



南京工业大学

NANJING TECH
UNIVERSITY

磷酸镁水泥基高性能混凝土的制备及其基本力学性能研究

Preparation of Magnesium Phosphate Cement-based High Performance
Concrete and Its Basic Mechanical Properties

汇报人：张婧

E-mail: zhangjing1008@njtech.edu.cn





CONTENTS

目 录

01

研究背景

02

MPC高性能混凝土的制备及其基本性能研究

03

MPC高性能混凝土基本力学性能试验研究

04

MPC高性能混凝土微观结构研究

05

结论



CONTENTS

目 录

01

研究背景

02

MPC高性能混凝土的制备及其基本性能研究

03

MPC高性能混凝土基本力学性能试验研究

04

MPC高性能混凝土微观结构研究

05

结论



01 研究背景及意义

2020年，我国在联合国峰会上首次提出“双碳”战略目标，并写入“十四五”规划中。据中国建筑节能协会统计，2019年建筑全过程能耗和碳排放分别占全国总量的45.8%和50.6%，建筑业从而成为最有潜力和最迫切实现节能减排的产业之一。

2030年实现碳达峰
2060年实现碳中和



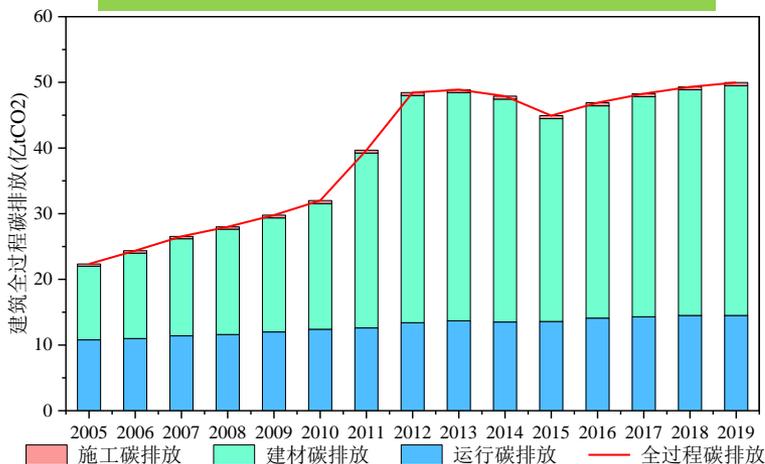
现代结构不断增长的高度和跨度
结构所处外部环境越来越复杂和恶劣
普通混凝土带来的问题也越来越凸显



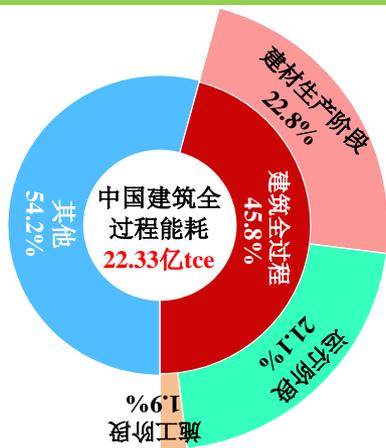
低碳节能环保的
新型材料

全球8%的温室气体均来自于水泥及混凝土生产，而每一吨普通硅酸盐水泥会向环境排放近一吨的CO₂气体。

2005-2019年建筑全过程碳排放



2019年建筑全过程能耗

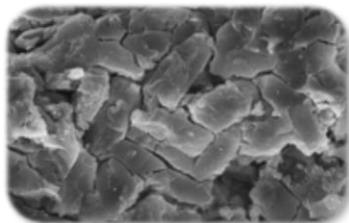


2019年建筑全过程碳排放

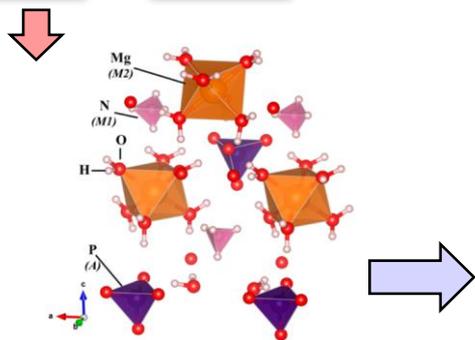


01 研究背景及意义

磷酸镁水泥 (magnesium phosphate cement, MPC) 是由重烧氧化镁 (MgO)、磷酸盐、缓凝剂和水等按一定比例混合, 发生**酸碱中和反应**而生成的一种新型水硬性胶凝材料。因其具有独特的**水化硬化**特性与**类陶瓷**材料的特点, 又被称作**化学结合磷酸镁陶瓷**。



微观结构



晶体结构

MPC水化产物: 鸟粪石晶体(struvite)



- ✓ 凝结硬化快
- ✓ 粘结性能好
- ✓ 干缩率小
- ✓ 耐高温
- ✓ 抗冻性好
- ✓ 耐磨性好

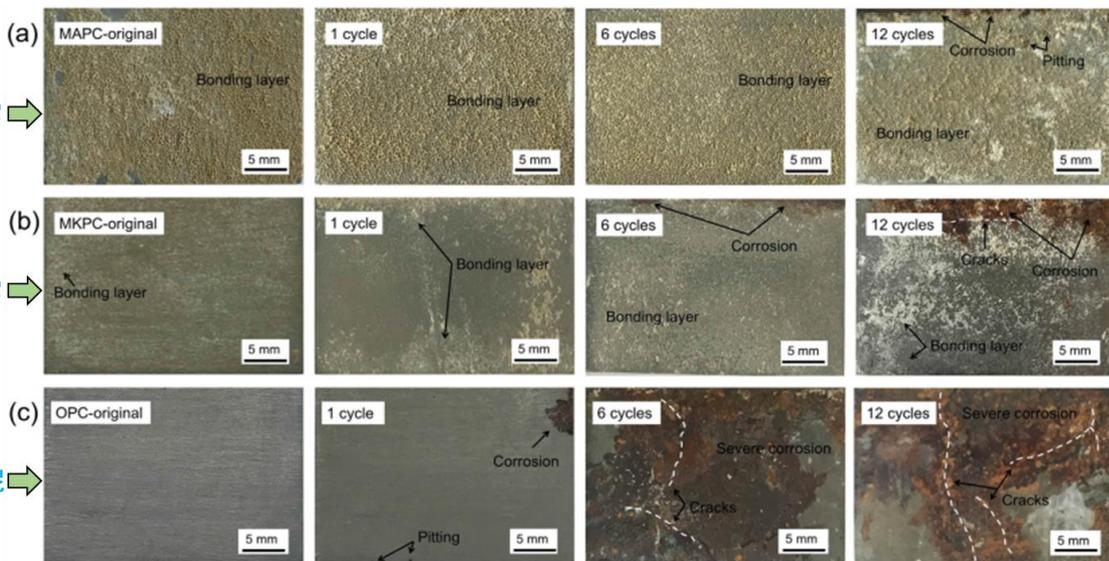
01 研究背景及意义

“碳中和”特性：使用镁 铍系MPC →

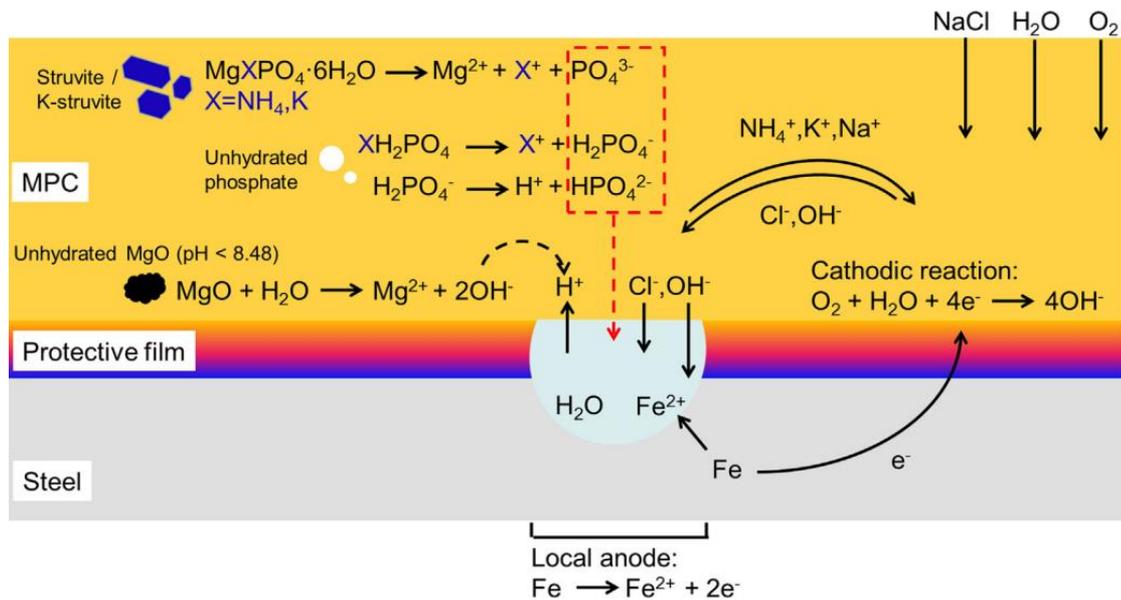
质水泥代替传统水泥可有效吸收和存储空气中的CO₂，且在其使用寿命内吸收的CO₂可能与制造过程中排放的一致。

