

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.133



开放科学(资源服务)标识码OSID:



低温磷酸镁水泥混凝土的力学性能

李茂^{1,2}, 岳燕飞², 钱觉时², 李振², 唐茂华²

(1. 甘肃路桥建设集团有限公司 公路建设与养护技术、材料及装备交通运输行业研发中心, 兰州 730030;
2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要: 基于响应曲面法设计试验, 研究不同环境温度(0、-20 °C)下水胶比(W/C)、集胶比(G/C)、氧化镁与磷酸盐质量比(M/P)对磷酸镁水泥(MPC)混凝土抗压强度和抗折强度的影响。使用 Design-Expert 软件对数据进行分析处理, 得到的回归模型反映了3个因素对低温环境下 MPC 混凝土力学性能的影响规律。3个因素对低温环境下混凝土强度的影响程度为: $W/C > M/P > G/C$, MPC 混凝土抗压强度和抗折强度随 W/C 的增大而降低。-20 °C 环境下 MPC 混凝土抗压强度和抗折强度随 G/C 的增大而降低, 随 M/P 的增大而增大; 0 °C 环境下抗压强度随 G/C 的增大而增大, 随 M/P 的增大而降低; 抗折强度随 G/C 的增大而降低, 随 M/P 的增大而降低。-20 °C 环境温度下 MPC 混凝土 7 d 抗压强度和抗折强度在 W/C 为 0.14、 M/P 为 5.0、 G/C 为 2.0 时达到最大值。0 °C 环境温度下 MPC 混凝土 7 d 抗压强度在 W/C 为 0.14、 M/P 为 3.0、 G/C 为 3.0 时达到最大值; 7 d 抗折强度在 W/C 为 0.14、 M/P 为 3.0、 G/C 为 2.0 时达到最大值。模型预测强度值与试验实际强度值之间偏差不超过 10%, 模型显著性良好。

关键词: 磷酸镁水泥混凝土; 响应曲面法; 低温环境; 力学性能

中图分类号: TU528.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2023)02-0194-09

Strength properties of low temperature magnesium phosphate cement concrete

LI Mao^{1,2}, YUE Yanfei², QIAN Jueshi², LI Zhen², TANG Maohua²

(1. Research and Development Center of Transport Industry of Technologies, Materials and Equipments of Highway Construction and Maintenance, Gansu Road & Bridge Construction Group, Lanzhou 730030, P. R. China.; 2. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: By employing response surface methodology (RSM), the influence of three factors, i.e. water-binder ratio (M/C), aggregate ratio (G/C) and the mass ratio of magnesium oxide to phosphate (M/P), at different temperatures (0, -20 °C) on the compressive strength and flexural strength of magnesium phosphate cement

收稿日期: 2021-03-02

基金项目: 公路建设与养护技术、材料及装备交通运输行业研发中心(甘肃路桥建设集团有限公司)开放基金(GLKF201805)

作者简介: 李茂(1998-), 男, 主要从事磷酸镁水泥基材料研究, E-mail: 1070081106@qq.com。

岳燕飞(通信作者), 女, 博士, E-mail: yanfei.yue@cqu.edu.cn。

Received: 2021-03-02

Foundation item: Research and Development Center of Transport Industry of Technologies, Materials and Equipments of Highway Construction and Maintenance (Gansu Road & Bridge Construction Group) Open Fund (No. GLKF201805)

Author brief: LI Mao (1998-), main research interest: magnesium phosphate cement, E-mail: 1070081106@qq.com.

YUE Yanfei (corresponding author), PhD, E-mail: yanfei.yue@cqu.edu.cn.

concrete was investigated. By using Design-Expert software to analyze data, the regression model was obtained, which reflects the influence of three factors on the mechanical properties of MPC concrete at different environmental temperatures. The degree of influence of these three factors on the concrete strength under low temperature was: $W/C > M/P > G/C$. The compressive strength and flexural strength of MPC concrete decreased with the increase of W/C . The compressive strength and flexural strength of MPC concrete decreased with the increase of G/C , increased with the increase of M/P at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. The compressive strength increased with the increase of G/C , decreased with the increase of M/P at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; The flexural strength decreased with the increase of G/C , decreased with the increase of M/P at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. The 7 d compressive strength and flexural strength of MPC concrete at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ showed its maximum value at $W/C=0.14$, $M/P=5.0$, and $G/C=2.0$, whilst the 7 d compressive strength of MPC concrete at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ reached its maximum value at $W/C=0.14$, $M/P=3.0$, and $G/C=3.0$; the 7 d flexural strength of MPC concrete at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ reached its maximum value at $W/C=0.14$, $M/P=3.0$, and $G/C=2.0$. The deviation between the predicted strength of the model and the actual value of the test was less than 10%, confirming the good significance of the model established.

