

磷酸镁水泥的研究进展及应用前景

刘湜田, 范家东

扬州大学建筑科学与工程学院, 江苏 扬州

收稿日期: 2022年5月6日; 录用日期: 2022年5月24日; 发布日期: 2022年5月31日

摘要

磷酸镁水泥是由过烧氧化镁、磷酸盐、缓凝剂组成的一种新型无机胶凝材料。它具有水化速度快、早期强度高、粘结性好、收缩小、耐磨及抗冻性好等优点。但其耐水性能较差、成本较高。本文主要对磷酸镁的原材料组成、水化机理、物理力学性能和耐久性能以及应用前景进行了阐述。

关键词

磷酸镁水泥, 水化机理, 力学性能, 耐久性

Research Progress and Application Prospect of Magnesium Phosphate Cement

Haotian Liu, Jiadong Fan

College of Architectural Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou Jiangsu

Received: May 6th, 2022; accepted: May 24th, 2022; published: May 31st, 2022

Abstract

Magnesium phosphate cement (MPC) is a new type of inorganic cementitious material composed of overburned magnesium oxide, phosphate and retarder. It has the advantages of fast hydration speed, high early strength, good adhesion, shrinkage, wear resistance and frost resistance. But its water resistance is poor and its cost is high. In this paper, the composition of raw materials, hydration mechanism, physical and mechanical properties, durability and application prospects of magnesium phosphate are described.

Keywords

Magnesium Phosphate Cement, Hydration Mechanism, Mechanical Properties, Durability



1. 引言

磷酸镁水泥(简称 MPC)是由重烧氧化镁、磷酸盐以及缓凝剂组成。在常温下与水反应,同时放出大量热并迅速硬化。早期由于磷酸镁的凝结时间太短无法控制,所以一直无法实现实际应用,直到1980年左右才得到了发展。目前,磷酸镁水泥经过多年的发展,基本上可分为三种主要类型的水泥:磷酸铵镁水泥、磷酸钾镁水泥和磷硅酸盐水泥。在美国 Brookhaven 国家实验室[1] [2]研究中,研发了磷酸铵镁水泥,并研究了其水化机理以及水化产物等。Argonne 国家实验室[3]发现使用磷酸二氢钾代替铵盐,制备出的磷酸镁水泥的水化性能更加优异,同时也研究了其固化废弃物的能力;丁铸等[4]以含 MgO 较低的镁砂和粉煤灰为主要原料,成功制备出磷硅酸盐水泥。

磷酸镁水泥既有水泥的部分特征,同时又具备化学结合陶瓷的属性。磷酸镁水泥具有许多优于传统水泥材料的性能:凝结硬化迅速,早期强度高;体积相容性好,粘结强度高;作为修补材料使用,具有优异的耐腐蚀性能,耐磨性能;对钢筋的防锈性能好;抗盐冻、冻融循环能力强;耐热性能好,硬化后转为类似陶瓷的结构,强度反而提高;磷酸镁水泥也可以有固化各种废弃物,对含重金属的固体废弃物的固化效率较高,有利于环境保护。磷酸镁水泥也有显著的缺点:凝结过快、脆性大、抗冲击性能差;当磷酸镁水泥用作建筑材料时,价格昂贵,性价比较低;且现如今磷资源大多用在农业上,工业用磷少之又少,可能会出现与农业抢磷的现象。本文主要从磷酸镁水泥的原材料组成、水化机理、物理力学性能和耐久性能等方面的研究现状着手,并进一步分析磷酸镁水泥的应用前景和发展趋势。

