

高延性磷酸镁水泥基快速修补材料的制备及性能优化设计

柴丽娟 岳中华 郭丽萍 陈波 王柳叶

Preparation and performance optimization design of high ductility magnesium phosphate cementitious rapid repair material

CHAI Lijuan, YUE Zhonghua, GUO Liping, CHEN Bo, WANG Liuye

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240419.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温后高延性混凝土的抗压性能及微观结构

Compressive properties and micro-structure of high ductility concrete exposed to elevated temperature

复合材料学报. 2020, 37(4): 985–996 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190731.001>

基于响应面法的复合充填料浆配比优化及微观结构影响机制

Optimization of mixture ratio and microstructure influence mechanism of composite filling slurry based on response surface method

复合材料学报. 2021, 38(8): 2724–2736 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201013.001>

相变储能混凝土的制备与性能

Preparation and properties of phase-changing energy-storing concrete

复合材料学报. 2018, 35(3): 676–683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.006>

新拌超高性能纤维增强混凝土流动性能对其抗压强度的影响

Influence of the fresh ultra-high performance fiber reinforced concrete flowability on its compressive strength

复合材料学报. 2021, 38(11): 3827–3837 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210115.005>

聚氨酯高聚物注浆材料抗压强度测试与模拟

Experiment and modeling for compressive strength of polyurethane grout materials

复合材料学报. 2017, 34(2): 438–445 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160413.002>

基于Griffith破坏准则的FRP约束未损伤混凝土和损伤混凝土的抗压强度统一模型

Unified strength model based on Griffith failure criterion for FRP-confined undamaged and damaged concrete

复合材料学报. 2020, 37(9): 2358–2366 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191223.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

高延性磷酸镁水泥基快速修补材料的制备及性能优化设计



分享本文

柴丽娟¹, 岳中华¹, 郭丽萍^{*2}, 陈波³, 王柳叶¹(1. 太原理工大学 土木工程学院, 太原 030024; 2. 东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189; 3. 南京水利科学研究所
水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210029)

摘要: 针对路桥面铺装层沥青混凝土抗拉变形能力差引发开裂等病害, 考虑减少因混凝土修补导致的交通阻碍, 研制一种满足立方体抗压强度 ≥ 40 MPa、快硬 (6 h)、高延性 (极限延伸率 $\geq 0.50\%$ 、平均裂缝宽度 ≤ 200 μm) 的高延性磷酸镁水泥基快速修补材料 (HD-MPCRRM)。从凝结时间、抗压和抗折强度、立方体抗压强度及拉伸性能 4 个方面调控优化 HD-MPCRRM 性能, 优选 HD-MPCRRM 配合比; 采用 XRD 分析磷酸镁水泥 (MPC) 水化产物, 采用 SEM 分析 MPC 微观形貌, 揭示宏观性能机制。优化氧化镁 (M) 与磷酸二氢铵 (P) 质量比和硼砂掺量, 可使 MPC 凝结时间不低于 10 min。通过优化参数粉煤灰掺量、龄期、水胶比、早强剂种类和掺量及砂胶比, 养护 6 h 后 HD-MPCRRM 立方体抗压强度为 41.9 MPa, 极限抗拉强度为 6.1 MPa, 极限延伸率为 1.10%, 平均裂缝宽度为 117 μm 。M/P 主要会改变 MPC 体系水化产物类型, 当 M/P 较小时, MPC 水化产物有中间水化产物 schertelite 和最终水化产物鸟粪石, 当 M/P 增加时, MPC 中间产物 schertelite 会转变为鸟粪石。掺加粉煤灰和碳酸锂的 MPC 体系水化产物是鸟粪石。HD-MPCRRM 的研制, 不仅可为路桥面快速修补提供有效方法, 采用 MPC 水泥替代硅酸盐水泥, 减少碳排放。

关键词: 高延性磷酸镁水泥基快速修补材料; 快硬; 凝结时间; 抗压强度; 拉伸性能; 微观结构

中图分类号: TU528; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)02-0955-14

Preparation and performance optimization design of high ductility magnesium phosphate cementitious rapid repair material