Keywords: magnesium phosphate cement concrete; response surface methodology; low temperature environment; mechanical properties

冬季,中国北方地区有相当长一段时间环境温度处于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,在低温条件下,常规修补材料凝结硬化时间长甚至失效,难以满足低温下水泥混凝土路面快速修补需求^[1-2]。硫铝酸盐水泥和碱激发水泥等特种水泥虽然也具有快硬早强的性能,但硫铝酸盐水泥凝结时间不易调控、后期强度发展缓慢,在低温环境下,硫铝酸盐水泥若不能得到很好的养护,早期水化进程大幅减小^[3-5];在负温条件下施工,碱激发水泥^[6]则需要 $50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热水促进碱活性反应,这会严重影响施工效率。因此,需要选择一种在低温环境能正常水化,且不需要特殊养护的新型材料作为低温环境修补材料。

磷酸镁水泥(Magnesium Phosphate Cement, MPC)是一种由碱性组分氧化镁(M)、酸性组分磷酸盐(P)和缓凝剂(B)按一定比例复配而成的胶凝材料^[7],具有快硬早强、耐磨性好、收缩小、与旧混凝土黏结良好等优势^[8-10]。通过调节氧化镁与磷酸盐质量比(M/P)、水灰比(W/C)、缓凝剂掺量等参数^[11-12],在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下,MPC混凝土仍可正常工作^[6,13]。因此,MPC是一种可用于低温环境下快速修补的特种水泥。目前关于低温MPC的研究较少,还未有系统性的研究。Jia等^[6]在负温环境下($-2\sim -20\text{ }^{\circ}\text{C}$)使用冰代替拌和水、轻烧氧化镁部分替代重烧氧化镁制备出MPC净浆;陶琦等^[13]研究了负温环境养护MPC混凝土的强度发展规律。他们虽然在低温环境下制备出磷酸镁水泥基材料,但是 M/P 、 W/C 、砌砂掺量等因素对低温下MPC混凝土性能的影响规律尚不明确。因此,研究各因素对MPC混凝土性能

的影响规律,对MPC混凝土应用于寒区环境的道路快修快补、结构抢修等工程有重大意义。

响应曲面法(Response Surface Methodology, RSA)是一种利用合理的试验设计,采用多元二次回归方程拟合因素与响应值之间关系的评估工具^[14]。根据函数方程及响应曲面图分析单因素或多因素对响应值的影响规律及影响程度。因需要的实验组数相对较少,方便有效、节省成本,在多因素试验的设计与分析中得到广泛应用。桂苗苗等^[15]应用响应曲面法优化加气混凝土砂浆配方,党海星等^[16]应用响应曲面法优化补偿收缩混凝土的力学性能,均取得良好的预测模型。

笔者采用响应曲面法中的CCD法(Central Composite Design)设计试验,选取 M/P 、 W/C 、 G/C (集料与水泥质量比)和 T (温度)4个因素作为响应因子,MPC混凝土7d龄期的抗压强度和抗折强度作为响应值,研究 0 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境温度下 M/P 、 W/C 和 G/C 对MPC混凝土力学性能的影响规律及影响程度。

1 试验

1.1 试验原材料

重烧氧化镁:淡黄色粉末状,由菱镁矿(MgCO_3)在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧破碎后得到,购自重庆市西亚铸锻材料有限公司,化学组成如表1所示。

磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$):白色粉末状,工业级,纯度 $\geq 98\%$,密度为 1.803 g/cm^3 ,购自四川邦力达福斯化工有限公司。

砌砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$):白色,工业级,纯度 \geq

表1 重烧氧化镁的化学组成
Table 1 Chemical composition of dead-burned magnesium oxide %

MgO	Si ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O
90.78	5.74	2.05	0.65	0.34	0.25	0.05	0.02	0.02

95%,购自辽宁首钢硼铁有限责任公司。

集料:细度模数2.6的机制中砂和粒径5~20 mm的石灰石碎石,来自重庆歌乐山。

拌和水:实验室自来水。

1.2 试验方案及测试方法

1.2.1 不同温度下硼砂掺量的选取 设计试验探究不同温度下硼砂对磷酸镁水泥的凝结时间及力学性能的影响。配合比 $M/P=3.0$ 、砂胶比1.0、水灰比0.14, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下硼砂掺量2%、3%、4%、5%, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下硼砂掺量5%, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下硼砂掺量5%和10%,共7组砂浆试验。测试砂浆凝结时间、6 h和7 d龄期抗压强度及抗折强度,结合XRD图谱物相分析以研究不同温度下硼砂掺量对砂浆性能的影响。 -20 、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 试验原材料均在冰箱中冷冻至恒温,室温成型后试件立即放入冰箱继续冷冻。

1.2.2 多因素响应面法试验设计 采用响应曲面法中的CCD法(Central Composite Design,中心复合设计)设计试验,应用Design-Expert 8软件进行结果分析,考察4因素3个水平对MPC混凝土力学性能的影响。试验选用参数变化范围是: W/C 为0.14~0.18(A); G/C 为2.0~3.0(B); M/P 为3.0~5.0(C); T 为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (D),具体参数如表2所示。混凝土配合比:砂率40%;5~10 mm集料与10~20 mm集料质量比4:6。

表2 设计因素水平表
Table 2 Design factor level table of CCD

因素	W/C	G/C	M/P	$T/^{\circ}\text{C}$
-1	0.14	2.0	3.0	-20
0	0.16	2.5	4.0	0
1	0.18	3.0	5.0	20

1.2.3 试件制备 各原材料分别在冰箱中冷冻至对应试验温度。添加粉料(水泥:氧化镁、磷酸二氢铵和硼砂)至手持式搅拌机搅拌1 min,加水搅拌1 min,添加砂搅拌2 min,添加石子搅拌2 min后装模。试件成型后立即放入对应温度冰箱中进行养护,3 h后快速拆模,拆模后试件继续放入冰箱冷冻,