防锈性能：可为钢材提供 钾系MPC →

物理阻隔和化学缓释双重长期防锈保护作用。



一些学者认为**MPC**作为一种**高性能水泥**，是21世纪土木工程领域最有希望和最有潜力替代部分传统建筑材料的候选者，其诸多独特性能在建筑和桥梁工程中显示出了巨大的应用潜力。





01 研究背景及意义 / 国内外研究现状

目前，现有研究主要都集中在MPC材料性能、反应机理和微观结构上，而关于**磷酸镁水泥基高性能混凝土**（MPCHPC）的制备和其基本力学性能的研究较少，且大部分MPCC及其水泥基复合材料的强度不高，而关于MPC高强、高性能混凝土的研究非常有限。此外，大部分研究仅对抗压和抗折强度进行了测试，缺乏其轴心抗压强度、泊松比和弹性模量等力学性能指标数据，其材料本构关系仍处于空白。

1. MPC水化硬化机理及结构特征

- **水化硬化机理研究**：水化反应、液相环境；
- **水化产物及结构特征**：Struvite、K-struvite。

2. MPC基本性能及影响因素

- **MPC材料性能研究**：工作性能、强度、体积稳定性、粘结性能
- **MPC改性研究**：MgO煅烧温度和细度、M/P、w/b、缓凝剂种类和添加量等；

3. MPC应用研究

- 结构修补与加固
- 多功能防锈防火喷涂材料
- 放射性固化

2. MPC复合材料及混凝土研究进展

- MPC泡沫混凝土、加气混凝土
- MPC水泥基复合材料：细骨料、纤维
- MPC混凝土：粗骨料、纤维





CONTENTS

目 录

01

研究背景

02

MPC高性能混凝土的制备及其基本性能研究

03

MPC高性能混凝土基本力学性能试验研究

04

MPC高性能混凝土微观结构研究

05

结论

本文制备的MPCHPC的**原材料**主要包括：

- **重烧氧化镁粉 (MgO)**：考虑到MgO纯度（98%，97%，96%，95%，94%，92%）和MgO细度（120目和200目）的影响，采用了不同类型的MgO
- **磷酸盐**：磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ADP)
- **矿物掺合料**：粉煤灰 (FA)、偏高岭土 (MK)
- **缓凝剂**：由硼砂 ($\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, B)、磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, DHP)、冰醋酸 (CH_3COOH , GAC) 三种缓凝剂按一定比例混合制成的复合缓凝剂
- **骨料**：石英砂、石英砂碎石
- **水**：自来水



MgO



ADP



FA



MK



B



DHP



石英砂



石英砂碎石

磷酸镁水泥基高性能混凝土 (MPCHPC) 设计配合比

编号	A/c	M/P	w/b	FA (%)	MK (%)	B/M	DHP/M	GAC/M (%)	V _{MSF} (%)
M-1.1A	1.1	2:1	0.12	10	10	10	7.5	0.25	0
M-1.2A	1.2	2:1	0.12	10	10	10	7.5	0.25	0
M-1.3A	1.3	2:1	0.12	10	10	10	7.5	0.25	0
M-1.4A	1.4	2:1	0.12	10	10	10	7.5	0.25	0
M-1.3A-0.25	1.3	2:1	0.12	10	10	10	7.5	0.25	0.25
M-1.3A-0.5	1.3	2:1	0.12	10	10	10	7.5	0.25	0.5
M-1.3A-0.75	1.3	2:1	0.12	10	10	10	7.5	0.25	0.75

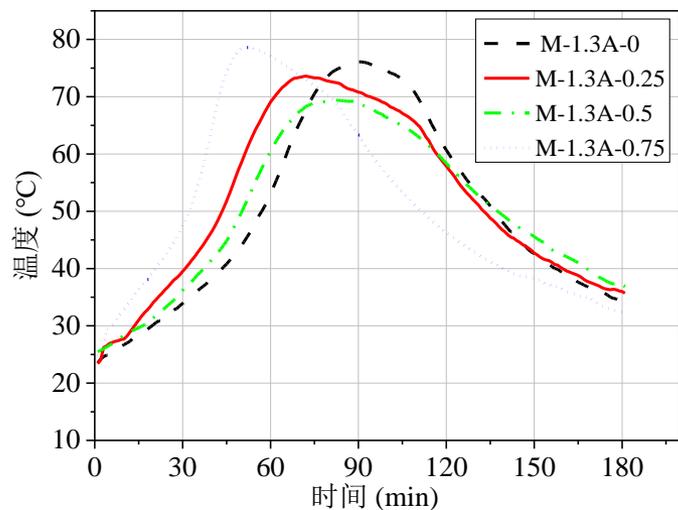
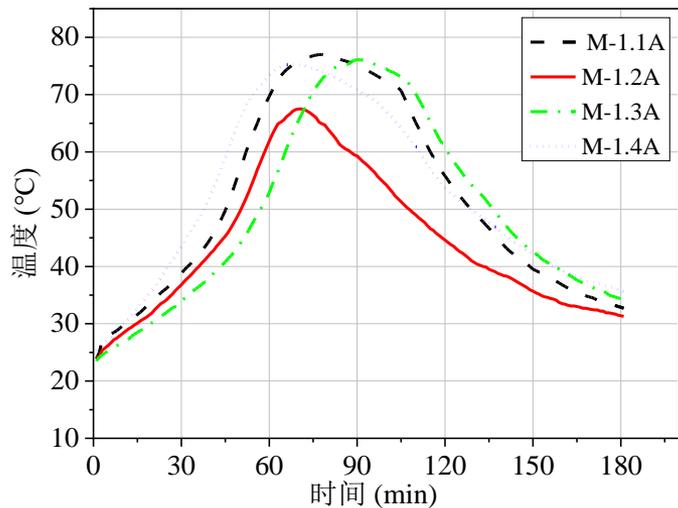




测试内容：

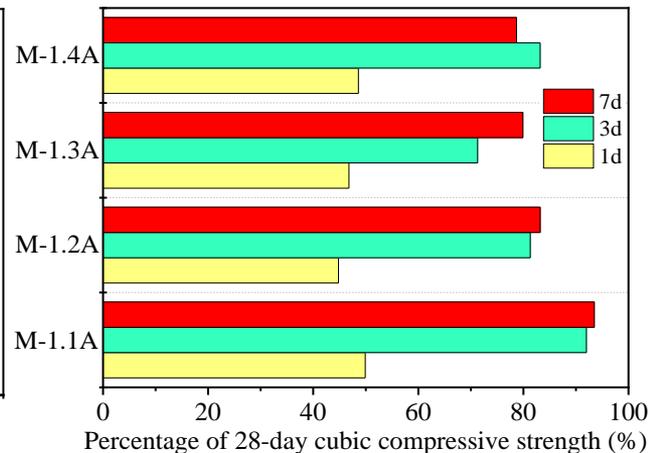
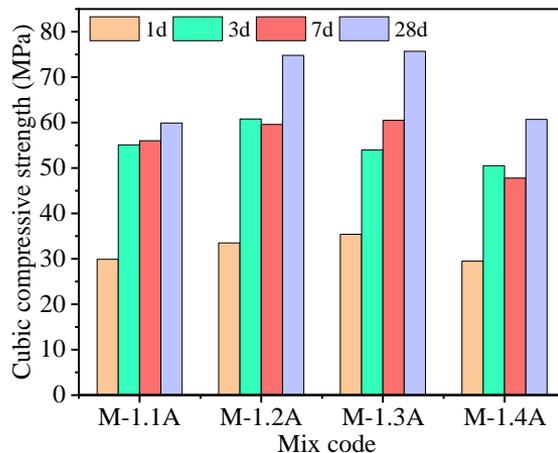
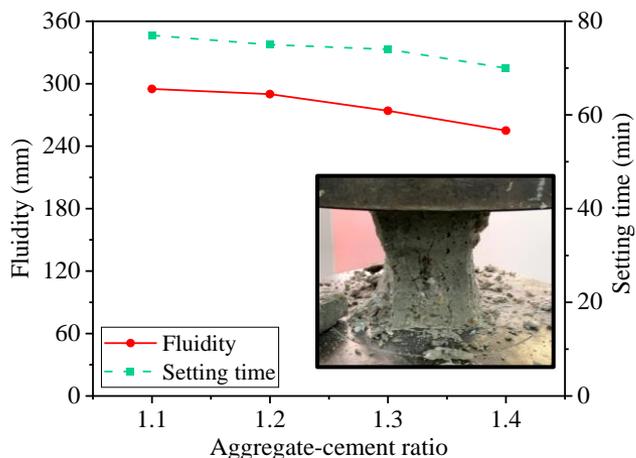
- **水化温度曲线**
- **流动度**：GB/T 2419-2005 《水泥胶砂流动度测定方法》
- **凝结时间**：考虑到MPC初凝和终凝时间间隔时间太短，通常采用初凝时间作为MPC凝结时间。
- **立方体抗压强度**：每组试件采用3个重复的 $100 \times 100 \times 100$ mm立方体试件，并取3个重复试样的平均值作为试件最终立方体抗压强度，GB/T 50081-2002 《普通混凝土力学性能试验方法标准》

