

## 磷酸镁水泥的研究进展与应用

秦继辉, 钱觉时, 宋 庆, 任雯晓, 贾兴文

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

**摘 要:** 磷酸镁水泥(MPC)是基于氧化镁与磷酸或水溶性酸式磷酸盐发生酸碱和水化反应的一种胶凝材料。MPC 兼具传统水泥和陶瓷特性, 在诸多领域具有广阔的应用前景。本工作分析近 20 年来 MPC 研究取得的主要进展, 包括 MPC 的制备技术、水化硬化特性和机理、材料性能等方面; 并介绍 MPC 在结构修补加固、防护涂层、有毒害和放射性废物固化、牙科和骨修复水泥等方向的应用情况; 最后对 MPC 研究和应用所面临的问题进行讨论与展望。

**关键词:** 磷酸镁水泥; 制备; 水化反应; 鸟粪石; 特殊性能; 应用

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1592-15

网络出版时间: 2022-05-30



## Research Progress on Magnesium Phosphate Cement

QIN Jihui, QIAN Jueshi, SONG Qing, REN Wenxiao, JIA Xingwen

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** Magnesium phosphate cement (MPC) is a kind of cementitious material, which involves both acid-base and hydration reactions between MgO and phosphoric acid or water-soluble acid phosphates. It has some application prospects in various fields due to its properties of both cement and ceramic. This paper analyzed the major advances in MPC for last two decades, including the preparation technologies, hydration and hardening mechanism, and material performance of MPC. The application of MPC for structure repair and strengthening, protective coatings, hazardous and radioactive waste immobilization, and dental and prosthetic cements was represented. In addition, some problems and applications of MPC were also discussed.

**Keywords:** magnesium phosphate cement; preparation; hydration reaction; struvite; special performance; application

磷酸镁水泥(MPC)因具备一系列出众性能, 一直以来颇受关注。反应原理上, MPC 是通过碱性组分氧化镁(MgO)与  $H_3PO_4$  或水溶性酸式磷酸盐发生化学反应生成以难溶性磷酸(氢)盐为主要胶结相的一类胶凝材料。因能以类似于传统水泥的方式便捷使用, 包括以粉料形式贮存、加水后具有良好可塑性等, MPC 习惯上被认为是一类水泥。但区别于传统水泥, MPC 具有独特的水化硬化特性与类陶瓷材料的特点, 故又被称作化学结合磷酸镁陶瓷<sup>[1]</sup>。

1939 年, Prosen 取得了基于 MgO 与  $H_3PO_4$  反应制备牙科合金铸造包埋材料的专利权<sup>[2]</sup>, 这是有

关 MPC 的最早文献报道。最早期的研究还尝试采用不同浓度的  $H_3PO_4$  或不同磷酸盐与 MgO 混合制备 MPC, 但在缺乏有效缓凝剂的情况下反应速率终究难以控制, 极大限制了 MPC 推广与应用。其中,  $MgO-NH_4H_2PO_4$  体系(MAPC)反应相对较慢、产物更稳定, 在随后数 10 年里获得了比较多的关注。1976 年, Stierli 等<sup>[3]</sup>发现部分含 B 化合物能有效延缓 MPC 的反应速率, 凝结时间最长延长至 1 h, 为 MPC 规模化制备提供了可能。此后, 一些学者<sup>[4-5]</sup>对 MPC 物相组成和微观结构展开研究, 并初步阐述了反应机理。研究还指出 MPC 具备许多硅酸盐

收稿日期: 2021-10-10。 修订日期: 2021-11-08。

基金项目: 国家自然科学基金(52072049, 51461135003)。

第一作者: 秦继辉(1991—), 男, 博士, 助理研究员。

通信作者: 钱觉时(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-10. Revised date: 2021-11-08.

First author: QIN Jihui (1991—), male, Ph.D., Assistant Researcher.

E-mail: qinjihui@cqu.edu.cn

Correspondent author: QIAN Jueshi (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: qianjueshi@163.com

水泥(PC)难以比拟的性能,如快凝快硬、早期强度高、干缩小以及黏结性高等,使其在机场跑道、高速公路和市政道路的快速修补方面很受欢迎<sup>[6-7]</sup>。20 世纪 90 年代,美国 Argonne 国家实验室 Wagh 团队<sup>[8-9]</sup>开始提出  $\text{MgO-KH}_2\text{PO}_4$  体系(MKPC),MPC 体系愈加丰富。由于制备所需原料在中国相对易得,MPC 也开始吸引大量国内研究者的关注<sup>[10-11]</sup>。

随着研究和应用的不断深入,MPC 出现了许多新变化。首先,材料组成和配比开始变得更加复杂,不仅采用不同类型和性质的  $\text{MgO}$ <sup>[12-13]</sup>和磷酸盐<sup>[14-15]</sup>,还复合各类外加剂和矿物掺合料<sup>[16-18]</sup>,以制备出性能更稳定的 MPC。通过对水化行为及水化产物类型、结构特征和形成过程等方面的研究<sup>[19-23]</sup>,MPC 反应机理更明确、性能控制更精确。在性能研究上,研究者一方面不断挖掘和利用 MPC 的特殊性能<sup>[1, 24-25]</sup>,另一方面也逐渐认识到 MPC 某些性能上的不足,并进行了适当改性<sup>[26]</sup>。此外,越来越多的有关 MPC 应用性研究和工业化尝试正在积极开展。MPC 的应用不再局限于金属铸件生产<sup>[2, 10]</sup>和混凝土结构快速修补加固<sup>[6-7, 23]</sup>,还能拓展至有毒害和放射性废物固化<sup>[1, 24, 27]</sup>、结构表层防护<sup>[1, 24]</sup>和生物骨骼修复<sup>[1, 24]</sup>等方面。MPC 虽然在近 20 a 取得了许多创新性进展,但在研究和应用中仍面临着诸多挑战。

本工作从制备技术、水硬化过程和材料性能等主要方面介绍 MPC 的最新研究进展,重点围绕组成配比优选、主要水化产物形成、凝结硬化性能调控及特殊性能开发与利用等研究热点展开,同时介绍 MPC 在不同领域的应用情况,最后探讨和展望 MPC 未来有待深入研究的问题。

## 1 磷酸镁水泥的制备技术

### 1.1 材料组分

$\text{MgO}$  作为 MPC 的碱性组分,主要由菱镁矿(主要含  $\text{MgCO}_3$ )或从海水中提取的  $\text{Mg(OH)}_2$  经高温煅烧而成<sup>[28]</sup>。 $\text{MgO}$  活性是决定其是否适于制备 MPC 的最主要特性。提高煅烧温度能有效降低  $\text{MgO}$  活性,尤其当煅烧温度不小于  $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$  时, $\text{MgO}$  晶粒尺寸和颗粒致密度显著增大,进而导致化学活性大幅降低<sup>[29-30]</sup>。因此,用于制备 MPC 的  $\text{MgO}$  多采用经  $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$  甚至更高温度煅烧制得的烧结镁砂。此外,还有研究致力于扩大  $\text{MgO}$  原料来源,利用低品位菱镁矿<sup>[31]</sup>、白云石<sup>[32]</sup>或盐湖提锂副产物<sup>[33]</sup>等制备含  $\text{MgO}$  的碱性组分。这些低品位镁矿和含镁工

业副产物由于含有较多杂质或助熔成分,能在较低温度下(小于  $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ )烧制出低活性的碱性组分,有利推动  $\text{MgO}$  原料的低碳、低成本制备。 $\text{MgO}$  活性与粉末细度或比表面积也密切相关,会随着比表面积增大(即细度减小)而增加<sup>[34]</sup>。为保证 MPC 具有适宜的可操作性和早期强度, $\text{MgO}$  颗粒比表面积宜控制在一定范围内,如  $180\sim 300\text{ m}^2/\text{kg}$ <sup>[34-35]</sup>。

磷酸盐是 MPC 的另一重要组分,为水化反应提供酸性环境和磷酸根离子。早期研究和商业化产品<sup>[4-7]</sup>多以  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  为原料,制备的 MAPC 具有水化放热集中、小时强度高特点。然而 MAPC 凝结硬化过程中容易产生  $\text{NH}_3$ ,限制了其在室内环境中的使用。Wagh 等<sup>[1,8]</sup>提出利用  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  替代  $\text{NH}_4$  盐制备 MPC,不仅避免了  $\text{NH}_3$  释放,且由于 K 盐溶解度和酸度适中,使得 MKPC 的水化反应更易于控制。因此,MKPC 正受到越来越多人的青睐,但 K 盐成本高、小时强度偏低和潜在体积稳定性差等问题<sup>[36-37]</sup>,令其在很多方面还不能取代 MAPC。 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  具有比  $\text{NH}_4$ 、K 盐更低的酸度,与  $\text{MgO}$  反应放热量低且主要生成无定形产物,因而体系强度更低、收缩更大<sup>[1, 14]</sup>。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  或  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  等其他磷酸盐因为酸度不适宜、不易获取等原因,较少用于制备 MPC。近来,也有研究通过多种磷酸盐复合的思路制备综合性能更优的 MPC,如  $\text{NH}_4+\text{K}$ <sup>[36, 38]</sup>、 $\text{NH}_4+\text{Na}$ <sup>[39]</sup>等复合盐。

为了有效调控 MPC 的凝结硬化过程,缓凝组分不可或缺。 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  是早期常用的缓凝剂,但在酸性环境下缓凝作用相对有限<sup>[5, 28, 40]</sup>。近来, $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  等水溶性含 B 化合物开始广泛用于 MPC,可在低掺量下显示出较好的缓凝效果<sup>[22, 28]</sup>。此外,利用硼砂与其他添加剂复合开发的复合缓凝剂,也能在较大时间范围内调凝<sup>[41-42]</sup>。

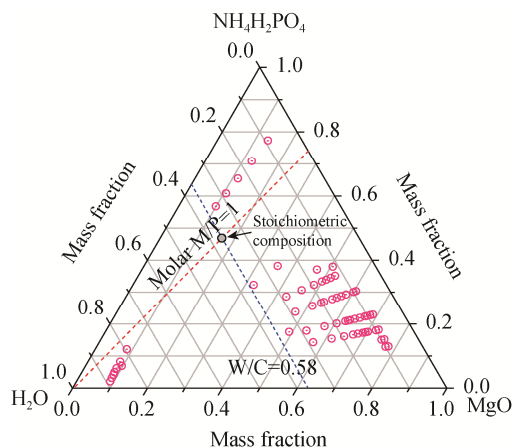
有时制备 MPC 还可适当掺入矿物掺合料,以降低材料成本、调节外观颜色、减少水化放热或改善性能。粉煤灰(FA)因其价格低廉、来源广泛和颗粒形态较好等优势,成为 MPC 最常用的一类掺合料<sup>[1, 11, 18, 28]</sup>。此外,磨细高炉矿渣(GBFS)<sup>[17]</sup>、钢渣<sup>[43]</sup>、偏高岭土(MK)<sup>[16]</sup>、硅灰(SF)<sup>[18, 44]</sup>、石灰石粉<sup>[45]</sup>和石灰石粉<sup>[1]</sup>等掺合料均能用于 MPC,表明 MPC 对不同类型的掺合料具有很好的包容性。