以防止拆模过程温度上升对试件的影响。参照标准《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019),抗压强度试件为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 立方体试件,抗折强度试件为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 400\text{ mm}$ 棱柱体试件。

2 试验结果与讨论

2.1 硼砂掺量的选取

表3为不同温度下硼砂掺量对7组砂浆凝结时间和力学性能的影响。从表3中可以看出,5%硼砂掺量下,环境温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的试件6 h强度为38.6 MPa,凝结时间为9 min; $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下试件的6 h抗压强度为31.7 MPa,凝结时间为24 min。 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下硼砂掺量5%的试件6 h抗压强度仅仅只有0.18 MPa,凝结时间为102 min。 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下硼砂掺量5%,MPC的水化反应受到大幅度抑制,应适当降低缓凝剂硼砂掺量,以保证在负温环境下MPC水化反应的进行。随着硼砂掺量从5%降低到3%、2%,凝结时间逐渐减小到28、16 min,6 h抗压强度增加到11.0、45.3 MPa。因此,为保证MPC混凝土的力学性能及足够的操作时间, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下采用硼砂掺量10%, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下硼砂掺量5%, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下硼砂掺量2%。

表3 砂浆性能

Table 3 Mortar performance

硼砂含量/%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/min	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
			6 h	7 d	6 h	7 d
10	20	21	30.4	45.7	4.9	7.8
5	20	9	38.6	52.8	7.8	17.6
5	0	24	23.7	31.7	4.4	7.0
2	-20	16	45.3	55.5	7.6	11.9
3	-20	28	11.0	15.5	2.7	5.4
4	-20	46	0.57	2.3	1.2	1.6
5	-20	102	0.18	0.32	0.1	0.32

2.2 不同环境温度下各因素对MPC混凝土力学性能的影响规律

曲面响应法设计出的试验配合比实际强度数据如表4所示。根据表4的试验结果,用二阶多项式函数方程拟合试验数据,为了评估试验值的可信度与回归模型的可靠性,使用方差分析方法(ANOVA)进行显著性检验。统计假设为回归方程中各水平对试验结果均无影响,使用 F 统计量检验假设。 F 值越接近1,表示假设成立,即该水

平对试验结果无显著影响; F 值显著大于临界 F_{α} 值, 则说明该水平对试验结果有显著影响, 模型能够很好拟合测定的试验数据。 P 值表示接受假设的程度, 即 P 值越小, 表示假设错误, 对试验结果

的影响越大, P 值小于 0.05, 该因素对试验结果有显著影响, P 值小于 0.01, 说明该因素对试验结果影响极其显著。

表4 MPC混凝土力学性能试验结果

Table 4 MPC concrete mechanical performance test results

试验号	W/C	G/C	M/P	T/°C	7 d 抗压强度/MPa	7 d 抗折强度/MPa
1	0.14	2	3	-20	50.0	12.0
2	0.18	2	3	-20	33.4	10.9
3	0.14	3	3	-20	51.6	12.1
4	0.18	3	3	-20	47.5	9.5
5	0.14	2	5	-20	59.5	13.8
6	0.18	2	5	-20	41.3	8.9
7	0.14	3	5	-20	61.4	14.0
8	0.18	3	5	-20	35.6	8.4
9	0.14	2	3	20	72.5	9.3
10	0.18	2	3	20	66.0	7.2
11	0.14	3	3	20	70.8	8.4
12	0.18	3	3	20	72.1	7.5
13	0.14	2	5	20	54.7	7.2
14	0.18	2	5	20	40.7	5.6
15	0.14	3	5	20	59.3	7.0
16	0.18	3	5	20	41.2	4.2
17	0.12	2.5	4	0	60.4	7.6
18	0.20	2.5	4	0	43.6	4.2
19	0.16	1.5	4	0	55.6	8.9
20	0.16	3.5	4	0	47.9	6.4
21	0.16	2.5	2	0	53.5	8.6
22	0.16	2.5	6	0	32.9	3.2
23	0.16	2.5	4	-40	57.7	13.1
24	0.16	2.5	4	40	57.7	6.4
25	0.16	2.5	4	0	50.5	6.5
26	0.16	2.5	4	0	52.0	6.5
27	0.16	2.5	4	0	49.2	4.8
28	0.16	2.5	4	0	57.7	6.4
29	0.16	2.5	4	0	51.4	6.3
30	0.16	2.5	4	0	51.2	6.7

对表5中7 d抗压强度回归模型进行方差分析, $F=6.5585 > F_{0.05}(1, 415)=1.9853$, 说明模型通过检验, 得到的回归方程可以用于预测。回归模型 P 值 0.000419 小于 0.01, 变异系数 $CV=10.42\%$, 说明实验的重复性良好, 该模型回归显著, 可以很好地拟合试验结果。模型的 $R^2=85.96\%$, 表明响应值的变化有 85.96% 来源于所研究的 4 个因子, 回归方程可以较好地描述各因素与响应值之间的真实关系。从表5中可以看出, W/C 、 M/P 、 T 3 个因素对 7 d 抗压强度的影响显著 ($P < 0.05$), 按 P 值大小可知各因素对 MPC 混凝土 7 d 抗压强度影响

的显著性排序为: $T > W/C > M/P > G/C$ 。

对表6中7 d抗折强度回归模型进行方差分析, $F=10.66 > F_{0.05}(1, 118)=2.374$, 说明模型通过检验, 得到的回归方程可以用于预测。回归模型 P 值小于 0.01, 说明回归模型对 MPC 混凝土 7 d 抗折强度拟合良好。从表6可以看出, 各因素对 MPC 混凝土 7 d 抗折强度影响的显著性排序为: $T > W/C > M/P > G/C$ 。

