

树脂基改性玄武岩纤维增韧海水-海砂磷酸镁水泥砂浆性能

陈柯宇¹, 张抒扬¹, 闵万林¹, 吴柯娴^{1,2}, 夏 晋¹

(1. 浙江大学建筑工程学院, 杭州 310058; 2. 浙江数智交院科技股份有限公司, 杭州 310006)

摘 要: 为应对岛礁道路抢修需求, 研究了树脂基改性玄武岩纤维材料对海水-海砂磷酸镁水泥砂浆的工作性、力学性能、抗疲劳性及微观结构的影响。制备早强磷酸镁(MPC)砂浆的凝结时间可控制在 30 min 内。纤维可改善 MPC 的弯曲变形能力, 掺 0.75% 纤维样品的疲劳寿命较无纤维组提高约 1 个量级。砂浆的水化反应是强放热过程并伴随着结晶相含量提高, 由鸟粪石等组成的凝胶与改性玄武岩纤维间具有强结合面, 但内部孔隙率与孔洞变异性随纤维掺量增加而提高。开展现场快速修补试验, 利用三维超声扫描、落锤弯沉、回弹及钻芯等手段综合评价面层的结构层特性。结果表明: 新浇面层密实度高, 表面回弹值与弯沉值分布均匀, 证实了纤维增韧的海水-海砂拌合 MPC 体系具有可行性。

关键词: 早强水泥砂浆; 海水海砂; 改性玄武岩纤维; 力学性能; 快速修复

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1532-11

网络出版时间: 2024-03-11



Portland 水泥是应用场景最广泛的胶凝材料, 由其制备的混凝土已然成为当今交通道路建设的核心结构材料。但混凝土作为一种典型的脆性材料, 经受强自然灾害时易出现突发性开裂, 使人民经济财产面临损失, 如何快速修补与恢复受损基础设计对应急保障具有重要价值。出于交通车流量的考虑, 在修补或重铺道路时需要短期的交通中断, 使用快硬水泥, 可以最大限度地减少道路封闭时间。

磷酸镁水泥(MPC)是一种新型的建筑材料, 其通过碱性组分重烧氧化镁(MgO)与可溶性酸式磷酸盐发生反应后形成以难溶性磷酸(氢)盐为主要水化相的凝胶材料, 其强度依赖于酸碱中和时形成的化学键, 因此, 它也被称为化学键合磷酸盐陶瓷^[1-2]。相较于传统硅酸盐水泥, MPC 具有高早强、可塑性佳和粘结力好等优点, 使其在构筑物快速修补和防腐涂料等领域具有应用潜力^[3]。此外, MgO 具有固定二氧化碳生成碳酸盐产物的能力, 亦使 MPC 跻身生态友好型水泥队列^[4]。多名学者对 MPC 内部碱性组分、配合比与内部液相环境进行设计, 使 MPC 混凝土材料用于广州上横沥大桥抢险加固、龙洞堡

机场跑道快速修复等工程项目中^[5-6]。然而 MPC 的陶瓷性质明显, 在抗疲劳性和韧性方面存在不足^[7], 应用于车辆荷载作用下更易发生破坏。

短纤维增强混凝土是一种以混凝土为基体, 以短纤维作用增韧相的复合体系, 随机分布的短纤维能明显抑制微裂纹的萌生和扩展^[8]。其中玄武岩是一种高强连续纤维, 制备过程不产生有毒物质, 生产耗能较小, 被认为是一种高性价比的混凝土增强材料。但常规短切玄武岩纤维在搅拌时易发生缠绕并团聚, 实验室环境下的超声波振动分散技术较难在抢险环境下实施^[9]。基于此, 考虑对短切玄武岩纤维表面进行改性处理, 使其在物理性能提升的基础上具有高分散性。另一方面, 中国岛礁资源丰富, 各类基础设施建设过程中需要大体量的混凝土材料。从内陆运输砂石与淡水不仅会导致工程造价升高, 一些极端的气候条件更会造成运输的不便利。故在不破坏环境的前提下, 利用岛礁内的海水海砂用于道路修补可实现部分原材料就地取材, 减少运输负担, 对沿海地区交通应急抢险具有重要意义。尚未有研究探索评估海水-海砂 MPC 用于快速修补

收稿日期: 2023-07-30。 修订日期: 2023-09-22。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52278278); 浙江省杰出青年科学基金项目(LR21E080003); 浙江省交通运输厅科技计划项目(2023007)。

第一作者: 陈柯宇(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 夏 晋(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-30. Revised date: 2023-09-22.

First author: CHEN Keyu (1997-), male, Doctoral candidate.

E-mail: chenkeyu0209@163.com

Correspondent author: XIA Jin (1982-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiajin@zju.edu.cn

材料的可能性,亟需对其水化特性和力学性能开展深入研究。

鉴于此,以 MPC 水泥自身特性与滨海道路应急抢险场景出发,设计了海水-海砂 MPC 砂浆样品,并自研环氧树脂改性的高分散性玄武岩纤维强化修复面层基体。结合浆体工作性、力学性能、抗疲劳耐久性及细观结构分析试验,探究改选玄武岩纤维掺量对修补砂浆性能的影响。设计现场快速修复试验,利用三维超声扫描检测、落锤弯沉、回弹及钻芯测试等手段综合评价浇筑 1 h 后的 MPC 修补砂浆面层的结构层特性,以期纤维增韧的海水-海砂 MPC 砂浆修复材料在道路快速修复工程中的应用提供参考。

1 实验

1.1 制备

MPC 由重烧氧化镁、磷酸二氢氨和硼砂缓凝剂

配制而成。其中,重烧氧化镁(MgO , M),煅烧温度为 $1\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$,比表面积为 $(285\pm 5)\text{ m}^2/\text{kg}$;工业级磷酸二氢氨($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, P),密度为 $2.34\text{ g}/\text{m}^3$,纯度为 99%;工业级硼砂缓凝剂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, B),密度为 $1.70\text{ g}/\text{m}^3$,纯度为 96%;高活性硅灰(SF),28 d 活性指数 110%,比表面积为 $6\,500\text{ m}^2/\text{kg}$,平均粒径为 $4.32\text{ }\mu\text{m}$;超细低钙粉煤灰(FA),比表面积为 $860\text{ m}^2/\text{kg}$,平均粒径为 $8.70\text{ }\mu\text{m}$;P·O 42.5 普通硅酸盐水泥(OPC),比表面积为 $(368\pm 5)\text{ m}^2/\text{kg}$,平均粒径为 $11.2\text{ }\mu\text{m}$;聚羧酸减水剂,减水率 22%。于浙江舟山沿海采取海砂(S),堆积密度为 $1\,470\text{ kg}/\text{m}^3$,最大粒径为 1.3 mm ,含泥量为 0.80%,氯离子含量为 0.10%,硫酸根含量为 0.06%,贝壳质量分数为 1.15%。海水(W)采用美国 ASTM D1141 中人工海水的配方^[10],如表 2 所示。河砂(R)的堆积密度为 $1\,550\text{ kg}/\text{m}^3$,细度模数为 2.7,含泥量为 0.30%。淡水(F)是蒸馏水。表 1 为部分原材料的氧化物组成。

表 1 部分原材料的氧化物组成

Table 1 Oxide compositions of dead-burned magnesia powder and cement

w/%

Oxide	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Others
M	90.06	6.08	2.15	0.24	0.53	0.10	0.17	0.67
SF	0.32	98.01	0.12	0.03	0.42			1.10
FA	1.48	62.96	1.78	5.63	25.67	0.41	0.25	1.82
PO	1.02	19.52	65.52	2.90	5.34	0.08	1.02	3.60

w is mass fraction. M is magnesium oxide. SF is silica fume. FA is fly ash. PO is ordinary portland cement.