1. 水化温度曲线

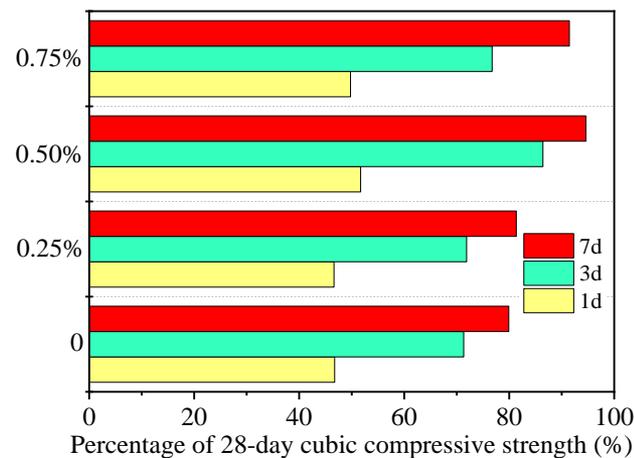
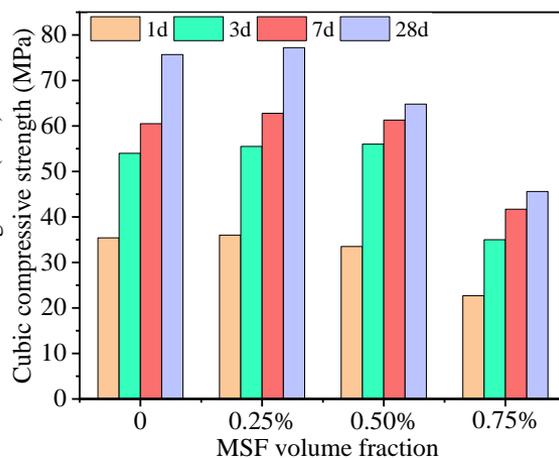
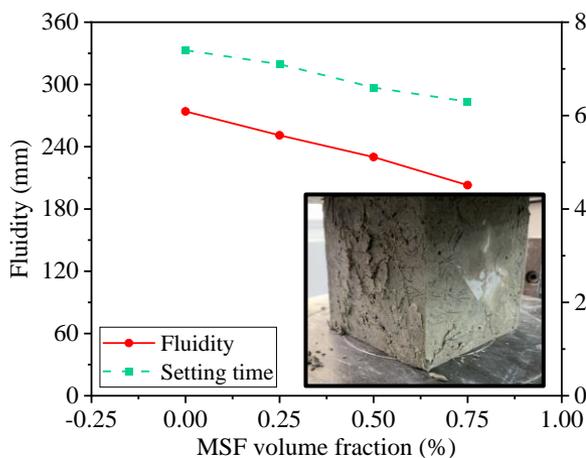


- MPCHPC试件的中心水化温度在混凝土初凝后15~20 min左右达到峰值，其最高水化温度可达70°C~80°C左右。
- 普通硅酸盐水泥混凝土的水化温度通常在40°C~60°C左右，MPC混凝土水化温度明显高于OPC混凝土的，这可能是由于两种水泥的水化反应不同所造成的。
- 从图中可看出，骨胶比和纤维对水化温度的影响并不明显。

2. 骨胶比 (A/c) 的影响



3. 微细钢纤维 (MSF) 体积掺量的影响





CONTENTS

目 录

01

研究背景

02

MPC高性能混凝土的制备及其基本性能研究

03

MPC高性能混凝土基本力学性能试验研究

04

MPC高性能混凝土微观结构研究

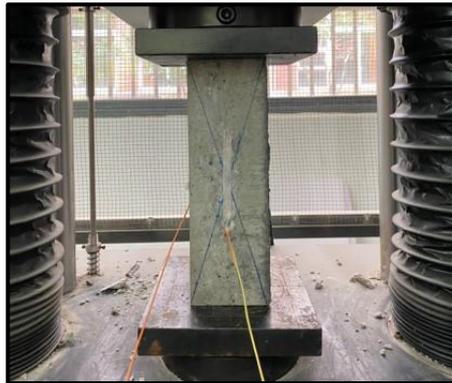
05

结论

03 MPC高性能混凝土基本力学性能试验研究



立方体抗压强度试验



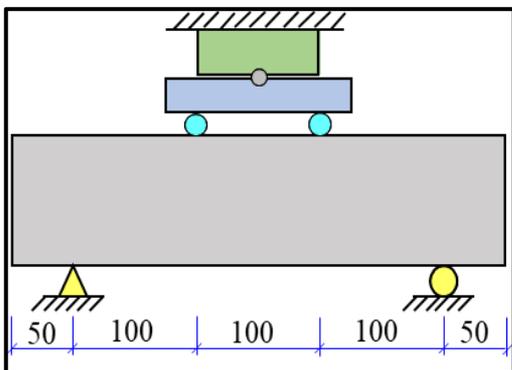
轴心抗压强度试验



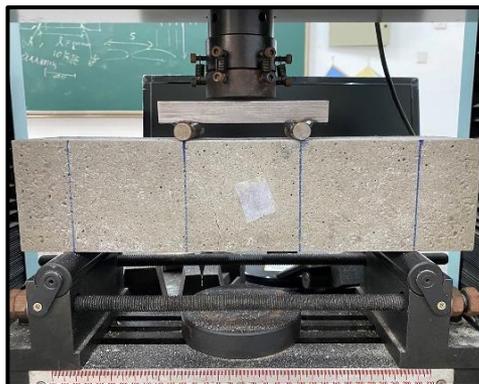
静力弹性模量试验



X射线衍射仪 (XRD)



四点弯曲加载试验



扫描电子显微镜-能谱测试 (SEM-EDS)

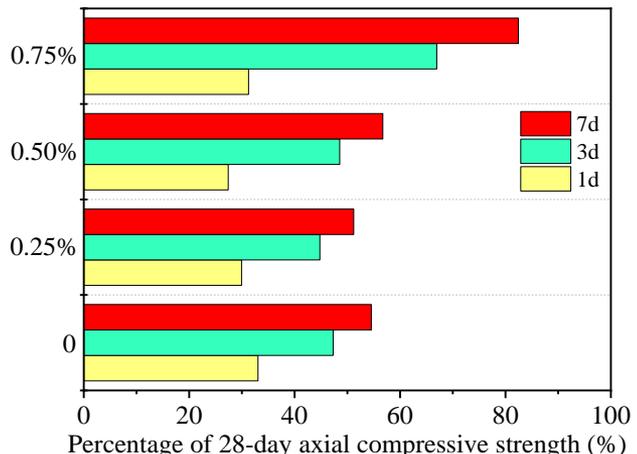
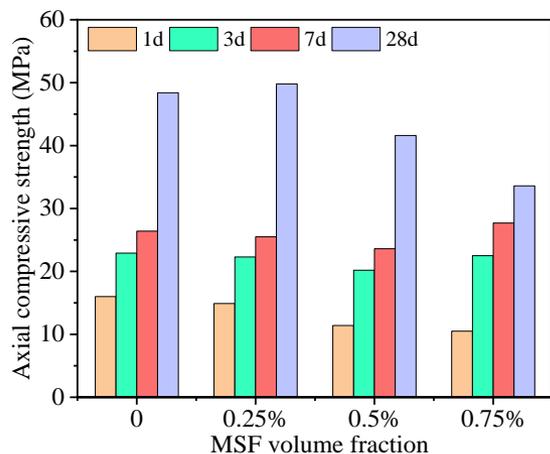
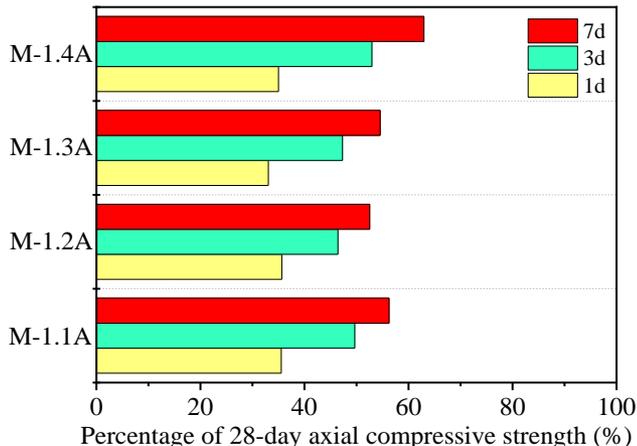
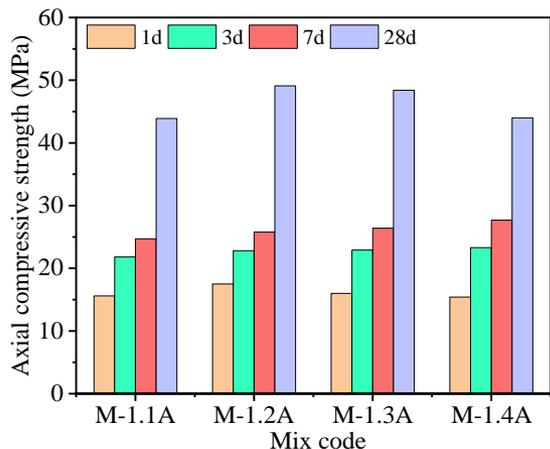
- 水化反应温度
- 立方体抗压强度
(100×100×100 mm)

