

# 矿渣磷酸镁水泥的力学性能和水化机理

侯磊, 李金洪, 王浩林

(中国地质大学 矿物岩石材料国家专业实验室, 北京 100083)

**摘要:** 以高炉矿渣作为磷酸镁水泥(MPC)的活性混合材料,研究了MPC的凝固时间、力学性能、物相组成和显微结构,并探讨了矿渣MPC的作用机理。实验固定磷镁比为25%,硼镁比为7.5%,矿渣掺量分别为磷镁总质量的0%、10%、20%、30%和40%。结果表明,矿渣参与了水化反应并提高了MPC的胶凝性能,随着矿渣掺量增大,矿渣MPC的抗压强度提高,但矿渣水化产生的膨胀应力会破坏MPC的内部结构,因此其抗折强度随矿渣掺量增大而降低。矿渣MPC的主要水化产物为六水合磷酸镁铵( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ),矿渣的掺入使凝胶相增加,并有部分 $Ca^{2+}$ 进入 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 晶格,使水化产物的形貌、大小发生变化。样品中剩余较多死烧镁和矿渣颗粒,可起骨料作用。

**关键词:** 磷酸镁水泥; 矿渣; 水化机理; 微观结构

中图分类号: P579; TQ172.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)04-0721-06

## Mechanical property and hydration mechanism of slag blended magnesium phosphate cement

HOU Lei, LI Jin-hong and WANG Hao-lin

(School of Materials Science and Technology, Natural Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Blast-furnace slag was used as an active addition of magnesium phosphate cement. The influence of blast-furnace slag on the setting time, mechanical property, mineral phase and microstructure of slag blended magnesium phosphate cement (MPC) was studied. The prescription was designed as follows: the ratio of monoammonium phosphate to magnesia was 25% in mass, the borax additive amount to magnesia was 7.5%, the additive amount of blast-furnace slag was 0%, 10%, 20%, 30% and 40% separately in the ratio of total amount of dead burned magnesia and monoammonium phosphate to MPC. The results show that slag might participate the hydration, which improves the bonding of MPC, and the compressive strength of slag-blended MPC is improved with the increasing additive amount of slag. However, slag might results in expansion stress during hydration process, which causes lattice disturbance in hardened MPC, so the flexural strength decreases with the increasing additive amount of slag at the same time. The main hydration product of slag blended MPC is struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), the content of amorphous phase might increase after being mixed with slag in MPC, and  $Ca^{2+}$  ions in slag can result in solid solution in the crystal lattice of struvite, which changes the microstructure and size of the hydration product. There is also much magnesia and slag powders subjected to no reaction in the hardened cement, which can be used as aggregates.

**Key words:** magnesium phosphate cement; slag; hydration mechanism; microstructure

收稿日期: 2010-03-21; 修订日期: 2010-11-25

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助(NCET-08-0828), 矿物岩石材料国家专业实验室开放课题(08A002)

作者简介: 侯磊(1987-), 男, 硕士研究生, 材料科学与工程专业; 通讯作者: 李金洪, E-mail: jin hong@cugb.edu.cn.

磷酸镁水泥(MPC)具有凝结硬化快、早期强度高、低温适应性好、体积稳定性好等特点,可广泛应用于高速公路、机场跑道、桥梁等的快速修补以及有害和放射性物质的固化等(Yang *et al.*, 2000; 姜洪义等, 2001)。同无机类快速修补材料(如快硬铝酸盐水泥)相比,MPC的成本偏高,在应用时加入一定比例的矿物掺和料,不仅可降低成本,还可改善MPC的性能(汪宏涛等, 2005)。曾有学者采用粉煤灰作为MPC的矿物掺和料,结果表明掺入粉煤灰可改善MPC浆体的流动性(杨全兵等, 2000)和制品的强度(丁铸等, 2006)。Yang等(2000)分别加入与MPC等质量的矿渣、花岗岩、石英砂和石灰石作为细集料,研究它们对制品力学性能的影响,结果表明掺矿渣试样的强度居中,28 d抗压强度在60 MPa以上。但矿渣作为活性掺合料,在MPC中的掺量范围、矿渣与MPC的作用机理以及对制品力学性能影响等方面还缺乏研究。