表 2 配置海水的化学组成^[10]

Table 2 Chemical compositions of seawater^[10]

c/(mg·L⁻¹)

NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr
24 530	5 200	4 080	1 150	700	201	101

c is concentration.

未经处理的玄武岩连续纤维单束直径为 0.8 mm ,弯曲强度为 $2\,200\text{ MPa}$,杨氏模量为 65 GPa ,如图 1a 所示。环氧树脂(ER7100),密度 $1.20\text{ g}/\text{mL}$,黏度为 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$,环氧值为 0.60;固化剂(EH7100),密度为 $1.10\text{ g}/\text{mL}$,黏度为 $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、促进剂(EC7100),密度为 $1.20\text{ g}/\text{mL}$,黏度为 $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。按 100:90:5 的质量比依次称取上述溶液,并将环氧树脂、固化剂和促进剂混合,持续搅拌 6 min 使基液混合均匀。后将拉伸的玄武岩纤维充分浸没溶液中,使得树脂完全包裹纤维材料。取出纤维后置于 XR-80 纤维表面复合处理试验机中,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化 6 h ,继续在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化 24 h ,制备得到树脂/玄武岩短切纤维复合材料,单根纤维长度裁取 $23\sim 25\text{ mm}$ 。测得改性玄

武岩纤维性能如表 3 所示。图 1 为改性玄武岩纤维制作及微观形貌。由图 1c 可见,经树脂包裹后表面有扭转折痕,加强了纤维和砂浆基体间的咬合力,端头部位有更多的树脂包裹和附着,砂浆与端头部位可能会形成不同形态类啮合结构。

结合作者前期工作基础,分批次浇筑多组 MPC 砂浆样品,筛选具有较好和易性及黏结性的配合比。制备 MPC 宜采用高镁/磷(M/P)比,其会显著降低水化时吸热峰及放热峰的峰值^[11],故取 M/P 比=3.5;硼砂掺量过大会降低体系的水化行为,故取 B/M=0.05。MPC 砂浆的砂胶比(S/MPC 比)=1,水胶比(W/MPC 比)=0.16。掺入 10%的粉煤灰(FA/MPC 比=0.1)与 5%的硅灰(SF/MPC 比=0.05)以调控制 MPC 砂浆的成本、收缩应变与早期硬化性能^[12-13]。掺入不同体积分数的玄武岩纤维(0、0.25%、0.50%、0.75%、1.00%)以探究纤维掺量对基体性能的影响,对应 5 组编号,记为 BF0、BF25、BF50、BF75 和 BF100。水泥砂浆水胶比(S/W 比)取 0.4,砂胶比(S/PC 比)取

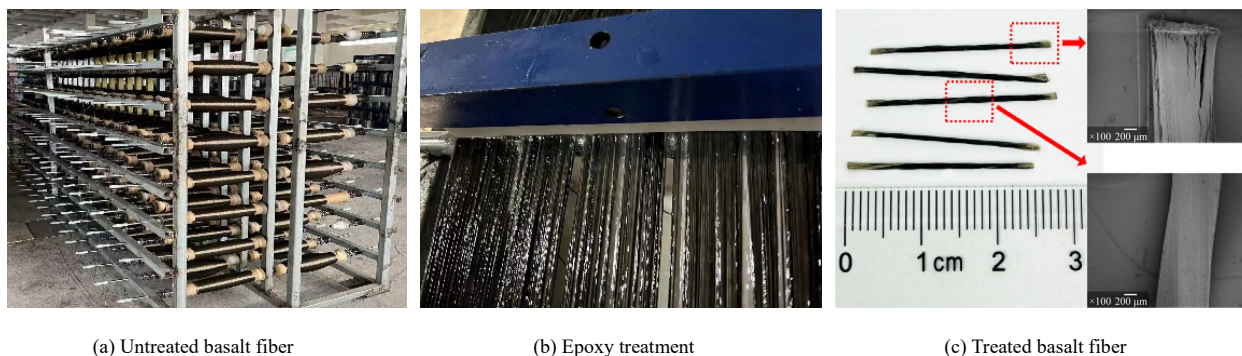


图1 改性玄武岩纤维制作及微观形貌

Fig. 1 Preparation and microstructure of modified basalt fiber

表3 改性玄武岩性能

Table 3 Properties of modified basalt fiber

Length/ mm	Tensile strength/MPa	Young modulus/GPa	Specific gravity	Water absorption/%
23–25	2 900	90	2.60	1.1

1.0。由淡水和河砂浇筑的 MPC 砂浆记为 BF0-F，具体配合比见表 4 所示。试块的制备及养护均在室温条件(25 °C)进行。预先将粉料与海砂搅拌 1 min，倒入海水搅拌 2 min 直至均匀。将浆体倒入模具中，养护 15 min 后拆模。

表4 MPC 与水泥砂浆配合比

Table 4 Mix proportions of the MPC and PC mortars

Sample No.	m(MPC)/kg			m(OPC)/kg	m(FA)/kg	m(SF)/kg	m(Water)/kg		m(Sand)/kg		ϕ (Basalt fiber)/%
	M	P	B				W	F	S	R	
PC				1 100			440		1 100		0
BF0-F	700	200	35		110	55		176		1 100	0
BF0	700	200	35		110	55	176		1 100		0
BF25	700	200	35		110	55	176		1 100		0.25
BF50	700	200	35		110	55	176		1 100		0.50
BF75	700	200	35		110	55	176		1 100		0.75
BF100	700	200	35		110	55	176		1 100		1.00

MPC is magnesium phosphate cement. M is MgO. P is $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. B is $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. OPC is P·O 42.5 ordinary Portland cement. W is seawater. F is freshwater. S is sea sand. R is river sand. ϕ is volume fraction.

1.2 测试方法

参照 JGJ/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》，对有 MPC 砂浆的流动性(跳台法)及凝结时间测定，其中取初凝时间为凝结时间的试验结果；使用 YAW-300C 试验机，对硬化 1 h、3 h、1 d、3 d、28 d 的试块进行的立方体(100 mm×100 mm×100 mm)抗压、抗折(100 mm×100 mm×400 mm)强度试验。使用较大尺寸的模具浇筑是为了避免纤维的分布不均匀引起的高数据离散。

基于静载试验结果，利用 25 T 电液伺服疲劳试验机对试样施加正弦往复荷载，加载频率为 5 Hz^[14]。最大应力水平 $S_{\max}$ 为 0.6、0.7 和 0.8。应力比被定义为循环加载过程中最小荷载($P_{\min}$)和最大荷载($P_{\max}$)之比，本研究取 0.1。

利用 TAM Air 八通道水化热分析仪对 MPC 砂

浆样品的热量释放变化进行检测；利用 D8 Advance X 射线衍射仪对砂浆的矿物相组成进行分析(XRD)，测量范围 10°~80°，步长为 0.5 s，工作电压为 40 kV。利用 Gemini 500 场发射扫描电子显微镜(FESEM)对改性玄武岩纤维与砂浆结合界面进行观测，加速电压为 4 kV；X-CT 试验在日本 NIKON XTH320/225 CT 上进行，工作电压为 80 kV，电流为 80 μA ，测试分辨率为 16 μm^3 ，基于 VG Studio MAX 3.1 软件三维重构得到 MPC 砂浆样品的立体图像，并通过相关计算表征孔隙及裂缝。