CHAI Lijuan¹, YUE Zhonghua¹, GUO Liping^{*2}, CHEN Bo³, WANG Liuye¹

(1. College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 3. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Abstract: In response to the cracking diseases caused by poor tensile deformation of asphalt concrete in road and bridge pavement, and to consider reducing traffic obstacles caused by concrete repair, the high ductility magnesium phosphate cementitious rapid repair material (HD-MPCRRM) was developed. HD-MPCRRM meet the requirements of cubic compressive strength more than 40 MPa, rapid hardening (6 h) and high ductility (ultimate tensile strain more than 0.50%, and average crack width less than 200 μm). Setting time, compressive and flexural strength, cubic compressive strength, and tensile property were tested to optimize the performance of HD-MPCRRM, and then the mixture proportion of HD-MPCRRM was selected. XRD was used to analyze the hydration products of magnesium phosphate cement (MPC), and SEM was adopted to observe the microstructure of MPC, which can

收稿日期: 2024-02-26; 修回日期: 2024-03-27; 录用日期: 2024-04-10; 网络首发时间: 2024-04-21 10:46:01

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240419.001>

基金项目: 山西省基础研究计划 (20210302124011); 高性能土木工程材料国家重点实验室开放基金课题 (2022CEM003); 国家自然科学基金 (52208280) Fundamental Research Program of Shanxi Province (20210302124011); Opening Project of State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials (2022CEM003); National Natural Science Foundation of China (52208280)

通信作者: 郭丽萍, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高延性混凝土的微观设计理论及工程应用 E-mail: guoliping@691.com

引用格式: 柴丽娟, 岳中华, 郭丽萍, 等. 高延性磷酸镁水泥基快速修补材料的制备及性能优化设计 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(2): 955-968.

CHAI Lijuan, YUE Zhonghua, GUO Liping, et al. Preparation and performance optimization design of high ductility magnesium phosphate cementitious rapid repair material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(2): 955-968(in Chinese).

reveal the macroscopic performance mechanism. Mass ratio of magnesium oxide (M) to ammonium dihydrogen phosphate (P) and borax content are optimized to make the setting time of MPC more than 10 minutes. By optimizing these factors of fly ash content, curing age, water-cement ratio, type and dosage of early strength agent, and sand-cement ratio, the cubic compressive strength of HD-MPCRRM is 41.9 MPa after 6 hours curing. The ultimate tensile strength is 6.1 MPa, the ultimate tensile strain is 1.10%, and the average crack width of HD-MPCRRM is 117 μm . M/P mainly changes the type of hydration products of MPC system. When the value of M/P is small, the hydration products of MPC include schertelite and struvite. Schertelite is an intermediate hydration product, and struvite is a final hydration product. When the value of M/P increases, the schertelite product of MPC will transform into struvite. The hydration product of the MPC system with the addition of fly ash and lithium carbonate is struvite. The development of HD-MPCRRM not only provides an effective method for rapid repair of road and bridge pavements, and using MPC cement replaces Portland cement also can reduce carbon emissions.

Keywords: high ductility magnesium phosphate cementitious rapid repair material; rapid hardening; setting time; compressive strength; tensile property; microstructure

我国道路桥梁路面铺装层大多采用沥青混凝土, 沥青混凝土抗拉变形能力差, 在车辆荷载作用下, 混凝土路桥面出现破损, 一旦混凝土开裂后, 裂缝迅速恶化, 出现网裂等病害。考虑混凝土路桥面铺装层受力特点、损坏原因及尽可能开放交通要求, 需采用一种与原路桥面材料强度等级相同或更高、高延性及快硬性水泥基材料进行路桥面修补。

磷酸镁水泥 (Magnesium phosphate cement, MPC) 是利用氧化镁和可溶性磷酸盐酸碱中和反应制备而成^[1]。MPC 显著特点是凝结硬化快、早期强度发展快、体积稳定性好、养护简单 (在空气中养护) 等, 为控制 MPC 凝结时间, 需要掺加缓凝剂^[2]。MPC 可广泛应用于工程快速修补领域。

Zhang 等^[3]采用氧化镁 (M)、磷酸二氢钾 (P)、膨润土、缓凝剂硼砂、粉煤灰、水玻璃和水制备 MPC, 当 M/P=4、粉煤灰掺量 30% 时, MPC 凝结时间 290~315 s, 养护 3 d 的 MPC 抗压强度为 0.6 MPa 左右。Haque 等^[4]采用氧化镁、磷酸二氢氨、铝土矿、硼砂、粉煤灰、河砂和水制备 MPC 砂浆, 掺入粉煤灰会削弱砂浆抗压强度。水养条件下 MPC 抗压强度均降低, 粉煤灰可以改善水稳定性^[4-5]。已有研究为 MPC 制备提供基础。