本文选用粉磨高炉(矿)渣为活性掺和料制备磷酸镁水泥,设计不同的掺加量,研究矿渣对MPC的凝结时间和力学性能的影响,并采用XRD和SEM等测试手段分析MPC水化过程中物相和显微结构的变化,探讨矿渣在MPC水化过程中的作用机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和配方

实验用高炉(矿)渣来自北京首钢股份有限公司,死烧氧化镁购自辽宁海城,其化学组成见表1。矿渣中含有大量玻璃体和少量晶体,所含晶体的主要物相为镁黄长石( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ )、石英( $\text{SiO}_2$ )、硅酸二钙( $\text{C}_2\text{S}$ )和硅酸钙( $\text{CS}$ )等(图1)。磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 含量 $\geq 98\%$ )为汕头市西陇化工有限公司生产,硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 含量 $\geq 99.5\%$ )购自北京市益利精细化学品有限公司,均为分析纯。

表 1 原料的化学成分

Table 1 Chemical composition of the raw materials

	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	烧失量	其他	合计
死烧镁	3.25	0.03	0.94	1.06	0.06	91.18	1.81	0.04	0.02	0.09	1.02	—	99.50
矿渣	33.49	0.74	15.24	1.10	0.05	9.05	37.24	—	—	—	1.13	1.50	99.54

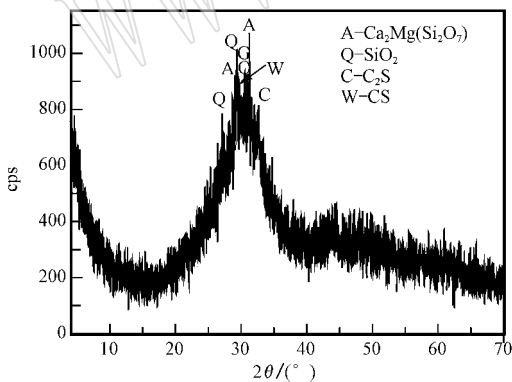


图 1 矿渣粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of slag powder

设计磷镁比 25%, 硼砂用量为死烧镁质量的 7.5%, 矿渣掺量分别为磷酸二氢铵和死烧镁质量的 0%、10%、20%、30% 和 40%, 对应的水灰比为 10.0%、10.5%、11.00%、11.5% 和 12.0%, 试样编号分别为 S-0、S-10、S-20、S-30 和 S-40。

### 1.2 实验方法

粉磨死烧镁和矿渣,用 BT-9300H 型激光粒度

仪测量粉体粒度,结果如图 2 所示。粉磨死烧镁的粒径主要集中在  $2.76 \sim 44.69 \mu\text{m}$ ,矿渣的粒径主要集中在  $4.72 \sim 55.36 \mu\text{m}$ 。将所得粉体置于恒温干燥箱中经  $105^\circ\text{C}$  烘干 6 h,冷却至室温后密封于样品袋中待用。按照配方称好干料,在水泥胶沙搅拌机中混合均匀,加入水后经慢速搅拌 30 s 和快速搅拌 90 s 得水泥浆体,分别于  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  和  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$  的钢模中成型,得到抗压强度和抗折强度试样。试样成型后 30 min 脱模,于标准水泥养护箱(温度  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ,相对湿度 95%)中养护。

### 1.3 性能测试

参照国家标准 GB/T1346-2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定不同矿渣掺量 MPC 试样的凝结时间,由于初凝与终凝时间间隔短,实验中只测定终凝时间。用 WEW-50B 微机控制液压万能试验机测定 MPC 不同龄期的抗压强度,用 REGER 3010 型电子万能试验机测定试样不同龄期的抗折强度。用普析通用 XD-3 型多晶 X 射线衍射仪(工作条件:  $\text{CuK}\alpha$ , 管电压 40 kV, 管电流 40