- 轴心抗压强度
(100×100×300 mm)
- 静力弹性模量

- 抗弯 (抗折) 强度
(100×100×400 mm)
- 微观结构及成分分析



1. 轴心抗压强度

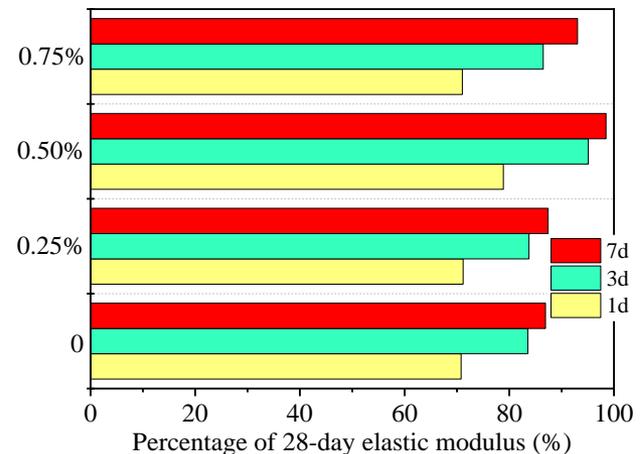
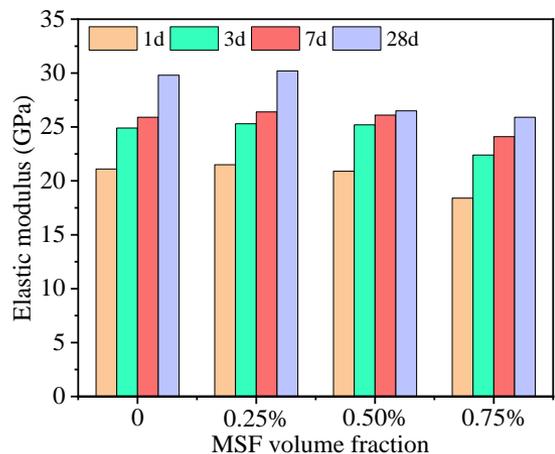
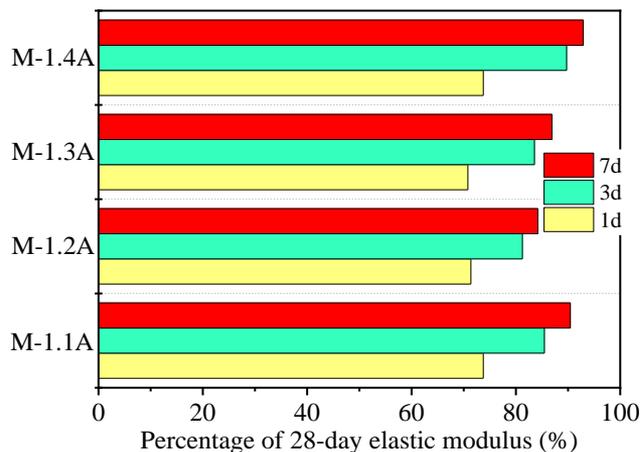
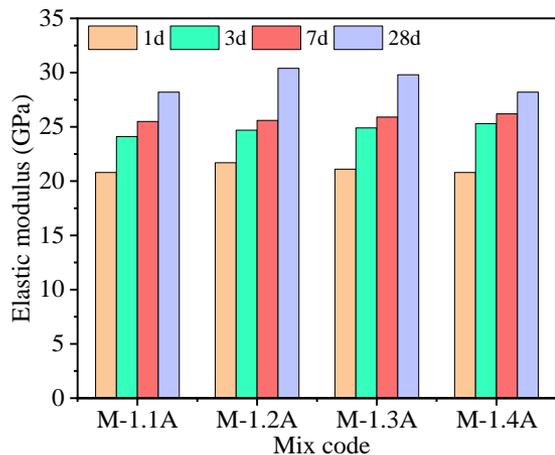


- $A/c=1.2$ 、 1.3 和纤维掺量为 0.25% 试件的 $28d$ 轴心抗压强度显著高于其他几组。
- 增加 A/c 可有效地提高试件轴心抗压强度，但这种提高是有限的，**最佳骨胶比为 1.2 和 1.3** 。
- 钢纤维对试件轴心抗压强度提高不明显；
- MPCCHPC 的轴心抗压强度在前 3 天迅速发展， $3d$ 可完成 $50\% \sim 60\%$ 的强度增长。



03 MPC高性能混凝土基本力学性能试验研究

2. 弹性模量



➤ $A/c=1.2$ 、 1.3 和纤维掺量为 0.25% 的试件28d弹性模量显著高于其他两组。

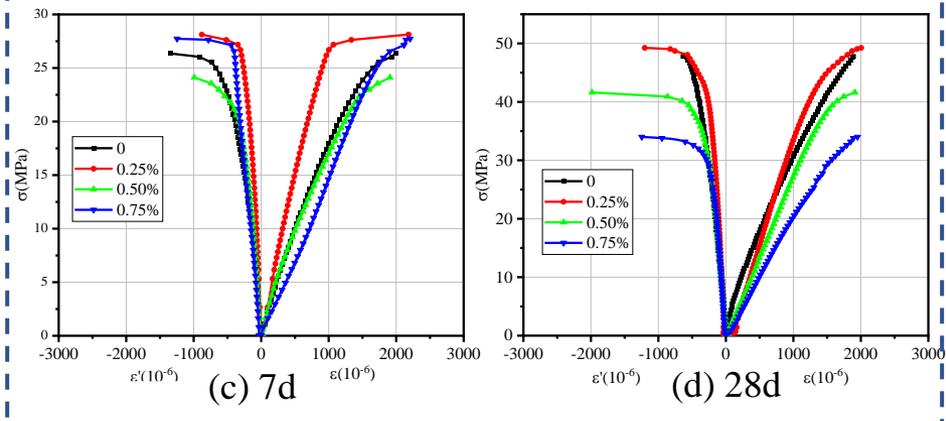
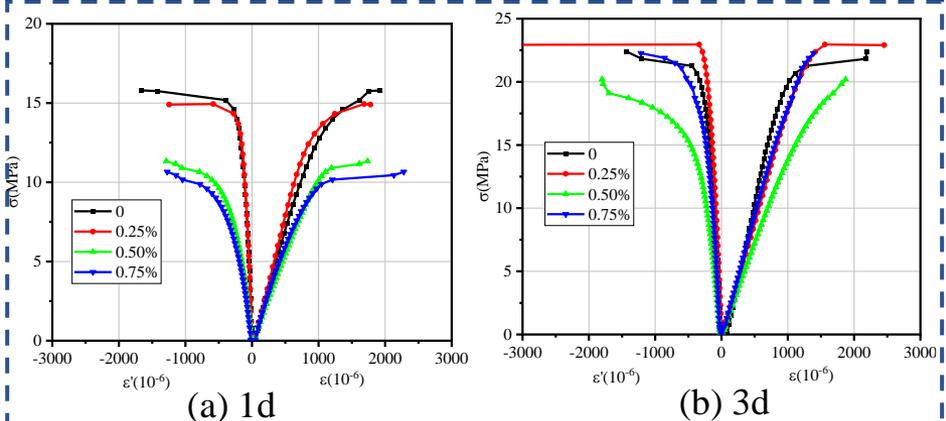
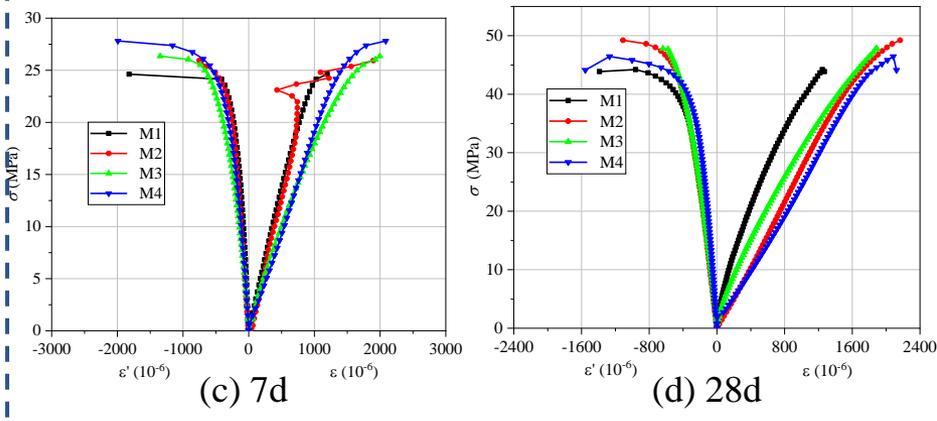
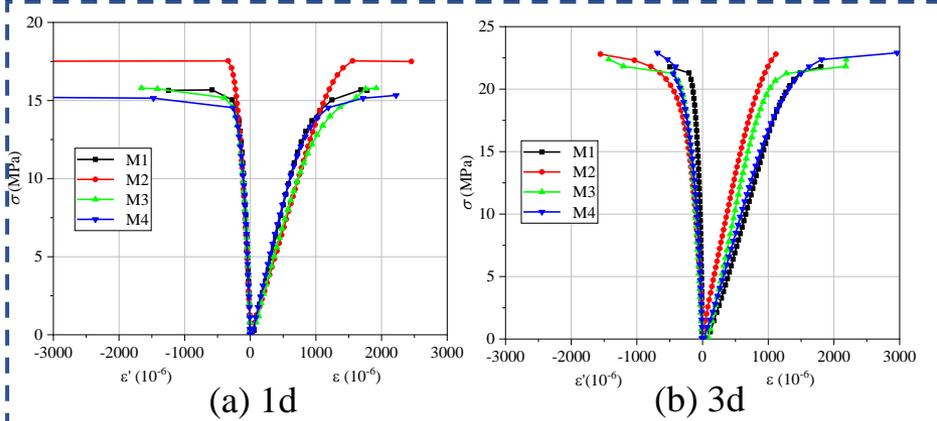
➤ 增加 A/c 可有效地提高试件弹性模量，但这种提高是有限的，最佳骨胶比为 **1.2** 和 **1.3** 。