2.2.1 低温环境下 MPC 混凝土抗压强度 为直观反映各因素对 MPC 混凝土力学性能的影响规律, 利用 Design-Expert 软件作图, 获得两因素交互

表 5 7 d 抗压强度回归模型方差分析
Table 5 Analysis of variance of 7 d compressive strength regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
Model	2 760.651 333	14	197.189 381	6.558 526 316	0.000 419	***
A:W/C	766.14	1	766.14	25.481 845 56	0.000 144	***
B:G/C	1.5	1	1.5	0.049 890 057	0.826 268	*
C:M/P	517.081 666 7	1	517.081 666 7	17.198 155 92	0.000 860	**
D:T/°C	392.041 666 7	1	392.041 666 7	13.039 320 76	0.000 067	***
AB	4.622 5	1	4.622 5	0.153 744 526	0.700 497	*
AC	157.502 5	1	157.502 5	5.238 539 145	0.037 017	**
AD	46.922 5	1	46.922 5	1.560 644 136	0.230 714	*
BC	22.09	1	22.09	0.734 714 241	0.404 846	*
BD	0.36	1	0.36	0.011 973 614	0.914 316	*
CD	635.04	1	635.04	21.121 454 57	0.000 349	**
A ²	4.526 785 714	1	4.526 785 714	0.150 561 065	0.703 450	*
B ²	3.241 071 429	1	3.241 071 429	0.107 798 159	0.747 203	*
C ²	88.252 5	1	88.252 5	2.935 281 509	0.107 248	*
D ²	91.981 071 43	1	91.981 071 43	3.059 293 937	0.100 702	*
残差	450.99	15	30.07			
失拟项	407.411 666 7	10	40.741 166 67	4.674 296 313	0.051 30	
纯误差	43.58	5	8.72			
拟合方程	$7 \text{ d 抗压强度} = 52 - 5.65 \times A + 0.25 \times B - 4.64 \times C - 4.04 \times D + 0.54 \times AB - 3.14 \times AC + 1.71 \times AD - 1.17 \times BC - 0.15 \times BD - 6.30 \times CD + 0.41 \times A^2 + 0.34 \times B^2 - 1.79 \times C^2 + 1.83 \times D^2$					

注:***表示极显著差异, $P < 0.01$; **表示显著差异, $P < 0.05$ 。 $R^2 = 85.96\%$ 。

表 6 7 d 抗折强度回归模型方差分析
Table 6 Analysis of variance of 7 d flexural strength regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
Model	199.74	11	18.16	10.66	< 0.000 1	***
A:W/C	33.61	1	33.61	19.73	0.000 3	***
B:G/C	3.23	1	3.23	1.89	0.185 6	*
C:M/P	14.42	1	14.42	8.46	0.009 4	***
D:T/°C	90.48	1	90.48	53.12	< 0.000 1	***
AC	4.20	1	4.20	2.47	0.133 6	*
AD	2.89	1	2.89	1.70	0.209 1	*
CD	5.06	1	5.06	2.97	0.101 8	*
A ²	1.44	1	1.44	0.85	0.369 9	*
B ²	12.19	1	12.19	7.16	0.015 4	**
C ²	1.44	1	1.44	0.85	0.369 9	*
D ²	38.95	1	38.95	22.87	0.000 1	***
残差	30.66	18	1.70			
失拟项	28.22	13	2.17	4.55	0.054 8	
纯误差	2.44	5	0.49			
拟合方程	$7 \text{ d 抗折强度} = 6.20 - 1.18 \times A - 0.37 \times B - 0.78 \times C - 1.94 \times D - 0.51 \times AC + 0.43 \times AD - 0.56 \times CD + 0.23 \times A^2 + 0.67 \times B^2 + 0.23 \times C^2 + 1.19 \times D^2$					

注:***表示极显著差异, $P < 0.01$; **表示显著差异, $P < 0.05$ 。 $R^2 = 86.69\%$ 。

作用对 MPC 混凝土力学性能的影响曲面图。

两因素交互作用对 MPC 混凝土在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下 MPC 混凝土 7 d 抗压强度的影响规律如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下,随着 W/C 由 0.14 增大到 0.18, MPC 混凝土 7 d 抗压强度逐渐降低,在 $W/C=0.14$ 处抗压强度达到最大值;随着 G/C 由 2.0 增大到 3.0, MPC 混凝土 7 d 抗压强度也逐渐减小,在 $G/C=2.0$ 处达到最大值; MPC 混凝土 7 d 抗压强度随 M/P 值的增加而增大,在 $M/P=5.0$ 处达到强度最大值。抗压强度最大值 61.8 MPa 出现在 $W/C=0.14$ 、 $G/C=2.0$ 、 $M/P=5.0$ 。在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下, W/C 对 MPC 混凝土 7 d 抗压强度的影响规律与 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下一致;随着 G/C 的增大, MPC 混凝土抗压强度则逐渐增大; M/P 的增大则导致抗压强度降低。MPC 混凝土 7 d 抗压强度最大值 59 MPa 出现在 $W/C=0.14$ 、 $G/C=3.0$ 、 $M/P=3.0$ 。