MPC 呈脆性特点, 容易开裂。李磊等^[6]发现掺加钢纤维可以改善 MPC 试件弯曲韧性。Fang 等^[7-8]研究发现加入玻璃纤维可以改善 MPC 弯曲挠度变形能力。已有研究中 MPC 拉伸变形能力较低或不涉及拉伸变形能力, 无法高效对开裂混凝土进行修补。

高延性水泥基复合材料 (HDCC) 在轴心拉伸荷载下具有多缝开裂特点, 28 d 极限伸长率不低

于 0.5%, 平均裂缝宽度不大于 200 μm ^[9]。学者^[10-15]采用硅酸盐水泥、粉煤灰、日产可乐丽聚乙烯醇 (PVA) 纤维和精细石英砂等制备 HDCC, 日产可乐丽 PVA 纤维和精细石英砂的成本高, 无法在工程中推广应用。学者^[16-19]采用河砂替换精细石英砂, 采用国产 PVA 纤维替换日产可乐丽 PVA 纤维, 制备低成本 HDCC, 养护 28 d 后 HDCC 抗压强度不低于 40 MPa, 极限延伸率 0.5%~3.0%, 平均裂缝宽度 60~150 μm 。采用精细石英砂的颗粒粒径较小, 有助于纤维均匀分散, 日产可乐丽 PVA 纤维表面采用油剂处理达到疏水效果, 可以使纤维从基体中拔出而不是拔断, 有助于提高材料高延性。采用河砂替换石英砂、国产 PVA 纤维替代日产 PVA 纤维, 通过性能优化设计可突破低成本且高延性的关键问题。但目前 HDCC 采用硅酸盐水泥作为胶凝材料, 养护龄期是 28 d, 无法达到快速效果。

Feng 等^[20-21]采用氧化镁、磷酸二氢钾和硼砂制备 MPC 水泥, 掺加粉煤灰、硅灰、精细石英砂、日产 PVA 纤维和水制备高延性磷酸镁水泥基快速修补材料 (HD-MPCRRM), 养护 7 d 后材料抗压强度 30~45 MPa, 极限延伸率为 0.5%~4%。材料养护 7 d, 龄期较长, 且材料制备成本高, 无法在工程中推广应用。

本文以 MPC 为胶凝材料, 掺加粉煤灰、河砂、国产 PVA 纤维、减水剂、早强剂和水制备 HD-MPCRRM。首先, 通过 MPC 凝结时间、材料抗压和抗折强度、立方体抗压强度和拉伸性能测试进行分析, 优选 HD-MPCRRM 满足立方体抗压强度 ≥ 40 MPa、极限延伸率 $\geq 1.0\%$ 和平均裂缝宽度 ≤ 200 μm 。其次, 采用微观手段分析 MPC 水化

产物和微观形貌，揭示 HD-MPCRRM 力学性能机制。

1 试验方案

1.1 原材料

试验采用磷酸镁水泥和粉煤灰作为胶凝材料 (Binder, B)。氧化镁 (MgO, 简称为 M) 为辽宁大石桥生产的淡黄色粉末，化学组成如表 1 所示。

表 1 氧化镁的化学成分组成

Table 1 Chemical composition of magnesium oxide

Composition	Content/wt%
MgO	91.79
SiO ₂	3.10
Al ₂ O ₃	0.86
Fe ₂ O ₃	1.27
CaO	1.51
TiO ₂	0.01
SO ₃	0.22

磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄, 简称为 P) 采用什邡市康龙化工有限责任公司生产的工业级白色晶体。

为减缓磷酸镁水泥的凝结时间，采用福晨 (天津) 化学试剂有限公司生产的硼砂 (Na₂B₄O₇·10H₂O, 简称为 BO) 作为缓凝剂。

粉煤灰 (Fly ash, FA) 采用 II 级，由巩义市铂润耐火材料有限公司提供。

减水剂采用粉末固体状聚羧酸减水剂 (Polycarboxylate superplasticizer, PS)，由上海臣启化工科技有限公司提供。

为提高材料早期强度，采用 3 种早强剂 (Early strength agent, ESA)，分别为国药集团化学试剂有限公司生产的碳酸锂 (Lithium carbonate, Li) 和无水硫酸钠 (Anhydrous sodium sulfate, ASS)、天津市华盛化学试剂有限公司生产的甲酸钙 (Calcium formate, CF)。

细骨料采用太原市河砂 (River sand, RS)，最大粒径为 1.18 mm，细度模数是 1.0。

纤维采用永安市宝华林实业发展有限公司生产的 PVA 纤维，长度 12 mm，直径 39 μm，弹性模量 30 GPa，极限抗拉强度不小于 1 250 MPa，极限伸长率为 5%~8%^[17]。