2. 磷酸镁胶凝材料的原材料

2.1. 氧化镁

制备磷酸镁水泥时必不可少的原材料就是氧化镁,通常由天然菱镁矿在高温下煅烧取得。在王爱娟等[5]的研究中,可知当煅烧温度的升高,氧化镁的活性会降低,同时,氧化镁的比表面积也会变小,磷酸镁水泥的性质会被氧化镁的活性和比表面积影响。在王爱娟等[5]、Qiao 等[6]的研究中,当氧化镁的活性增强时,磷酸镁水泥的水化反应速率加快,凝结的时间缩短;在 Yang 等[7]、杨泉兵等[8]的研究中可知,氧化镁的比表面积越大,会使得水化反应速率越快,凝结时间越短。在常远[9]的研究中,磷酸镁水泥的流动性与凝结时间会受到细度在 30 μm 以下的氧化镁影响,当 30 μm 以下的氧化镁增加时,磷酸镁水泥的流动性会变差,凝结时间会延长。

2.2. 磷酸盐

磷酸盐是磷酸镁水泥的另一组成材料,常用磷酸二氢钠、磷酸二氢铵和磷酸二氢钾制备磷酸镁水泥。在季子伟[10]的研究中指出,磷酸二氢铵与磷酸二氢钾作为水泥的组成材料时,水泥的强度较高,但选取磷酸二氢铵将产生氨气,对环境有不利的影响;选取磷酸二氢钠作为水泥的组成材料时,水泥的强度相较于磷酸钾镁水泥有所下降。

2.3. 缓凝剂

当前在磷酸镁水泥中使用的缓凝剂有硼砂、硼酸、氯化钠、三聚磷酸钠等,其中较为广泛使用的是

硼砂和硼酸, Hall [11]和常远[9]的研究说明, 硼酸和硼砂加入磷酸镁水泥中时, 随着其量的增加, 水泥凝结的时间逐渐延长; 且在 Qian [6]的研究中指出加入硼砂后, 使其早期水化放热速率下降, 并且推迟第二水化放热峰, 峰值有所下降, 其反应机理是硼砂在酸性条件下, 产生 $B_4O_7^{2-}$ 使得溶液的 PH 值升高, 进而促进磷酸盐的溶解, 消耗掉大量的热能, 从而降低初始的反应温度; 且 Mg^{2+} 与 $B_4O_7^{2-}$ 反应产生沉淀, 包裹住 MgO 阻止 Mg^{2+} 与其他离子发生反应, 进而降低反应速率; 在 Hall 等[11]中指出, 硼酸将直接吸附 MgO 颗粒表面, 与 MgO 反应形成沉淀再包裹住 MgO, 最终降低其反应的速率。

3. 磷酸镁胶凝材料的水化产物和水化机理

3.1. 水化产物

制备磷酸镁水泥时, 以铵盐为主要原料制备的 MPC, 其主要水化产物为六水磷酸氨镁 ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$); 以钾盐为主要原料制备的 MPC, 其主要水化产物为六水磷酸钾镁 ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$), 这些水化产物在酸性或高温条件下不稳定[12] [13]。赖振宇[14]和 Li 等人[15]研究中可知, 当加热水化产物时, 水化产物会脱水分解, 强度会明显的降低。

3.2. 水化机理

磷酸镁水泥的水化反应实质就是一个酸碱中和放热反应。即图 1:

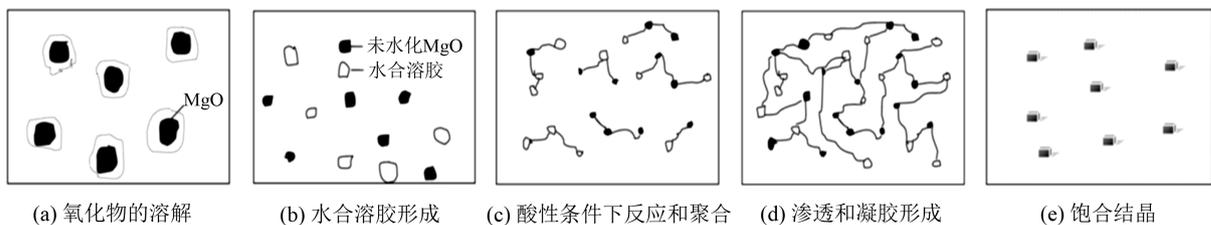
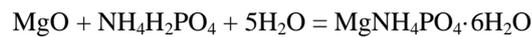