结合表 5 中的拟合方程: $7 \text{ d 抗压强度} = 52 - 5.65 \times A + 0.25 \times B - 4.64 \times C - 4.04 \times D + 0.54 \times AB - 3.14 \times AC + 1.71 \times AD - 1.17 \times BC - 0.15 \times BD - 6.30 \times CD + 0.41 \times A^2 +$

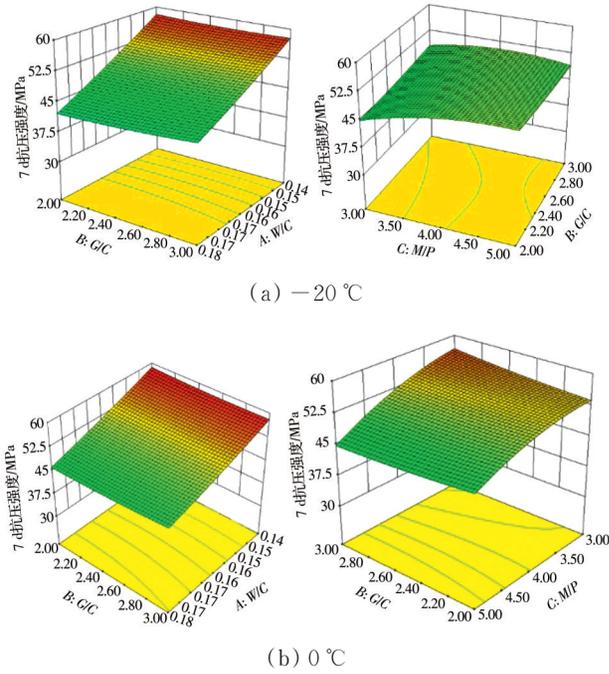


图 1 W/C、G/C 及 M/P 对 MPC 混凝土 7 d 抗压强度的影响
Fig. 1 Influence of W/C, G/C and M/P on the 7 d compressive strength of MPC concrete

$0.34 \times B^2 - 1.79 \times C^2 + 1.83 \times D^2$ 。图 1 中曲线在 A 轴和 C 轴斜率较大,与表 5 拟合方程中的 A 因素系数 -5.65 、C 因素系数 -4.64 及 A、C 两因素交互作用的系数 -3.14 相对应,说明 W/C 和 M/P 对 MPC 混凝土 7 d 抗压强度有较大影响。G/C 在拟合方程中的系数只有 0.25 ,在图中的斜率也基本为 0 ,对 MPC 混凝土 7 d 抗压强度的影响很小。由图 1 和表 5 可知,MPC 混凝土抗压强度受 W/C、G/C 和 M/P 影响,其中 W/C 对抗压强度的影响最为显著,M/P 次之,G/C 最小。3 个因素对低温环境下抗压强度的影响程度为: $W/C > M/P > G/C$ 。

2.2.2 低温环境下 MPC 混凝土抗折强度 -20 、 0 °C 环境温度下,随着 W/C、G/C、M/P 的变化,MPC 混凝土 7 d 抗折强度的变化规律如图 2 所示。由图 2 (a) 可知,在 -20 °C 环境温度下,MPC 混凝土 7 d 抗折强度随 W/C 的增大而降低,随着 G/C 的增大而降低,随着 M/P 的增大而增大,7 d 抗折强度最大值 12.7 MPa,出现在 $W/C=0.14$ 、 $G/C=3.0$ 、 $M/P=3.0$ 时。 0 °C 环境下,MPC 混凝土 7 d 抗折强度也随 W/C 的增大而降低,随着 G/C 的增大而降低,随着 M/P 的增大而降低,7 d 抗折强度最大值为 9.1 MPa,出现在 $W/C=0.14$ 、 $G/C=2.0$ 、 $M/P=3.0$ 。

结合表 6 中拟合方程 7 d 抗折强度 = $6.20 -$

$1.18 \times A - 0.37 \times B - 0.78 \times C - 1.94 \times D - 0.51 \times A \times C + 0.43 \times A \times D - 0.56 \times C \times D + 0.23 \times A^2 + 0.67 \times B^2 + 0.23 \times C^2 + 1.19 \times D^2$ 。3 个因素对低温环境下抗折强度的影响程度为: $W/C > M/P > G/C$ 。

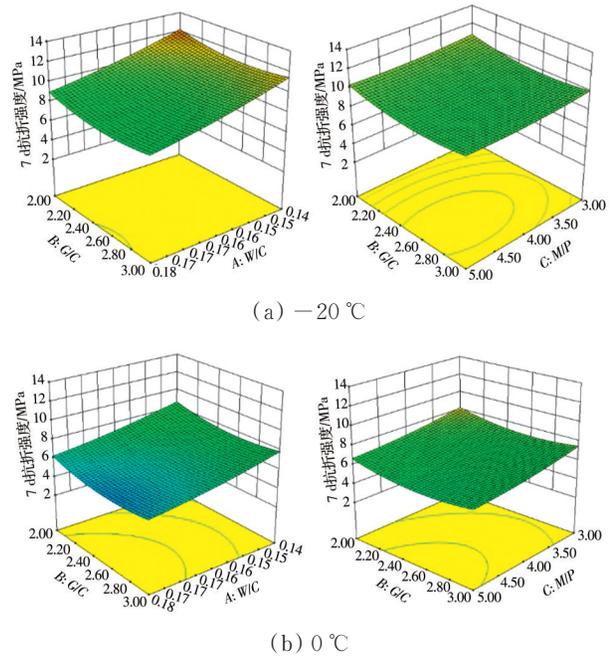


图 2 W/C、G/C 及 M/P 对 MPC 混凝土 7 d 抗折强度的影响
Fig. 2 Influence of W/C, G/C and M/P on the 7 d flexural strength of MPC concrete