拌合水为自来水 (Water, W)。

1.2 试件制作流程

试件制备流程如图 1 所示：(1) 加入称好的 M、P、BO、FA、PS、ESA、RS 加入搅拌机，慢速搅拌 2~3 min；(2) 加 W，快速搅拌 3~4 min；(3) 加入纤维，快速搅拌 2~3 min。试件静置在空气中^[22-24]，养护 6 h 后拆模，养护温度为 (20±2)℃、湿度为 (30±2)%，再进行宏观和微观性能试验。

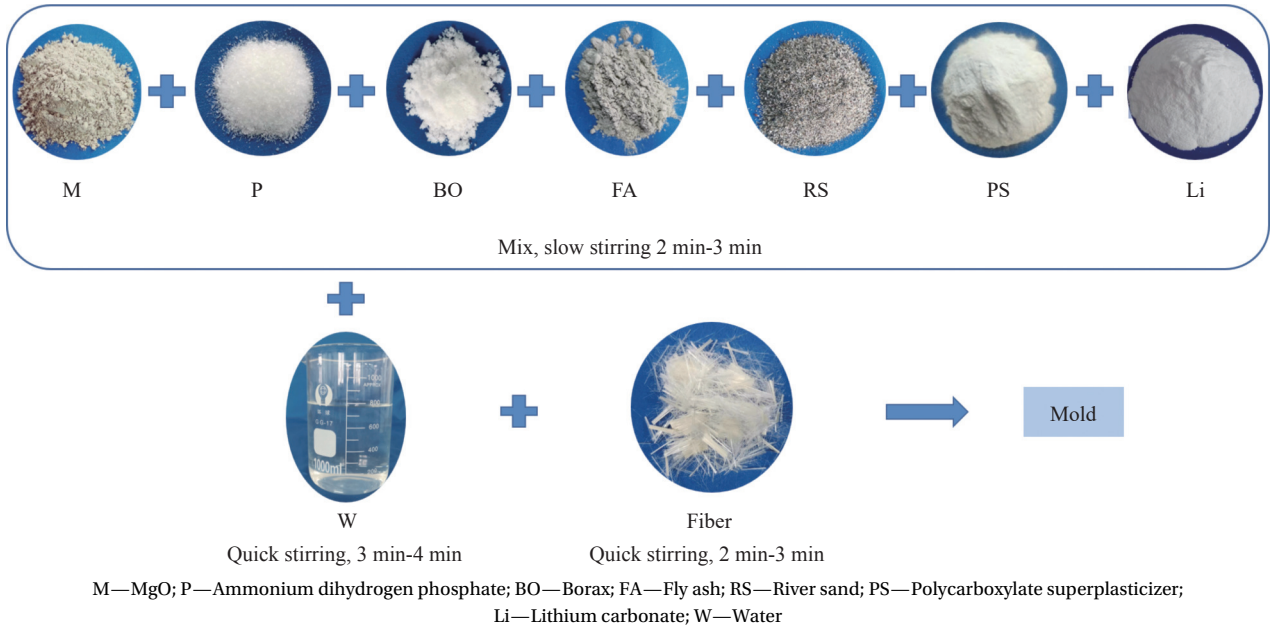


图 1 试件制备流程

Fig. 1 Preparation process of specimen

1.3 HD-MPCRRM 性能优化思路

MPC 水化反应是 M 和 P 的酸碱中和反应。为

实现 HD-MPCRRM 研制目标，需优化材料组分。在达到 HD-MPCRRM 研制目标前，性能优化过程

中制备的材料称为“MPC 水泥基复合材料”。优化流程如下：

(1) 以凝结时间 $\geq 10\text{ min}$ 为目标，优化 M、P、BO 和 FA 比例，分别以 M/P、硼砂掺量和粉煤灰掺量为因素，分析其对 MPC 水泥基复合材料凝结时间的影响，配合比设计如表 2 所示；

(2) 采用 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 试件进行抗折抗压强度，以立方体抗压强度 $\geq 40\text{ MPa}$ 为目标，优化 M、P、BO、FA、RS、PS、ESA 和 W 材料组分，通过分析粉煤灰掺量、养护龄期、水胶比、

早强剂种类及掺量对 MPC 水泥基复合材料抗折强度和抗压强度的影响，初步优选配合比，配合比设计如表 3 所示。

(3) 采用 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 标准试件进行抗压强度测试，以立方体抗压强度 $\geq 40\text{ MPa}$ 为目标，通过分析砂胶比和水胶比对 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度的影响，继续优化材料配合比，配合比设计如表 4 所示。