### 1.2 配合比

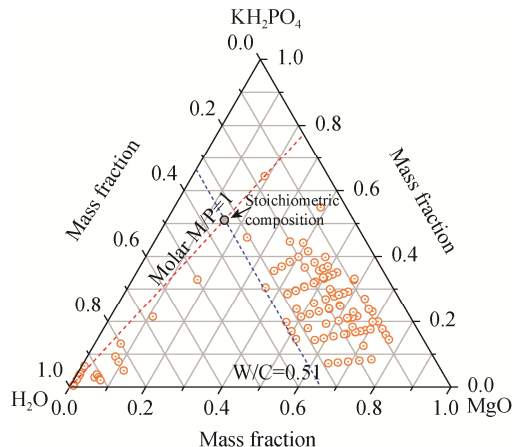
$\text{MgO}$  与磷酸盐比例(M/P,除特别说明外,均以摩尔比计)、水灰比(W/C)是 MPC 制备及性能设计时需考虑 2 个配比参数。出于不同用途,MPC 配比参

数可在较大范围内变化(图 1)。但从反应原理、材料性能和经济性等多方面考虑, M/P 比通常远大于 1,

即 MgO 相对磷酸盐显著过量。另外, 除制备悬浮液外, W/C 比一般在 0.1~0.6 之间选取。



(a) 73 points in MgO-NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O diagram



(b) 119 points in MgO-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O diagram

图 1 文献所用纯 MPC 配合比在三元组分图中的分布<sup>[5,11,14,16,20-21,23,26,29,39,46-54]</sup>

Fig. 1 Reported mix proportions of pure MPC in the ternary phase diagram<sup>[5,11,14,16,20-21,23,26,29,39,46-54]</sup>

为制备出性能优异的 MPC, 许多研究者<sup>[14, 23, 46-47, 49-55]</sup>考察了 M/P 比和 W/C 比对 MPC 水化过程、微观结构和性能的影响, 并以强度为主要评价指标提出了各自优选的配比。Chau 等<sup>[53]</sup>发现当 W/C 比较低时(小于 0.11), M/P 比由 2 增加至 10 有利于获得更高的强度。Xu 等<sup>[51]</sup>则指出在较大 W/C 比下(0.50), 减小 M/P 比能提高抗压强度和黏结强度。然而, 研究认为, MPC 通常存在一个最佳 M/P 比使其能获得相对较高的力学性能<sup>[47, 54-55]</sup>。至于 W/C 比的影响, 普遍认为, W/C 比越大, MPC 的强度越低<sup>[11, 52, 55]</sup>。但也有研究发现, MPC 存在最佳 W/C 比, 因为随着 W/C 比的增大强度会呈现先增大后下降的趋势<sup>[14, 46, 50]</sup>。

不同研究者有关配合比对 MPC 性能影响规律的认识并非完全一致。造成这些差异的可能原因包括: 不同研究中所用原料的类型和特性不同及各研究选取的配比值(范围)不一致和不够宽泛。相关研究表明, M/P 比与 W/C 比对 MPC 性能的影响是相关联而非独立的<sup>[46, 50-51]</sup>。Ma 等<sup>[56]</sup>通过建立同时考虑 M/P 比、W/C 比和反应程度的鸟粪石-K 与空隙比值(假定该比值决定体系强度)的计算模型, 证实在给定 W/C 比的条件下存在一个最佳 M/P 比, 且最佳 M/P 比随着 W/C 比的增大而减小。另一方面, 磷酸盐完全反应生成鸟粪石(-K)会受到用水量制约, M/P 比越大, 磷酸盐完全反应理论需水量越低<sup>[46, 53, 56]</sup>。据此, Qin 等<sup>[57]</sup>建议制备 MPC 时选用与理论需水量相当的用水量, 可确保 MPC 获得相对较高的强度、良好的体积稳定性与长期水

稳定性。

除了上述 2 个重要参数外, 选择适宜的缓凝剂掺量(通常以缓凝剂占 MgO 比重计)有助于 MPC 获得预期的工作性和力学性能。增大缓凝剂用量可改善 MPC 凝结时间和流动性<sup>[22, 58]</sup>, 但 Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 等含 Na 缓凝剂掺量过大反而会促进 MAPC 凝结<sup>[40, 46]</sup>。当缓凝剂掺量在一定范围内时(如硼砂掺量不超过 12%), 提高缓凝剂掺量会显著降低早期强度, 但对后期强度削弱不明显, 甚至可能有利于长期力学性能发展<sup>[22]</sup>。因此, 确定缓凝剂掺量更多在于凝结时间和早期强度之间的平衡。

掺合料在 MPC 中的作用效果及适宜掺量取决于许多因素, 包括掺合料的类型与性质(如化学组成、颗粒形貌和细度等)、掺加方式、基准配合比及预期目的。掺合料的掺加方式主要有 2 种: 一种是用惰性填料取代胶凝材料<sup>[1, 59-60]</sup>; 另一种则视为活性组分取代 MgO<sup>[16, 59]</sup>。采用 FA 适量取代胶凝组分(10%~30%)有利于提高 MPC 的工作性和后期强度, 但取代量过大会明显降低力学性能<sup>[60]</sup>。对于 SF、MK 等超细粉, 少量掺加(5%~15%)能提升力学性能, 但由于这些掺合料比表面积大, 可能对工作性带来不利影响<sup>[18, 44]</sup>。若将 MK 等掺合料用于取代部分 MgO, 少量取代有助于改善工作性, 取代量大于 50%时仍可能对强度有积极作用<sup>[16]</sup>。有时为了有效降低水化放热量和制备成本, 大量使用掺合料(大于 30%)是常用手段, 至于 FA、GBFS 等的最大允许掺量甚至可达 50%以上<sup>[1, 60]</sup>。

## 2 磷酸镁水泥的水硬化特性和机理

### 2.1 液相环境

当 MPC 与水接触后, 磷酸盐首先快速溶解释放出大量  $\text{H}^+$  和磷酸根离子, 使浆体呈现出酸性(pH 小于 5)。MgO 颗粒随后不断水解成  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$ , pH 逐渐上升并很快达到平衡<sup>[61]</sup>。因此, MPC 的最初期反应实质是一个酸碱中和反应。M/P 比是影响 MPC 体系 pH 并进而影响反应进程的主要因素。当 M/P 比较低时(小于 4), 早期 pH 可能一直处于酸性状态, 最终也不超过 8<sup>[23, 54, 62]</sup>; 而随着 M/P 比的增大, 最终 pH 也越高<sup>[63]</sup>。但区别于 PC 的高 pH 环境(约等于 13), 即便高 M/P 下 MPC 的孔溶液 pH 仍较低(小于 11)。低 pH 特点并没有影响 MPC 在防止钢材锈蚀方面的积极作用<sup>[63]</sup>, 同时使其在核废料固化<sup>[64]</sup>、生物材料<sup>[1]</sup>等领域表现出独特优势。

MPC 浆体凝结硬化快、孔溶液提取复杂, 利用悬浮液体系(液固比大于 5)能更简单方便地获取浆液 pH、电导率和离子浓度等参数的变化规律<sup>[23, 48-49, 65]</sup>。结果<sup>[23, 48-49]</sup>表明, 采用悬浮液方法测得的 pH-时间、电导率-时间或 pH-M/P 比曲线通常存在数个拐点, 这与不同物相的溶解和沉淀过程有关。随着 M/P 增大, pH-时间曲线更快地出现拐点和达到平衡(图 2), 而各龄期  $\text{Mg}^{2+}$  活度和总 Mg 浓度均有所减小<sup>[49]</sup>, 这表明提高 M/P 会加速 MPC 的水化反应进程。此外, 研究还发现增大  $\text{H}_3\text{BO}_3$  浓度不会延缓 MgO 或磷酸盐的初始溶解速率, 但有助于降低体系的 pH<sup>[66]</sup>。

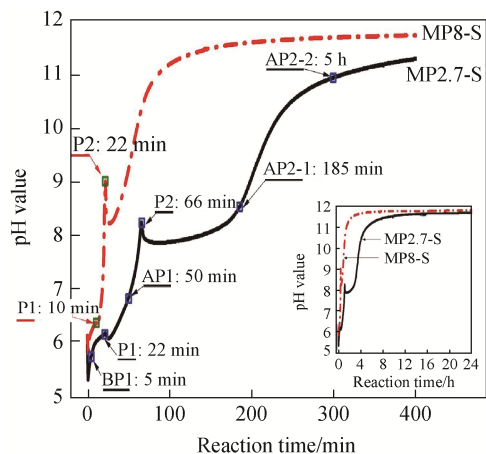


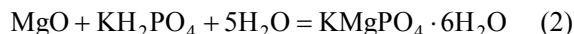
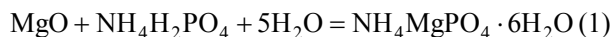
图 2 MPC 悬浮液中 pH 值随反应时间变化<sup>[49]</sup>

Fig. 2 Changes of the pH value with reaction time in MPC suspensions<sup>[49]</sup>

### 2.2 水化反应热

MPC 早期水化反应剧烈, 同时伴随着明显的放热现象, 但含不同磷酸盐的 MPC 水化放热特性

差异较大。按式(1)、式(2)进行热力学计算, 得到 MAPC 和 MKPC 的理论反应放热量分别为 206.2 和 123.0 kJ/mol<sup>[38, 46]</sup>。汪宏涛等<sup>[67]</sup>研究表明, 在其他配比相同的条件下, 不同磷酸盐的水化放热量大小依次为  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 。因此, 利用 K 或 Na 盐部分或完全取代  $\text{NH}_4$  盐有利于显著降低 MPC 水化放热量<sup>[38]</sup>。由于 MPC 放热量大且集中, 有时可通过试件内部温度变化来定性或半定量评价不同体系的水化放热特性<sup>[22, 32, 40]</sup>。



MPC 加水后会依次经历 1 个吸热过程和 2 个放热过程(图 3), 分别主要对应着磷酸盐快速溶解吸热、MgO 在酸性环境下溶解放热和鸟粪石(-K)形成放热<sup>[68-70]</sup>。但有时反应物溶解与水化产物形成几乎同时发生, 吸热峰因此变得不明显, 2 个放热峰也会出现部分甚至完全重叠, 进而不易区分<sup>[69]</sup>。由于大部分研究采用的 M/P 比较大, 2 个放热过程基本会在反应开始后的数小时内完成, 因而鲜有关注更长时间的水化放热特征。但一些研究者注意到 MKPC 在前 2 个放热峰之后还可能出现第 3 个微弱的放热峰<sup>[64, 70]</sup>。对于后续放热峰的出现, 分别有 2 种不同的解释: 1) MgO 与孔溶液中磷酸盐反应持续生成鸟粪石-K<sup>[64]</sup>; 2) 由无定形产物转变为鸟粪石-K<sup>[70]</sup>。