2.3 结果分析

2.3.1 硼砂掺量的选取 图 3 所示为 6 组组合比 6 h 龄期和 7 d 龄期的 XRD 图谱。从图谱中可以看出,在 -20 °C 环境中,硼砂掺量为 4%、5% 的试件 XRD 图谱中 $NH_4H_2PO_4$ 衍射峰强度显著高于硼砂掺量 2%、3% 的试件,鸟粪石的含量则随着硼砂掺量的增加而降低。这说明在 -20 °C 环境下硼砂掺量的增加显著延缓了试件的水化反应,导致强度明显降低。

硼砂的缓凝作用可归结为:硼砂溶解在溶液中提供 $B_4O_7^{2-}$,与溶解到液相的 Mg^{2+} ,结合生成硼酸镁沉淀,并吸附在氧化镁颗粒表面,阻碍氧化镁颗粒与酸性溶液接触反应,延缓反应体系水化反应速度^[11,17]。随着时间的延长,溶液中的 NH_4^+ 和 $H_2PO_4^-$ 逐步扩散,透过保护膜达到氧化镁颗粒表面,反应继续进行,因此,硼砂对 MPC 早期强度有一定的降低作用,对后期强度没有明显影响。但在负温环境下,低温对早期水化反应有一定的抑制,高的硼砂掺量再

次减缓早期的水化反应速率,导致早期强度发展缓慢甚至不反应,使得体系温升较小,从而影响后续的反应进程。所以,在 MPC 混凝土配合比中, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中硼砂掺量选取 2% 比较合理,凝结时间 20 min 左右,强度较高; $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 选取硼砂掺量 5%。

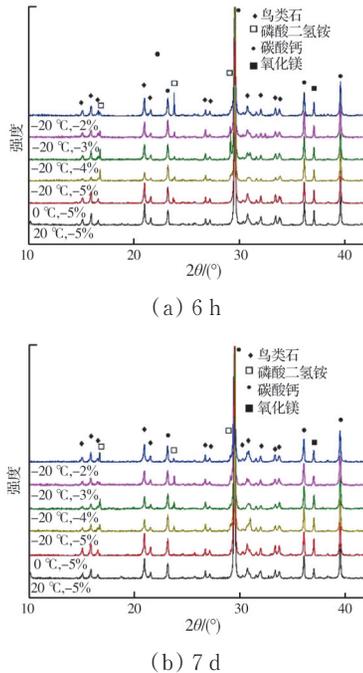


图 3 不同硼砂掺量的砂浆 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of mortar at different borax content

2.3.2 力学性能 MPC 混凝土的抗压强度和抗折强度随着 W/C 、 G/C 和 M/P 的变化而变化。水灰比对 MPC 混凝土强度的影响与对普通硅酸盐水泥混凝土强度的影响规律相似,混凝土强度随着 W/C 增大而降低。高的水灰比虽然提高了混凝土的流动性,但大大降低了体系的密实度,从而使混凝土的强度降低。这是因为水灰比越大,就会有更多的自由水脱离体系,易形成贯通裂缝,使得结构疏松,也加大了外界侵蚀离子腐蚀混凝土的风险,对强度有不利影响^[18]。图 4 展示了不同水灰比 MPC 浆体的 SEM 图像,可以看出,在 0.14 水灰比时,水化产物间孔隙较少,基本联结成板状;水灰比 0.16 时,密实度稍稍降低,水化产物间有明显孔隙;0.18 水灰比的 SEM 图像显示出此时的水化产物间隙进一步增大,体系密实度大大降低。宏观表现为抗压强度、抗折强度随水灰比增大而降低。

温度对 MPC 混凝土的力学性能也有很大影响。

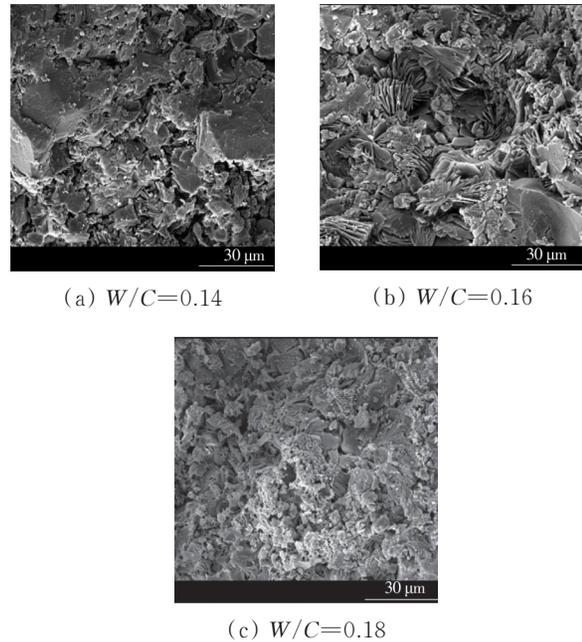


图 4 不同水灰比 MPC 混凝土的 SEM 图像
Fig. 4 SEM images of MPC concrete with different water-cement ratio