2 结果与讨论

2.1 工作性

图 2 为新浇 MPC 砂浆样品的工作性，可见 MPC 砂浆的凝结时间远小于水泥砂浆，其中淡水—河砂

MPC 砂浆的凝结时间为 18 min, 略久于海水-海砂 MPC 砂浆(24 min); 在淡水河砂情况下, MPC 砂浆拌合物的流动性优于海水海砂砂浆, 这与砂粒的均质性相关。改性玄武岩纤维掺量对 MPC 砂浆的凝结时间的影响不大。然而, 纤维掺入会明显降低 MPC 砂浆的流动性, 无纤维 BF0 样品在跳台前后的流动直径分别为 230 mm 与 263 mm。在 MPC 砂浆内部水环境与扭矩作用下, 低掺量改性玄武岩纤维会打破浆体内的絮凝结构, 流动参数甚至会出现略微提高。而掺入 1.0% 改性玄武岩纤维后, 跳台前后直径较 BF0 样品分别下降约 54.3% 与 47.5%。而随着纤维掺量增大导致外加水难以完全润湿颗粒表面, 增大颗粒间的摩擦性, 进而导致浆体流动时需克服的阻力提高。

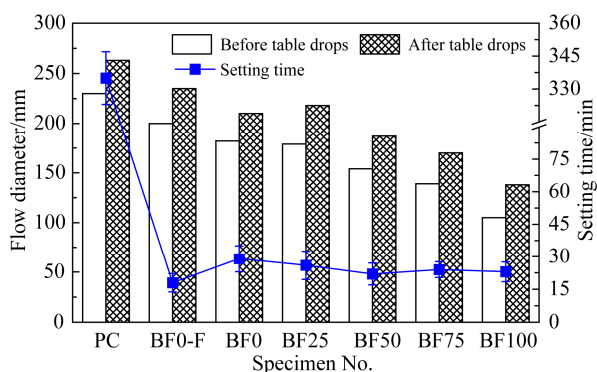
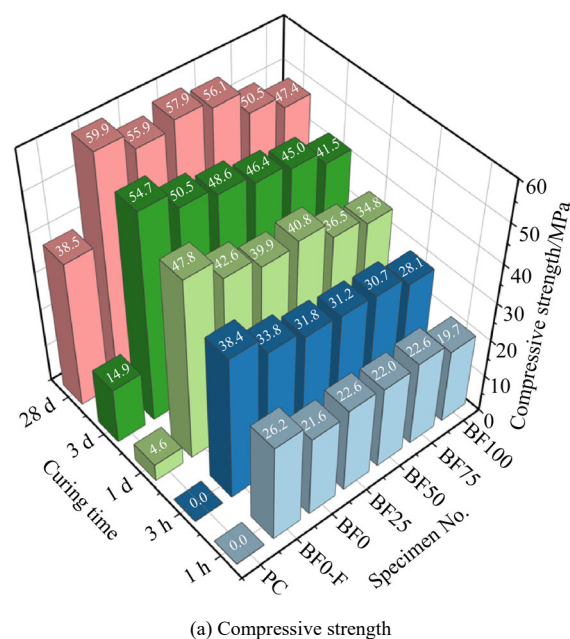


图 2 新浇 MPC 砂浆样品的工作性
Fig. 2 Workability of fresh MPC mortar

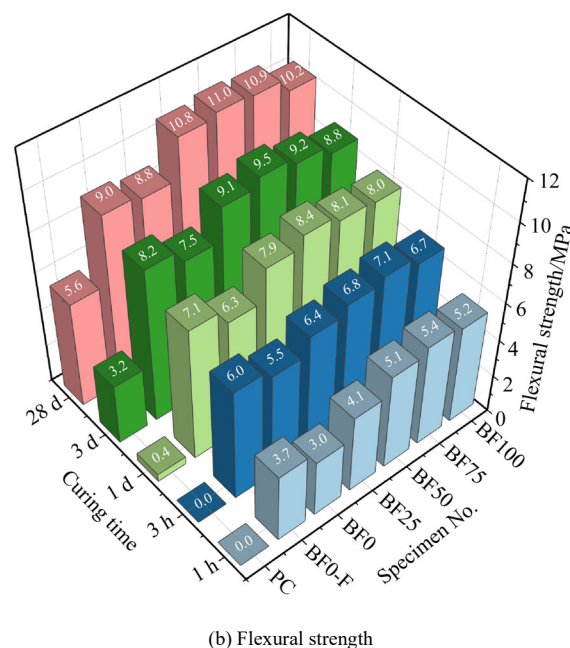
2.2 力学性能

图 3 分别给出砂浆样品在不同龄期的力学性能。砂浆的受压性能很大程度上取决于材料的脆性、孔隙结构及微裂纹分布情况。可见淡水-河砂 MPC 砂浆在早龄期强度发展迅速, 养护 1 h 后的抗压强度可接近 26.2 MPa。而海砂-海水制备的 MPC 养护 1 h 后的抗压强度为 21.6 MPa, 相较于淡水-河砂 MPC 砂浆下降 17.5%。MPC 遇海水后, 磷酸盐迅速溶解并与镁离子反应生成水化产物($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 而水泥砂浆硬化相对缓慢。小掺量具有较高弹性模量的改性玄武岩纤维可小幅度提高 MPC 基体的抗压强度, 在承受内部压应力时, 纤维可将施加在不同方向上的内部集中应力均匀分布, 从而避免了应力集中和局部剥落。而当纤维掺量较高时, 流动性的损失带来的局部缺陷易形成较多的薄弱面, 原生裂纹和微细孔洞在受到压应力出现应力集中, 对基体抗压强度产生负面影响^[15]。改性玄武岩纤维与 MPC 基体紧密结合后可使砂浆样品的弯曲破坏

由脆性向延性过渡。掺入不同体积分数的改性玄武岩纤维, 可使得养护 1 h 的抗折强度较无纤维 MPC 砂浆提升约 53.4%~80.0%。



(a) Compressive strength



(b) Flexural strength

图 3 MPC 砂浆样品在不同龄期的力学性能
Fig. 3 Mechanical properties of the MPC mortar specimens at different curing period

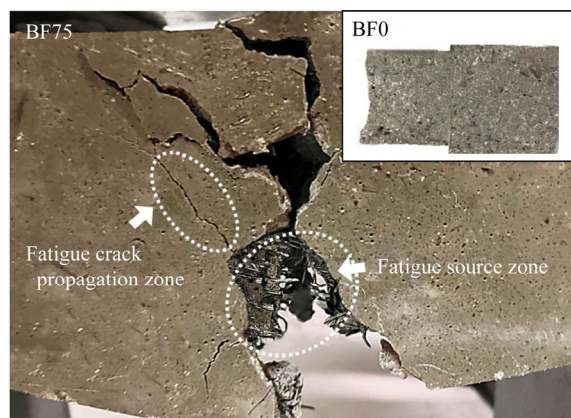
2.3 弯曲疲劳性能

海水-海砂 MPC 砂浆修复材料在长期服役过程中, 会遭受车辆荷载与波浪潮汐等循环动荷载, 有必要对修复材料的疲劳性能进行研究^[16]。浇筑 1 h 的 BF0-F 与 BF0 样品在疲劳荷载作用下发生脆性断裂成两半, 断裂面光滑; 而掺入纤维的 MPC 砂浆

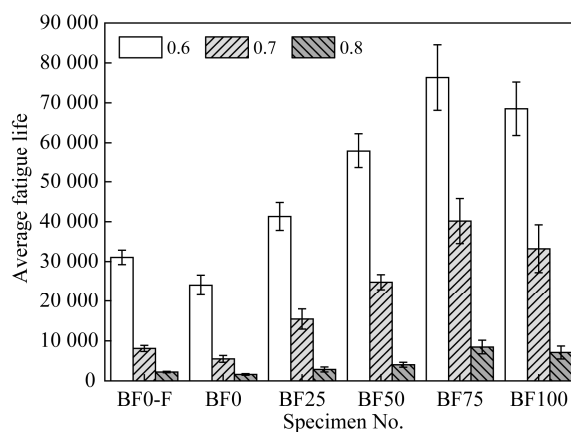
的裂缝扩展被有效延缓, 其中纤维分布少或基体固有缺陷处易产生疲劳源区, 在受荷条件下优先发生开裂, 后随着循环次数的增加, 初始裂缝处衍生出许多细小裂缝形成较为稳定的裂缝扩展区, 如图 4a 所示。