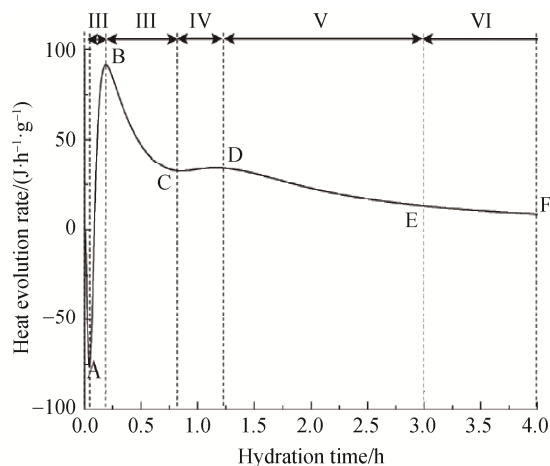


图 3 MPC 特征放热曲线<sup>[68]</sup>

Fig. 3 Characteristic hydration heat release curve of MPC<sup>[68]</sup>

MPC 水化放热过程会受到 M/P 比、W/C 比、缓凝剂和掺合料等因素的影响。提高 M/P 比可使吸热峰变弱, 加速放热峰的出现和提高放热峰峰强; M/P 比越大, 累计放热量越低、水化持续时间越短<sup>[46, 69]</sup>。这表明增大 M/P 比能提高水化反应速率,

但会降低 MgO 的反应程度。相反, 提高缓凝剂掺量和 W/C 比导致放热速率和水化热量的降低<sup>[67, 69]</sup>。掺加 FA、GBFS 等掺合料也会减小水化放热速率和累计放热量<sup>[64, 67]</sup>。这主要因为掺合料作为惰性填料对 MPC 产生了稀释效果。

### 2.3 水化产物及其结构特征

MPC 水化产物的类型和微观结构特征一直是众多研究者关注的热点。MAPC 的主要水化产物为  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (即鸟粪石)<sup>[5, 22, 62]</sup>。鸟粪石属于斜方晶系晶体, 其为  $\text{M1M2A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  型结构(图 4), 其中  $\text{NH}_4^+$  (M1 部位) 能被  $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  等离子取代,  $\text{Mg}^{2+}$  (M2 部位) 能够被  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等离子取代,  $\text{PO}_4^{3-}$  (A 部位) 能够被  $\text{AsO}_4^{3-}$  等离子取代<sup>[28]</sup>。当 MPC 用于有毒害和放射性废物封装时, 重金属和核素有望进入鸟粪石结构, 进而产生化学固化作

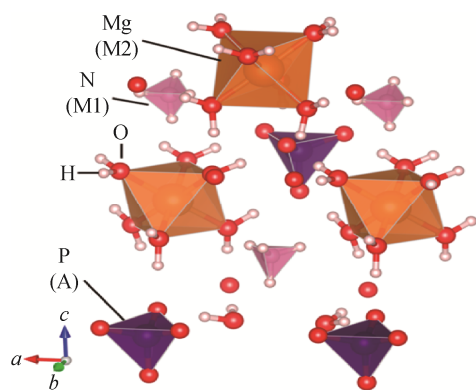


图 4 鸟粪石晶体结构<sup>[28]</sup>

Fig. 4 Crystal structure of struvite<sup>[28]</sup>

用<sup>[1]</sup>。当鸟粪石中 M1 部位被  $\text{K}^+$  占据时会形成  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (即鸟粪石-K), 这是 MKPC 最主要的水化产物<sup>[21, 23, 53–54]</sup>。在 MPC 体系环境中, 鸟粪石和鸟粪石-K 的晶体形貌有所区别, 前者多为块状<sup>[22, 46]</sup>或短柱状<sup>[46]</sup>, 后者则有针棒状<sup>[30, 53–54]</sup>、棱柱状<sup>[53–54]</sup>、板状<sup>[20, 30, 46]</sup>等。鸟粪石(-K)晶体通常较为稳定, 能为体系提供较高的胶结作用。

除鸟粪石(-K)外, MPC 中还可能出现其他水化产物(表 1), 这主要受原料类型、配比、养护条件等的影响。一些针对 MAPC 的早期研究<sup>[5, 7]</sup>表明,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在用水量不足时生成, 并在水充足时继续转化为鸟粪石, 这些被认为是鸟粪石形成过程中的主要中间产物。You 等<sup>[22]</sup>还发现  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  可在较高水化温度下(大于 75 °C)由鸟粪石脱水分解以及 MgO 与  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  直接反应生成, 此时形成的一水产物形貌多以薄片状为主。在 MKPC 中, Rouzic 等<sup>[71]</sup>认为  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  是最先生成的中间产物, 但随着水化进行逐渐消失。在悬浮液中, MKPC 水化过程中还可能出现  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 (或)  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  等中间产物, 最终形成鸟粪石-K 和  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ <sup>[23, 49, 66]</sup>。热力学模拟结果<sup>[21, 72]</sup>也证实,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为 MAPC 水化过程中的中间产物,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  为 MKPC 的过渡物相, 随着 M/P 比(即 pH)的增大逐渐转变成鸟粪石(-K)。

表 1 文献报道的 MPC 水化产物

Table 1 Hydration phases of MPCs reported in the open literature

| MPC systems                                                      | Minerals                         | Formulations                                                                    | References          |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ | Struvite                         | $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                            | [5, 22, 62]         |
| $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ | Schertelite                      | $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   | [5, 72]             |
| $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ | Newberyite                       | $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                      | [72]                |
| $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ | Dittmarite                       | $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | [7, 72]             |
| $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ | Hannayite                        | $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | [11]                |
| $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ | Magnesium phosphate tetrahydrate | $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                          | [11]                |
| $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ | Amorphous phases                 |                                                                                 | [73]                |
| $\text{MgO}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$           | K-struvite                       | $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                      | [21, 23, 53–54]     |
| $\text{MgO}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$           | Newberyite                       | $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                      | [49, 71]            |
| $\text{MgO}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$           |                                  | $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$                | [49, 66]            |
| $\text{MgO}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$           | Phosphorösslerite                | $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                      | [49, 66]            |
| $\text{MgO}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$           | Cattiite                         | $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$                         | [66]                |
| $\text{MgO}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$           | Brucite                          | $\text{Mg}(\text{OH})_2$                                                        | [49]                |
| $\text{MgO}-\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$           | Amorphous phases                 |                                                                                 | [19–20, 30, 57, 70] |

MPC 水化产物主要以结晶态为主,同时还存在无定形或结晶较差的物相。Viani 等<sup>[19-20, 30, 70]</sup>发现 MKPC 初期水化反应产物为凝胶状的无定形产物,并一直留存在基体中。当用水量不充足时,最终水化产物中也可能包含部分无定形或结晶度低的磷酸盐物相<sup>[57, 73]</sup>。

缓凝剂对水化产物的类型有重要影响。对于 MAPC, 当缓凝剂掺量较低时,可能导致早期水化温升过高,进而形成较多的  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[5, 22]</sup>; 而当含 Na 缓凝剂掺量过大时,还会生成少量  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[40]</sup>。在 MKPC 中,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  可能会转变成晶态或结晶较差的  $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Han 等<sup>[72]</sup>认为该产物不会存在于 MAPC 中。传统观点认为,掺合料在 pH 较低的 MPC 基体中更多是充当惰性填料。最新研究<sup>[16, 59-60, 64, 74]</sup>表明,磷酸盐可诱发 FA、GBFS、MK 等掺合料中活性  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生微弱溶解。溶出的硅铝一方面能为鸟粪石(-K)结晶提供成核位点<sup>[60]</sup>, 另一方面参与反应生成无定形磷酸铝盐或铝硅酸盐产物<sup>[16, 64]</sup>。这些无定形产物通常混杂在结晶鸟粪石(-K)中<sup>[59-60, 64]</sup>, 可能有助于改善 MPC 基体的微观结构。

## 2.4 鸟粪石(-K)形成机制分析

鸟粪石(-K)是 MPC 最重要的水化产物,其形成速率、生成量和结晶形貌等方面对 MPC 凝结硬化性能起着决定性影响。鸟粪石(-K)的形成受到 MgO 活性、M/P 比、W/C 比和缓凝剂掺量等外在因素的影响,并与水化过程中 pH 值、离子浓度供给和温度等内在因素直接相关。至今,有关鸟粪石(-K)形成的研究很多,诸多研究者提出了不同的鸟粪石(-K)形成机制,但仍存在许多不确定之处,甚至争议。

Péra<sup>[62]</sup>提出鸟粪石结晶属于均相成核作用,涉及局部化学反应机理。鸟粪石的结晶始于 MgO 颗粒浸润后, MgO 表面先形成  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  团簇,再通过氢键作用与溶液中的  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NH}_4^+$  聚集,最后在 MgO 颗粒表面形成鸟粪石晶体。Wagh 等<sup>[1]</sup>则认为鸟粪石-K 晶核的形成来自异相成核作用。MgO 首先水解成“水合溶胶” $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ , “水合溶胶”与水中  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{K}^+$  聚合生成稠密的凝胶产物,然后凝胶逐渐在 MgO 四周饱和、成核和长大,最终导致 MPC 凝结硬化。

MAPC 水化过程出现的一些过渡物相,如  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  等,还能与富余的 MgO 和水继续反应生成鸟粪石。同样鸟粪石-K 形成过程也涉及复杂的中间水化过程。有研

究者<sup>[21, 23, 49, 66]</sup>在 MKPC 悬浮体系中发现鸟粪石-K 形成过程包含多个沉淀/溶解反应。在整个反应过程中, pH 是决定各水化产物沉淀/溶解过程的关键因素。随着 pH 上升,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (pH 约为 4)、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $4 < \text{pH} < 6$ ) 和  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ( $6 < \text{pH} < 8$ ) 等物相先后沉淀、溶解,最终转变成鸟粪石-K (pH > 7)。而 Rouzic 等<sup>[71]</sup>在 M/P 比等于 1 的 MKPC 净浆或悬浮液中发现,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  作为过渡相优先形成,并在 pH > 6 后逐渐转变成鸟粪石-K。近年来,文献<sup>[19-20, 30, 70]</sup>通过原位 XRD、中子衍射等技术手段研究了低 M/P 比下 MKPC 的凝结硬化机理,解析出鸟粪石-K 是由两类无定形凝胶(前驱体)依次转变而来,并且认为,含 Mg 和含 P 团簇之间相互结合先形成第一类无定形物相;随着 pH 上升,该物相通过结合更多的自由水转变成另一种无定形或亚晶状凝胶,之后再结构重组形成鸟粪石-K。

上述结果表明,鸟粪石(-K)形成过程远比式(1)、式(2)所描述的复杂。鸟粪石(-K)既能依靠反应物溶解形成的离子或离子团簇直接结合快速形成,还可由中间水化过程形成的结晶或无定形过渡相转化而来。对于 MPC 性能调控,鸟粪石(-K)的形成时机显得格外重要。以 MKPC 为例,当采用低 M/P 比、高 W/C 比或提高缓凝剂用量时,鸟粪石-K 结晶生长延后,进而凝结时间延长,早期强度也降低<sup>[23, 49]</sup>。更值得注意的是,当 M/P 比较低时(小于 5),部分鸟粪石-K 由结晶过渡产物转变而来,转变后物相摩尔体积增大<sup>[49, 71]</sup>。若转变过程出现于塑性阶段(即初凝前),则不会对体系的体积稳定性产生不利影响;若转变在硬化阶段(即终凝后)仍继续进行,严重时可能导致试件出现膨胀性开裂和强度倒缩等问题。通过提高 M/P 比加速体系 pH 上升,抑制结晶过渡产物的出现和促进鸟粪石-K 的直接形成,可有效避免这些问题的出现。