图 5 所示为 M/P 为 3.0、水灰比为 0.16 时不同温度下 MPC 水化产物的 SEM 图像。如图 5(a) 所示, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,鸟粪石晶体颗粒较小,且图像中存在针棒状磷酸二氢铵晶体,说明负温下 MPC 水化较慢,强度低。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境温度下鸟粪石晶体颗粒较 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下大,水化产物中未见磷酸二氢铵晶体,说明水化速率有所增大,强度发展较快。 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境温度下,水化产物鸟粪石晶体结晶良好,晶体颗粒进一步增大,说明 MPC 水化速率快,强度高。因此, MPC 水化速率随着温度的升高而增大, MPC 混凝土强度也随着温度的升高而增大。

集胶比的变化影响 MPC 混凝土的强度,因为 MPC 混凝土中骨料含量的提高会使 MPC 混凝土的整体刚度增大, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, MPC 混凝土流动性较好,可使 MPC 混凝土整体密实,抗压强度提高; $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 MPC 浆体本身的黏度较大,试件不易成型均匀、密实,所以骨料与浆体的粘结受到不利影响,强度有所下降。而 MPC 混凝土抗折强度依赖于 MPC 基体强度及 MPC 与骨料之间的粘结强度,骨料含量增大则 MPC 基体含量相应降低,使抗折强度降低。但整体来说, G/C 对 MPC 混凝土强度的影响并不显著。

M/P 是影响 MPC 混凝土强度的一个重要因素,在 MPC 混凝土中,氧化镁用量远高于磷酸二氢铵用

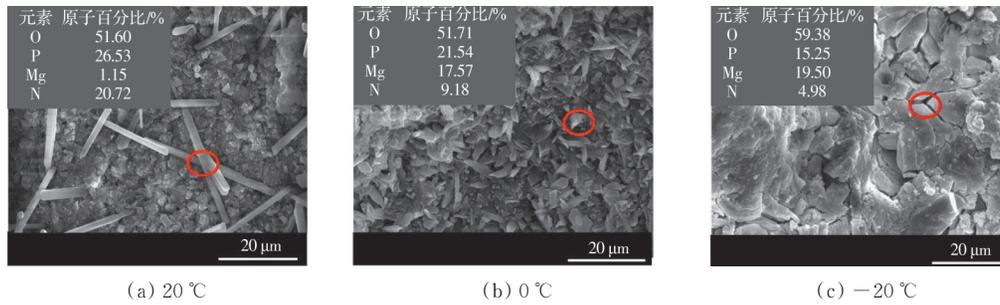
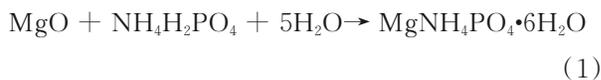


图 5 不同温度下 MPC 混凝土的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of MPC concrete with different temperatures

量,它不但是一种反应物,也是水化反应后水泥浆体中的骨架。MPC 水化是一个酸碱反应,反应式如式(1)所示^[19-20],氧化镁、磷酸二氢铵和水按摩尔比 1:1:5 完全反应生成鸟粪石(六水磷酸铵镁)。氧化镁不能完全反应,而磷酸二氢铵可以完全反应,所以,水化产物的总量由磷酸二氢铵的量决定。水与磷酸二氢铵的理论质量比 0.782 是一个定值,而理论 W/C 则随着 M/P 变化而变化, M/P 为 3.0、4.0、5.0 时分别对应理论水灰比 0.196、0.156、0.13。 M/P 越大,理论 W/C 越小,相对需水量越小,相同水灰比下体系中自由水含量越多,对强度不利。再者,磷酸二氢铵易在水中溶解, M/P 越低,磷酸二氢铵的量相对越高,则体系中的酸溶液也越多,可以在早期大量反应生成水化产物。当 M/P 增大时,反应中的磷酸二氢铵含量相对降低, NH_4^+ 浓度下降,鸟粪石形成速率降低,所以低 M/P 时 MPC 混凝土强度较高。而 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下,磷酸盐的溶解受到抑制,且水开始结冰,参与反应的水量减少,相当于变相降低了水灰比,此时理论用水量更接近于高 M/P 所需,所以在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下高 M/P 对应高强度。



3 结论

1) 在不同限制条件下,根据 Design-Expert 软件预测出来的强度值与实际试验强度值的偏差不超过 10%,模型显著性良好。 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下的 7 d 抗压强度最高值配合比: $W/C=0.14$ 、 $G/C=2.0$ 、 $M/P=5.0$;7 d 抗折强度最高值配合比: $W/C=0.14$ 、 $G/C=2.0$ 、 $M/P=5.0$ 。 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下的 7 d 抗压强度最高值配合比: $W/C=0.14$ 、 $G/C=3.0$ 、 $M/P=3.0$;7 d 抗折强度最高值配合比: $W/C=0.14$ 、 $G/C=$

2.0 、 $M/P=3.0$ 。

2) W/C 、 G/C 和 M/P 对 MPC 混凝土力学性能均有影响,其中, W/C 对强度的影响最为显著, M/P 次之, G/C 最小。MPC 混凝土抗压强度和抗折强度随 W/C 的增大而降低。 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下 MPC 混凝土抗压强度和抗折强度随 G/C 增大而降低,随 M/P 增大而增大; $0\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下抗压强度随 G/C 增大而增大,随 M/P 增大而降低;抗折强度随 G/C 增大而降低,随 M/P 的增大而降低。

