPC)相比, MPC 具有快硬、早强、黏结强度高、体积变形小、环境适应性广等特点^[1-5], 多用于工程快速修补、加固与整治, 在防突技术、耐火材料、生物黏结剂及有害物质固化和国防工程建设等方面也具有广阔的应用前景^[6-8]。但因 MPC 水化反应剧烈, 存在凝结时间短、施工可操作性差等缺陷, 同时高反应热使其结构内部温度应力过大, 产生结构缺陷, 从而影响 MPC 的整体防水性和耐久性^[9-14]。另外, 制备 MPC 的氧化镁一般由菱镁矿在 1500℃以上煅烧而成, 该过程消耗大量能量, 导致 MPC 造价较高^[13]。因此, 在满足工程标况下, 降低 MPC 的制备成本和对其改性成为该材料发展的研究热点。

掺入适宜的矿物掺合料对 MPC 进行改性, 不仅能减少自然资源的消耗, 使工业废物循环再生利用, 同时可降低 MPC 的制备成本。但不同的矿物掺合料对 MPC 改性效果不同, 其归因于不同矿物掺合料在 MPC 体系

中具有不同的作用, 如形态、吸附、微集料和活性等作用, 这些作用影响 MPC 水化进程和性能。因此, 基于国内外相关研究文献分析, 本工作就矿物掺合料对 MPC 流动度、凝结时间、力学性能和耐久性的影响进行了综述, 并对其改性机理进行了归纳分析。以期后续矿物掺合料改性 MPC, 尤其是在矿物复合改性研究中矿物掺合料的筛选提供前期的基础数据及理论依据。

2 矿物掺合料对 MPC 性能的影响

2.1 矿物掺合料对 MPC 凝结时间和流动度的影响

凝结时间和流动度是衡量胶凝材料可操作性的主要指标。对 MPC 而言, 矿物掺合料具有一定的惰性和微集料效应, 在一定掺量范围下, 具有延长 MPC 凝结时间、改善体系流动度的作用。文献[14,15]就不同矿物掺合料对 MPC 凝结时间和流动度的影响进行了研究, 本工作对其结果进行了总结, 如图 1 所示。从图 1(a)可以看出, MPC 浆体凝结时间随粉煤灰(FA)、磷渣粉(PSP)、钢渣粉(SSP)掺量的增加而延长, 而矿渣粉(SLAG)、硅灰(SF)的掺入对 MPC 的凝结时间影响不大, 在一定的掺量下甚至会加速 MPC 的凝固。由图 1(b)可知, MPC 浆体的流动度随 FA, SLAG, PSP, SSP 掺量增

加呈先增后减趋势, 掺 30wt% PSP 的水泥浆体流动度可达 262 mm, 而随 SF 掺量增加浆体流动度急剧下降。FA 玻璃微珠的滚动作用及 SLAG 和 PSP 对原料颗粒的粒度分布效应增加了浆体的流动度, 而 SF 由于需水量较大导致流动度下降。结果表明, 矿物掺合料对 MPC 凝结时间和流动度均具有显著影响, 凝结时间越长和流动度越大, 说明该掺合料对 MPC 操作性影响越显著。仅考虑材料凝结时间延长程度, 强弱顺序为 SSP>PSP>FA

>SLAG>SF; 仅考虑流动度改善情况, 影响的强弱顺序为 PSP, SLAG, FA 较为接近且优于 SSP, SF; 通过对其进行综合分析可知, 即 FA, PSP 影响较大, SLAG, SSP 次之, SF 最差。综上所述发现, 矿物掺合料对 MPC 凝结时间的作用主要受自身活性、对 MPC 原料的稀释作用、改变体系 pH、生成沉淀阻碍体系水化等的影响, 而 MPC 流动度的大小主要归因于自身形态效应、对原料粒度分布的改善、原料需水性等。