图 4b 为 MPC 砂浆在各应力水平下的平均疲劳寿命。由图 4b 可见, 随着应力水平的增大, 各组试件的弯曲疲劳寿命都明显降低。同一应力水平下, 淡水-河砂 MPC 砂浆的疲劳寿命高于海水-海砂 MPC 砂浆, 这与前者早期硬化时间更快相关。而掺入纤维的试件疲劳寿命均较无纤维海水-海砂 MPC 砂浆有明显提升, BF75 的平均疲劳寿命相较于 BF0 试件提高约 2~4 倍, 证明改性玄武岩纤维可以有效

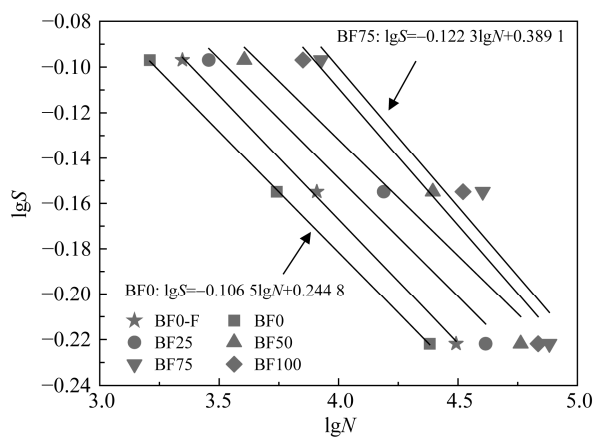
提升 MPC 砂浆的抗疲劳性能。同时, 不同试块的抗疲劳结果存在较大差异, 这可能与 MPC 砂浆性质不均匀导致, 相似的现象也在水泥基材料抗疲劳性能试验中被发现^[17]。利用双对数 $\lg S$ - $\lg N$ 对不同样品的平均疲劳寿命进行拟合, 结果如图 4c 所示。可见方程可以较好的拟合 MPC 的疲劳寿命。结合拟合方程与静载强度, 计算可知掺入不同含量改性玄武岩纤维的 MPC 砂浆样品疲劳强度(2 000 000 次循环荷载), 如图 4d 所示。可见, 玄武岩纤维可在基体内起到良好的桥联作用, 有效提升了 MPC 砂浆的抗疲劳性能, 如成型 1 h 的 BF75 试样的弯曲疲劳强度最高可达 2.25 MPa, 相较于 BF0 试样提升约 97.8%。



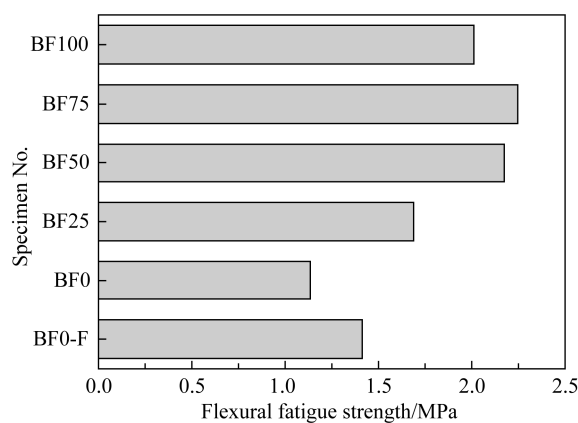
(a) Failure sections of BF0 and BF75



(b) Average fatigue life



(c) Fitting curves



(d) Flexural fatigue strength

图 4 MPC 砂浆样品在养护 1 h 后的弯曲疲劳性能

Fig. 4 Flexural fatigue behavior of MPC mortar specimens at 1 h

2.4 矿物相组成

图 5a 为不同龄期的 MPC 砂浆样品与水泥砂浆的矿物相组成。由图 5a 可见, 随着氯离子与硫酸根离子进入体系, 水泥砂浆内部形成 Friedel 盐

$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$ 与石膏相 (CaSO_4) 。而海水-海砂 MPC 砂浆的主要矿物相组成主要为氧化镁 (MgO) 、石英 (SiO_2) 、硅线石 $[\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}]$ 、钙镁橄榄石 $[\text{CaMg}(\text{SiO}_4)]$ 及氯化镁与硫酸镁等物。其中硅

线石与钙镁橄榄石主要来自矿物掺和料粉煤灰,而氯化镁与硫酸镁是海水、海砂(氯离子、硫酸根)所带来的。淡水-河砂 MPC 砂浆中未发现氯化物与硫酸盐的成分。磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)可在 MPC 砂浆反应初期被观测到,但在养护 1 d 后该特征峰消失,

后期水化产物主要为鸟粪石($\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$)。结合图 5b 的 XRD 半定量分析结果可知(剔除由砂带来的石英组分),随着养护时间的增加,内部磷酸二氢铵与 MgO 含量降低。图 5c 为 MPC 砂浆的水化放热曲线。

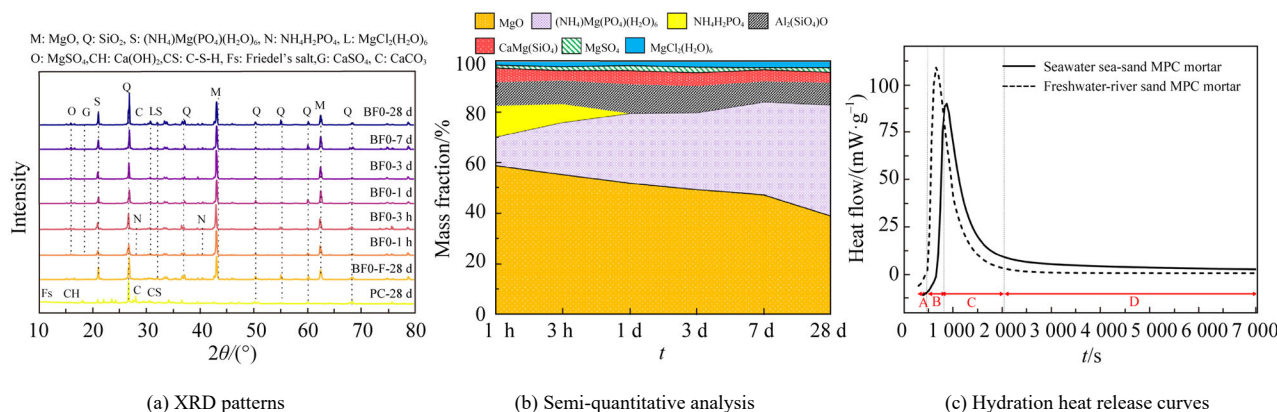


图 5 MPC 砂浆样品的矿物相组相与水化热分析
Fig. 5 Mineral phase and hydration heat analysis of MPC mortar specimens

作为一种快速修复材料,淡水-河砂与海水-海砂 MPC 砂浆的放热主要集中在水化开始的前 1 h 内。但海水与海砂的加入使得水化放热降低,并延后了热量释放的时间,降低了早期力学性能的发展。使用的 MPC 砂浆相较于无矿物外掺料的 MPC 浆体水化放热时间更短^[18]。所掺入的硅灰与粉煤灰会参与 MPC 砂浆的水化,为 MPC 水化提供必要的原材料氧化镁与反应位点,并起到填充与润滑作用^[19]。MPC 的水化反应实质上是一个酸碱中和反应,MPC 加液体组分后首先磷酸二氢氨溶解吸热并使得浆液呈弱酸性,重烧氧化镁提供的 Mg^{2+} 与 NH_4^+ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 和 PO_4^{3-} 等迅速反应生成磷酸盐水化产物,促使早期凝结硬化。