Figure 1. MPC hydration diagram

图 1. 磷酸镁水泥水化示意图

大概分为三个阶段: 首先反应物溶解, 形成水凝胶, 在水中会形成 $H_2PO_4^-$ 离子, 使水泥浆体的 PH 值小于 7, 从而在溶液中形成 Mg^{2+} 离子, 得到带有正电荷的“水溶胶”。然后进行酸碱反应, 并且此反应为放热反应, 反应速率会加快, 生成的水化产物就会越来越多, Mg^{2+} 离子在溶液中反应, 产生更多的水化产物, 最后连接形成凝胶体。最后随着反应的进行, 凝胶体越来越多, 并且水化产物的晶体不断长大和聚集生长, 凝胶体的连接会越来越密集, 最终会以 MgO 颗粒为骨架[16] [17], 磷酸盐结晶水化产物为粘结剂, 形成晶体结构网, 变为硬化结构[18], 使磷酸镁的硬化体具有很高的力学性能。

4. 磷酸镁胶凝材料的物理力学性能和耐久性能

4.1. 物理力学性能

在制备磷酸镁水泥时, 不同的 M/P (氧化镁/磷酸盐)摩尔比、磷酸盐的种类和不同煅烧温度等都会影响水泥的力学性能。在全全冰[8]等的研究中, 随着氧化镁的颗粒变细磷酸镁水泥的早期强度变大, 但后期强度趋于不变; 缓凝剂的加入影响其早期强度的发展, 但后期强度趋于一致; 随着混凝土中的水的用量与胶凝材料的使用量的比值增大, 磷酸镁水泥的强度将迅速下降。谭文山[4]选取盐湖提锂副产含硼氧

化镁来制备磷酸镁水泥, 指出不同条件下的磷酸钾镁水泥、磷酸铵镁水泥和磷酸钠镁水泥具有较大的力学性能上的差异。三种磷酸镁水泥中磷酸钾镁水泥具有最优的性能, 它在 $M/P = 6$ 、热处理温度为 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间时, 凝结时间都大于 15 min, 3 小时后的抗压强度高超过 30 MPa; 28 天后的抗压强度达到 60 MPa 左右。

4.2. 耐水性能

水化产物是影响磷酸镁水泥耐水性能的主要原因之一, 水化产物的含量, 对磷酸镁水泥的耐水性能有着巨大的影响。在毛敏[19]等研究中, 无论在静水还是流水下, 其强度都会发生较大的下降, 强度保留率低, 表明磷酸镁水泥的耐水性能差。而 MgO 的细度会影响水泥的耐水性能, MgO 颗粒越细反应速率越剧烈, 放热较为集中, 不利于水化产物的产生, 水泥具有较大的内部应力, 导致硬化体开裂, 进而导致其耐水性下降; 在李东旭[13]的研究中, 指出耐水性能受到 M/P 的影响, 无论是在自然养护还是水中养护, 随着 M/P 的增大强度损失率下降, 耐水性增强, 并说明这是由于水化产物结晶度和结构的密实度随着 M/P 的增大而提高; 在李晓鹏等[20]研究中, 指出随着水胶比的增加, 水泥的强度下降, 且水胶比较大时, 水泥的孔隙较多, 强度损失率增加, 耐水性下降。