➤ 钢纤维对试件弹性模量提高不明显；

➤ MPCHPC的弹性模量在前3天迅速发展，3d可完成 $80\% \sim 90\%$ 的强度增长。



3. 单轴受压应力-应变曲线

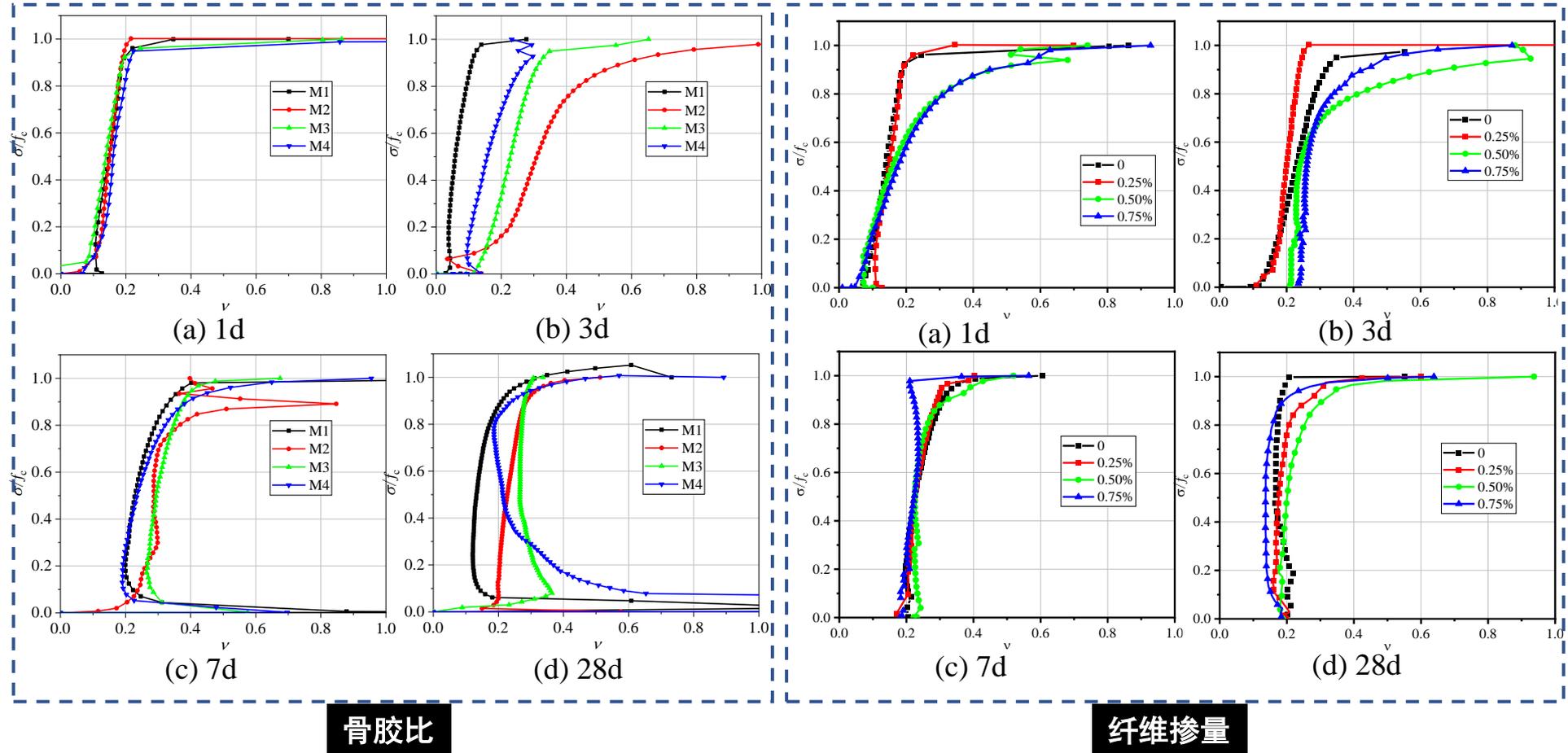


骨胶比

纤维掺量

➤ 骨胶比、纤维掺量和养护龄期对MPCHPC试件的峰值应变无显著影响，且各试件峰值应变均在 2×10^{-3} 左右，与普通混凝土的峰值应变基本一致。

4. 泊松比

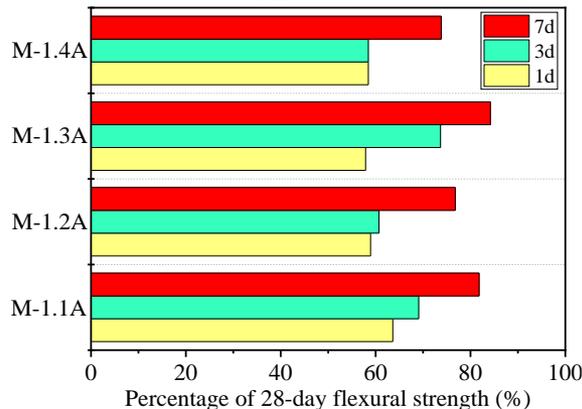
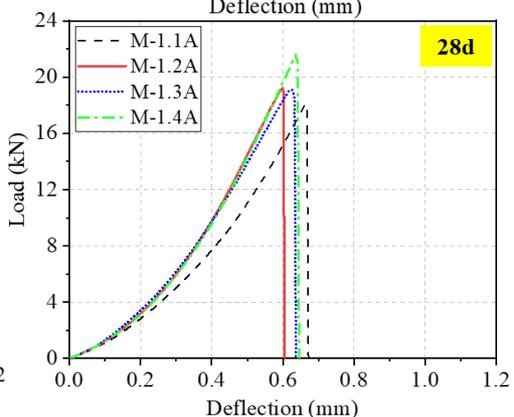
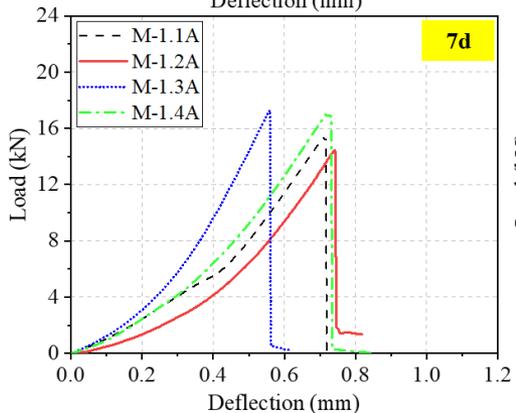
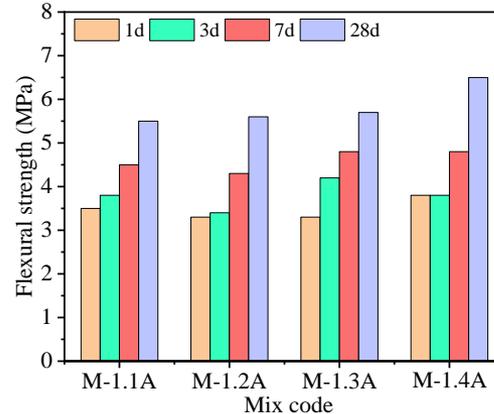
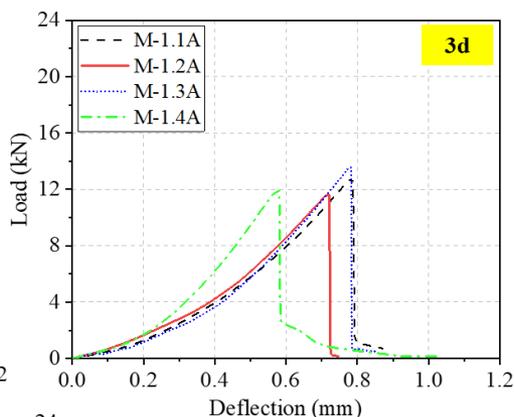
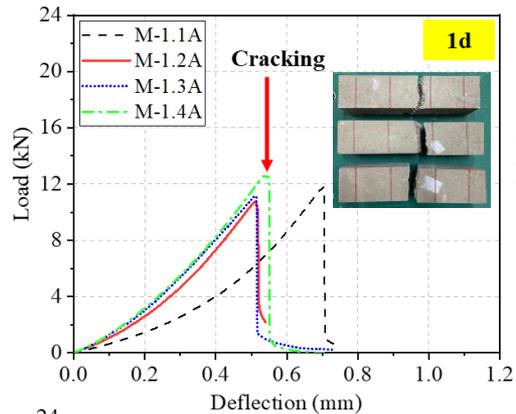