2.5 孔隙结构与微观形貌

利用 SEM 扫描电子显微镜观察海水-海砂 MPC 砂浆样品中纤维与基体的结合方式,可见, BF50 样品中,改性玄武岩纤维、MPC 基体、骨料表面结合形成复合混凝土界面区,各种材料形成整体,磷酸盐水化产物相互交织,存在少量的未反应的圆球状粉煤灰小颗粒。改性玄武岩纤维在 MPC 砂浆中呈三维分布,使得 MPC 砂浆的韧性得到明显提升。尽管微裂缝可被观测,但其宽度较小,尚未形成贯通状。然而,当纤维掺量较大势必导致纤维在基体内的平均间距降低,导致纤维出现交叠与搭接等问题,降低了砂浆的流动性。更会影响了纤维与基体的结合,形成弱结合面,对砂浆的力学性产生负面

作用,如图 6b 所示。另一方面,结合 EDS 面扫描数据可知,MPC 砂浆表面主要元素组成为氧、镁、磷、碳、硅等,又因为海水海砂的掺入,使得硫、氯元素出现局部富集。

基于三维体的 X-CT 灰度分布曲线(GVDH),从灰度分布可观察到孔洞与骨架结构的灰度峰,如图 7a 所示,依此可实现对 MPC 砂浆样品的孔隙结构提取和破坏裂纹表征(见图 7)。裂纹表征的样品选择使用经弯曲试验后的破坏样品(40 mm×40 mm×160 mm),卸载后仅可用肉眼观察到较为明显的宏观裂缝,但仅通过抗折强度无法表征改性玄武岩纤维对断裂破坏处的作用。

掺入不同含量改性玄武岩纤维的 MPC 砂浆的孔隙率及孔隙特征如图 8 所示,可见 BF100 样品的孔隙率(19.8%)与平均孔体积(2.06 mm^3)最大,1%的玄武岩纤维以捕获气泡的形式增加了更多额外孔隙率^[20]。相较于无纤维的 MPC 砂浆样品,孔隙率与平均孔体积分别提升约 58.4%与 164.1%。而球度是指孔结构接近球体的程度,是与孔体积一致的圆球表面积与颗粒的表面积之比,该值约接近 1 说明孔结构越接近标准球体。纤维的掺入可使得 MPC 砂浆内部孔的球度下降,形状不均匀性增加。另一方面,不同样品的裂缝在相同加载制度下均呈竖向发展,由于纤维的阻裂作用,样品在破坏阶段未产生贯穿裂缝。BF0 试件在受弯时呈瞬时脆性断裂,而掺入纤维后受弯 MPC 砂浆失效后仍保持整体。当

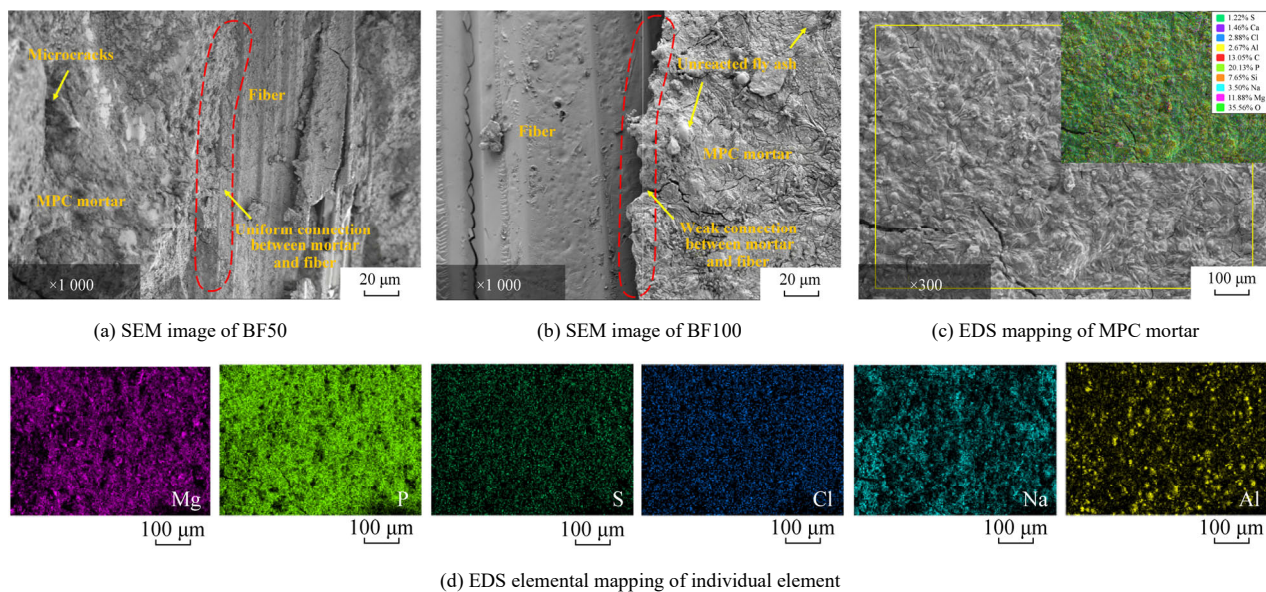


图 6 养护 1 h 后的 MPC 砂浆与纤维结合的微观扫描图像
Fig. 6 Microstructure images of MPC mortar specimens between fiber at 1 h

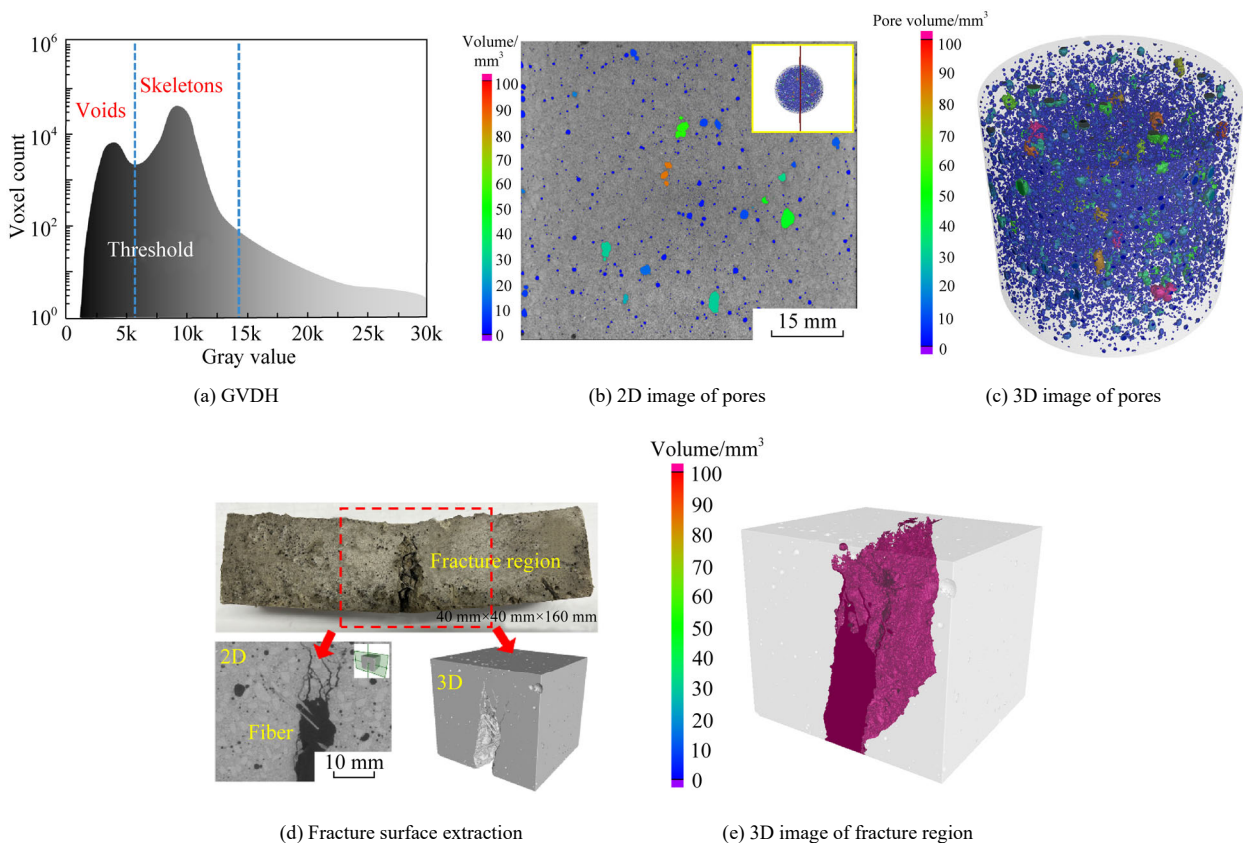


图 7 养护 1 h MPC 砂浆 X-CT 孔隙及断面处理示意图
Fig. 7 Schematic diagrams of data (pores and fracture area) processing based on X-CT