毛敏[19]等研究了矿物掺合料和防水剂对磷酸镁水泥的耐水性的改善效果, 研究表明, 粉煤灰的掺入会不同程度上提高水泥的耐水系数, 因为粉煤灰中的 SiO_2 与 Mg^{2+} 离子结合生成 MgSiO_3 , 进而减少 Mg^{2+} 的溶解并且堵住孔隙, 减少孔隙率。当粉煤灰掺量为 20% 时, 磷酸镁水泥的自然养护下强度最大。防水剂能够明显地改善磷酸镁水泥的耐水性。研究表明, 涂有防水剂的试件与未涂防水剂的试件同时放在水中养护, 涂有防水剂的试件在 90 d 后的强度保留率为 85% 左右, 而未涂防水剂的试件在 90 d 后强度保留率仅 55%, 这是因为防水剂能使其外表面形成一层憎水薄膜, 能够在一定程度上防止水的渗透, 使得其耐水性增强。

4.3. 耐腐蚀性能

磷酸镁水泥具有良好的抗腐蚀性能, 这是由于磷酸镁水泥的孔隙率相对较小, 密实度好, 使其抗腐蚀能力较强。雒亚莉等[21]研究了 HCl 、 NaOH 、 NaCl 、 NaSO_4 溶液和清水对磷酸镁水泥的耐腐蚀性的影响, 研究发现, HCl 、 NaOH 溶液对磷酸镁水泥的腐蚀较为明显, 且 NaOH 溶液对磷酸镁水泥腐蚀最为严重。在汪洪涛[22]等研究了 NaSO_4 、 MgSO_4 盐溶液对磷酸镁水泥的侵蚀作用, 发现在 MgSO_4 溶液中的浸泡强度与在清水中的浸泡强度相当, 甚至 MgSO_4 溶液中的磷酸镁水泥的强度还大于清水与 NaSO_4 溶液中的强度, 并指出这是由于 MgSO_4 溶液给磷酸镁水泥提供 Mg^{2+} , 使其水化程度增加, 从而提高其强度。

5. 磷酸镁胶凝材料的应用现状

5.1. 快速修补材料

磷酸镁水泥凝结硬化速度快, 早期强度高, 体积稳定性好, 和被修补的材料之间会有很高的粘结强度, 相比与普通硅酸盐水泥具有更好的性能。破损基体的修补效果和修补界面的耐久性[23] [24] [25] [26] 会被体积的稳定性和粘结界面的性能的好坏所影响。在修补时, 磷酸镁水泥能很好的填充到硅酸盐水泥的孔隙之中, 使修补界面更加的牢固, 形成较高的粘结强度[27] [28] [29]。这些性能使得磷酸镁水泥在国防工程, 高速公路, 城市主干道等工程的快速修补上有着很大的潜力。

5.2. 固化有害及放射性废弃物

磷酸镁的固化机理是将污染元素先转化为溶解度低的磷酸盐, 然后将其包裹在磷酸镁水泥基质中。采用磷酸镁水泥对放射性废弃物的固化, 相比较普通硅酸盐水泥而言, 效果更加显著。

马保国等[30]研究磷酸镁水泥对重金属铅离子固化作用可知,硝酸铅掺量不影响磷酸镁水泥的凝结时间,并且对水化产物的类型也无影响,只会改变产物的外表。D. Singh 等[31] [32]通过磷酸镁水泥固化汉福德核废液,指出磷酸镁水泥对 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{3+} 、 Hg^{+} 、 Re^{7+} 、 I^{-} 等离子具有较好的固化效果,并且固化体的抗压强度满足要求。赖振宇等[33]研究了磷酸镁水泥作为基材,对 Cs, Sr 的吸附效果。发现磷酸镁水泥固化中、低放射性废物有着良好的效果,可以作为一种良好的中、低放射性废物固化基材。