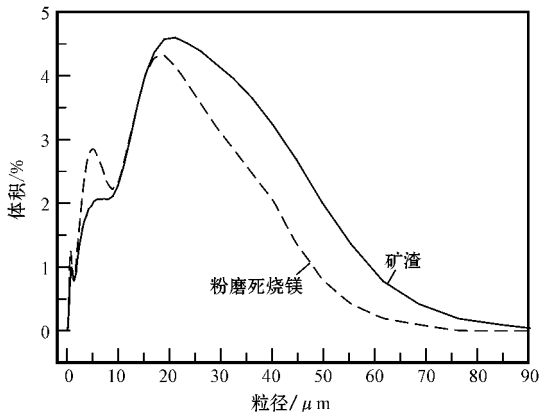


图 2 原料的粒径分布

Fig. 2 Particle distribution of raw materials

mA) 进行物相分析。用 FEI Quanta 600 型扫描电镜进行形貌观察和微区成分分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制品颜色

不同矿渣掺量 MPC 试样的颜色如表 2 所示。未掺入矿渣时，MPC 固化体呈现棕黄色(为死烧镁的颜色)。掺入 10% 的矿渣后，MPC 的颜色由棕黄变为暗棕黄色，随矿渣掺量的继续增大先后呈现淡灰色、淡蓝灰色和蓝灰色。掺矿渣试样的表面颜色并不均匀，局部显棕黄色至土黄色。

### 2.2 凝固时间

由表 2 可以看出，掺入矿渣后 MPC 的凝固时间明显缩短。S-0 的凝固时间为 13.5 min，S-10 的凝固

表 2 矿渣掺量对 MPC 制品颜色和凝固时间的影响

Table 2 Influence of additive amount of slag on the color and setting time of MPC mortar

	S-0	S-10	S-20	S-30	S-40
凝固时间/min	13.5	11.5	10.25	9.5	9
试样颜色	黄棕色	暗黄棕色	淡灰色	淡蓝灰色	蓝灰色

时间为 11.5 min，其余样品的凝固时间均不超过 10.25 min。矿渣缩短 MPC 的凝固时间可能有两个原因：矿渣对缓凝剂的稀释作用；矿渣中的  $Ca^{2+}$  与  $B_4O_7^{2-}$  发生反应，消耗了部分缓凝剂。

### 2.3 力学性能

图 3 显示了不同矿渣掺量 MPC 各龄期的抗压强度和抗折强度。由图 3a 可以看出，掺矿渣后 MPC 的早期抗压强度发展加快，后期抗压强度随矿渣掺量的增大而提高。矿渣 MPC 的早期(1 h, 3 h)抗压强度均高于 S-0。A 组试样在水化 1 h 和 3 h 后分别不低于 21.2 MPa 和 28.3 MPa。S-40 的抗压强度发展最好，各龄期均高于无矿渣试样 S-0，两组试样的 28 d 抗压强度分别达到 99.4 MPa 和 94.0 MPa。S-20、S-30 较 S-0 稍差，28 d 的抗压强度分别达到 84.5 MPa 和 78.9 MPa。S-10 在 3 d 以后强度增长不明显，28 d 抗压强度为 75.6 MPa。

由图 3b 可以看出，MPC 各龄期的抗折强度随矿渣掺量的增大而降低。无矿渣试样的抗折强度发展最快，28 d 后达到 21.1 MPa。试样 S-10 的早期抗折强度发展迅速，7 h 后发展缓慢，水化 28 d 后为 12.5 MPa。S-20、S-30 和 S-40 三组试样的早期抗折强度发展相对缓慢，3 d 的抗折强度分别为 10.2 MPa、