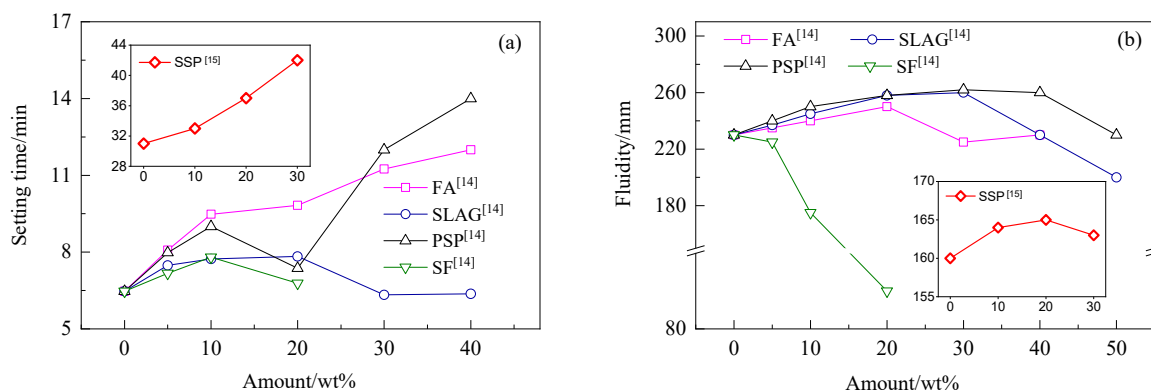


图1 矿物掺合料对 MPC 凝结时间和流动度的影响

Fig.1 Effect of mineral admixtures on the setting time and fluidity of MPC

2.2 矿物掺合料对 MPC 抗压强度的影响

基于掺合料粒度普遍较细, 在一定掺量下, 可通过微集料填充效应及其水化活性, 改善水泥类材料的密实度, 以提高其抗压强度。近年来, 众多学者^[16-20]对镍铁渣(NIS)、钢渣粉(SSP)、矿渣(SLAG)、粉煤灰(FA)、偏高岭土(MK)等矿物掺合料对 MPC 抗压强度的影响进行了研究, 通过对其总结, 如图 2 所示。由图可得出, (1) MPC 中添加 NIS 或 SSP 时, MPC 强度发展趋势较接近, 随掺量增加, 抗压强度均呈先增大后减小, 相对于材料长期强度, 其对 MPC 早期强度(3 d)影响更显著; 掺量为 20wt%情况下, 3 和 28 d 抗压强度均可达 65 MPa 以上。添加 NIS 或 SSP 后, 材料强度的增强主要源于 NIS 和 SSP 的微集料效应和水化活性, 以及对整体物料粒度分布的改善, 而 NIS 的添加同时可减少用水量, 从而降低体系孔隙率和改善体系孔结构, 利于材料早期强度发展。(2) 对于 FA, 材料抗压强度整体变化趋势与添加 NIS 和 SSP 时一致, 但其对材料早期和后期强度的影响规律与前者相反, 即 FA 对材料早期抗压强度(3 d)影响较弱, 对中后期强度(7, 28 d)的改善作用明显增强, FA 掺量为 50wt%时, 材料 3, 7, 28 d 抗压强度分别为 38, 49, 66 MPa。对强度贡献的主要原因是, 早期强度的提高主要是 FA 的微集料填充效应及形态效应, 后期强度

的增强为 FA 参与体系水化反应, 生成 $\text{CaK}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$ 等产物, 从而提高抗压强度。(3) MPC 中添加 SLAG 时, 材料强度变化趋势与(1)和(2)不同, 在低掺量($\leq 20\text{wt}\%$)情况下, SLAG 对材料抗压强度几乎无影响, 之后随 SLAG 掺量增加急剧下降, 掺量过高时, 由于对物料的稀释作用, 导致对抗压强度起决定作用的主水化产物的生成量降低, 从而使材料抗压强度显著降低。(4) MPC 中添加 MK 时, MK 对材料的抗压强度的影响接近 SLAG, 在掺量 $\leq 30\text{wt}\%$ 情况下, MK 对材料抗压强度几乎无影响, 之后随 MK 掺量增加, 抗压强度降低。由此可见, 矿物掺合料种类及掺量对 MPC 抗压强度的影响有很大差异。MPC 中添加适宜掺量的 NIS 或 SSP 利于 MPC 早期强度的发展, 而添加适宜的 FA 可显著增强材料的后期强度。基于此, 在 MPC 后续研究中, 可考虑按一定的比例复合加入 NIS, FA 或 SSP 等多种矿物掺合料, 以实现 MPC 早期和后期强度的均衡增长。

2.3 矿物掺合料对 MPC 抗折强度的影响

MPC 韧性较差已成为限制其广泛使用的重要因素之一, 如何提高抗折强度是其大范围应用所面临的问题。为此, 众多学者^[21-24]考察了矿渣(SLAG)、粉煤灰[FA1, FA21, FA22 (为不同文献中所使用的粉煤灰, 来源不同、组成相似)]、偏高岭土(MK)等对 MPC 抗折强度