5.3. 制备耐火性材料

磷酸镁水泥有良好的耐热性能,当达到一定温度时,结构会转变为类陶瓷的结构。赖振宇[14]对磷酸镁水泥在不同温度进行高温处理,当温度达到 1200°C 时,结构的致密度会有极大的提升,陶瓷的特征会更加明显,说明磷酸镁水泥具有更好的耐高温性能,可用来制备耐火性材料。张爱莲[34]和 Alsaer 等[35]研究了硅灰石加入到磷酸镁水泥中,改善了磷酸镁水泥的耐高温性能,当温度达到 600°C 时,抗压强度没有降低,当温度达到 1000°C 时,磷酸盐水泥强度还会有一定的增加。以磷酸镁水泥为主要成分制备的磷酸盐-硅酸陶瓷材料时,复掺硅灰石,制备出的材料具有优异的耐高温性能。

6. 结语

磷酸镁水泥作为一种新型的气硬性胶凝材料,由于其优良的性能受到广泛的研究。本文从磷酸镁水泥的原材料选取、水化机理与水化产物、水泥的性能及应用等方面综述了磷酸镁水泥的研究现状与应用前景。

磷酸镁水泥有着凝结时间短、早期强度高、耐腐蚀性能好等优良性能,使得其在建筑工程领域有着广泛的应用。随着中国城镇化水平的不断提高,新建房屋的需求下降,而随着时间的推移,房屋的修补将会是巨大的需求缺口,磷酸镁水泥可以作为一种良好的修补材料。并且在面临抢险救灾中的道路损害,磷酸镁水泥也可以作为紧急修补材料。但磷酸镁水泥的耐水性较差、凝结硬化过快以及成本较高的方面也制约着其实际应用。后续研究在如何改善磷酸镁水泥的耐水性能、制备高性能的磷酸镁水泥缓凝剂和制备低成本的磷酸镁水泥等方面应加强,以提高磷酸镁水泥的用途。

参考文献

- [1] Sugama, T. and Kukacka, L.E. (1983) Magnesium Monophosphate Cements Derived from Diammonium Phosphate Solutions. *Cement and Concrete Research*, **13**, 407-416. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90041-8)
- [2] Sugama, T. and Kukacka, L.E. (1983) Characteristics of Magnesium Polyphosphate Derived from Ammonium Polyphosphate Solutions. *Cement and Concrete Research*, **13**, 499-506. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90008-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90008-X)
- [3] Wagh, A.S., Singh, D. and Jeong, S.Y. (2001) Chemically Bonded Phosphate Ceramics for Stabilization and Solidification of Mixed Waste. In: *Handbook of Management Technology*, CRC Press, Boca Raton, FL, 18-20.
- [4] 谭永山. 利用盐湖提锂副产含硼氧化镁制备磷酸镁水泥的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [5] 王爱娟, 李均明, 马安博, 等. 氧化镁煅烧温度对磷酸镁生物骨胶固化过程的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(7): 5-8.
- [6] Qiao, F., Lin, W., Chau, C.K. and Li, Z. (2009) Property Assessment of Magnesium Phosphate Cement. *Key Engineering Materials*, **400-402**, 115-210. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.400-402.115>
- [7] Yang, Q.B. and Wu, X.L. (1999) Factors Influencing Properties of Phosphate Cement-Based Binder for Rapid Repair of Concrete. *Cement and Concrete Research*, **29**, 389-396. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00230-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00230-0)
- [8] 杨全兵, 吴学礼. 新型超快硬磷酸盐修补材料的研究[J]. 混凝土与水泥制品, 1995(6): 13-15.
- [9] 常远, 史才军, 杨楠, 等. 不同细度 MgO 对磷酸钾镁水泥性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(4): 492-499.
- [10] 季子伟. 磷酸镁水泥基材料的水稳定性及其影响因素[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2020.