(4) 以极限延伸率 $\geq 1\%$ 和平均裂缝宽度 $\leq 200\text{ }\mu\text{m}$ 为目标，最终优选 HD-MPCRRM 配合比。

表 2 以凝结时间 $\geq 10\text{ min}$ 为目标的磷酸镁水泥 (MPC) 基复合材料配合比设计 (质量比)
Table 2 Mixture design of magnesium phosphate cement (MPC) cementitious composite material with purpose of setting time more than 10 min (By mass ratio)

Design factor	W/B	M/P	BO/M/%	FA/B/%
M/P	0.3	2/3/4/5/6	25	0
	0.3	2/3/4/5/6	30	0
Content of BO	0.3	2	15/20/25/30/35	0
	0.3	3	15/20/25/30/35	0
	0.3	4	10/15/20/25/30/35/40	0
	0.3	5	15/20/25/30/35/40	0
	0.3	6	15/20/25/30/35/40	0
	0.3	2	25	0/20/30/40/50/60
Content of FA	0.3	2	30	0/20/30/40/50/60
	0.3	2	35	0/20/30/40/50/60
	0.3	3	30	0/20/30/40/50/60
	0.3	3	35	0/20/30/40/50/60
	0.3	4	40	0/20/30/40/50/60
	0.3	2	25	0/20/30/40/50/60

Notes: W/B—Water-binder ratio; M/P—Mass ratio of magnesium oxide (M) to ammonium dihydrogen phosphate (P); BO/M—Mass ratio of borax to magnesium oxide; FA/B—Mass ratio of fly ash to binder.

表 3 MPC 水泥基复合材料初步配合比设计 (质量比)
Table 3 Preliminary mixture design of MPC cementitious composite material (By mass ratio)

Design factor	W/B	M/P	BO/M/%	FA/B/%	RS/B	ESA/B/%	PVA fiber/%
Content of FA	0.3	2	25	0/30/40/50/60	0.3	—	2
	0.3	3	30	0/30/40/50/60	0.3	—	2
	0.3	4	40	0/30/40/50/60	0.3	—	2
Curing age	0.3	2	25	20	0.3	—	2
W/B	0.27/0.28/0.29/0.3/0.31	2	25	20	0.3	—	2
ESA	0.29	2	25	20	0.3	Li 0/0.5/1/1.5/2/3	2
	0.29	2	25	20	0.3	CF 0/0.5/1/1.5/2/3	2
	0.29	2	25	20	0.3	ASS 0/0.5/1/1.5/2/3	2

Notes: Polyvinyl alcohol (PVA) fiber is added by volume fraction; RS/B—Mass ratio of river sand to binder; ESA/B—Mass ratio of early strength agent to binder; CF—Calcium formate; ASS—Anhydrous sodium sulfate.

表 4 MPC 水泥基复合材料配合比优化设计 (质量比)
Table 4 Optimization mixture design of MPC cementitious composite material (By mass ratio)

Design factor	W/B	M/P	BO/M/%	FA/B/%	RS/B	Li/B/%	PS/B/%	PVA fiber/%
RS/B	0.2	2	25	20	0.8/0.9/1.0/1.1/1.2	3	1.1	2
W/B	0.16/0.18/0.2/0.22/0.24	2	25	20	1.0	3	1.1	2
	0.17/0.18/0.2/0.22/0.24	3	30	20	0.3	3	1.1	2

Notes: Li/B is the mass ratio of lithium carbonate to binder, PS/B is the mass ratio of polycarboxylate superplasticizer to binder.

1.4 试验方法

1.4.1 凝结时间

MPC 凝结时间测试参考《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)^[25],采用维卡仪测定,搅拌时间要控制在 3 min 之内,每隔 30 s 测一次,临近初凝时每隔 15 s 测一次。

由于 MPC 初凝和终凝时间间隔较短,试验中只测定初凝时间。

1.4.2 抗折和抗压强度

MPC 水泥基复合材料抗折和抗压强度测试参考《水泥胶砂强度检验方法 (IOS 法)》(GB/T 17671—2021)^[26],试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm,每组配合比所用试件数量为 3 块。抗压和抗折强度采用无锡市德佳意试验仪器有限公司生产的 DYE-300S 全自动恒应力抗折抗压试验机,抗压强度设置加载速度 2.4 kN/s,抗折强度设置加载速度 50 N/s。