## 3 磷酸镁水泥的性能及影响因素

### 3.1 工作性能

新拌水泥净浆和混凝土的性质对其拌合、运输、浇筑和抹面都非常重要。MPC 浆体的工作性能通常可从流动性、黏度和凝结时间等方面进行评价。相比于普通硅酸盐水泥(OPC), MPC 浆体能在低 W/C 比(小于 0.20)且无塑化剂的情况下获得较低的黏度和更好的初始流动性,甚至实现自流平<sup>[75-76]</sup>,但因为凝结硬化迅速,工作性经时损失也很快。

许多因素都能影响 MPC 的流变特性和凝结时

间,如原材料性质、配合比和环境温度等。胡张莉等<sup>[77]</sup>通过 Bayes 网络研究了不同因素对 MPC 凝结时间的影响,结果显示,不同因素的影响程度大小顺序为: MgO 比表面积、缓凝剂掺量、环境温度、W/C 比的顺序递减。已有研究<sup>[34, 78]</sup>认为, MPC 净浆的流动性和凝结时间主要受小于 20~30  $\mu\text{m}$  的 MgO 颗粒控制。当 MgO 比表面积从 150  $\text{m}^2/\text{kg}$  开始增大, MPC 浆体流动度先增加后下降,而凝结时间持续缩短<sup>[78]</sup>。缓凝剂的加入,是延长 MPC 凝结时间最为有效的方法之一。当硼砂掺量在一定范围内(小于 10%)变化时, MPC 浆体通常可在 5~30 min 调凝<sup>[11, 40, 46]</sup>;当继续增大硼砂掺量至 12%或更高时,凝结时间最高甚至可延长到 120 min 以上<sup>[22, 46]</sup>。此外,提高缓凝剂用量还能显著降低浆体初始塑性黏度和改善流动性<sup>[46, 58]</sup>。随着 W/C 比由 0.14 提高至 0.30,浆体流动性显著提高, MKPC 凝结时间可由数分钟延长至 30 min 以上,但 MAPC 凝结时间几乎没有变化<sup>[46, 75]</sup>。提高 M/P 比通常会增大浆体塑性黏度和缩短凝结时间<sup>[46, 55]</sup>;但在较大 W/C 比下(大于 0.3),增大 M/P 比反而会延长 MKPC 凝结时间<sup>[46, 51, 57]</sup>。在目前缺乏有效塑化剂的情况下,提高缓凝剂掺量和用水量是改善 MPC 工作性能较为直接、有效的方法。

MPC 凝结时间对环境温度较为敏感。在负温环境下,掺加很少量硼砂即可使凝结时间超过 30 min<sup>[75]</sup>。随环境温度升高, MPC 早期水化速率变快,凝结时间急剧缩短<sup>[11, 75, 79]</sup>。水化放热速率的加快导致浆体温度快速上升也将进一步加速凝结。此时,通过加大硼砂掺量可一定程度缓解在较高环境温度下 MPC 凝结过快的问题<sup>[79]</sup>。

目前,还未发现和开发出适用于 MPC 的化学塑化剂,但部分掺合料(如 FA、GBFS 等)可以充当为“矿物塑化剂”。Jiang 等<sup>[19]</sup>发现,掺入 5%FA 和 10%超细 FA 可分别将基准浆体的流动度(190 mm)提高 10.5%和 21%。FA 等掺合料主要依靠颗粒形态和微集料填充等效应来达到增塑效果<sup>[11, 59, 64, 75]</sup>。此外,掺合料在 MPC 中具有稀释作用,它们的加入有利于减少水化热和延长凝结时间<sup>[16, 17, 64]</sup>。

### 3.2 强度

MPC 具有超早强特性,1 h 抗压强度往往可达 25 MPa 以上,这也是这类胶凝材料显著优于传统水泥的性能之一。当 MPC 用作工程材料时,既要考虑长期强度,更应注重小时强度发展,否则难以体现其超早强优势。在不同研究中, MPC 早期和后期

强度差异很大,这与各研究所用材料品质和配比组成不同密切相关。文献[11, 33, 78]研究发现,提高 MgO 活性和比表面积可促进早期强度发展,但对后期强度影响不大。尤超等<sup>[46]</sup>系统对比研究了具有不同 M/P 比和 W/C 比的 MPC 净浆强度发展规律。结果显示,在较低 W/C 比(小于 0.20)和硼砂掺量(2%)下,具有不同 M/P 比的 MAPC 的 3 h 强度大多超过 50 MPa,而同龄期的 MKPC 无法达到这一强度。因此,在其他条件相同的情况下, MAPC 通常比 MKPC 具有更高的早期强度,这与其他结果<sup>[37–38]</sup>一致。综合更多研究结果<sup>[46, 50–51, 57]</sup>还可得知,为获得更高的早期和长期强度,宜在 W/C 比较低时减少磷酸盐用量,而在 W/C 比较大时增大磷酸盐用量。

硼砂掺量的增加虽然可以延长 MPC 凝结时间,但早期强度降低非常明显<sup>[11, 22, 40, 46]</sup>。此时,提高环境(养护)温度能够加快早期强度发展。在王庆珍等<sup>[79]</sup>的研究中,当硼砂掺量为 12%和环境温度为 20  $^{\circ}\text{C}$  时, 3 h 强度不足 10 MPa;当温度提高至 35  $^{\circ}\text{C}$  时, 3 h 强度可增长至近 40 MPa。环境温度的提高加快了早期水化反应和内部水化温升,促进鸟粪石形成和早期强度发展,但对后期强度影响不大<sup>[22, 79]</sup>。不过,水化温度超过一定范围后(70~75  $^{\circ}\text{C}$ ),不利于强度发展,这是由于一水产物形成导致微结构变得疏松多孔<sup>[22]</sup>。MPC 水化温升高的特点使其在负温环境下也具有很好的早强特性。Wang 等<sup>[80]</sup>发现 MPC 在-20  $^{\circ}\text{C}$  养护 3 h 后强度可达 17 MPa。Jia 等<sup>[81]</sup>通过掺加少量轻烧 MgO 加速 MPC 在负温环境下的水化反应, -20  $^{\circ}\text{C}$  的 2 h 强度最高可达 40 MPa。

在大多数文献中, MPC 材料强度普遍处于 40~70 MPa 范围。通过优选原材料和配比,能使 MPC 获得更高强度。以 MAPC 体系为基础,采用高 M/P 比和较低 W/C 比(小于 0.16)制备的体系 28 d 抗压强度普遍超过 80 MPa,甚至达到 100 MPa<sup>[11, 37, 46, 79]</sup>。在此基础上,加入适宜的掺合料能继续提升硬化体的密实度和强度。试验<sup>[16]</sup>发现,在 M/P 质量比为 3、W/C 比=0.18 和 MK 取代 MgO 质量 20%~30%时, MPC 砂浆 28 d 抗压强度可达 90.0~97.8 MPa。Gao 等<sup>[44]</sup>研究了 SF 掺量对 MAPC(M/P 质量比为 3、W/C 比=0.15、FA 掺量为 20%)强度发展影响,发现掺入 2.5%~7.5%SF 能提升各龄期强度, SF 掺量为 5%时 90 d 强度高达 108.5 MPa。采用高 M/P 比、极低 W/C 比(小于 0.12)和掺加 5%~15%超细 FA 还可将 MPC 的 28 d 强度进一步提高至 110~120 MPa<sup>[82]</sup>。这些结果表明 MPC 有望被开发成具有高或超高强度的水泥基材料。

### 3.3 体积稳定性

收缩变形是 MPC 体积稳定性研究的主要内容, 一般划分为化学收缩、自收缩和干燥收缩。此外, MPC 早期水化温升明显, 温度变形也应是其体积变形的重要组成部分, 但一直未得到充分研究。研究显示, 与 OPC 相比, MPC 干燥收缩小甚至在水化早期出现微膨胀<sup>[18, 55, 75, 83]</sup>, 但也存在早期明显收缩或长期持续膨胀的变形行为(尤其对于 MKPC 体系)<sup>[37, 46, 49, 54, 57]</sup>。导致 MPC 出现截然不同变形性能的主要原因是各研究采用的原材料性质、配比不一致及初始测试时间和测试方法不统一。

理论计算表明, MPC 按式(1)和式(2)水化时反应物和生成物之间摩尔体积分别减小 13.1% 和 10.4%,  $C_3S$  水化成  $C-S-H$  凝胶和  $Ca(OH)_2$  后体积减少 6.6%<sup>[54]</sup>。然而, MPC 和 PC 水化引起的实际体积变化与理论计算差异较大。以 MKPC 为例, 当 M/P 比小于 5 时, 体系不存在化学收缩反而表现为膨胀<sup>[54]</sup>, 这是终凝后形成膨胀性中间产物或中间产物继续转变成鸟粪石-K 时摩尔体积增大造成的。也因如此, 不管是在密闭还是自然条件下, 采用低 M/P 比制备的 MKPC 均表现出明显膨胀, 严重时甚至导致试件开裂<sup>[49, 54]</sup>。为避免出现破坏性膨胀, 通常选用适中和较高 M/P 比(大于 5)。在这种情况下, 由于 MPC 整体反应程度较低, MPC 实际化学收缩量明显低于 PC<sup>[54]</sup>。随着 M/P 比的增大, MPC 自收缩和干燥收缩均减小, 通常也远低于 PC<sup>[54, 82]</sup>。M/P 比增加会增大 MPC 内部毛细孔和大孔的体积, 有利于减小毛细孔压力和自收缩<sup>[54]</sup>。MPC 收缩特性还会受到用水量和硼砂掺量的影响。当用水量不足以确保磷酸盐完全反应时, 早期收缩比较明显, 这可能主要是用水量不足引发的自干燥导致的; 当用水量充足时, MPC 具有较好的体积稳定性, 继续增大用水量会加剧干燥收缩<sup>[57, 82]</sup>。硼砂掺量增加通常会增大体积收缩<sup>[46, 83]</sup>。另外, 掺合料或填料的加入可改善 MPC 的体积变形。例如, 掺加 FA 可减小 MPC 水化温升、降低温度变形和自收缩, 以及作为微集料限制变形, 从而提高体积稳定性<sup>[18, 82-83]</sup>。

### 3.4 黏结性能

MPC 用于修补防护时, 其界面黏结性能显得非常重要。早期研究<sup>[6]</sup>已表明, MPC 与旧混凝土基体具有优异的界面黏结强度, 可与环氧修补材料媲美, 甚至早期黏结强度发展远超过环氧等材料。适当降低 M/P 比能提高抗弯界面强度和拉伸黏结强度, 这是因为生成更多的水化产物有利于界面浸润

和咬合<sup>[51, 55, 84]</sup>。在弯曲、直拉、劈裂或斜剪等不同受力作用下, MPC 与旧水泥混凝土基体界面黏结性能均能达到原基体的力学性能<sup>[84-85]</sup>, 说明两者具有很好的协同工作性。MPC 与旧水泥混凝土的界面黏结主要以机械咬合、渗透填充等物理作用为主, 同时存在界面溶蚀等化学作用, 有利于增强 MPC 的黏结性能<sup>[84-85]</sup>。为能更好地反映 MPC 的黏结性能优势, 有研究<sup>[37, 86]</sup>利用圆台约束试件评价 MPC 受到基体约束时的黏结性能, 结果显示 MKPC 界面黏结能力弱于 MAPC, 但均明显优于传统水泥。这很大程度上得益于 MPC 非常低的收缩甚至微膨胀性能, 使其与基体能紧密黏结。