骨胶比

纤维掺量

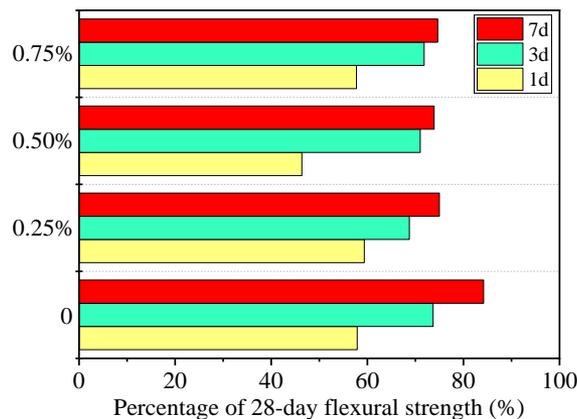
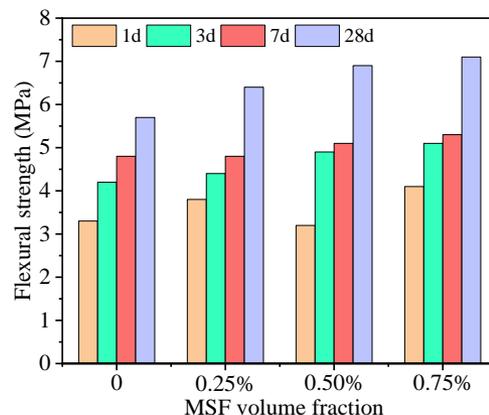
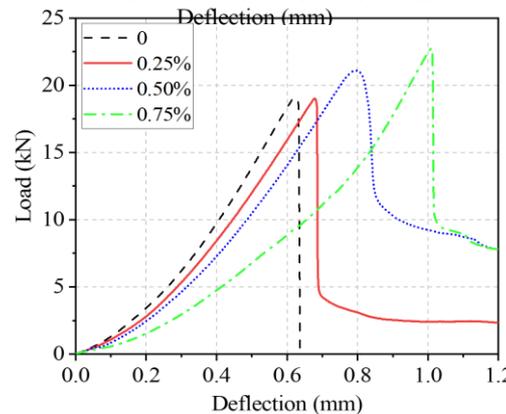
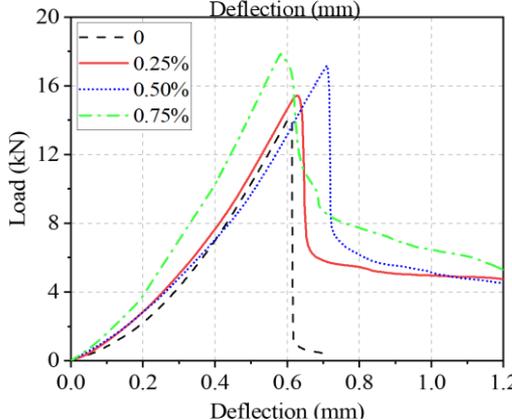
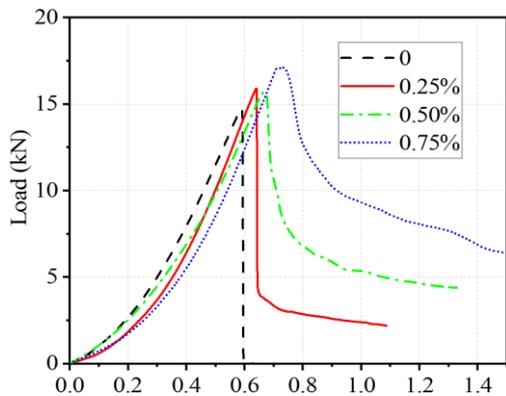
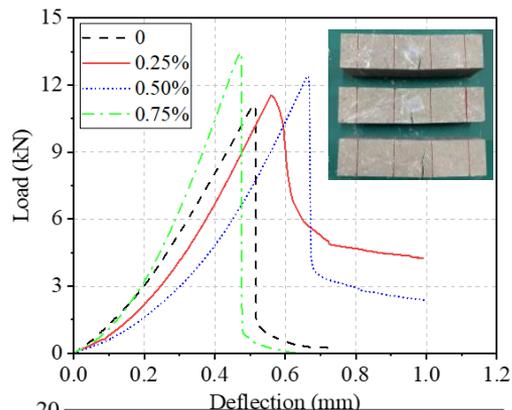
- 试件 ν 也随养护龄期的增大而有所提高，且骨胶比对试件早期 ν 无显著影响，但对试件后期 ν 有明显影响。以28d为例，MPCHPC泊松比基本在稳定在**0.17~0.24**左右，与OPC混凝土泊松比整体比较接近。

5. 抗弯（抗折）强度



- 四点弯曲荷载作用下，各龄期下的MPCHPC试件均发生了脆性断裂破坏模式。
- 在第1d、3d和7d时， A/c 对抗弯强度的影响不明显，但在第28d时，抗弯强度随着 A/c 的增加而增加。
- MPCHPC试件抗弯强度随养护龄期的增加而增大，在1d、3d和7d时的抗弯强度分别可达到28d的58%~64%、60%~74%和74%~85%。

6. 抗弯（抗折）强度



- 四点弯曲荷载作用下，各龄期下的含纤维的MPCHPC试件均发生了延性破坏模式。
- 纤维对试件抗弯强度的增强效果更加显著，28天时纤维掺量为0.25%、0.5%和0.75%的试件抗弯强度较对照组分别提高了12.3%、21.1%和24.6%。
- MPCHPC试件抗弯强度随养护龄期的增加而增大，在3d时的抗弯强度可达到28d的75%。



1. 单轴受压本构关系模型

对于普通混凝土，我国规范《混凝土结构设计规范》建议可按下式对混凝土单轴受压应力-应变方程进行确定：

$$\sigma = (1 - d_c) E_c \varepsilon \quad (3-3)$$

$$d_c = \begin{cases} 1 - \frac{\rho_c n}{n - 1 + x^n} & x \leq 1 \\ 1 - \frac{\rho_c}{\alpha_c (x - 1)^2 + x} & x > 1 \end{cases} \quad (3-4)$$

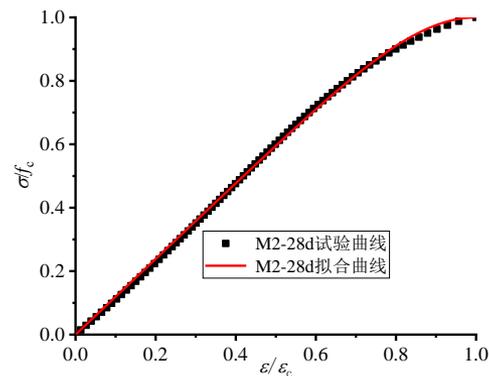
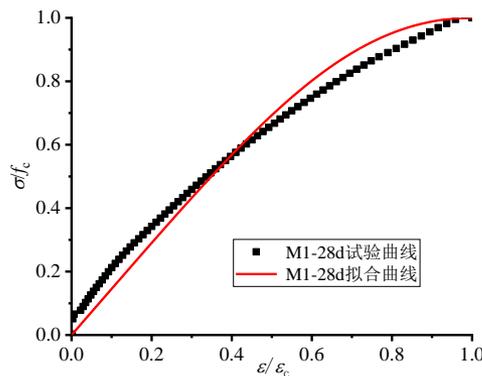
$$\rho_c = \frac{f_c}{E_c \varepsilon_c} \quad (3-5)$$