1.4.3 立方体抗压强度

MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度测试参考《高延性纤维增强水泥基复合材料力学性能试验方法》(JC/T 2461—2018)^[9],试件尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm,每组配合比所用试件数量为 3 块。立方体抗压强度采用浙江土工仪器制造有限公司和上海土工公路仪器有限公司生产的 STYE—3000C 型电脑全自动混凝土压力试验机测试,加载速度为 0.6 MPa/s。

1.4.4 拉伸性能

试件拉伸性能测试参照《高延性纤维增强水泥基复合材料力学性能试验方法》(JC/T 2461—2018)^[9]进行,试件尺寸如图 2(a)所示,每组配合比所用试件数量为 3 块;在试件中间区域贴应变片并架设位移计 (LVDT) 分别来监测拉伸应变和位移,如图 2(b)所示。采用拉伸试验机进行测试,设置位移加载速率为 0.002 mm/s,通过南京晨之熙测控技术有限公司生产的 DH3816N 型号静态应变仪来采集试验过程中应变片和位移计的读数。

1.4.5 微观分析

采用 MPC 净浆试样进行微观分析,通过 XRD 分析水化产物,采用 SEM 分析水化产物的微观形貌。

制备 MPC 净浆试样,养护至规定龄期取出后放置无水乙醇中浸泡 2 天终止水化。将终止水化

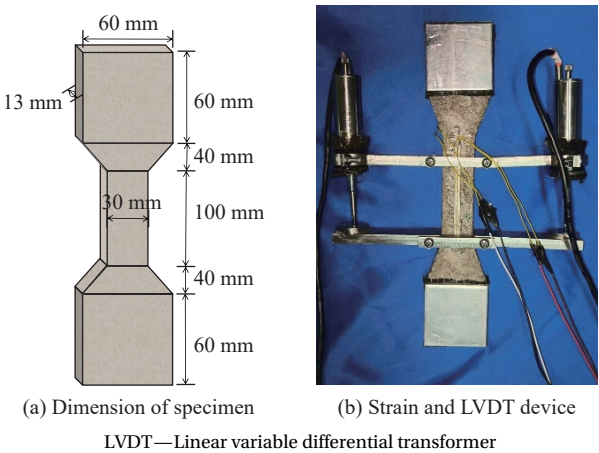


图 2 拉伸性能试验装置图

Fig. 2 Test device of tensile property

后的 MPC 样品在上海索谱仪器有限公司生产的 DZF-6050 型真空干燥箱 45℃ 环境中干燥 1 d 后,用研钵磨细通过 74 μm 筛,取筛下 MPC 试样进行 XRD 分析,通过 XRD 测定水化产物,XRD 扫描角度为 5°~65°,步长为 0.02°,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。

采用 SEM 对 MPC 样品测试前,首先对试样进行喷金处理,扫描电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 MPC 净浆的凝结时间

2.1.1 M/P 对 MPC 凝结时间的影响

根据表 1 所示配合比制备 MPC,分析 M/P 对 MPC 凝结时间的影响,试验结果如图 3 所示。在 M/P 为 2~6 时,随着 M/P 数值增加,MPC 凝结时间均呈现减小趋势;M/P 由 2 增大到 4 时,曲线下降斜率较大,凝结时间降低趋势明显;M/P 由

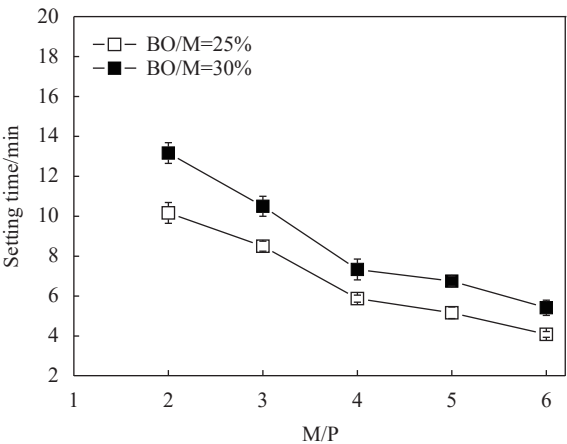


图 3 M/P 对 MPC 凝结时间的影响

Fig. 3 Effect of M/P on the setting time of MPC

4 增大到 6 时, 曲线下降斜率减小, 凝结时间降低速度减缓。

磷酸盐在水中的溶解度较大, 20℃ 时 100 g 水中可溶解 35.5 g 磷酸盐, 氧化镁较难溶于水, 因此溶液中 Mg^{2+} 含量会对凝结时间产生影响。当 M/P 较小时, 溶液中 Mg^{2+} 较少, 参与水化的 Mg^{2+} 较少, 生成的水化产物包裹氧化镁颗粒, 阻止其与磷酸盐反应, 延缓凝结时间; 当氧化镁含量相对增加时, 溶液中 Mg^{2+} 含量增加, 参与水化反应的 Mg^{2+} 增多, 凝结时间降低^[27]。