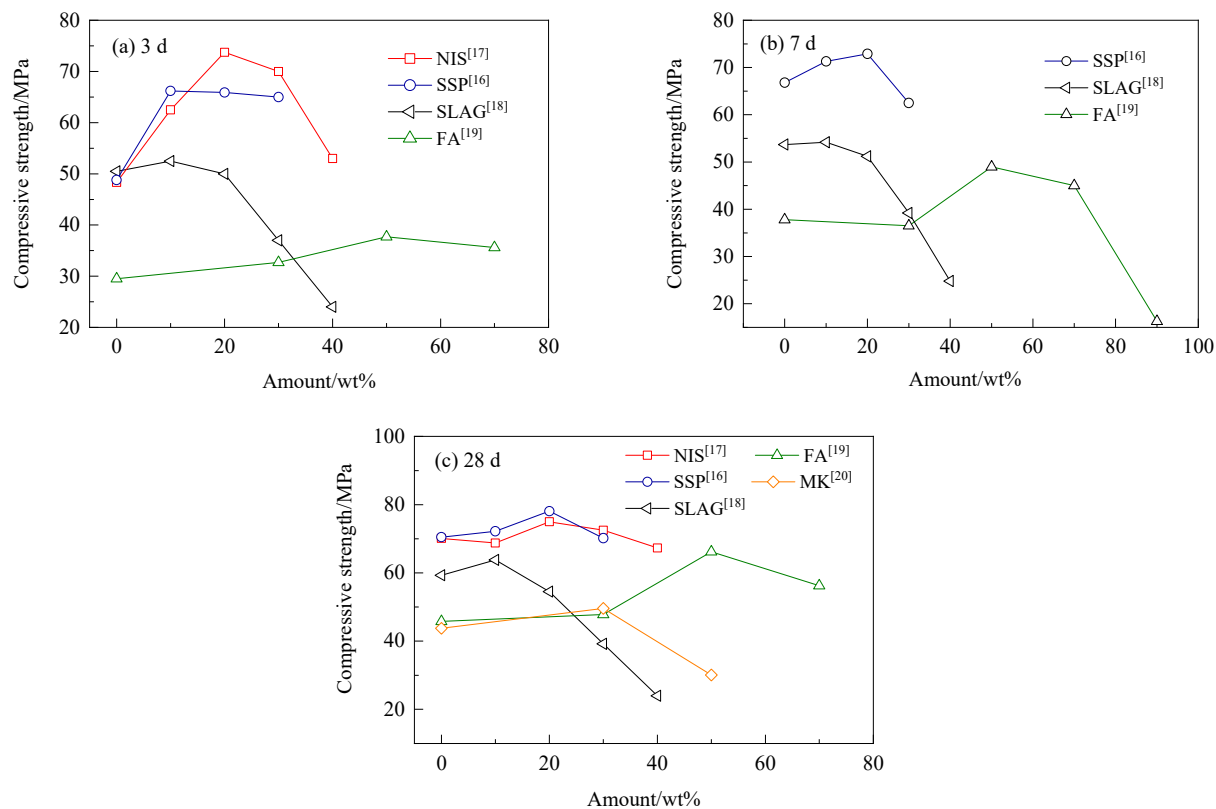


图 2 矿物掺合料对 MPC 抗压强度的影响

Fig.2 Effect of mineral admixtures on the compressive strength of MPC

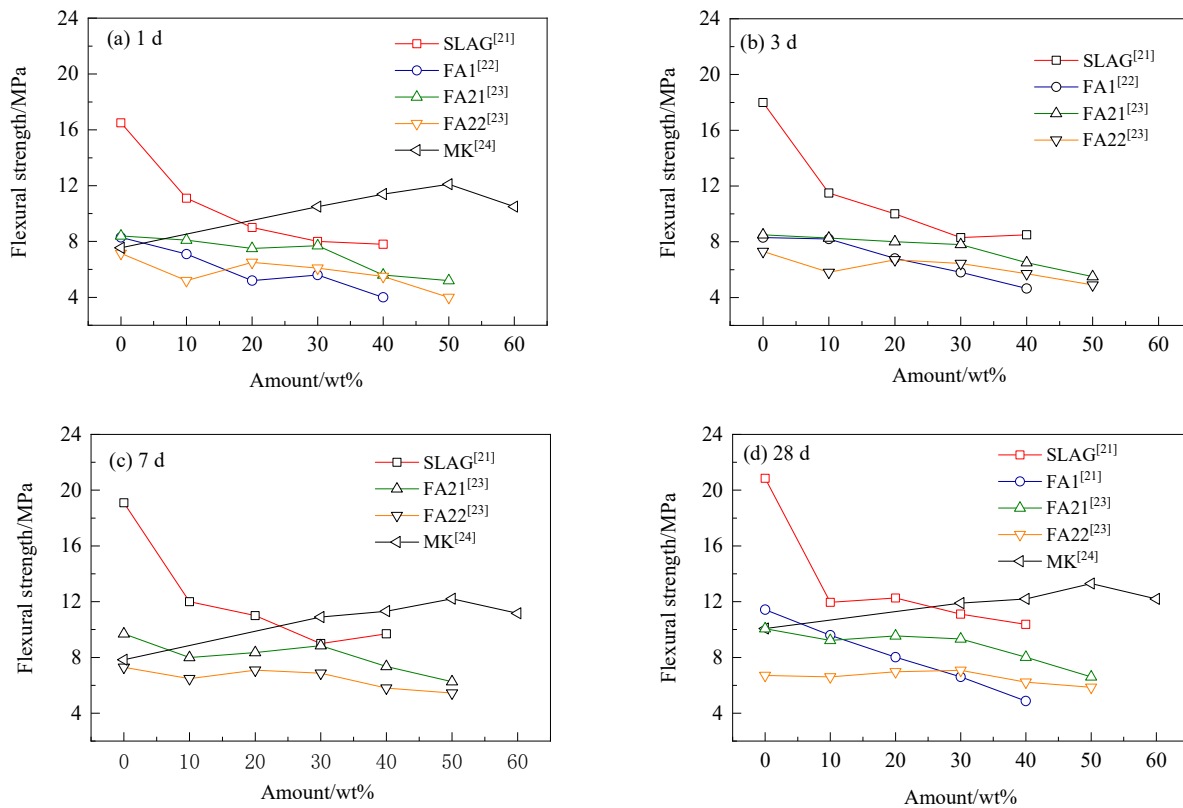


图 3 矿物掺合料对 MPC 抗折强度的影响

Fig.3 Effect of mineral admixtures on the flexural strength of MPC

的影响,通过对研究结果进行总结,如图 3 所示。从图可以看出,除偏高岭土(MK)外,矿渣(SLAG)、粉煤灰(FA1, FA21, FA22)均不利于 MPC 抗折强度的发展,其中 SLAG 不利影响尤为突出。在 MPC 中掺入 SLAG 和 FA,材料抗折强度随掺量增加基本呈降低趋势。而在 MPC 中掺入 MK 时, MPC 的抗折强度呈先增后降的趋势,但其对 MPC 抗折强度的增强能力变化不明显,在掺量 30wt%~60wt%范围内,材料 28 d 抗折强度均维持在 12~14 MPa 之间,高于未添加材料 2~4 MPa。由于绝大多数矿物掺合料不利于 MPC 抗折强度发展或对其增强能力薄弱,所以目前主要是通过掺加少量(5wt%以下)的玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维和钢纤维等改善 MPC 抗折强度^[25-29]。

2.4 矿物掺合料对 MPC 耐久性的影响

MPC 的耐久性主要包括耐水性、耐腐蚀、抗冻性、收缩等指标,但目前文献关于矿物掺合料对 MPC 耐久性的影响研究主要集中在耐水性和耐腐蚀性方面。

2.4.1 矿物掺合料对 MPC 耐水性的影响

与普通硅酸盐水泥(OPC)相比, MPC 在水环境下的强度损失较严重,即耐水性能较差,因此通过改性提高其耐水性对 MPC 的应用推广具有一定的现实意义^[30]。在研究过程中,常以强度保持系数为耐水性的评价指标,其计算公式见式(1)^[18]。