MPC 与钢材(包括钢板、钢筋和钢纤维等)也具有良好的界面黏结作用。在相同的基体抗压强度下, MPC 与钢纤维的界面黏结性能要优于 OPC 和 SAC<sup>[82, 87-88]</sup>, 意味着钢纤维对 MPC 基复合材料力学性能的增强效果可能更显著。此外, MPC 还与石材、牙质<sup>[89]</sup>等无机质材料具有很好的亲附性, 能获得相当高的黏结强度。

### 3.5 耐久性

MPC 耐久性的研究主要集中在耐水性、耐盐腐蚀、抗冻融循环能力、耐磨性、耐高温性和护筋性能等方面。

耐水性是 MPC 耐久性研究的重要方面。相比同龄期空养条件, MPC 在长期浸水条件下力学性能容易出现倒缩, 因而其耐水性一直为人所诟病。MPC 耐水性主要与配合比、预养护龄期、试件尺寸和水养制度等因素有关<sup>[36]</sup>。一般认为, 造成强度倒缩的原因主要来自以下方面: 1) 在水环境下, 水化产物会发生一定程度的溶蚀和水解, 尤其有未反应磷酸盐残存时, 磷酸盐溶出降低溶液 pH, 加速鸟粪石溶解, 使体系孔隙率增大、强度下降<sup>[26, 46, 54]</sup>; 2) 未完全反应的磷酸盐或中间产物在有水条件下继续转变成鸟粪石, 导致基体内部产生结晶应力和微裂纹, 严重时甚至膨胀开裂<sup>[46, 57]</sup>。基于以上原因, 改善 MPC 耐水性可从优化配比和增加预养时间来提高磷酸盐水化程度、掺加 FA、SF 等掺合料来优化孔结构和提高密实性等角度出发。在长达 1 a 甚至数年的泡水条件下, 经配比优化的 MPC 力学性能和体积变形可一直保持稳定<sup>[36, 57]</sup>, 掺 FA 或 SF 的试件强度保留率仍超过 90%<sup>[44, 90]</sup>。

Yang 等<sup>[90-91]</sup>发现经空气预养 28 d 的 MPC 在海水中继续浸泡 360 d 后强度保留率为 93%, 在 5%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡相同时间后力学性能不降低

甚至小幅增加,表明 MPC 具有较高的耐盐侵蚀能力。其原因在于:1) 鸟粪石在呈弱碱性的海水和硫酸盐等溶液中溶蚀很小<sup>[46]</sup>;2)  $\text{SO}_4^{2-}$ 等离子能与 MPC 组分反应形成新产物使材料结构更加致密<sup>[90, 92]</sup>。研究<sup>[93]</sup>还发现,掺加 FA 或石灰石粉的 MPC 在 3.5%NaCl 或 5%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中经历 400 次冻融循环后,强度保留率均超过 85%、质量损失小于 5%。在经历相同次数的盐冻融循环后,具有相当强度的 MPC 混凝土的表面剥蚀量远低于未引气 OPC 混凝土的,也略低于引气 OPC 混凝土的<sup>[94]</sup>。因此, MPC 混凝土通常具有与引气 OPC 混凝土相当或更高的抗冻性和抗盐冻剥蚀性能,这主要可能与 MPC 水灰比低、可冻水量少、总孔隙率低以及存在均匀分布的封闭孔等相关<sup>[94–95]</sup>。

MPC 用作道面修补材料和地坪材料时,其耐磨性能显得十分重要。在强度接近的情况下, MPC 混凝土耐磨性明显高于 OPC 混凝土<sup>[95]</sup>。一般认为, MPC 优异耐磨性源于残留重烧 MgO 颗粒自身高耐磨性以及水化产物与 MgO 颗粒的高黏结性能<sup>[94–95]</sup>。因此,采用较大 M/P 往往能获得较好的耐磨性,但掺入 FA 和提高硼砂掺量会增大磨耗量<sup>[96]</sup>。

许多研究还非常关心 MPC 的护筋性能。研究者<sup>[95, 97]</sup>通过失重法和电化学方法对比探究钢在 MPC 和其他水泥体系中的腐蚀速率。结果发现,经历 12 次干湿循环后,钢筋在 MPC 体系中失重率和腐蚀电流密度远低于在 OPC 中的。Wagh<sup>[1]</sup>借助能谱和拉曼光谱等手段,证实钢在 MPC 中可形成主要由 FeOOH 和 FePO<sub>4</sub> 等物相组成的表层钝化膜。Wang 等<sup>[63]</sup>进一步提出低碳钢在 MPC 孔溶液中的钝化膜形成机制,认为钝化膜组成与 M/P 比(即 pH)密切相关。当 MPC 以涂层形式使用时,涂层基体起到物理阻隔效果,形成的钝化膜成为金属表面惰性层,保护金属表面不受腐蚀<sup>[97–98]</sup>。正是由于这种物理化学双重保护作用,经 MPC 浆液涂覆的碳钢在经历 2400 h 的盐雾试验后未出现明显锈蚀<sup>[98]</sup>。

### 3.6 其他性能

**3.6.1 固化性能** 科研人员利用 MPC 作为基体制备含重金属废物和核废料(液)的固化体,并对其性能展开大量研究<sup>[1, 27, 99]</sup>。结果表明, MPC 对污染土或废弃物中的  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  等重金属皆有较好的固化效果,形成的固化体强度远高于危险废弃物填埋的要求,各类重金属浸出率均远低于相应的法规或标准。掺 40% 含  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Sr}^{2+}$  焚烧灰的 MPC 固化体也具有较高强度(大于

14 MPa)、抗冲击性能和优异的抗浸出性能<sup>[100]</sup>。与其他胶凝材料相比, MPC 还能在较大的 pH 值范围内固化不同放射能水平核废液中的阳离子,因而表现出更高的相容性<sup>[1, 101]</sup>。在常温下, MPC 组分与高放核废液反应形成致密结构,随着温度升高,固化体孔隙先增加后减小,900 °C 时固化体表现出陶瓷结构特征,常温至 1000 °C 固化体中核素  $\text{Cs}^+$  的浸出率均能满足玻璃固化体要求<sup>[102–103]</sup>。普遍认为,重金属元素、核素能与磷酸盐组分反应生成难溶性盐或吸附于水化产物表面,固化体强度快速发展还能产生良好物理包裹和机械阻滞作用,因而 MPC 表现出较强的固化能力。

**3.6.2 生物相容性** MPC 的生物相容性已引起越来越多的关注。Mestres 等<sup>[39, 89]</sup>发现,由于弱碱性和高渗透压的协同效应,含 Na 盐 MPC 对血链球菌、大肠杆菌、绿脓杆菌等菌株表现出一定的杀菌作用或抗菌活性,使其在牙科应用中很有前景。还有研究者利用其他功能材料与 MPC 复合,以改善和提升 MPC 的生物相容性、安全性和功能性。Yu 等<sup>[104]</sup>往 MPC 中掺加 2.5%~10.0% 的羧甲基壳聚糖(CMC)制备 CMPC 复合材料。CMPC 具有比纯 MPC 更偏中性的 pH 环境,并能促进前成骨细胞的附着、增殖和分化,有效提升纤连蛋白的吸收和激活整连蛋白的信号发送,展现出更好的理化性能和细胞反应。Yang 等<sup>[105]</sup>将无水硫酸钙掺入 MPC 中制备出含有  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  等反应产物的新型高强骨水泥(CSMPC),细胞在 CSMPC 中仍能不断增生,CSMPC 显示出良好的生物相容性。

## 4 磷酸镁水泥的应用

### 4.1 结构修补与加固

美国最早将 MPC 用于工程结构修补加固。早在 20 世纪 70 年代,由于 MPC 的高早期强度、低渗透性和优异黏结性,多个州公路局同意将 MPC 用于道路修补。1982 年,得克萨斯大学交通研究中心提供的一份关于多种快凝修补材料的使用报告记录着 MPC 应用历史已超过 10 a,尤其肯定了 MPC 在实际应用条件下的耐久性和与混凝土的黏结性<sup>[6]</sup>。此外, MPC 还被用于美国阿拉斯加地区负温环境下的高速公路道面小块修补<sup>[28]</sup>。迄今,仍有 Bindan、Grancrrete 等美国本土公司在利用 MPC 开发和生产道路和混凝土修补材料及地坪材料等,部分材料产品还出现在中国台湾和日本市场<sup>[24]</sup>。

英国也较早开发出 MPC 快硬水泥, 并用于道路、机场、桥梁和楼板等混凝土结构的快速修补加固。马岛战争期间, 英国皇家工程兵利用凝结时间约 30 min 的 MPC 抢修了斯坦利港机场跑道的上千处缺陷部位, 使机场得以快速重新投入使用<sup>[28]</sup>。英国 Feb 公司基于 MPC 研发的 Set-45/-45 HW 修补砂浆(已被 BASF 收购并更名为 MasterEmaco® T 545/T 545HT)广泛用于混凝土修补, 1 h 抗压强度超过 25 MPa<sup>[6]</sup>。1981 年至 1987 年, 英国采用 Set-45 修补砂浆累计修复混凝土路面达 3~4 万 m<sup>2</sup><sup>[6]</sup>。但近 20 a, 英国等欧洲国家关于 MPC 用于结构修补加固的报道并不多。

20 世纪 90 年代起, 中国开始 MPC 的研究和应用。在过去 20 a 国内基础设施建设和维护需求日益增长的背景下, 许多有关 MPC 的快速修补材料相继被开发, 并广泛应用于高速公路、市政道路、桥梁、隧道、机场和民用工业建筑等领域, 2019 年建材行业标准《磷酸镁修补砂浆》(JC/T 2537—2019)颁布实施。工程应用实例有: 2014 年麦积山隧道道面修补、2018 年广州上横沥大桥抢险加固、2019 年龙洞堡机场跑道快速修复等。2014 年 4 月, 宝天高速麦积山隧道(单幅长 12.29 km)开始实施道面防滑改造, 大量使用 MPC 对混凝土路面缺陷进行快速处治。由于 MPC 具有低温环境下小时强度发展快、早期收缩小、与旧混凝土黏结强度高优异性能, 成功快速地修复各类混凝土路面病害(如断角、裂缝、坑洞等)和固封检查井, 最快实现道路 1 h 通车。据报道, 整个工程工期因此提前近半月。经过数年的跟踪观察, 应用段路面质量至今完好, 表明 MPC 具有优异的长期服役性能。