纤维砂浆临近弯曲断裂阶段,主要由细骨料咬合力、界面摩擦力及改性玄武岩纤维拉拔力共同抵抗外部荷载。提取得到 BF25 试件的断裂区的体积为 $1\,865\text{ mm}^3$, 表面积为 $5\,478\text{ mm}^2$ 。由于大量改性玄

武岩纤维拔出, MPC 砂浆破坏界面上的颗粒状孔隙多于低纤维掺量的试样, 相应的界面刮擦更严重。且高掺量纤维可在裂缝延伸时起到桥联作用, 使其可继续承担荷载作用, 抗折强度也相应更大, 裂纹

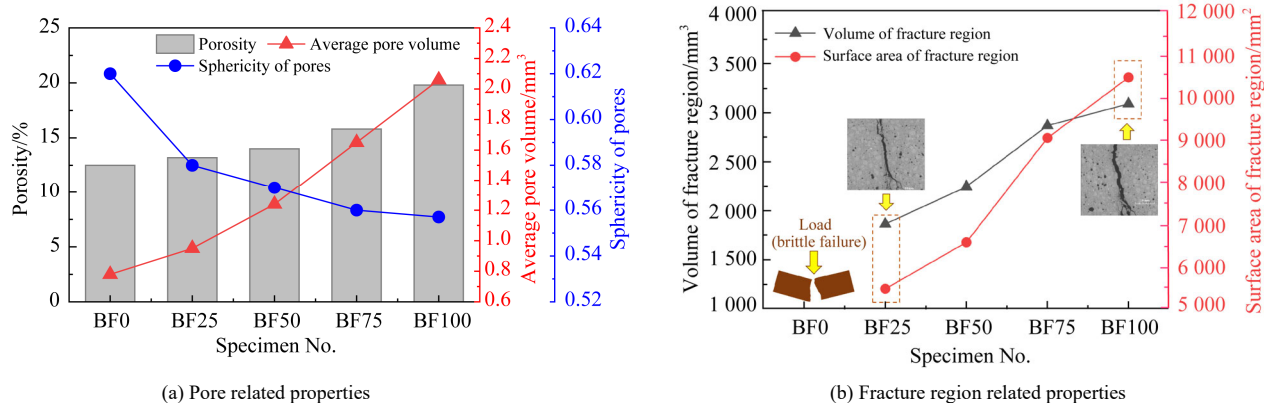


图 8 养护 1 h MPC 砂浆孔与裂缝特征
Fig. 8 Pore/crack characteristics of MPC mortar specimens between fiber at 1 h

发展的更为成熟与充分。而 BF100 的断裂区体积为 $3\,090\text{ mm}^3$ ，表面积为 $10\,503\text{ mm}^2$ ，分别达到 BF25 的 1.65 倍和 1.91 倍。

3 现场试验

基于室内试验研究，为进一步探究海水-海砂 MPC 砂浆在修复工程中的可靠性，于杭州某地开展道路面现场修复试验研究。预先在钢筋混凝土道路面层挖设边长为 $3.0\text{ m} \times 1.6\text{ m}$ 坑洞，纵深为 0.25 m 。在温度 $42\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对湿度 30% 的室外条件完成 MPC 砂浆的搅拌与浇筑工作，配合比同本文前述，改性玄武岩纤维掺量 0.75%，浇筑过程中砂浆的流动性良好。待 MPC 砂浆硬化后对表面划线(单格尺寸为 $0.2\text{ m} \times 0.1\text{ m}$)，用以标定检测区域。

新浇面层表面未观测到干缩裂缝，表面平整度

较好。现场试验检测基于 JTG 3450—2019《公路路基路面现场测试规程》开展：1) 使用 A 1040 MIRA 3D 混凝土三维超声波成像仪检测新浇面层的性能。依据不同介质在超声波传播过程中会引起不同程度的反射的原理，来检测结构中可能存在的异常介质。试验中控制超声波波速为 $2\,600\text{ m/s}$ 、模拟增益为 15 dB、数字增益为 3 dB，测点为纵横划线交点处 (240 个测点)，如图 9f 所示；2) 利用 HT-225J/JC 数显回弹仪测定新浇 MPC 砂浆面层的回弹强度，弹击拉簧刚度为 785.0 N/m ，冲击锤冲程为 75 mm ，平均每个区域内测定 25 个回弹值并取平均值；3) 使用落锤式弯沉仪(FWD)评价路面结构层特性，液压落锤质量为 12 t ，同一测点重复测定为 7 次，单点测试时间为 40 s ；4) 进行钻孔取芯，直径为 100 mm ，在实验室内进行无侧限抗压强度指标测定。

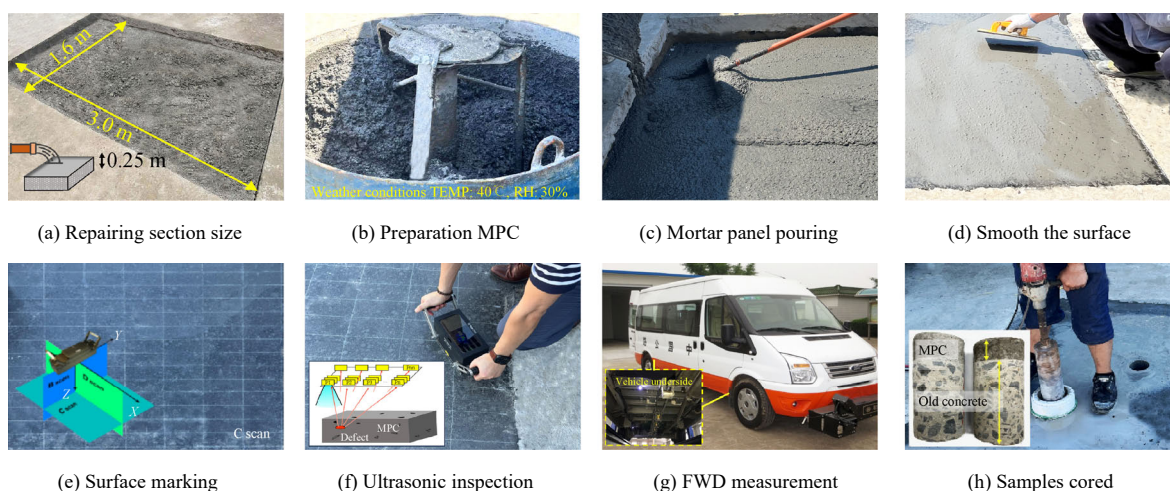


图 9 现场道路面修复试验工序及检测流程
Fig. 9 On-site road surface repair test procedures and detection process