- [11] Hall, D.A., Stevens, R. and El-Jazauri, B. (2001) The Effect of Retarders on the Microstructure and Mechanical Properties of Magnesia-Phosphate Cement Mortar. *Cement and Concrete Research*, **31**, 455-465. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00501-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00501-9)
- [12] Zhang, S., Hui, S., Shao, W., *et al.* (2012) Dehydration Characteristics of Struvite-K Pertaining to Magnesium Potassium Phosphate Cement System in Non-Isothermal Condition.
- [13] 李东旭, 李鹏晓, 冯春花. 磷酸镁水泥耐水性的研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(5): 505-510.
- [14] 赖振宇, 钱觉时, 卢忠远, 等. 不同温度处理对磷酸镁水泥性能的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(15): 2065-2070.
- [15] Li, Y., Shi, T., Chen, B. and Li, Y. (2015) Performance of Magnesium Phosphate Cement at Elevated Temperatures. *Construction and Building Materials*, **91**, 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.055>
- [16] Xu, B., Lothenbach, B. and Winnefeld, F. (2020) Influence of Wollastonite on Hydration and Properties of Magnesium Potassium Phosphate Cements. *Cement and Concrete Research*, **131**, 106012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106012>
- [17] Haque, M.A. and Chen, B. (2019) Research Progresses on Magnesium Phosphate Cement: A Review. *Construction and Building Materials*, **211**, 885-898. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.304>
- [18] 姜洪义, 周环, 杨慧. 超快硬磷酸盐修补水泥水硬化机理的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(4): 18-20.
- [19] 毛敏. 磷酸镁水泥耐水性机理与改性研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [20] 李鹏晓, 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.
- [21] 雒亚莉. 新型早强磷酸镁水泥的试验研究和工程应用[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [22] 汪宏涛. 高性能磷酸镁水泥基材料研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [23] 高剑平, 霍静恩. 新旧混凝土结合面成为受力薄弱环节的原因及加强措施初探[J]. 混凝土, 2000(2): 16-20.
- [24] Emmons, P.H. (1992) Selecting Concrete Repair Materials for Long-Term Durability Based on Available Test Data. *Proceedings of the Second National Concrete Engineering Conference*, Chicago.
- [25] 中华人民共和国行业标准. JTJ073. 1-2001 公路水泥混凝土路面养护技术规范[S]. 北京: 人民交通出版社, 2001.
- [26] 申爱琴. 水泥混凝土路面裂缝修补材料研究[D]: [博士学位论文]. 西安: 长安大学, 2004.
- [27] Qiao, F., Chau, C.K. and Li, Z. (2010) Property Evaluation of Magnesium Phosphate Cement Mortar as Patch Repair Material. *Construction and Building Materials*, **24**, 695-700. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.039>
- [28] Formosa, J., Lacasta, A.M., Navarro, A., *et al.* (2015) Magnesium Phosphate Cements Formulated with a Low-Grade MgO by-Product: Physico-Mechanical and Durability Aspects. *Construction and Building Materials*, **91**, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.071>
- [29] Li, Y., Bai, W. and Shi, T. (2017) A Study of the Bonding Performance of Magnesium Phosphate Cement on Mortar and Concrete. *Construction and Building Materials*, **142**, 459-468. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.090>
- [30] 马保国, 王景然, 李相国, 等. 硝酸铅对磷酸镁水泥水化的影响及浸出毒性[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(10): 21-23, 29.
- [31] Cantrell, K.J. and Westsik, J.H. (2011) Secondary Waste Form down Selection Data Package: Ceramicrete. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA. <https://doi.org/10.2172/1026623>
- [32] Hills, C.D. and Pollard, S.J.T. (1999) The Influence of Interference Effects on the Mechanical, Microstructural and Fixation Characteristics of Cement-Solidified Hazardous Waste Forms. *Journal of Hazardous Materials*, **52**, 171-191. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(96\)01806-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(96)01806-7)
- [33] 赖振宇. 磷酸镁水泥固化中低放射性废物研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [34] 张爱莲. 磷酸镁水泥的耐高温改性及粘贴碳纤维布面内剪切性能研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [35] Alsaer, M. (2006) Optimization of Properties of Inorganic Phosphate Cement for Construction and High Temperature Applications. Vrije Universiteit Brussel, Brussel.