$$W_n=R_{cn}/R_n \tag{1}$$

式中, W_n 为水中浸泡 n 天后的强度保持系数, R_{cn} 为水中浸泡 n 天后湿样品的抗压强度, R_n 为空气环境养护 n 天后干燥样品的抗压强度。

近年来有关矿物掺合料种类及掺量对 MPC 耐水性的影响总结见表 1。由表可知,不同矿物掺合料和掺量对 MPC 强度保持系数(W_n)的影响规律如下: (1) 可提高 MPC 耐水性的矿物掺合料主要包括粉煤灰、偏高岭土、矿渣、钢渣粉和硅灰等。(2) W_n 值随粉煤灰、偏高岭土和粉煤灰+硅灰掺量的增加呈先增后减趋势,随矿渣和钢渣粉掺量的增加呈上升趋势,其适宜添加量分别为粉煤灰 40wt%~60wt%、偏高岭土 30wt%、矿渣 40wt%、钢渣粉 0wt%~30wt%、粉煤灰+硅灰 5/5~5/10 (在 5/5~5/10 掺量下,材料后期 56 d 的强度保持率不会降低,而 5/15~10/10 掺量下,56 d 的强度保持率降低,不利于材料长久耐水性提升)。(3) 以试样浸泡 28 d 的 W_{28d} 值为评判依据,得出矿渣对 MPC 强度保持系数贡献最大,之后依次为钢渣粉、粉煤灰/硅灰、粉煤灰、偏高岭土。MPC 耐水性差是由于水泥表面上未反应的磷酸盐置于水环境时会发生溶解,使所处水环境呈弱酸性^[35],在弱酸性水环境中,材料主要水化产物鸟粪石发生水解,致使材料孔隙和裂纹增多[图 4(b)],抗压强度降低^[34]。而活性较高的矿物掺合料在空气或水养护条件下,发生连续水化反应,生成的胶凝性产物及无定型产物能够填充主水化产物(鸟粪石)产生的孔隙及裂纹[图 4(c), 4(d)],这种作用在水养护条件下尤为突出[图 4(d)],最终改善体系微观结构,降低主水化产物溶出带来的负面影响,从而提高 MPC 耐水性能。矿物掺合料对 MPC 耐水性的改善具有显著效果,对 MPC 强度保持系数(W_n)的提高是物理和化学作用的共同影响。物理作用是指矿物掺合料由于粒度较细,能填充 MPC 体系内部的孔隙和裂缝,改善孔结构,从而提高材料耐水性。化学作用

表 1 矿物掺合料种类及掺量对 MPC 耐水性的影响
Table 1 Effects of mineral admixtures type and amount on water resistance of MPC

Specie	W_n	Amount/wt%							Ref.
		0	10	20	30	40	50	60	
FA	W_{28d}	0.88	0.90	0.92	0.93	0.94	0.93	0.92	[31]
	W_{60d}	0.82	0.86	0.88	0.88	0.90	0.90	0.92	
MK	W_{2d}	0.61	0.72	0.72	0.82	0.76	—	—	[32]
	W_{28d}	0.81	0.89	0.92	1.08	1.54	—	—	
SLAG	W_{60d}	0.80	0.91	0.97	1.28	1.75	—	—	[18]
	W_{1d}	0.98	1.01	1.01	1.02	—	—	—	
SSP	W_{3d}	0.99	1.00	1.00	1.03	—	—	—	[33]
	W_{7d}	0.89	0.94	0.95	1.05	—	—	—	
	W_{28d}	0.80	0.90	0.96	0.99	—	—	—	
	W_{56d}	0.80	0.90	0.96	0.99	—	—	—	
FA/SF	W_{3d}	0.86(0/0)	0.90(5/5)	0.94(5/10)	0.94(5/15)	0.96(10/5)	1.00(10/10)	0.93(10/15)	[34]
	W_{7d}	0.85	0.98	0.98	0.98	1.01	1.03	0.98	
	W_{28d}	0.81	0.97	0.95	0.94	0.96	0.97	0.92	
	W_{56d}	0.74	0.972	0.95	0.93	0.95	0.94	0.91	

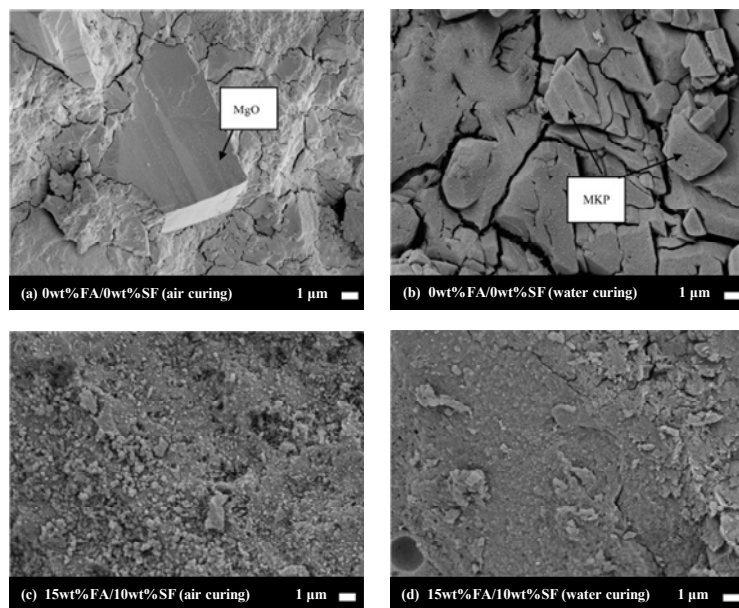


图 4 空气养护和水养护 56 d MPC 的 FSEM 对比图^[34]

Fig.4 FSEM comparison images of MPC after air or water curing 56 d^[34]

是指矿物掺合料中的钙、硅、铝等活性成分与 MPC 体系发生反应,反应产物能够进一步填充空隙,增强体系固相键合,活性成分还能够消耗未反应完的磷酸盐,降低磷酸盐所带来的负面影响。