根据 MPC 凝结时间 ≥ 10 min 优选原则, 当 BO/M=25% 时, 优选 M/P=2; 当 BO/M=30% 时, 优选 M/P=2 和 3。考虑到 BO/M 不同时, MPC 凝结时间不同, 需要分析在 M/P 数值不同时, BO/M 对 MPC 凝结时间的影响。

2.1.2 硼砂掺量对 MPC 凝结时间的影响

根据表 1 所示配合比制备 MPC, 分析硼砂掺量对 MPC 凝结时间的影响, 试验结果如图 4 所示。由图 4 可知, 当 M/P 相同时, 随着硼砂掺量的增加, MPC 凝结时间延长。当 M/P 为 2 和 3 时, 曲线上升斜率较大, 硼砂对凝结时间的延缓效果显著; 当 M/P 在 4~6 之间时, 曲线上升斜率较小, 硼砂对凝结时间的延缓效果一般。

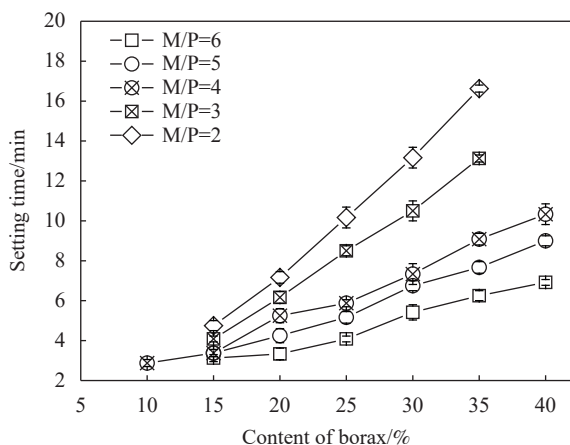


图 4 硼砂掺量对 MPC 凝结时间的影响

Fig. 4 Effect of borax content on the setting time of MPC

硼砂电离出的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 与溶液中的 Mg^{2+} 发生络合反应, 在氧化镁表面形成保护膜, 阻止其与磷酸二氢铵反应, 以此达到缓凝效果, 因此硼砂掺量增加和凝结时间成正比。硼砂掺量一定时, M/P 越小, 溶液中 Mg^{2+} 越少, 硼砂与氧化镁比例相对较高, 硼砂起到的缓凝效果较好。

优选氧化镁、磷酸二氢铵和硼砂比例, 根据 MPC 凝结时间 ≥ 10 min 优选原则, 优选结果为 M/P=4, BO/M=40%; M/P=3, BO/M=30% 和 35%; M/P=2, BO/M=25%、30% 和 35%。

2.1.3 粉煤灰掺量对 MPC 凝结时间的影响

根据表 1 所示配合比制备 MPC 水泥基复合材料, 研究粉煤灰对 MPC 凝结时间的影响, 如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 当 M/P=2 时, 随着粉煤灰