$$\alpha_c = \frac{E_c \varepsilon_c}{E_c \varepsilon_c - f_c} \quad (3-6)$$

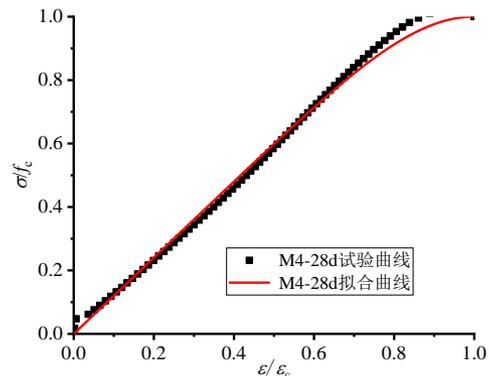
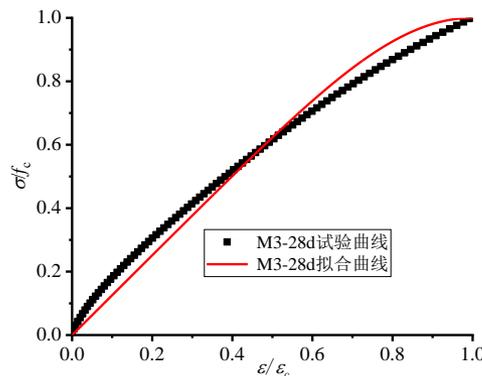
式中： $x = \varepsilon / \varepsilon_c$ ； d_c 为单轴受压损伤演化参数； f_c 为单轴受压强度； ε_c 为 f_c 对应的峰值应变。

令 $\sigma / f_c = y$ ，可得：

$$y = \begin{cases} \frac{nx}{n - 1 + (x)^n} & x \leq 1 \\ \frac{x}{\alpha_c (x - 1)^2 + x} & x > 1 \end{cases} \quad (3-7)$$



相关系数 R^2 均大于0.98



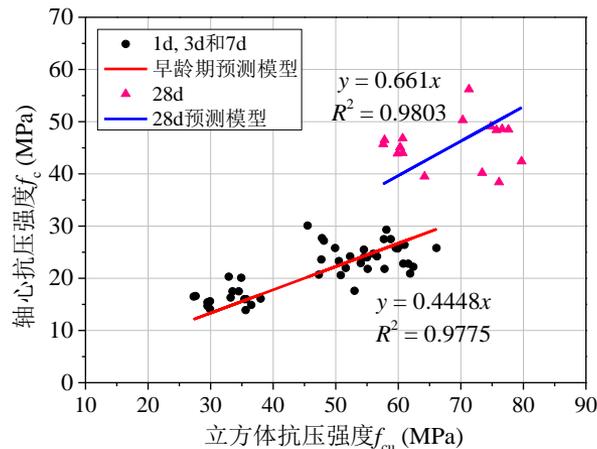
2. 立方体抗压强度 f_{cu} 和轴心抗压强度 f_c 换算关系

MPCHPC立方体抗压强度 f_{cu} 和轴心抗压强度 f_c 换算关系:

1d、3d和7d: $f_c = 0.44 f_{cu} \quad R^2 = 0.9775$

有纤维 \longrightarrow 28d: $f_c = 0.66 f_{cu} \quad R^2 = 0.9803$

无纤维 \longrightarrow 28d: $f_c = 0.64 f_{cu} \quad R^2 = 0.9887$



- 上述预测模型的相关系数均接近于1，由此表明，预测模型与试验结果吻合良好。
- 此外，还可以发现MPCHPC的换算系数明显小于OPC混凝土的（C50~C80的换算系数为0.76~0.82），这可能由于两者水泥材料组成、骨料种类及试件测试尺寸不同所造成，本文MPC试件采用的是 $100 \times 100 \times 100$ mm和 $100 \times 100 \times 300$ mm的立方体试件和棱柱体试件，而OPC混凝土标准试件为 $150 \times 150 \times 150$ mm和 $150 \times 150 \times 300$ mm的立方体试件和棱柱体试件。



CONTENTS

目 录

01

研究背景

02

MPC高性能混凝土的制备及其基本性能研究

03

MPC高性能混凝土基本力学性能试验研究

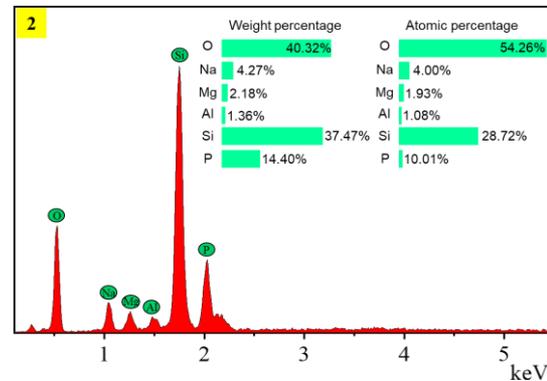
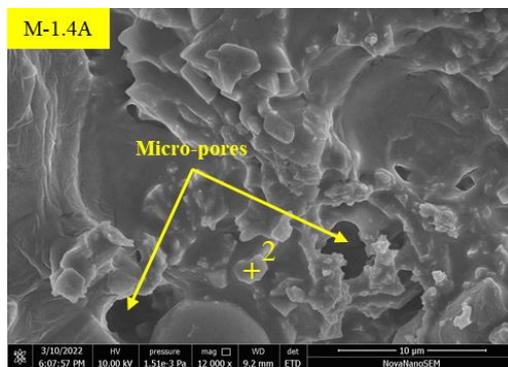
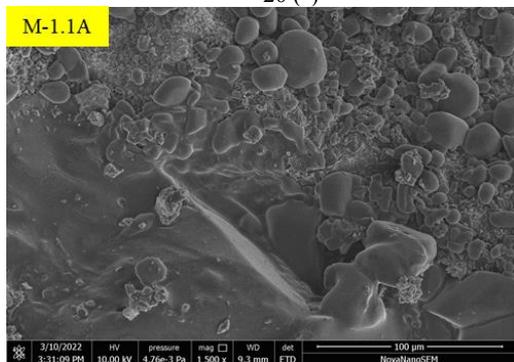
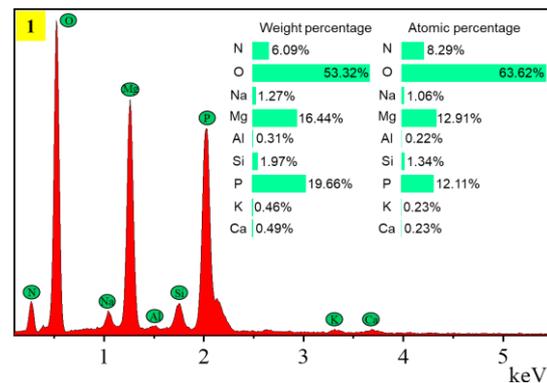
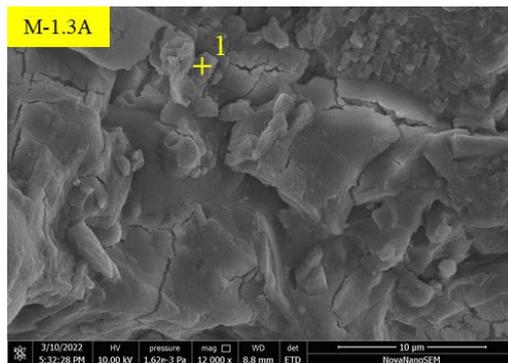
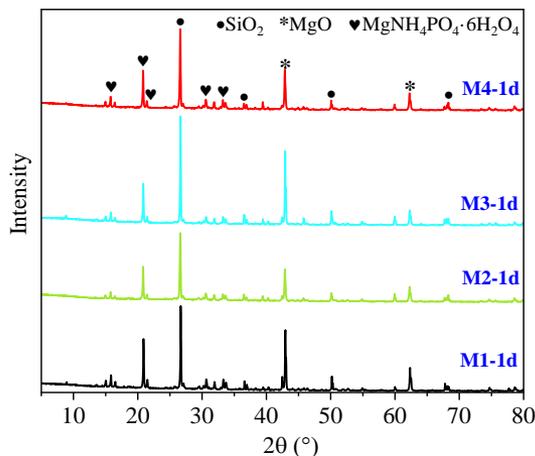
04