2.4.2 矿物掺合料对 MPC 耐腐蚀性的影响

矿物掺合料对 MPC 耐腐蚀性能的影响是其对 MPC 内部孔隙的填充作用及其活性成分参与 MPC 体系水化的程度。Li 等^[36]和曾翠云等^[37]考察了掺加粉煤灰、石英砂对 MPC 耐盐性的影响,发现无论是浸泡在 Na_2SO_4 溶液还是 NaCl 溶液,所有样品抗压强度均降低,其中浸泡在 NaCl 溶液中的样品抗压强度降低得更显著。添加石英砂对 MPC 微观结构的致密性有负面影响,浸泡后掺入石英砂样品的强度损失大于空白对照样。而掺入粉煤灰可改善 MPC 样品的致密性,强度损失小于空白对照样。随养护时间延长,粉煤灰会参与 MPC 体系的水化,生成的产物细化内部微观结构,从而提高 MPC 的耐盐性;而石英砂在 MPC 体系中的作用与微集料效应相同,石英砂颗粒边缘与 MPC 浆料形成界面过渡区,随着时间的推移溶液通过过渡区渗透到样品内部,从而降低 MPC 的耐盐性。Tan 等^[18]考察了矿渣(SLAG)掺量对 MPC 耐海水性能的影响,浸泡 28 和 60 d 的强度保持系数随 SLAG 掺量增加而提高,当掺量超过 30wt% 时,28 和 60 d 的强度保持系数均超过 1.00;当 SLAG 掺量为 40wt% 时,试样 28 和 60 d 的强度保持系数达最高值,分别为 1.25 和 1.24。作者认为,SLAG 的掺入提高了 MPC 结构密度,有效降低了水合产物在水中的溶

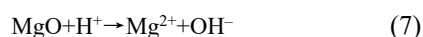
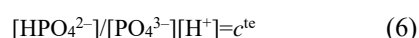
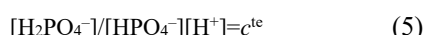
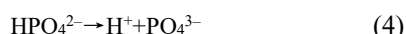
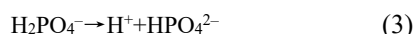
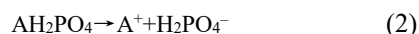
解,且 SLAG 与 MPC 在水中的连续水合使 MPC 中存在的非晶相鸟粪石转变为晶相,利于机械强度的提高,从而显著改善 MPC 的耐海水性。此外,Yu 等^[38]考察了石灰石粉末(LS)和硅粉(SF)对 MPC 耐海水性的影响。掺有 LS 和 SF 的空气水化 3 d+海水浸泡 60, 90, 180 和 360 d 的 MPC 试样抗压强度保持率均高于未掺 LS 和 SF 的空白对照组。由此可见,添加硅粉、石灰石粉末、矿渣、粉煤灰均可提高 MPC 抵抗海水侵蚀的能力,说明矿物掺合料对 MPC 耐腐蚀性能的改善表现出良好的潜力, MPC 耐腐蚀性的提高拓宽了其在海洋建设中的可能性。

综合分析矿物掺合料对 MPC 性能的影响可知,在 MPC 中掺入粉煤灰、磷渣粉等时,基于自身活性对 MPC 原料的稀释作用、生成沉淀阻碍体系水化等特性,可显著提高浆体流动度和延长浆体凝结时间,改善 MPC 可操作性;适量掺加镍铁渣、钢渣粉、粉煤灰等时,掺合料在水泥浆体中分散良好,能够填充水泥结构内部的孔隙和裂缝,提高材料机械强度。另外,在 MPC 中掺入矿渣、粉煤灰等时,也可增强材料的耐水和耐腐蚀性。

3 矿物掺合料改性 MPC 机理研究

MPC 是以未完全反应的 MgO 颗粒为基体,主要水化产物磷酸盐($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为胶结料,凝结硬化形成化学键合陶瓷体^[39]。通常将 MPC 水化硬化分为三个阶段^[40,41]。阶段 I:磷酸盐($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$)的溶解。当 MPC 一旦与水拌和,磷酸盐即刻溶解释放 NH_4^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 或 K^+ , 形成低

pH 环境体系, 溶解方程见式(2)、(3)和(4), 式中 A 代表 NH_4 或 K。在不同 pH 下, H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 所占百分比按式(5)和(6)计算。阶段 II: MgO 的溶解, 见式(7)。在低 pH 环境中, MgO 颗粒表面受到 H^+ 攻击不断溶解释放 Mg^{2+} 。阶段 III: MPC 硬化体的形成。随着 Mg^{2+} 不断溶出, 体系 pH 不断上升, 溶液中的 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 或 A^+ 等离子开始反应生成水化产物, 其水化产物不断结晶生长, 并胶结未反应完的 MgO 颗粒, 最终形成高强硬化体。



众多学者对矿物掺合料改性 MPC 机理进行了研究。Qin 等^[42]研究发现偏高岭土能为 MPC 水化产物的结晶提供许多位置, 促进晶体有序生长, 从而减少体系内部裂纹的产生, 提高材料致密性。尽管偏高岭土的物理效应在 MPC 中起主导作用, 但通过 BSE 分析仍能发现偏高岭土的溶解和化学反应。Lü 等^[43]研究发现粉煤灰和偏高岭土可参与 MPC 的水化反应, 其中存在的硅铝酸盐玻璃相与磷酸盐反应, 产生富含 Al 和 Si 的主水化产物混合相, 增强体系混合程度和结构致密性。Xie 等^[44]发现添加钢渣后的 MPC 中有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成, 原因可能为游离 CaO 在水中发生水化反应, 也可能是钢渣中 C_2S 和 C_3S 的水化反应生成 C-S-H 凝胶过程产生。Xu 等^[45]研究发现硅灰石会参与 MPC 的水化, 水化产物除鸟粪石外, 还有无定型羟基磷灰石和 M-S-H (硅酸镁水合物) 产生。Wang 等^[46]发现矿渣中含有的 CS 和 C_2S 等矿物, 同样会参与 MPC 的水化反应, 生成 C-S-H 凝胶。Liu 等^[47]研究发现铝土矿中的氧化铝参与 MPC 水化反应, 氧化铝会与磷酸盐反应先生成中间产物非晶相 $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (磷酸铝水合物), 并随着反应进行转化为最终产物 AlPO_4 , 如图 5 所示(图中 B0~B40 表示铝土矿掺量为 0wt%~40wt%)。Jiang 等^[48]指出, 具有火山灰活性的矿物掺合料的掺入并不会改变 MPC 水化体系的主要物相组成。林玮等^[49]研究指出, 除三大效应外, 粉煤灰在 MPC 中还存在一种独有的吸附效应, 即粉煤灰具有吸附溶液中磷酸根离子的能力, 可延缓水化产物生成和水化热的释放。