图 10 给出了新浇 MPC 砂浆面层的超声扫描数据的整体面层三维建模及距表面 0.15 m 深的且切片

图像。当超声波遇到内部空气层或内部裂缝时几乎全反射，颜色更深。可见，新浇面层底部存在较多

孔洞和面积缺陷。前文已证实海水–海砂 MPC 水泥砂浆的放热集中在水化前 1 h 内，而大体积面层的浇筑易导致水化中产生的气体及热量难以有效排出，增加了局部缺陷发展的可能性。

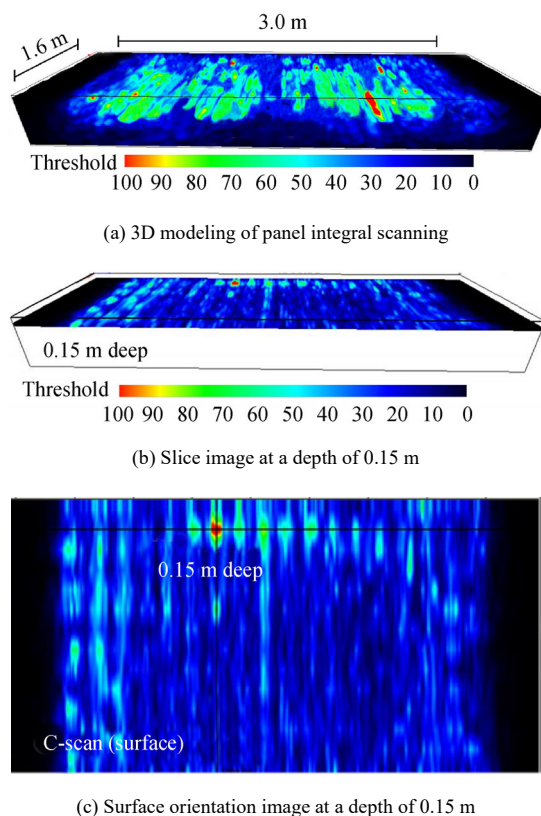


图 10 MPC 砂浆面层超声扫描图像

Fig. 10 MPC mortar surface ultrasonic scanning images

而对于新浇面层内部，以 0.15 m 深的扫描切片为例，整体反射强度较为接近，仅有细小的局部缺陷，纤维与 MPC 砂浆形成较为密实的整体。新浇 MPC 砂浆面层的区域回弹值及最大弯沉值如图 11a 和图 11b 所示。可见浇筑 1 h 后的面层表面回弹值较为均匀，主要在 28.3~29.0 MPa 范围间，浇筑面与旧混凝土路面结合位置强度较低，局部回弹值最高可达 30.4 MPa，满足道路快速通车要求。面层最大弯沉值分布与回弹值较为类似，边缘处弯沉值最高可达 572.4 μm 。对面层区域进行钻芯取样测试，取芯位置及对应的抗压强度测试结果如图 11c 所示。新浇混凝土面板中部抗压强度值较高，边缘位置处较低。边缘位置芯样受荷载破坏时，断裂位置主要在旧混凝土侧，新老混凝土间的界面结合能力较强。由于现场试验环境温度较高，故同养护龄期下的 MPC 砂浆样品强度较室内试验值更高。

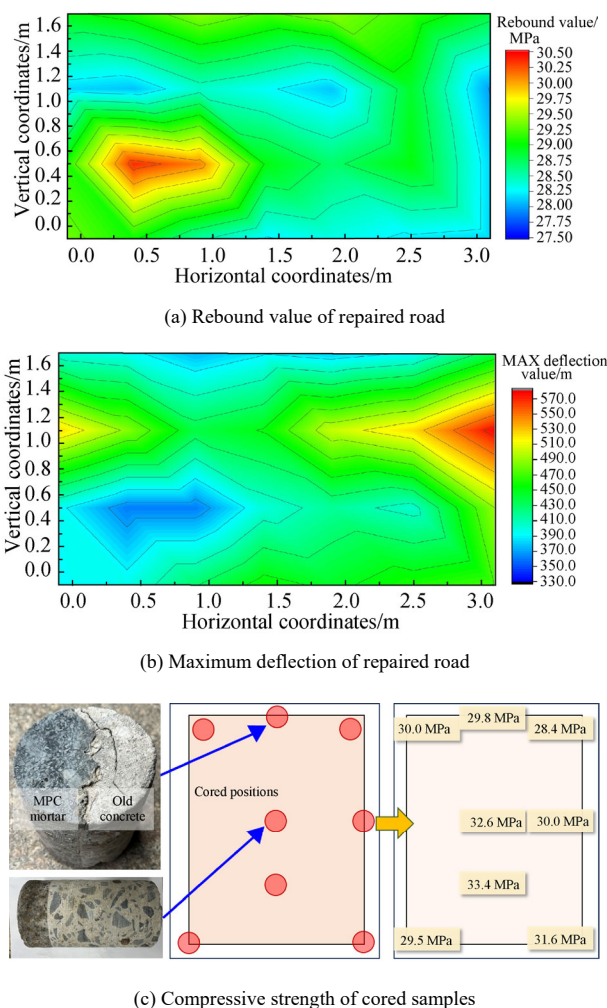


图 11 新浇 MPC 砂浆面层性能测试

Fig. 11 Mechanical properties of newly poured MPC mortar surface layer

4 结论

1) 海水–海砂 MPC 砂浆水化时间短，凝结时间控制在 30 min 内，较普通水泥提升明显。浆体工作性良好，可在没有振动的情况下密实。但高掺量改性玄武岩纤维导致颗粒表面难以完全润湿，增大颗粒间的摩擦性，对 MPC 砂浆的工作性有不利影响。

2) 海水–海砂 MPC 砂浆强度发展迅速，养护 1 h 后的抗压强度可达 22 MPa。小掺量改性玄武岩纤维可小幅提升 MPC 基体的抗压强度。而纤维在断裂区起到桥联作用，可改善 MPC 砂浆的弯曲变形能力；在不同应力水平下，掺 0.75% 纤维的样品疲劳寿命较无纤维砂浆提高约一个数量级，说明海砂海水拌合 MPC 体系具有可行性。

3) 海水–海砂 MPC 砂浆的水化反应是强放热过程，放热主要集中在前 1 h 且只有 1 个放热峰。MPC 的凝结硬化过程结晶相含量提升，主要的水化

产物包括鸟粪石、硅线石与钙镁橄榄石等，且由于海水海砂的掺入使得硫氯盐产物生成。磷酸盐晶体水化产物为粘结料与适量掺量的改性玄武岩纤维间具有强结合界面，整体性较好。但掺入 1% 纤维后的纤维-基体结合面缺陷较大，内部孔隙率提高，孔的不均匀性增大。

4) 基于现场试验，证实了海水-海砂 MPC 砂浆在修复工程中的可靠性。砂浆浇筑便捷，工序简单，面层凝结硬化时间短。经浇筑 1 h 后测定结果表明尽管新浇 MPC 砂浆与底部碎石层的黏结性较差，但对于新浇面层内部整体性良好，密实度较高。面层表面回弹值与最大弯沉值分布较为均匀，浇筑面与旧混凝土路面结合位置强度相对较低。

参考文献:

- [1] 秦继辉, 钱觉时, 宋庆, 等. 磷酸镁水泥的研究进展与应用[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1592–1606.
QIN Jihui, QIAN Jueshi, SONG Qing, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1592–1606.
- [2] 李振, 秦继辉, 尤超, 等. 渗浆法碳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.
- [3] POPOVICS S, RAJENDRAN N, PENKO M. Rapid hardening cements for repair of concrete[J]. ACI Mater J, 1987, 84(1): 64–73.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] MO L W, LV L 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.
- [7] 雒亚莉. 新型早强磷酸镁水泥的试验研究和工程应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
LUO Yali. Experimental study on magnesium phosphate cement with high early strength and its applications[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010.
- [8] 刘茜, 张津滔, 高子祁, 等. 短切玄武岩纤维混凝土简支梁正截面受弯性能试验研究[J]. 建筑结构学报, 2022, 43(12): 189–198.
LIU Qian, ZHANG Jintao, GAO Ziqi, et al. J Build Struct, 2022, 43(12): 189–198.
- [9] 何文敏, 张学钢, 王闯. BFRC 中玄武岩纤维的分散性与胶砂流动性[J]. 材料导报, 2013, 27(8): 124–126.
HE Wenmin, ZHANG Xuegang, WANG Chuang. Mater Rev, 2013, 27(8): 124–126.
- [10] Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water: ASTM D 1141—98[S]. ASTM International [astm], 2003.
- [11] 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.
- [12] XIA J, CHEN J J, SHEN J, et al. Influence of tensile stress on chloride-induced depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution[J]. J Build Eng, 2023, 69: 106298.
- [13] CHEN K Y, XIA J, WU R J, et al. An overview on the influence of various parameters on the fabrication and engineering properties of CO₂-cured cement-based composites[J]. J Clean Prod, 2022, 366: 132968.
- [14] 张军, 张凯, 金伟良, 等. 混凝土梁内坑蚀钢筋的疲劳断裂特性及其压磁表征研究[J]. 土木工程学报, 2023, 56(2): 34–45.
ZHANG Jun, ZHANG Kai, JIN Weiliang, et al. China Civ Eng J, 2023, 56(2): 34–45.
- [15] 韦天下, 林加剑, 施国栋, 等. 三轴循环加载下玄武岩纤维混凝土能量跌落系数及演化特征[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2173–2181.
WEI Tianxia, LIN Jiajian, SHI Guodong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2173–2181.
- [16] 喻松, 胡翔, 赵一帆, 等. 玻璃纤维织物增强海水海砂混凝土在模拟海洋环境中的耐久性研究[J]. 材料导报, 2022, 36(9): 93–101.
YU Song, HU Xiang, ZHAO Yifan, et al. Mater Rep, 2022, 36(9): 93–101.
- [17] VISWANATH S, LAFAVE J M, KUCHMA D A. Concrete compressive strain behavior and magnitudes under uniaxial fatigue loading[J]. Constr Build Mater, 2021, 296: 123718.
- [18] 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.
- [19] XU X Y, LIN X J, PAN X X, et al. Influence of silica fume on the setting time and mechanical properties of a new magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2020, 235: 117544.
- [20] FU Q, ZHOU Z M, WANG Z H, et al. Insight into dynamic compressive response of carbon nanotube/carbon fiber-reinforced concrete[J]. Cem Concr Compos, 2022, 129: 104471.

Properties of Seawater Sea–Sand Magnesium Phosphate Cement Mortar Reinforced with Resin-Based Modified Basalt Fibers

CHEN Keyu¹, ZHANG Shuyang¹, MIN Wanlin¹, WU Kexian^{1,2}, XIA Jin¹

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Zhejiang Institute of Communications Co., Ltd, Hangzhou 310006, China)

Extended Abstract

Introduction Magnesium phosphate cement (MPC) is a novel construction material that forms a gel material consisting primarily of

insoluble phosphate salts after reaction of alkaline components with magnesia and soluble acid phosphate salts. However, the ceramic properties of MPC are significantly deficient in terms of fatigue resistance and toughness, and can lead to failure under vehicle loads. Short-cut basalt fibers can inhibit the initiation and propagation of concrete microcracks, but tend to wrap around and agglomerate during mixing. In addition, China has abundant island reef resources, and large quantities of concrete materials are required in various infrastructure construction processes. Transporting sand and fresh water from inland increases project costs, and extreme climate conditions can cause transportation inconveniences. Therefore, the use of seawater and marine sand from island reefs for road repair without damaging the environment can achieve a goal of localizing raw materials and reducing transportation burden. In this paper, effect of resin-modified basalt fiber on the workability, mechanical properties, fatigue resistance, microstructure, and engineering properties of seawater-sea sand MPC mortar was investigated.

Methods Dead-burned magnesia, ammonium dihydrogen phosphate, borax retarder, highly active silica fume, and ultrafine low-calcium fly ash were used to prepare two groups of mortars with seawater sea sand or freshwater river sand. The modified basalt fiber was prepared, in which the surface of the modified fiber after coating with resin has a twist and wrinkle, which strengthens the bite force between the fiber and the mortar matrix. Different meshing structures were formed between the mortar and the end head (lengths of 23–25 mm, tensile strength of 2900 MPa, Young modulus of 90 GPa). The basalt fiber with different volume fractions (*i.e.*, 0%, 0.25%, 0.50%, 0.75% and 1.00%) was added to investigate the effect of fiber content on the matrix properties.

The workability (flowability, setting time), mechanical properties (compressive/flexural strength), and fatigue resistance (sinusoidal reciprocal loading: 0.6, 0.7 and 0.8) of the MPC mortar were investigated in accordance with the standard for test methods of basic properties of construction mortars (JGJ/T 70—2009). The heat release, mineral phase composition, microstructures, and pore structures of the MPC mortar were investigated by a hydration thermal analysis, X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, and X-ray computed tomography. The field rapid repair tests were conducted to comprehensively evaluate the structural layer characteristics of the surface layer by three-dimensional ultrasonic scanning, falling hammer bending, rebound, and coring methods.

Results and discussion The hydration time of sea water-sea sand MPC mortar is short at a setting time for 30 min. The mortar can be compacted without vibration due to its workability available. However, the high dosage of modified basalt fibers has a challenge to fully wet the particle surfaces, increasing friction between particles and adversely affecting the workability of MPC mortar.

The strength development of sea sand MPC mortar progresses rapidly with a compressive strength of 22 MPa after 1 h. The addition of a small amount of modified basalt fiber can slightly enhance the compressive strength of the MPC matrix. The fibers act as bridges in the fracture zone, improving the flexural deformation capacity of the MPC mortar. At different stress levels, the samples with 0.75% fiber content exhibit a fatigue life approximately one order of magnitude higher than that of mortar without fiber addition.

In the hydration process of seawater/sea sand MPC mortar, a highly exothermic reaction occurs with the heat release primarily concentrated within the first hour, exhibiting a single peak. The crystalline phase content increases during the condensation and hardening process of MPC with major hydration products including struvite stone, sillimanite, and monticellite. Also, the introduction of seawater/sea sand leads to the formation of sulfate-chloride products. The hydration products of phosphate crystals form a strong bonding interface between the binder and an appropriate amount of modified basalt fibers. However, the incorporation of 1% fibers results in larger defects at the fiber-matrix interface, an increased internal porosity, and greater non-uniformity in pore distribution.

Based on on-site experiments, the reliability of seawater-sea sand MPC mortar in repair projects is confirmed. The mortar pouring is convenient, the process is simple, and the surface consolidates and hardens quickly. The results obtained after 1 h of pouring indicate that although the bond between the newly poured MPC mortar and the bottom crushed stone layer is relatively weak, the overall integrity within the new surface layer is good, and the density is high. The surface rebound values and maximum deflection values are distributed evenly, and the strength at the interface between the pouring surface and the old concrete pavement is relatively low.

Conclusions The setting time of the early-strength MPC mortar could be controlled within 30 min. Fibers could improve the bending deformation capacity of MPC, and the fatigue life of the samples with 0.75% fiber content was increased by approximately an order of magnitude, compared to the samples without fibers. The hydration reaction of the mortar was a highly exothermic process, accompanied by an increase in crystalline phase content. The gel composed of struvite and modified basalt fiber had a strong bonding interface, while the porosity and pore variability increased with the increase in fiber content. Besides, the newly poured MPC surface layer had a high compactness in engineering application, and the distribution rebound values and deflection values was uniform, confirming the feasibility of fiber-reinforced sea sand/sea water mixed MPC system.

Keywords early-strength cement mortar; seawater-sea sand; modified basalt fiber; mechanical properties; rapid repairing