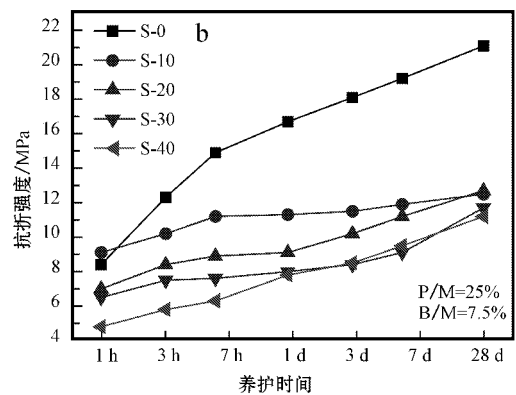
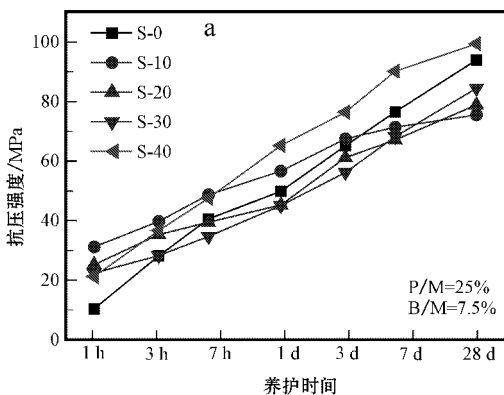


图 3 矿渣掺量对 MPC 各养护龄期抗压强度(a)和抗折强度(b)的影响

Fig. 3 Effect of additive amount of slag on compressive strength (a) and flexural strength (b) of MPC mortar in different curing periods

8.4 MPa 和 8.5 MPa, 水化 28d 后分别达到 12.7 MPa、11.7 MPa 和 11.2 MPa。可见矿渣不利于 MPC 抗折强度的发展。

#### 2.4 产物组成、微观形貌和反应机理

图 4 为不同矿渣掺量的 MPC 水化 28 d 后的物相分析结果。可以看出, 掺入矿渣前后, MPC 的主要水化产物均为六水合磷酸镁铵晶体, 其反应式为(杨全兵等, 2000):

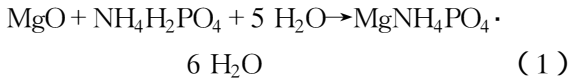


图 4 中方镁石(MgO)的衍射峰较强, 表明固化体中有较多剩余 MgO。弥散峰的存在说明试样中存在部分无定形态的物质。随着矿渣掺量的增大, 六水合磷酸镁铵晶体的衍射峰依次减弱, 这可能是因为所掺入的矿渣中主要为玻璃体, 同时, 矿渣所含结晶态的 C<sub>2</sub>S 和 CS 等可发生水化反应生成 C—S—H 凝胶, 使 MPC 中凝胶相和无定形相含量增大, 六水合磷酸镁铵晶体含量相对减少。

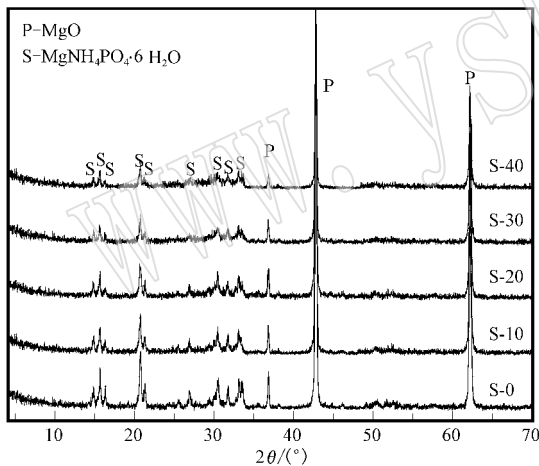


图 4 不同矿渣掺量 MPC 试样水化 28 d 后的 XRD 分析结果

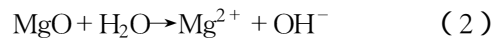
Fig. 4 Mineral phases of MPC mortar with different slag quantities after curing for 28 d

图 5 为不同矿渣掺量 MPC 试样水化 28 d 的 SEM 照片和 EDS 分析。可以看出, MPC 试样中均存在未水化的死烧镁颗粒(图 5 M 处), 因此样品的 XRD 图谱中均存在较强的方镁石衍射峰。矿渣 MPC 固化体中还有较多矿渣颗粒剩余(图 5b、5c、5d 中 B 处), 图 5c 中十字标记点的 EDS(图 5c-I)分析为矿渣颗粒的化学成分, 与矿渣的化分结果相近。由 SEM 照片可以看出矿渣颗粒与周围的水化产物