分析现有文献可发现, 矿物掺合料中的水化活性成

分主要为 CS , C_2S , C_3S 等, 这些物相通过碱激发发生水化反应, 进而影响 MPC 水化硬化阶段 III, 参与体系水化反应, 生成具有胶凝性的产物, 反应方程见式(8)~(10)。此外, 掺合料中通常含 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 等活性氧化物, 这些物质也能与 MPC 体系发生反应, 生成 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Al}_3\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_3\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 等无定型产物[式(11)~(14)]。这些无定型水化产物填充于孔隙中, 降低材料孔隙率, 增强界面之间的黏结强度, 起到改善 MPC 性能的作用^[50-53]。

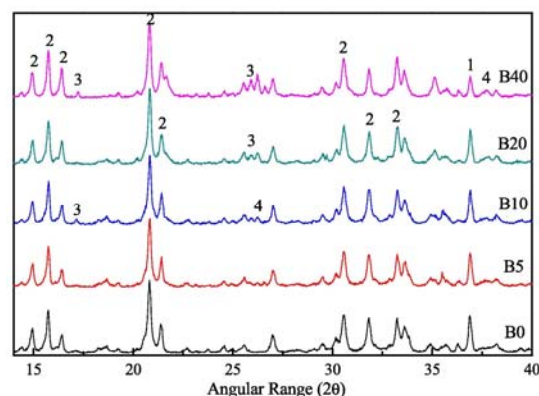
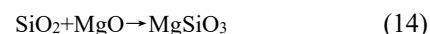
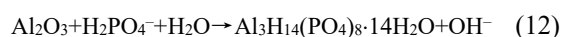
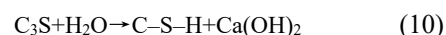
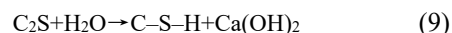
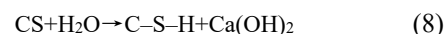


图5 XRD 分析^[47] (1: MgO , 2: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3: AlPO_4 , 4: 无定型产物)

Fig.5 XRD analysis^[47] (1: MgO , 2: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3: AlPO_4 , 4: Amorphous)



结合 MPC 水化机理可知, 在 MPC 中添加矿物掺合料, 掺合料在 MPC 水化过程中发挥着重要作用, 遇水溶解后对体系 pH 的细微改变直接影响 MPC 水化反应前两个阶段(I 和 II)。活性掺合料中的活性成分可参与水化反应, 消耗部分磷酸盐, 生成少量含 Ca, Fe, Al 等元素的水化产物, 影响 MPC 水化硬化反应的最后一个阶段(III), 其作用机理如图 6 所示。矿物掺合料在 MPC 中的作用, 可归纳为形态效应、吸附效应、微集料效应和活性效应, 通过合理搭配矿物掺合料, 有望利用不同矿物掺合料效应间的叠加影响 MPC 水化进程从而改善其性能。

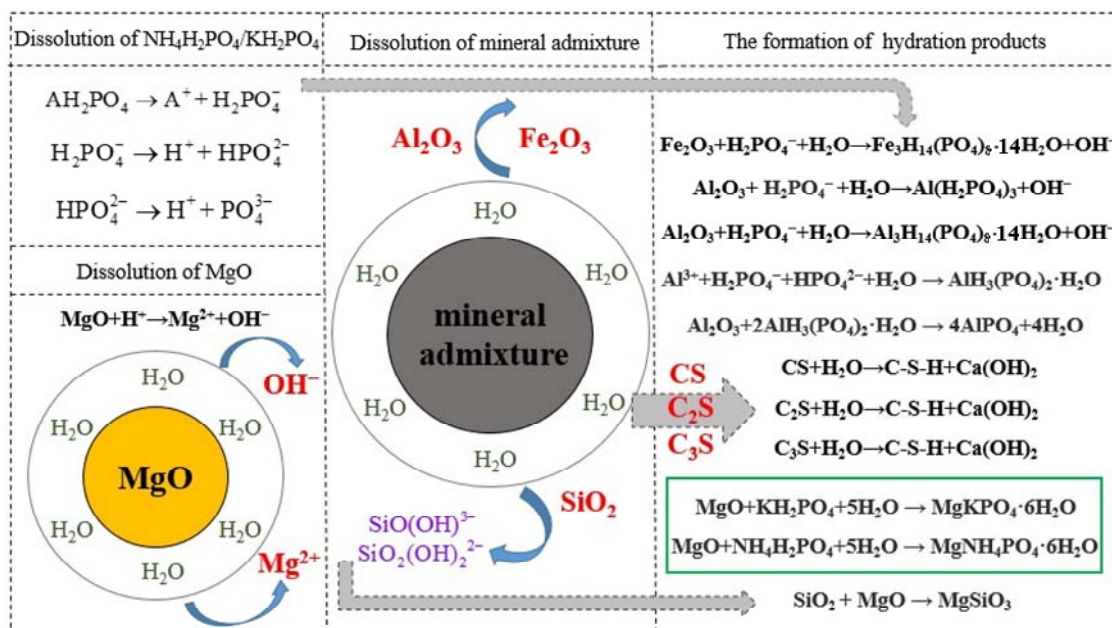


图 6 矿物掺合料对 MPC 的作用机理图

Fig.6 Mechanism of action of mineral admixtures on MPC

4 总结与展望

MPC 具有快硬、早强等优点,应用于道路抢修、金属固化等领域,但其存在凝结时间过快、耐久性差等缺陷。通过添加矿物掺合料对 MPC 进行改性,不仅可延缓浆体凝结时间、改善其耐久性,同时可实现工业废渣的循环再利用,降低 MPC 的制备成本。对相关文献进行归纳整理发现,普遍采用的矿物掺合料主要有矿渣、粉煤灰、偏高岭土、镍铁渣和钢渣粉等,这些矿物掺合料的添加会对 MPC 的流动度、凝结时间、力学性能和耐久性及其水化机理等产生影响:

(1) 矿物掺合料延缓 MPC 凝结时间和提高其流动度的主要原因为掺合料对 MPC 的稀释作用、对体系 pH 值的影响及自身的形态效应。

(2) 矿物掺合料对 MPC 耐水性的影响与其活性密切相关。对比发现,矿渣对 MPC 耐水性的改善最为明显,其后依次是钢渣粉、粉煤灰/硅灰、粉煤灰、偏高岭土。MPC 耐水性的提高是物理填充作用和掺合料水化反应共同作用的结果。

(3) 鉴于不同矿物掺合料对 MPC 性能影响效果存在差异,可根据具体要改善的性能,选择合适的矿物掺合料,同时可开展多种矿物掺合料的复合研究,达到综合改善 MPC 性能的目的。

(4) 矿物掺合料在改善 MPC 耐水性和耐腐蚀性能上发挥着积极作用,继续开展相关研究可为其在堤坝、

河坝及海洋建设等领域的应用提供理论依据。

参考文献

- [1] Martinola G, Meda A, Plizzari G A, et al. Strengthening and repair of RC beams with fiber reinforced concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32(9): 731-739.
- [2] Mechtcherine V. Novel cement-based composites for the strengthening and repair of concrete structures [J]. Construction and Building Materials, 2013, 41: 365-373.
- [3] Ehidi R, Weinstein R D, Fleischer A S. The shape stabilization of paraffin phase change material to reduce graphite nanofiber settling during the phase change process [J]. Energy Conversion and Management, 2012, 57: 60-67.
- [4] Yang Q B. Durability and applications of magnesium phosphate material for rapid repair of pavements [J]. Advanced Materials Research, 2013, 857: 81-89.
- [5] 秦国新, 焦宝祥. 磷酸镁水泥的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(4): 1075-1079, 1085.
- [6] Qin G X, Jiao B X. Review of magnesium phosphate cement performance [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(4): 1075-1079, 1085.
- [7] Lang L, Duan H J, Chen B. Properties of pervious concrete made from steel slag and magnesium phosphate cement [J]. Construction and Building Materials, 2019, 209: 95-104.
- [8] Mestres G, Aguilera F S, Manzanares N, et al. Magnesium phosphate cements for endodontic applications with improved long-term sealing ability [J]. International Endodontic Journal, 2014, 47(2): 127-139.
- [9] Pan Z, He L, Qiu L, et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 58: 140-147.
- [9] Fang Y, Cui P, Ding Z, et al. Properties of a magnesium phosphate