## 4.2 防护涂层

由于 MPC 相较于其他胶凝材料成本昂贵, 科研人员更倾向于利用 MPC 特殊性能开发具有高附加值的技术产品, 其中一个重要方向是设计成防护涂层材料。防护涂层材料主要利用 MPC 快硬、高黏结、护筋、耐火和耐腐蚀等特性, 用于混凝土或钢结构的防护。Wagh 团队<sup>[1]</sup>基于 MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 体系开发出 Ceramicrete 双组分涂料, Ceramicrete 具有优异的防火和防腐性能。在此基础上, 美国 EonCoat 公司研发了另一种喷涂型防护涂料<sup>[24]</sup>。该涂料通过酸与钢铁之间反应形成 50 nm~2 μm 钝化层以及酸与基体之间反应形成 0.1~0.5 mm 陶瓷层, 为金属提供持久保护, 在石油天然气管道和储油罐涂装等领域得到广泛应用。

目前, 国内研究者也试图将 MPC 开发成防护涂料, 但还停留在研究阶段。Li 等<sup>[92]</sup>将 MAPC 用作混凝土表层防护材料, 可显著增强混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力。邵晓燕<sup>[106]</sup>利用 MKPC 与轻质耐火骨料、各类助剂复合制备钢结构防火涂料, 耐火极限达 140 min, 同时还具有较好的防钢材腐蚀性能。

## 4.3 生物陶瓷材料

MPC 另一重要应用方向是开发生物陶瓷材料, 如牙科水泥和骨水泥等。国内研究人员利用 MAPC 可降解、黏结性好、初始强度高和良好生物相容性等特点, 较早将其引入骨修复领域, 并开展小规模临床应用<sup>[107]</sup>。Wagh 将磷硅酸盐浆液用于牙科及相关骨水泥的制备, Dentsply 公司进一步改进后开发出根管充填材料<sup>[24]</sup>。在此之后, Bindan 公司基于 MKPC 体系组成研发出 OsteoCrete 陶瓷骨水泥, 并授权 Bone Solutions<sup>TM</sup> 公司进行商用化。外科临床应用表明, OsteoCrete 具有良好的稳定性、黏结性、可吸收性和治愈性<sup>[108]</sup>, 2009 年该材料获得美国食品药品监督管理局认证, 目前广泛用作骨组织充填材料。此外, MPC 在生物 3D 打印、载药等方面也有相关应用性研究<sup>[109]</sup>, 但距离临床应用尚需时日。

## 4.4 放射性和危险废物固化

由于 MPC 具有低 pH、快速固化、对重金属和核素能产生物理和化学双重固化作用等技术优势, 许多团队和机构将 MPC 用于有毒害和放射性废物封装处理。英国谢菲尔德大学团队<sup>[101]</sup>利用 MPC 体系固化处置英国本土含活性金属(如 U、Al 等)的中放核废料, 相比在用的一类核电水泥浆, MPC 体系能大幅度降低活性金属的腐蚀速率。俄罗斯福尔纳德斯基研究所<sup>[110]</sup>通过制备较大体积的 MPC 基体(最高达 200 L)来封装高放核废液, 测试结果显示: MPC 基体对 Pu、Np、Am、Cs、Sr 等核素具有非常强的固化效果。中国一些研究者也利用 MPC 对含重金属废物和核废料进行固化处理<sup>[99-100,103]</sup>, 但目前还处于实验室阶段, 鲜见应用报道。

美国在 MPC 固化处置核废料方面完成了更具深度的应用。Argonne 国家实验室认为 MPC 非常适合于最紧急的高放核废料固化, 并利用 Ceramicrete 技术进行了真实废料固化测试和全尺寸试验<sup>[1, 24]</sup>。Eagle-Picher 公司通过引入硼更加完善了 Ceramicrete 技术, 并将其用于美国能源部综合设施的废物固化和核屏蔽<sup>[24]</sup>。Eagle-Picher 还专门开发出 Borobond 产品(目前由 3M 公司旗下子公司 Ceradyne 所有)用于中子屏蔽, 并得到使用方广泛认可<sup>[24]</sup>。

#### 4.5 其他应用

在早期,国内外主要利用 MPC 制造合金铸造用包埋模具材料<sup>[2,10]</sup>。经过几十年的发展,MPC 作为包埋模具材料仍有一定的应用规模。由于 MPC 与纤维具有优异的黏结性,MPC 还可作为胶黏剂用于制备纤维复合材料,其中 MPC 胶黏剂生产出的纤维板机械性能要优于传统水泥或有机胶黏剂制成的产品<sup>[1]</sup>。美国 Brookhaven 国家实验室、Argonne 国家实验室还与有关能源公司合作,将 MPC 开发成密封剂或油井水泥,用于地热井或油井钻孔的密封堵漏<sup>[1]</sup>。除了用作油井钻孔的密封外,MPC 还被用于采矿和土木工程领域的注浆加固与充填。

### 5 总结与展望

MPC 是由 MgO、磷酸盐和缓凝剂等按一定比例复合制成的一种特种胶凝材料,其原料种类、性质和配比的选择与优化是调控水化硬化特性和设计材料性能的关键。经不小于 1 500 °C 煅烧并适当磨细的 MgO 颗粒因为结晶度高、结构致密和活性适宜,较适合用作 MPC 的镁质组分。溶解度和酸性适中的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  是目前最常用的 2 类磷酸盐。硼砂等可溶性含 B 化合物是非常有效的缓凝组分,其掺量的确定更多在于平衡凝结时间和早期强度的关系。此外,各类掺合料可掺入 MPC 中充当惰性填料,但其含有的活性硅铝组分可与磷酸盐发生微弱化学反应,能起到降低水化放热、调节工作性及改善力学性能和耐久性等作用。MPC 的凝结硬化同时经历着酸碱中和反应和水化反应。大多数情况下,鸟粪石(-K)是主要反应产物,其形成过程对凝结时间、强度发展和体积稳定具有重要影响。有时反应初期还会生成其他结晶或无定形态的中间产物,但这些中间产物大多处于亚稳定状态,能继续转变成鸟粪石(-K),可能对力学性能和耐久性产生负面影响。而选择适中或较高的 M/P 比和与之匹配的 W/C 比能够较大程度地确保磷酸盐和水直接转变成鸟粪石(-K),以获得优异而稳定的性能。

由于独特的材料组成和水化反应机理,MPC 表现出有很多材料难以比拟的性能特点,包括低 pH、低用水量、负温硬化、超早强与高强、干缩小、黏结强度高、优异护筋性、耐盐腐蚀和生物相容性好等。MPC 的既有应用基本上也是围绕它的这些特性展开,如发挥快硬早强和高黏结等性能实现结构快速修补加固、利用保护钢腐蚀和耐盐侵蚀等特性来为钢或混凝土结构表层提供防护、发挥低 pH 和

生物相容性等优势制备生物陶瓷材料等。从性能与应用角度而言,MPC 甚至可作为一种功能材料,在诸多领域的研究和应用值得期待。

尽管近年来 MPC 研究和应用已取得较大进展,但是相较于其他胶凝材料仍显不足,特别是将 MPC 视为功能材料的研究才刚刚起步。即使用作修补加固材料时,MPC 仍有很多问题有待进一步认识和研究,这些问题的解决有利于推动 MPC 的应用。以下是对 MPC 今后值得深入研究问题的思考。

1) MPC 耐水性认识。耐水性是 MPC 应用时非常关注的问题,也有不少研究者对该问题开展研究。传统上认为 MPC 的耐水性不佳,MPC 是气硬性胶凝材料,本质上就不耐水。实际上,MPC 加水后可在水中硬化,且强度随龄期不断增长,因此不能将 MPC 归类为气硬性胶凝材料。很多研究已然证实 MPC 长期在浸水环境中表现出强度较大幅度降低,但也有不少研究结果显示,相对于空气中养护,MPC 在水中的长期强度保留率仍大于 90%,即使按软化系数评价也高于 0.85(可认为材料耐水)。因此,MPC 的耐水性需系统研究,也需统一认识。不同研究者使用的配合比(包括 M/P 比和用水量)区别比较大,采用的试件也有差异。很显然,M/P 比较小时,残留磷酸盐比较多,若所用试件尺寸比较小,磷酸盐更容易由里即表地溶出,一定程度上会高估 MPC 在水中的强度损失。在实际应用时,往往采用显著过量的 MgO 来促使磷酸盐更完全地反应,且 MPC 接触水的面积相对材料自身体积要比研究中小尺寸试件小得多。因此,进一步研究需要准确评价 MPC 耐水性。

2) MPC 体积稳定性研究。优异的体积稳定性是 MPC 特点之一,即使是净浆试件干燥收缩也能控制在万分之一以下,而集料的加入可使收缩更小。当然,MKPC 体系收缩往往要高于 MAPC 体系,收缩机理还需进一步研究。通常地,相对于 OPC,MPC 水化放热较大且非常集中,但凝结硬化过程中仍具有较好的体积稳定性。实际应用结果显示,在未采取任何裂缝控制措施的前提下,一次性浇筑上千平方米的 MAPC 砂浆地坪也未发现有裂缝产生。这可能与 MAPC 早期强度发展几乎与温度升高同步有关。早期温度升高不仅加速 MAPC 强度发展,还可能给 MAPC 施加预压应力,温降过程中已具备早强的 MAPC 能抵抗一定的拉应力,或受到较小的拉应力甚至仍保留一定的压应力,但这种推测尚需验证。若 MAPC 存在这种机制,那么 MKPC 如何利用这种机制控制其过大收缩很值得研究。

3) MAPC 的  $\text{NH}_3$  释放控制。MPC 主要有 MAPC 和 MKPC 2 种体系, MAPC 表现出更为优异的综合性能和较低的成本<sup>[36]</sup>, 但因为担心  $\text{NH}_3$  释放, 现有研究多以 MKPC 为主, 甚至有些应用也开始排斥 MAPC。然而从室外应用角度, 即使 MAPC 产生少量  $\text{NH}_3$ , 也远小于有机材料的毒性。当然, 如何有效减少  $\text{NH}_3$  释放量是值得研究的问题, 因为  $\text{NH}_3$  并非 MAPC 水化反应的必然产物, 可能是由反应温度过高或者磷酸盐品质差异导致的。若能有效控制 MAPC 的  $\text{NH}_3$  释放, 将有利于 MPC 在更多场所的实际应用。

4) MPC 砂浆和混凝土配制。很多情况下, MPC 可以砂浆和混凝土形式使用, 此时需要加入集料。集料加入不仅可以有效降低成本, 还能吸收一部分热量, 有利于 MPC 的缓凝和温升控制。然而, MPC 砂浆和混凝土的集料加入量远低于 OPC 配制的普通砂浆和混凝土, 这可能是由于 MPC 往往采用过量的  $\text{MgO}$ , 部分过量的  $\text{MgO}$  充当了微集料, 因此配制砂浆和混凝土时不宜再加入过多的粗细集料。若该解释成立, 是否可以采用更为廉价的组分来代替(部分)过量的  $\text{MgO}$ ? 若上述解释不成立, 粗细集料对 MPC 的影响机制还需进一步明确。

5) 适用于 MPC 的塑化剂开发。MPC 可在较小 W/C 下获得非常好的流动性, 但在有些情况下, 特别是加入较多掺合料和集料后, 减水显得非常必要。MPC 在加水后初期表现为较强的酸性, 这种情况下所有适用于 OPC 的减水剂都不能发挥作用, 开发适用于 MPC 的塑化剂将具有重要的实用价值, 但是面临挑战巨大。

6) MPC 复杂体系研究。现有 MPC 体系往往只考虑  $\text{MgO}$ 、磷酸盐和水比例以及缓凝剂的影响, 与 OPC 相比, MPC 的材料组分和主要矿物组成要简单许多。但是, 现有研究并未过多考虑原材料含有的杂质, 如不同品位  $\text{MgO}$  和磷酸盐中杂质的影响。对于含掺合料的体系, 更多关注掺合料对体系工作性和强度等宏观性能的影响, 较少考虑掺合料参与体系反应的程度。因此, 未来对组成复杂的 MPC 体系的研究还需深入开展。

志谢: 感谢贵州磷镁材料有限公司尤超博士提供部分 MPC 实际工程应用相关资料。

#### 参考文献:

[1] WAGH A S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty First

Century Materials with Diverse Applications[M]. 2nd Ed. Oxford: Elsevier, 2016.