3) 硼砂掺量应根据不同环境温度进行适当调整,以在满足凝结时间的前提下达到足够的强度。 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时硼砂掺量为氧化镁质量的 10%, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 5%, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 为 2% 较为合适。

参考文献

- [1] 江守恒,董淑慧,朱卫中,等.基于抗压强度的负温混凝土受冻临界强度研究[J].混凝土与水泥制品,2019(10):24-26.
JIANG S H, DONG S H, ZHU W Z, et al. Research on the critical freezing strengths of subzero-temperature concrete based on compressive strength [J]. China Concrete and Cement Products, 2019(10): 24-26. (in Chinese)
- [2] 胡晓鹏,彭刚,牛荻涛,等.早期受冻环境对混凝土服役期性能的影响[J].建筑材料学报,2020,23(5):1061-1070.
HU X P, PENG G, NIU D T, et al. Effect of early frost environment on service performance of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5): 1061-1070. (in Chinese)
- [3] 沈燕,张伟,陈玺,等.硫铝酸盐水泥改性的研究进展[J].硅酸盐通报,2019,38(3):683-687.
SHEN Y, ZHANG W, CHEN X, et al. Research progress of sulfoaluminate cement modification [J].

- Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(3): 683-687. (in Chinese)
- [4] HUANG G P, PUDASAINEE D, GUPTA R, et al. Thermal properties of calcium sulfoaluminate cement-based mortars incorporated with expanded perlite cured at cold temperatures [J]. Construction and Building Materials, 2021, 274: 122082.
- [5] 王敬宇, 叶家元, 程华, 等. 负10℃条件下缓凝剂对快硬硫铝酸盐水泥水化及强度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1285-1294.
- WANG J Y, YE J Y, CHENG H, et al. Effect of retarder on hydration and strength of rapid-hardening calcium sulphoaluminate cement at -10 °C [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(8): 1285-1294. (in Chinese)
- [6] 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]. Construction and Building Materials, 2019, 229: 116927.
- [7] 贾兴文, 司端科, 张新, 等. 碳纤维增强磷酸镁水泥砂浆的力学性能研究[J]. 材料导报, 2016, 30(22): 138-142.
- JIA X W, SI D K, ZHANG X, et al. Mechanical properties of carbon fiber reinforced magnesium phosphate cement mortar [J]. Materials Review, 2016, 30(22): 138-142. (in Chinese)
- [8] 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(20): 20068-20072.
- WANG H T, ZHANG S H, DING J H, et al. Study on the influent factors of magnesium phosphate cement repair materials abrasion resistance [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(20): 20068-20072. (in Chinese)
- [9] YU J C, QIAN J S, WANG F, et al. Study of using dolomite ores as raw materials to produce magnesium phosphate cement [J]. Construction and Building Materials, 2020, 253: 119147.
- [10] ARORA A, SINGH B, KAUR P. Novel material i.e. magnesium phosphate cement (MPC) as repairing material in roads and buildings [J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 17: 70-76.
- [11] LIU R Q, YANG Y Q, SUN S H. Effect of M/P and borax on the hydration properties of magnesium potassium phosphate cement blended with large volume of fly ash [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2018, 33(5): 1159-1167.
- [12] 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]. Cement and Concrete Research, 2015, 78: 179-189.
- [13] 陶琦, 王岩. 负温下磷酸镁水泥混凝土的力学性能与抗冻性能[J]. 冰川冻土, 2018, 40(6): 1181-1186.
- TAO Q, WANG Y. Mechanical properties and frost resistance of magnesium phosphate cement concrete under negative temperature [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2018, 40(6): 1181-1186. (in Chinese)
- [14] 栾从起. 基于响应曲面和数理分析的海工混凝土研究[D]. 辽宁阜新: 辽宁工程技术大学, 2017.
- LUAN C Q. Study on marine concrete by response surface methodology and mathematical statistics method [D]. Fuxin, Liaoning: Liaoning Technical University, 2017. (in Chinese)
- [15] 桂苗苗. 响应曲面法优化加气混凝土砂浆配方研究[J]. 材料导报, 2010, 24(Sup1): 249-251.
- GUI M M. Optimization autoclaved aerated concrete mortar formula using response surface methodology [J]. Materials Review, 2010, 24(Sup1): 249-251. (in Chinese)
- [16] 党星海, 周群, 曹润倬, 等. 采用响应曲面法的补偿收缩混凝土力学性能优化研究[J]. 混凝土, 2019(11): 39-42, 49.
- DANG X H, ZHOU Q, CAO R Z, et al. Study on mechanical properties of shrinkage-compensating concrete by response surface method [J]. Concrete, 2019 (11): 39-42, 49. (in Chinese)
- [17] JIN B, CHEN L Z, CHEN B. Factors assessment of a repair material for brick masonry loaded cracks using magnesium phosphate cement [J]. Construction and Building Materials, 2020, 252: 119098.
- [18] HALL D A, STEVENS R, JAZAIRI B E. Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 81(6): 1550-1556.
- [19] 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 C. Hydration and hardening of magnesium phosphate cement and stability of hydration products [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017. (in Chinese)
- [20] 高瑞. 改性磷酸镁水泥基材料的性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- GAO R. Performance studies on magnesium phosphate cement [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014. (in Chinese)