能形成紧密胶结(图 5b、5c、5d), 因此可在固化体中起到骨料作用, 矿渣颗粒表面出现侵蚀, 可能因矿渣中 C<sub>2</sub>S、CS 的水化和玻璃体的溶出所致。结合抗压强度测试结果可知矿渣对 MPC 的抗压强度有改善作用。试样 S-30 和 S-40 中的颗粒界面和水化产物内部存在部分长 10~50 μm 的裂纹, 这可能是因为矿渣生成的水化产物在固化体中产生晶体的膨胀应力对固化体的内部结构破坏所致, 这也导致试样的抗折强度有所降低。

对比掺矿渣前后水化产物的特点。S-0(图 5a)的主要水化产物为长 10~20 μm、厚 2~6 μm 的层状晶粒, 相互交联呈聚集态, 结合 XRD 分析可知水化产物为六水合磷酸镁铵。S-40(图 5d)中出现部分长 10~25 μm 的三棱柱状晶粒, 由标记点的 EDS(5d-I)可知, 该水化产物为磷酸盐, 晶粒中 Mg 原子含量为 18.2%, Ca 原子含量 4.61%, 可以推测矿渣溶出的 Ca<sup>2+</sup> 在 MPC 水化过程中溶入了水化产物 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 的晶格, 改变了产物的组成和结构。

根据以上实验结果, 将矿渣 MPC 的水化过程表述如下: 当矿渣 MPC 与水拌合后, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 迅速释放出 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、H<sup>+</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 等离子, 使溶液呈弱酸性, 在该酸性条件下死烧镁颗粒表面溶出 Mg<sup>2+</sup>(Soudée and Péra, 2000; 汪洪涛等, 2005), 其反应式为:



由于 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 易溶于水, MPC 的水化速度主要取决于 Mg<sup>2+</sup> 的溶出速率。溶液中的 B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 与 MgO 作用起到缓凝作用, 矿渣释放出的 Ca<sup>2+</sup> 与 B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 反应生成 CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 其反应式为:



该反应消耗了溶液中部分的 B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, 减弱了 B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的缓凝效果, 因此矿渣 MPC 的水化速率加快, 早期(1 h)强度提高。溶液中部分 Ca<sup>2+</sup> 也可参与水化反应, 溶入六水合磷酸镁的晶格。随着反应的进行, 死烧镁和矿渣颗粒外部包裹的水化产物相互结合成一个整体, 使 MPC 凝固并具有一定强度。由于 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 相对 MgO 不足, MPC 的水化速率因 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的消耗而逐渐缓慢。

矿渣中的 C<sub>2</sub>S 和 CS 也可发生水化, 但较以上过程进行的缓慢, 反应生成硅酸钙凝胶(C—S—H)和 Ca(OH)<sub>2</sub>, 其反应式为:

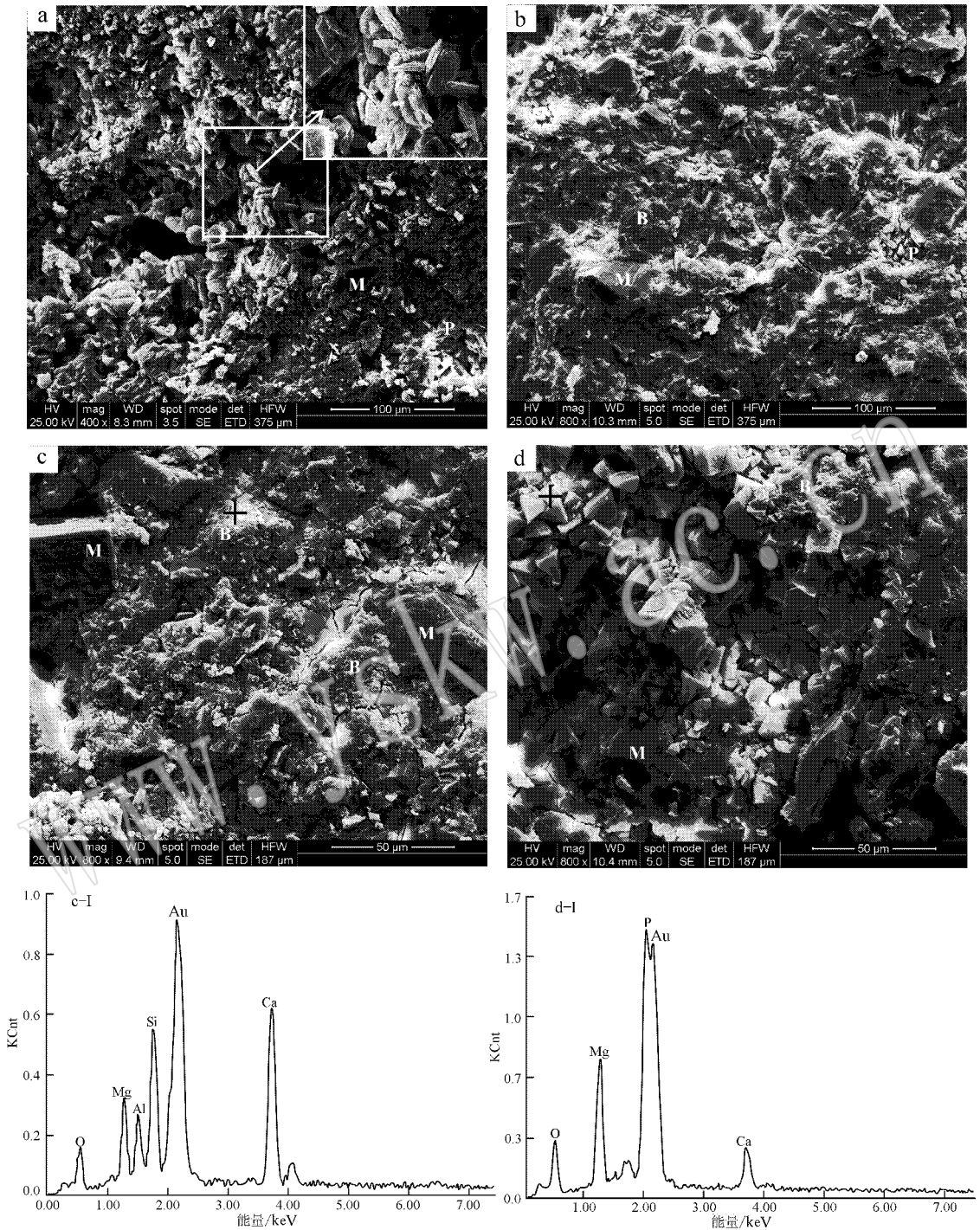
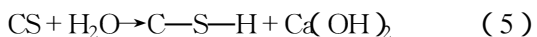
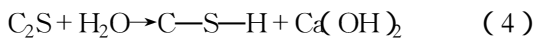


图 5 试样的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of MPC mortar

a—S-0, 28 d; b, d—S-40, 28 d; c—S-30, 28 d; c-I—图 5c 标记处的 EDS; d-I—图 5d 标记处的 EDS

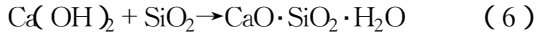
a—S-0 curing for 28 d; b, d—S-40 curing for 28 d; c—S-30 curing for 28 d; c-I—EDS of marked point in photo 5c;  
d-I—EDS of marked point in photo 5d



随着  $C_2S$  和  $CS$  的水化, 产物  $Ca(OH)_2$  不断积累。

$Ca(OH)_2$  为强碱, 可侵蚀矿渣中的玻璃体, 并与其中

的  $\text{SiO}_2$  反应生成 C—S—H 凝胶,该产物比反应(4)、(5)所得 C—S—H 凝胶的 C/S 比更小(王瑞和等, 2008),其反应式为:



新生成的 C—S—H 凝胶可促进 MPC 抗压强度的发展,但对其抗折强度不利。

### 3 结论

(1) 矿渣影响 MPC 的制品颜色和凝固时间。随着矿渣掺量增大, MPC 的颜色逐渐由棕黄变为暗棕黄、淡灰、淡蓝灰、蓝灰,同时 MPC 的凝固时间逐渐缩短,缩短原因可能与矿渣对缓凝剂的稀释和矿渣溶出的  $\text{Ca}^{2+}$  对缓凝剂的消耗有关。

(2) 矿渣影响 MPC 的强度发展。矿渣 MPC 固化体中剩余较多矿渣颗粒,可与周围形成紧密胶结,起到骨料作用,同时矿渣中的  $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}$  等可发生水化,生成 C—S—H 凝胶增强固化体中各部分的胶结,改善 MPC 的抗压强度,其中试样 S-40 的 28 d 抗压强度达到 99.4 MPa,高于 S-0 的同龄期抗压强度 94.0 MPa。但矿渣生成的水化产物会在固化体中产生晶体的膨胀应力,破坏固化体的内部结构,使 MPC 的抗折强度降低,其中 S-0 的抗折强度为 21.1 MPa,掺矿渣后各试样均不高于 12.7 MPa。

(3) 矿渣影响 MPC 的水化特性。掺矿渣前后 MPC 的主要水化产物均为六水合磷酸镁铵晶体 ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),但掺矿渣后产物的凝胶相增加,主要与矿渣的物相组成和矿渣水化产生 C—S—H 凝胶有关。掺矿渣后部分水化产物的形貌和大小发生变化,由矿渣溶出的  $\text{Ca}^{2+}$  进入六水合磷酸镁铵晶格引起。矿渣中的  $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}$  可发生水化反应,生成 C—S—H 凝胶,另一产物  $\text{C}_x(\text{OH})_2$  可侵蚀矿渣中的  $\text{SiO}_2$  并反应生成低 C/S 比的 C—S—H 凝胶。

### References

- Ding Zhu and Li Zongjin. 2006. High early strength magnesium phosphosilicate cement[J]. Chinese Journal of Materials Research, 20(2): 141~147 (in Chinese).
- Soudée E and Péra J. 2000. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements[J]. Cement and Concrete Research, 30: 315~321.
- Jiang Hongyi, Liang Bo and Zhang Lianmeng. 2001. Investigation of MPB with super early strength for repair of concrete[J]. Journal of Building Materials, 4(2): 196~198 (in Chinese).
- Wang Hongtao, Qian Jueshi and Wang Jianguo. 2005. Review of magnesia-phosphate cement[J]. Materials Review, 19(12): 46~51 (in Chinese).
- Wang Ruihe, Jiang Linlin and Bu Yuhuan. 2008. Experimental study on hydration mechanism of slag MTC[J]. Acta Petrolei Sinica, 29(3): 442~446 (in Chinese).
- Yang Quanbing, Zhang Shuqing and Yang Xueguang. 2000. Application and influence factors of new super fast setting magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete[J]. Concrete, 9: 49~54 (in Chinese).
- Yang Quanbing, Zhu Beirong, Zhang Shuqing, et al. 2000. Properties and applications of magnesia phosphate cement mortar for rapid repair of concrete[J]. Cement and Concrete Research, 30: 1807~1813.

### 附中文参考文献

- 丁铸,李宗津. 2006. 早强磷硅酸盐水泥的制备和性能[J]. 材料研究学报, 20(2): 141~147.
- 姜洪义,梁波,张联盟. 2001. MPB 超早强混凝土修补材料的研究[J]. 建筑材料学报, 4(2): 196~198.
- 汪宏涛,钱觉时,王建国. 2005. 磷酸镁水泥的研究进展[J]. 材料导报, 19(12): 46~51.
- 王瑞和,姜林林,步玉环. 2008. 矿渣 MTC 水化机理实验研究[J]. 石油学报, 29(3): 442~446.
- 杨全兵,张树青,杨学广. 2000. 新型超快硬磷酸盐修补材料的应用与影响因素[J]. 混凝土, 9: 49~54.