- [2] PROSEN E M. Dental investment or refractory material[P]. US Patent, 2152152, 1939-3-28.
- [3] STIERLI R F, TARVER C C, GAIDIS J M. Magnesium phosphate concrete compositions[P]. US Patent, 3960580, 1976-6-1.
- [4] NEIMAN R, SARMA A C. Setting and thermal reactions of phosphate investments[J]. Dent Res, 1980, 59(9): 1478-1485.
- [5] ABDELRAZIG B E I, SHARP J H, EL-JAZAIRI B. The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement[J]. Cem Concr Res, 1988, 18(3): 415-425.
- [6] EL-JAZAIRI B. The properties of hardened MPC mortar and concrete relevant to the requirements of rapid repair of concrete pavements[J]. Concrete, 1987, 21: 25-31.
- [7] POPOVICS S, RAJENDRAN N, PENKO M. Rapid hardening cements for repair of concrete[J]. ACI Mater J, 1987, 84: 64-73.
- [8] WAGH A S, JEONG S Y, SINGH D. High-strength phosphate ceramic (cement) using industrial byproduct ash and slag [C]//1st International Engineering Foundation Conference on High Strength Concrete, Kailua-Kona, USA, 1997: 542-553.
- [9] WAGH A S, SINGH D, JEONG S Y. Method of waste stabilization via chemically bonded phosphate ceramics, structural materials incorporating potassium phosphate ceramics[P]. WIPO Patent, 034848, 1997-9-25.
- [10] 张淑兰. 磷酸镁自硬砂的研究与应用[J]. 非金属矿, 1992(4): 30-34. ZHANG Shulan. Non-Met Mines (in Chinese), 1992(4): 30-34.
- [11] YANG Q B, WU X L. Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(3): 389-396.
- [12] 谭永山, 余红发, 李颖, 等. 利用盐湖提锂副产含硼氧化镁制备粉煤灰磷酸钾镁水泥[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(11): 1362-1369. TAN Yongshan, YU Hongfa, LI Ying, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(11): 1362-1369.
- [13] LI Y, SUN J, CHEN B. Experimental study of magnesia and M/P ratio influencing properties of magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2014, 65: 177183.
- [14] HOU D S, YAN H D, ZHANG J R, et al. Experimental and computational investigation of magnesium phosphate cement mortar[J]. Constr Build Mater, 2016, 112: 331-342.
- [15] 高瑞, 宋学锋, 张县云, 等. 不同磷酸盐对磷酸镁水泥水硬化性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(2): 346-350. GAO Rui, SONG Xuefeng, ZHANG Xianyun, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(2): 346-350.
- [16] 石亚文, 陈兵. 偏高岭土改性磷酸镁水泥[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1111-1116. SHI Yawen, CHEN Bing. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1111-1116.
- [17] TAN Y S, YU H F, LI Y, et al. The effect of slag on the properties of magnesium potassium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2016, 126: 313-320.
- [18] JIANG Z W, QIAN C, CHEN Q. Experimental investigation on the volume stability of magnesium phosphate cement with different types of mineral admixtures[J]. Constr Build Mater, 2017, 157: 10-17.
- [19] VIANI A, ZBIRI M, BORDALLO H N, et al. Investigation of the setting reaction in magnesium phosphate ceramics with quasielastic neutron scattering[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(21): 11355-11367.
- [20] VIANI A, SOTIRIADIS K, LANZAFAME G, et al. 3D microstructure of magnesium potassium phosphate ceramics from

- X-ray tomography: new insights into the reaction mechanisms[J]. *J Mater Sci*, 2019, 54(5): 3748–3760.
- [21] ZHANG T, CHEN H S, LI X Y, et al. Hydration behavior of magnesium potassium phosphate cement and stability analysis of its hydration products through thermodynamic modeling[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 98: 101–110.
- [22] YOU C, QIAN J S, QIN J H, et al. Effect of early hydration temperature on hydration product and strength development of magnesium phosphate cement (MPC)[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 179–189.
- [23] QIAO Fei. Reaction mechanisms of magnesium potassium phosphate cement and its application[D]. Hong Kong: The Hong Kong University of Science and Technology, 2010.
- [24] WAGH A S. Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics[J]. *ISRN Ceram*, 2013, 2013: 983731.
- [25] 韩超, 杨建明, 单春明, 等. 不同溶液长期浸泡下大流动性磷酸钾镁水泥基防腐涂层的性能[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(1): 48–54.
- HAN Chao, YANG Jianming, SHAN Chunming, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2021, 40(1): 48–54.
- [26] 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.
- LI Dongxu, LI Pengxiao, FENG Chunhua. *J Build Mater (in Chinese)*, 2009, 12(5): 505–510.
- [27] KOGBARA R B, AL-TABBAA A, LYENGAR S R. Utilisation of magnesium phosphate cements to facilitate biodegradation within a stabilised/solidified contaminated soil[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2011, 216: 411–427.
- [28] WALLING S A, PROVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future?[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [29] SOUDEE E, PERA J. Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia–phosphate cement[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(1): 153–157.
- [30] VIANI A, PEREZ-ESTEBANEZ M, POLLASTRI S, et al. *In situ* synchrotron powder diffraction study of the setting reaction kinetics of magnesium–potassium phosphate cements[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 344–352.
- [31] ISMAILOV A, MERILAITA N, SOLISMAA S, et al. Utilizing mixed-mineralogy ferroan magnesite tailings as the source of magnesium oxide in magnesium potassium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 231: 117098.
- [32] YU J C, QIAN J S, WANG F, et al. Preparation and properties of a magnesium phosphate cement with dolomite[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 138: 106235.
- [33] TAN Y S, YU H F, LI Y, et al. Magnesium potassium phosphate cement prepared by the byproduct of magnesium oxide after producing  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  from salt lakes[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(8): 13543–13551.
- [34] 常远, 史才军, 杨楠, 等. 不同细度  $\text{MgO}$  对磷酸钾镁水泥性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(4): 492–499.
- CHANG Yuan, SHI Caijun, YANG Nan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(4): 492–499.
- [35] 杨建明, 钱春香, 张青行, 等. 原料粒度对磷酸镁水泥水化硬化特性的影响[J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2010, 40(2): 373–379.
- YANG Jianming, QIAN Chunxiang, ZHANG Qingxing, et al. *J Southeast Univ: Nat Sci Ed (in Chinese)*, 2010, 40(2): 373–379.
- [36] SHAND M A, AL-TABBAA A, QIAN J S, et al. Magnesia Cements - From Formulation to Application[M]. Oxford: Elsevier, 2020.
- [37] 范英儒, 秦继辉, 汪宏涛, 等. 磷酸盐对磷酸镁水泥粘结性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(2): 218–225.
- FAN Yingru, QIN Jihui, WANG Hongtao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(2): 218–225.
- [38] FAN S J, CHEN B. Experimental study of phosphate salts influencing properties of magnesium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 65: 480–486.
- [39] MESTRES G, GINEBRA M P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties[J]. *Acta Biomater*, 2011, 7(4): 1853–1861.
- [40] HALL D A, STEVENS R, EI-JAZAIRI B. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(3): 455–465.
- [41] 杨建明, 史才军, 常远, 等. 掺复合缓凝剂的磷酸钾镁水泥浆体的水化硬化特性[J]. *建筑材料学报*, 2013, 16(1): 43–49.
- YANG Jianming, SHI Caijun, CHANG Yuan, et al. *J Build Mater (in Chinese)*, 2013, 16(1): 43–49.
- [42] LI J, JI Y S, HUANG G D, et al. Retardation and reaction mechanisms of magnesium phosphate cement mixed with glacial acetic acid[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(74): 46852–46857.
- [43] YANG J M, LU J W, WU Q S, et al. Influence of steel slag powders on the properties of MKPC paste[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 159: 137–146.
- [44] GAO M, CHEN B, LANG L, et al. Influence of silica fume on mechanical properties and water resistance of magnesium–ammonium phosphate cement[J]. *J Mater Civ Eng*, 2020, 32(3): 04019368.
- [45] CHONG L L, SHI C J, YANG J M, et al. Effect of limestone powder on the water stability of magnesium phosphate cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 148: 590–598.
- [46] 尤超. 磷酸镁水泥水化硬化及水化产物稳定性[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- YOU Chao. Hydration and hardening of Magnesium Phosphate Cement and stability of hydration products (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [47] 薛明, 汪宏涛, 肖晓, 等.  $m(\text{P})/m(\text{M})$  比值对磷酸镁水泥性能影响及作用机理分析[J]. *功能材料*, 2015, 46(23): 23090–23095.
- XUE Ming, WANG Hongtao, XIAO Xiao, et al. *J Funct Mater (in Chinese)*, 2015, 46(23): 23090–23095.
- [48] HAN W W, CHEN H S, LI X Y, et al. Thermodynamic modeling of magnesium ammonium phosphate cement and stability of its hydration products[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 138: 106223.
- [49] XU B W, WINNEFELD F, KAUFMANN J, et al. Influence of magnesium-to-phosphate ratio and water-to-cement ratio on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 123: 105781.
- [50] LEE K H, YOON H S, YANG K H. Tests on magnesium potassium phosphate composite mortars with different water-to-binder ratios and molar ratios of magnesium-to phosphate[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 146: 303–311.
- [51] XU B W, MA H Y, LI Z J. Influence of magnesia-to-phosphate molar ratio on microstructures, mechanical properties and thermal conductivity of magnesium potassium phosphate cement paste with large water-to-solid ratio[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68: 1–9.
- [52] MA H Y, XU B W, LIU J, et al. Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste[J].