- cement-based fire-retardant coating containing glass fiber or glass fiber powder [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 162: 553–560.
- [10] Zhang S Y, Shi H S, Huang S W, et al. Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 111(1): 35–40.
- [11] Yao Y, Wang Z D, Wang L. Durability of concrete under combined mechanical load and environmental actions: a review [J]. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 2012, 1(1/2): 2–15.
- [12] 张启志. 磷酸镁水泥水化机理的研究现状 [J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(11): 63–66.
- Zhang Q Z. Research status of hydration mechanism of magnesium phosphate cement [J]. *New Building Materials*, 2018, 45(11): 63–66.
- [13] Wu C Y, Chen C, Zhang H F, et al. Preparation of magnesium oxysulfate cement using magnesium-rich byproducts from the production of lithium carbonate from salt lakes [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 172: 597–607.
- [14] 李春梅, 王培铭, 王安, 等. 掺合料对磷酸镁水泥的性能影响及机理研究 [J]. *混凝土*, 2015, (1): 115–117.
- Li C M, Wang P M, Wang A, et al. Effect of admixtures on properties of magnesium phosphate cement and the mechanism [J]. *Concrete*, 2015, (1): 115–117.
- [15] Wen J B, Tang X S, Huang G H, et al. Influencing factors of setting time about magnesium phosphate cement [J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 727: 1035–1040.
- [16] Yang J M, Lu J W, Wu Q S, et al. Influence of steel slag powders on the properties of MKPC paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 159: 137–146.
- [17] Wang Q, Yu C J, Yang J M, et al. Influence of nickel slag powders on properties of magnesium potassium phosphate cement paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 205: 668–678.
- [18] Tan Y S, Yu H F, Li Y, et al. The effect of slag on the properties of magnesium potassium phosphate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 126: 313–320.
- [19] Xu B W, Lothenbach B, Ma H Y. Properties of fly ash blended magnesium potassium phosphate mortars: effect of the ratio between fly ash and magnesia [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 90: 169–177.
- [20] Mo L W, Lü L M, Deng M, et al. Influence of fly ash and metakaolin on the microstructure and compressive strength of magnesium potassium phosphate cement paste [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 111: 116–129.
- [21] 侯磊, 李金洪, 王浩林. 矿渣磷酸镁水泥的力学性能和水化机理 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2011, 30(4): 721–726.
- Hou L, Li J H, Wang H L. Mechanical property and hydration mechanism of slag blended magnesium phosphate cement [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2011, 30(4): 721–726.
- [22] 张思宇, 施惠生, 黄少文. 粉煤灰掺量对磷酸镁水泥基复合材料力学性能影响 [J]. *南昌大学学报(工科版)*, 2009, 31(1): 80–82.
- Zhang S Y, Shi H S, Huang S W. Effect of content of fly ash on mechanical performances of magnesium phosphate cement-based composites [J]. *Journal of Nanchang University (Engineering & Technology)*, 2009, 31(1): 80–82.
- [23] Li D X, Feng C H. Study on modification of the magnesium phosphate cement-based material by fly ash [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 150/151: 1655–1661.
- [24] Lu X, Chen B. Experimental study of magnesium phosphate cements modified by metakaolin [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 719–726.
- [25] Li Y, Li Y Q, Shi T F, et al. Experimental study on mechanical properties and fracture toughness of magnesium phosphate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 96: 346–352.
- [26] Feng H, Chen G, Gao D Y, et al. Mechanical properties of steel fiber-reinforced magnesium phosphate cement mortar [J]. *Advances in Civil Engineering*, 2018, (3): 1–11.
- [27] 方圆, 陈兵. 玻璃纤维对磷酸镁水泥砂浆力学性能的增强作用及机理 [J]. *材料导报*, 2017, 31(24): 6–9.
- Fang Y, Chen B. The enhancement and mechanism of glass fiber on mechanical properties of magnesium phosphate cement mortar [J]. *Materials Review*, 2017, 31(24): 6–9.
- [28] 贾兴文, 司端科, 张新, 等. 碳纤维增强磷酸镁水泥砂浆的力学性能研究 [J]. *材料导报*, 2016, 30(22): 138–142.
- Jia X W, Si D K, Zhang X, et al. Mechanical properties of carbon fiber reinforced magnesium phosphate cement mortar [J]. *Materials Review*, 2016, 30(22): 138–142.
- [29] Qin J H, Qian J S, Li Z, et al. Mechanical properties of basalt fiber reinforced magnesium phosphate cement composites [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 188: 946–955.
- [30] 毛敏. 磷酸镁水泥耐水性机理与改性研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2012: 6–7.
- Mao M. Research on mechanism and improvement of water resistance of magnesium phosphate cement [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012: 6–7.
- [31] Li Y, Chen B. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 47: 977–983.
- [32] Yi G, Ma C, Long G C, et al. Effects of metakaolin on a novel aerated magnesium phosphate cement with high early strength [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 187: 1130–1133.
- [33] Jiang Y, Ahmad M R, Chen B, et al. Properties of magnesium phosphate cement containing steel slag powder [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 195: 140–147.
- [34] Zheng D D, Ji T, Wang C Q, et al. Effect of the combination of fly ash and silica fume on water resistance of magnesium-potassium phosphate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 106: 415–421.
- [35] Li D X, Li P X, Feng C H. Research on water resistance of magnesium phosphate cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2009, 12(5): 505–510.
- [36] Li Y, Shi T F, Li J Q. Effects of fly ash and quartz sand on water-resistance and salt-resistance of magnesium phosphate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 105: 384–390.
- [37] 曾翠云, 万德刚, 董峰亮, 等. 粉煤灰改性磷酸镁水泥耐久性能的试验研究 [J]. *粉煤灰综合利用*, 2017, 3: 27–30, 34.
- Zeng C Y, Wan D G, Dong F L, et al. Experimental study on durability of fly ash modified magnesium phosphate cement [J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2017, 3: 27–30, 34.
- [38] Yu C J, Wu Q, Yang J M. Effect of seawater for mixing on properties of potassium magnesium phosphate cement paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 155: 217–227.
- [39] Chau C K, Qiao F, Li Z J. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(6): 2911–2917.

- [40] Soudée E, Péra J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(2): 315–321.
- [41] Rouzic M L, Chaussadent T, Platret G, et al. Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 91: 117–122.
- [42] Qin Z, Ma C, Zheng Z, et al. Effects of metakaolin on properties and microstructure of magnesium phosphate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 234: 117353.
- [43] Lü L M, Huang P, Mo L W, et al. Properties of magnesium potassium phosphate cement pastes exposed to water curing: a comparison study on the influences of fly ash and metakaolin [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 203: 589–600.
- [44] Xie M Y, Li Z G, Li Y, et al. Study on the Improvement of water resistance of magnesium phosphate cement by steel slag [J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2018, 409: 012031.
- [45] Xu B, Lothenbach B, Winnefeld F. Influence of wollastonite on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 131: 106012.
- [46] Wang Z, Ding Y K, Li S R. Influence of slag on water resistance of magnesia phosphate cement [J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1096: 387–391.
- [47] Liu Y, Qin Z, Chen B. Influence of low-grade bauxite on the properties of magnesium phosphate cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 242: 118052.
- [48] Jiang Z W, Qian C, Chen Q. Experimental investigation on the volume stability of magnesium phosphate cement with different types of mineral admixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 157: 10–17.
- [49] 林玮, 孙伟, 李宗津. 磷酸镁水泥中的粉煤灰效应研究 [J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(6): 716–721.
- Lin W, Sun W, Li Z J. Study on the effects of fly ash in magnesium phosphate cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2010, 13(6): 716–721.
- [50] Haque M A, Chen B. Research progresses on magnesium phosphate cement: a review [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 211: 885–898.
- [51] Rao M J, Lin Y Q, Yang H Q, et al. Effect of phosphorous slag on microstructure and hydration mechanism of cement-based materials [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2016, 13(7): 4764–4770.
- [52] Shi Y W, Chen B, Ahmad M R. Effects of alumina as an effective constituent of metakaolin on properties of magnesium phosphate cements [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019, 31(8): 04019147.
- [53] Ahmad M R, Chen B. Experimental investigation on the volume stability of magnesium phosphate cement with different types of mineral admixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 190: 466–478.