MPC高性能混凝土微观结构研究

05

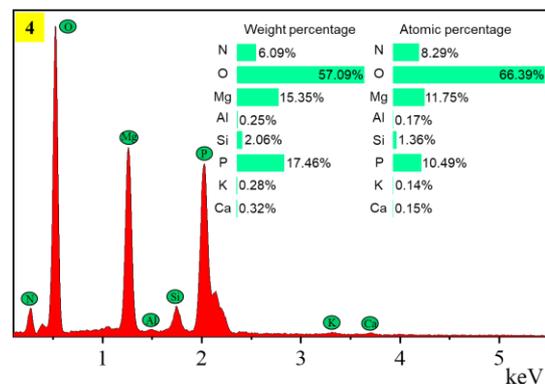
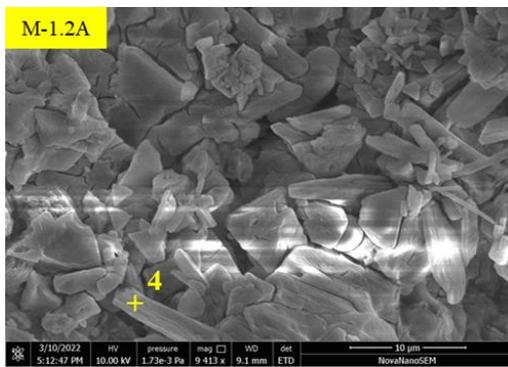
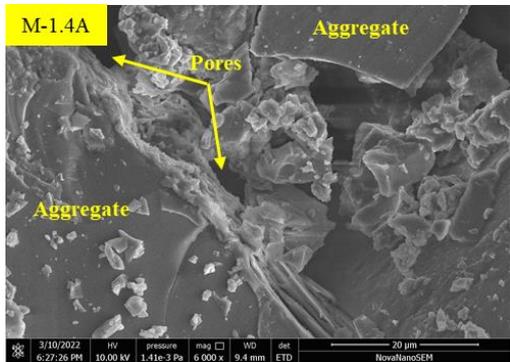
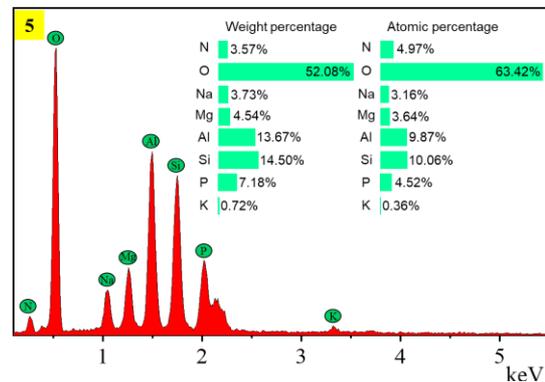
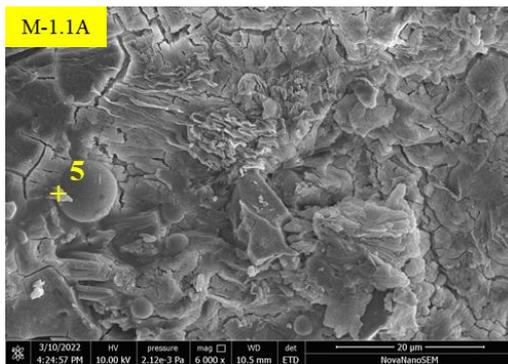
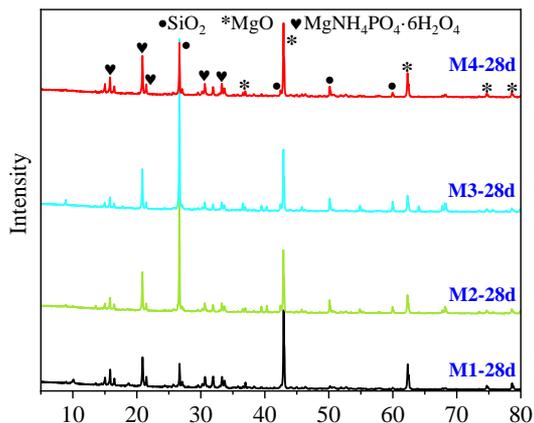
结论

SEM-EDS微观结构及XRD成分分析



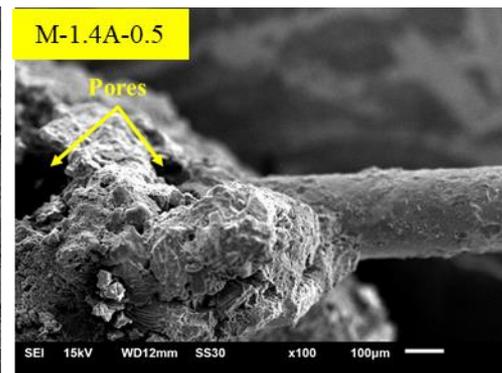
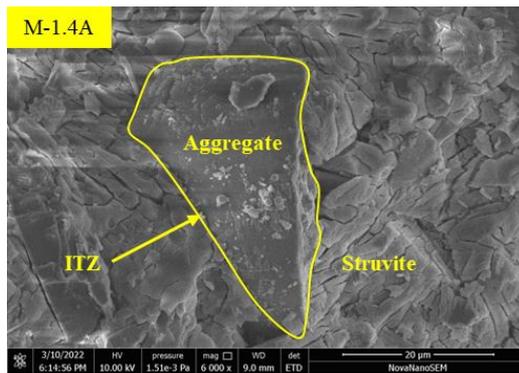
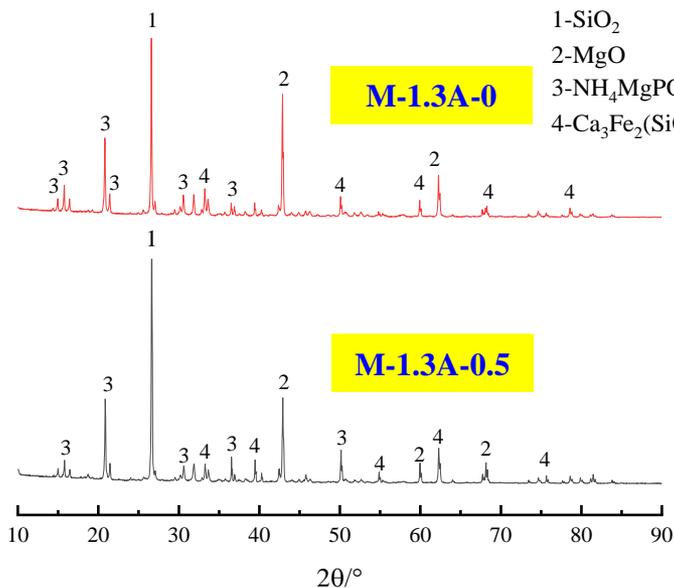
- 养护龄期为1d时，试件内部**已形成较多的无规则状水化产物晶体**，经过XRD和EDS能谱分析，可确认这些晶体是鸟粪石（MgNH₄PO₄·6H₂O）。
- 水化产物晶体表面存在大量未反应的MgO颗粒和微细颗粒，且晶体间存在较多微裂缝，通过XRD和EDS能谱分析可以确定微颗粒主要来自FA和MK。

SEM-EDS微观结构及XRD成分分析



- 试件28d时的内部晶体结构较1d时的略密实，表明水化产物增多，结构基本成型。根据XRD和EDS图谱结果，在晶体表面仍然可检测到较多未反应的MgO颗粒。
- 骨料比较大的试件M-1.4A由于骨料较多的原因，削弱了骨料与MPC基体之间的粘结，导致骨料与骨料间存在较多孔隙和缺陷，不利于强度的增长，这也是M-1.4A抗压强度较小的原因。

SEM-EDS微观结构及XRD成分分析



界面过渡区：骨料-基体、纤维-基体

- 从图中可以看到氧化镁和鸟粪石的衍射峰，证实了MPC以未完全反应的MgO为骨架，结合水化反应产物鸟粪石形成致密结构。掺纤维与不掺纤维试件可观察到的产物的衍射峰相同，说明MSF不参与MPC的水化反应，对MPC性能的影响均为物理作用。
- 过多的钢纤维会导致混凝土内部存在孔隙，造成缺陷。



CONTENTS

目 录

01

研究背景

02

MPC高性能混凝土的制备及其基本性能研究

03

MPC高性能混凝土基本力学性能试验研究

04

MPC高性能混凝土微观结构研究

05

结论



- ✓ MPCHPC硬化过程中试件中心的峰值温度在70~80°C左右，骨胶比和钢纤维掺量对混凝土中心峰值温度无明显影响。
- ✓ 增加 A/c 可有效地提高试件轴心抗压强度和弹性模量，但这种提高是有限的，最佳骨胶比为1.2和1.3。MPCHPC试件的轴心抗压强度和弹性模量在前3天迅速发展，其中1d和3d的轴心抗压强度分别占28d的33%~36%和50%~60%，1d和3d的弹性模量分别占28d的70%~74%和85%~90%。
- ✓ 少量钢纤维可适当提高混凝土的抗压强度，当纤维掺量增加到0.50%时，混凝土强度开始呈现降低的趋势。与此相比，MSF对混凝土四点抗弯强度的增强效果比较显著，随着MSF体积掺量从0%增加至0.75%，试件在龄期为1d时的四点抗弯强度提高了15.2%~24.2%，3 d时提高了4.7%~21.4%，7 d时提高了6.3%~10.4%，28 d时提高了12.3%~24.6%。
- ✓ 钢纤维和骨料不参与MPC的水化反应，对其水化反应产物并无影响，对混凝土性能的影响均为物理作用；掺纤维试件内部MSF附近的浆体中存在孔隙，降低了混凝土的密实度，从而对混凝土的力学性能产生不利影响。



南京工业大学
NANJING TECH
UNIVERSITY



请各位批评指正
谢谢!