- Mater Des, 2014, 64: 497–502.
- [53] CHAU C K, QIAO F, LI Z J. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(6): 2911–2917.
- [54] LE ROUZIC M, CHAUSSADENT T, SAILLIO M. On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2017, 96: 27–41.
- [55] QIAO F, CHAU C K, LI Z J. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(5): 695–700.
- [56] MA H Y, XU B W. Potential to design magnesium potassium phosphate cement paste based on an optimal magnesia-to-phosphate ratio[J]. Mater Des, 2017, 118: 81–88.
- [57] QIN J H, QIAN J S, DAI X B, et al. Effect of water content on microstructure and properties of magnesium potassium phosphate cement pastes with different magnesia-to-phosphate ratios[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(6): 2799–2819.
- [58] MA C, WANG F, ZHOU H J, et al. Effect of early-hydration behavior on rheological properties of borax-admixed magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2021, 283: 122701.
- [59] XU B W, MA H Y, SHAO H Y, et al. Influence of fly ash on compressive strength and micro-characteristics of magnesium potassium phosphate cement mortars[J]. Cem Concr Res, 2017, 99: 86–94.
- [60] MO L W, LV M, DENG M, et al. Influence of fly ash and metakaolin on the microstructure and compressive strength of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. Cem Concr Res, 2018, 111: 116–129.
- [61] 姜洪义, 周环, 杨慧. 超快硬磷酸盐修补水泥水化硬化机理的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(4): 18–20.  
JIANG Hongyi, ZHOU Huan, YANG Hui. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2002, 24(4): 18–20.
- [62] SOUDÉE E, PÉRA J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(2): 315–321.
- [63] WANG D Q, YUE Y F, MII T W, et al. Effect of magnesia-to-phosphate ratio on the passivation of mild steel in magnesium potassium phosphate cement[J]. Corros Sci, 2020, 174: 108848.
- [64] GARDNER L J, CORKHILL C L, WALLING S A, et al. Early age hydration and application of blended magnesium potassium phosphate cements for reduced corrosion of reactive metals[J]. Cem Concr Res, 2021, 143: 106375.
- [65] XU B W, LOTHENBACH B, LEEMANN A, et al. Reaction mechanism of magnesium potassium phosphate cement with high magnesium-to-phosphate ratio[J]. Cem Concr Res, 2018, 108: 140–151.
- [66] LAHALLE H, COUMES C C D, MESBAH A, et al. Investigation of magnesium phosphate cement hydration in diluted suspension and its retardation by boric acid[J]. Cem Concr Res, 2016, 87: 77–86.
- [67] 汪宏涛, 丁建华, 张时豪, 等. 磷酸镁水泥水化热的影响因素研究[J]. 功能材料, 2015, 46(26): 22098–22102.  
WANG Hongtao, DING Jianhua, ZHANG Shihao, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2015, 46(26): 22098–22102.
- [68] 戴丰乐, 汪宏涛, 丁建华, 等. 氧化镁与磷酸盐质量比对磷酸镁水泥水化历程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1144–1152.  
DAI Fengle, WANG Hongtao, DING Jianhua, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(8): 1144–1152.
- [69] QIAO F, CHAU C K, LI Z J. Calorimetric study of magnesium potassium phosphate cement[J]. Mater Struct, 2012, 45(3): 447–456.
- [70] VIANI A, MACOVA P. Polyamorphism and frustrated crystallization in the acid-base reaction of magnesium potassium phosphate cements[J]. Cryst Eng Comm, 2018, 20(32): 4600–4613.
- [71] LE ROUZIC M, CHAUSSADENT T, PLATRET G, et al. Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements[J]. Cem Concr Res, 2017, 91: 117–122.
- [72] HAN W W, CHEN H S, LI X Y, et al. Thermodynamic modeling of magnesium ammonium phosphate cement and stability of its hydration products[J]. Cem Concr Res, 2020, 138: 106223.
- [73] HALL D A, STEVENS R, EL JAZAIRI B. Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate Cement Mortar[J]. J Am Ceram Soc, 1988, 81(6): 1550–1556.
- [74] GARDNER L J, BERNAL S A, WALLING S A, et al. Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag[J]. Cem Concr Res, 2015, 74: 78–87.
- [75] LI Y, CHEN B. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2013, 47: 977–983.
- [76] 纪荣健, 杨建明, 吴庆, 等. 水玻璃对大流动度的磷酸铵镁水泥浆体性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(1): 28–33.  
JI Rongjian, YANG Jianming, WU Qing, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2020, 39(1): 28–33.
- [77] 胡张莉, 史才军, 杨建明, 等. 运用 Bayes 网络研究不同因素对磷酸镁水泥凝结时间的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(1): 38–44.  
HU Zhangli, SHI Caijun, YANG Jianming, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(1): 38–44.
- [78] 齐召庆, 汪宏涛, 丁建华, 等. MgO 细度对磷酸镁水泥性能的影响[J]. 后勤工程学院学报, 2014, 30(6): 50–54.  
QI Zhaoqing, WANG Hongtao, DING Jianhua, et al. J Logistical Eng Univ (in Chinese), 2014, 30(6): 50–54.
- [79] 王庆珍, 钱觉时, 秦继辉, 等. 环境温度对磷酸镁水泥凝结时间和强度发展的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11): 1493–1498.  
WANG Qingzhen, QIAN Jueshi, QIN Jihui, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(11): 1493–1498.
- [80] WANG H T, XUE M, CAO J H. Research on the strength properties of the magnesium phosphate cement (MPC) under the sub-zero temperature environment[J]. Adv Mater Res, 2011, 150–151: 1517–1520.
- [81] JIA X W, LI J M, WANG P, et al. Preparation and mechanical properties of magnesium phosphate cement for rapid construction repair in ice and snow[J]. Constr Build Mater, 2019, 229: 116927.
- [82] 秦继辉. 超高强磷酸镁水泥基复合材料制备与力学行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.  
QIN Jihui. Study on Preparation and Mechanical Behavior of Ultra-high Strength Magnesium Phosphate Cement Composites (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [83] 林玮, 孙伟, 李宗津. 磷酸镁水泥砂浆的干燥收缩性能[J]. 工业建筑, 2011, 41(4): 75–78, 84.  
LIN Wei, SUN Wei, LI Zongjin. Ind Construct (in Chinese), 2011, 41(4): 75–78, 84.
- [84] QIN J H, QIAN J S, YOU C, et al. Bond behavior and interfacial micro-characteristics of magnesium phosphate cement onto old concrete substrate[J]. Constr Build Mater, 2018, 167: 166–176.
- [85] LI Y, BAI W L, SHI T F. A study of the bonding performance of magnesium phosphate cement on mortar and concrete[J]. Constr Build

- Mater, 2017, 142: 459–468.
- [86] QIAN J S, YOU C, WANG Q Z, et al. A method for assessing bond performance of cement-based repair materials[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 68: 307–313.
- [87] FENG H, SHEIKH M N, HADI M N S, et al. Interface bond performance of steel fibre embedded in magnesium phosphate cementitious composite[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 185: 648–660.
- [88] 李振, 秦继辉, 尤超, 等. 渗浆法钢纤维增强磷酸镁水泥基复合材料的力学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1559–1565.  
LI Zhen, QIN Jihui, YOU Chao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1559–1565.
- [89] MESTRES G, ABDOLHOSSEINI M, BOWLES W, et al. Antimicrobial properties and dentin bonding strength of magnesium phosphate cements[J]. *Acta Biomater*, 2013, 9(9): 8384–8393.
- [90] YANG J M, WANG L M, JIN C, et al. Effect of fly ash on the corrosion resistance of magnesium potassium phosphate cement paste in sulfate solution[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 237: 117639.
- [91] YANG J M, ZHANG J, ZHENG S C. Experimental research on seawater erosion resistance of magnesium potassium phosphate cement pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 183: 534–543.
- [92] LI J, JI Y S, ZHANG L L, et al. Resistance to sulfate attack of magnesium phosphate cement-coated concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 195: 156–164.
- [93] CHONG L L, YANG J M, XU Z Z, et al. Freezing and thawing resistance of MKPC paste under different corrosion solutions[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 212: 663–674.
- [94] 常远, 史才军, 杨楠, 等. 磷酸镁水泥基材料耐久性研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(4): 486–493.  
CHANG Yuan, SHI Caijun, YANG Nan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 41(4): 492–499.
- [95] YANG Q, ZHU B, WU X. Characteristics and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete[J]. *Mater Struct*, 2000, 33: 229–234.
- [96] 汪宏涛, 张时豪, 丁建华, 等. 磷酸镁水泥修补材料耐磨性影响因素研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(26): 20068–20072.  
WANG Hongtao, ZHANG Shihao, DING Jianhua, et al. *J Funct Mater* (in Chinese), 2015, 46(26): 20068–20072.
- [97] TANG H, QIAN J S, JI Z W, et al. The protective effect of magnesium phosphate cement on steel corrosion[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 255: 119422.
- [98] YIN S Y, YANG H Y, DONG Y H, et al. Environmentally favorable magnesium phosphate anti corrosive coating on carbon steel and protective mechanisms[J]. *Sci Rep*, 2021, (11): 197.
- [99] CAO X, MA R, ZHANG Q S, et al. The factors influencing sludge incineration residue (SIR)-based magnesium potassium phosphate cement and the solidification/stabilization characteristics and mechanisms of heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127789.
- [100] 赖振宇, 钱觉时, 卢忠远, 等. 磷酸镁水泥固化模拟放射性焚烧灰[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(2): 221–225.  
LAI Zhenyu, QIAN Jueshi, LU Zhongyuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(2): 221–225.
- [101] GARDNER L J, CORKHILL C L, WALLING S A, et al. Early age hydration and application of blended magnesium potassium phosphate cements for reduced corrosion of reactive metals[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 143: 106375.
- [102] 傅明娇, 杨海林, 吴传明, 等. 温度对含模拟  $\alpha$ -高放核废液的磷酸镁水泥固化体性能的影响[J]. *材料导报*, 2017, 31(24): 86–90.  
FU Mingjiao, YANG Hailin, WU Chuanming, et al. *Mater Rev* (in Chinese), 2017, 31(24): 86–90.
- [103] YANG H L, FU M J, WU B B, et al. Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the immobilization of high-level waste with magnesium potassium phosphate ceramic[J]. *Sci Technol Nucl Ins*, 2019, 2019: 4936379.
- [104] YU L, XIA K Z, GONG C T, et al. An injectable bioactive magnesium phosphate cement incorporating carboxymethyl chitosan for bone regeneration[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 160: 101–111.
- [105] YANG G Y, LIU J L, LI F, et al. Bioactive calcium sulfate/magnesium phosphate cement for bone substitute applications[J]. *Mater Sci Eng C*, 2014, 35: 70–76.
- [106] 邵晓燕. 磷酸钾镁水泥基钢结构防火涂料的制备研究[D]. 福州: 福州大学, 2017.  
SHAO Xiaoyan. Study on the preparation of magnesium-potassium phosphate cement fireproof coatings for steel structure (in Chinese, dissertation). Fuzhou: Fuzhou University, 2017.
- [107] 吴建国, 俞永林, 刘昌胜, 等. 两种无机骨水泥对家兔内脏毒性的比较研究[J]. *复旦学报(医学版)*, 2005, 32(6): 707–710.  
WU Jianguo, YU Yonglin, LIU Changsheng, et al. *Fudan Univ J Med Sci* (in Chinese), 2005, 32(6): 707–710.
- [108] SCHENDEL S A, PEAUROI J. Magnesium-based one cement and bone void filler: preliminary experimental studies[J]. *J Craniofac Surg*, 2009, 20(2): 461–464.
- [109] KLAMMERT U, VORNDRA N E, REUTHER T, et al. Low temperature fabrication of magnesium phosphate cement scaffolds by 3D powder printing[J]. *J Mater Sci Mater Med*, 2010, 21(11): 2947–2953.
- [110] VINOKUROV S E, KULYAKO Y M, SLYUNTCEV O M, et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices[J]. *J Nucl Mater*, 2009, 385: 189–192.