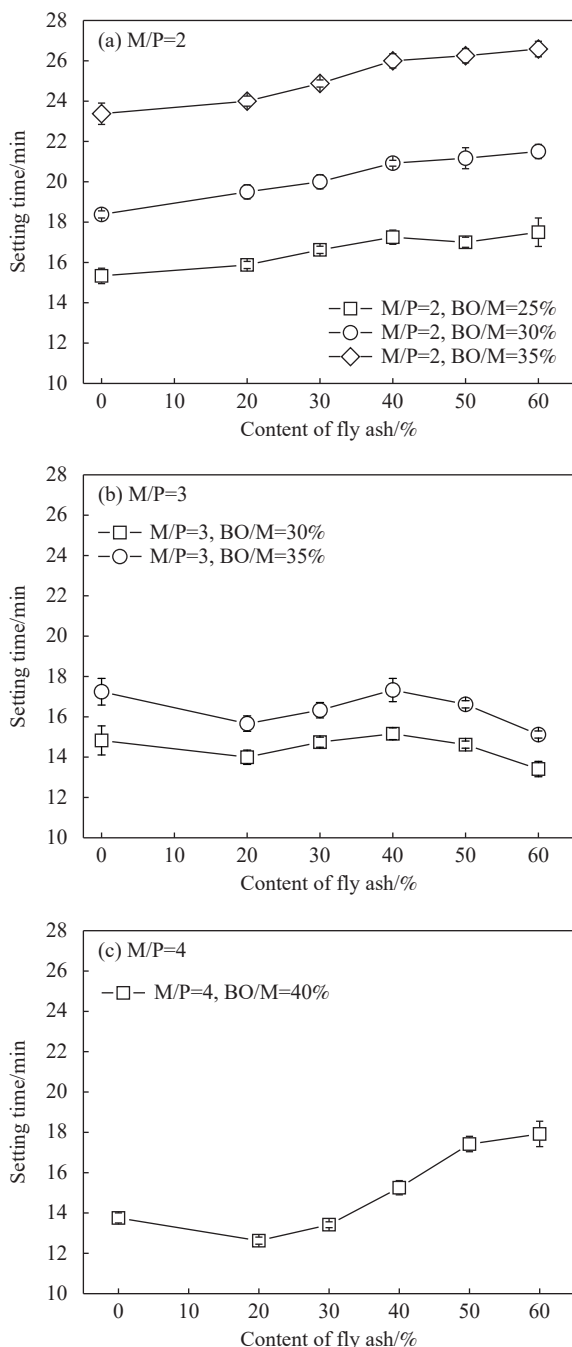


图 5 粉煤灰掺量对 MPC 凝结时间的影响

Fig. 5 Effect of fly ash content on the setting time of MPC

掺量的增加，凝结时间逐渐增加。由图 5(b) 可知，当 $M/P=3$ 时，随着粉煤灰掺量增加，凝结时间呈现降低-增加-降低的趋势；粉煤灰掺量为 40% 时的凝结时间最长，且略大于未掺粉煤灰时的凝结时间。由图 5(c) 可知，当 $M/P=4$ 、 $BO/M=40\%$ 时，随着粉煤灰掺量增加，MPC 凝结时间呈现先降低后增加的趋势；粉煤灰掺量由 0% 增大至 20%，凝结时间降低；粉煤灰掺量为 40%~60% 时，MPC 凝结时间大于未掺粉煤灰的 MPC 凝结时间。在 MPC 中加入粉煤灰，凝结时间均大于 10 min。

粉煤灰对 MPC 凝结时间的影响主要有以下三方面：(1) 在 MPC 体系中掺入粉煤灰，减少氧化镁含量，溶液中的 Mg^{2+} 含量减少，硼砂含量相对增多，降低水化热，水化速度减慢，延长凝结时间；(2) 粉煤灰与氧化镁颗粒对缓凝剂硼砂存在竞争吸附现象，减少氧化镁颗粒表面吸附的硼砂，使凝结时间减少；(3) 粉煤灰本身可以吸附磷酸根离子，阻止鸟粪石的生成，延长 MPC 的凝结时间^[28]。

基于凝结时间 ≥ 10 min 目标，优选 $M/P=2$ ， $BO/M=25\%$ 、30% 和 35%； $M/P=3$ ， $BO/M=30\%$ 和 35%； $M/P=4$ ， $BO/M=40\%$ ；粉煤灰掺量 0%~60%。基于优选的配合比，掺加纤维、河砂、减水剂、早强剂，开展 MPC 水泥基复合材料抗折、抗压强度测试，对 HD-MPCRRM 配合比进行初步优选。

2.2 MPC 水泥基复合材料抗折和抗压强度

2.2.1 粉煤灰掺量对 MPC 水泥基复合材料抗折和抗压强度的影响

根据表 2 所示配合比制备 MPC 水泥基复合材料，研究龄期为 6 h 时粉煤灰掺量对 MPC 水泥基复合材料力学性能的影响，如图 6 所示。

随着粉煤灰掺量的增加，MPC 水泥基复合材料抗折和抗压强度基本呈减小趋势；当 $M/P=2$ ，粉煤灰掺量为 20% 时，MPC 水泥基复合材料抗折和抗压强度均大于未掺粉煤灰时材料强度。粉煤灰对材料力学性能有以下 3 种影响：(1) 粉煤灰掺量增加时，有效水胶比降低，水化产物减少，导致 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度降低；(2) 粉煤灰替代部分氧化镁和磷酸二氢铵，水化产物鸟粪石 ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) 减少，降低 MPC 水泥基复合材料的抗压和抗折强度；(3) 粉煤灰的微集料填充效应，降低孔隙率，使材料微观结构更密实，提高 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度。

根据高延性混凝土微观设计理论^[29-31]，掺加

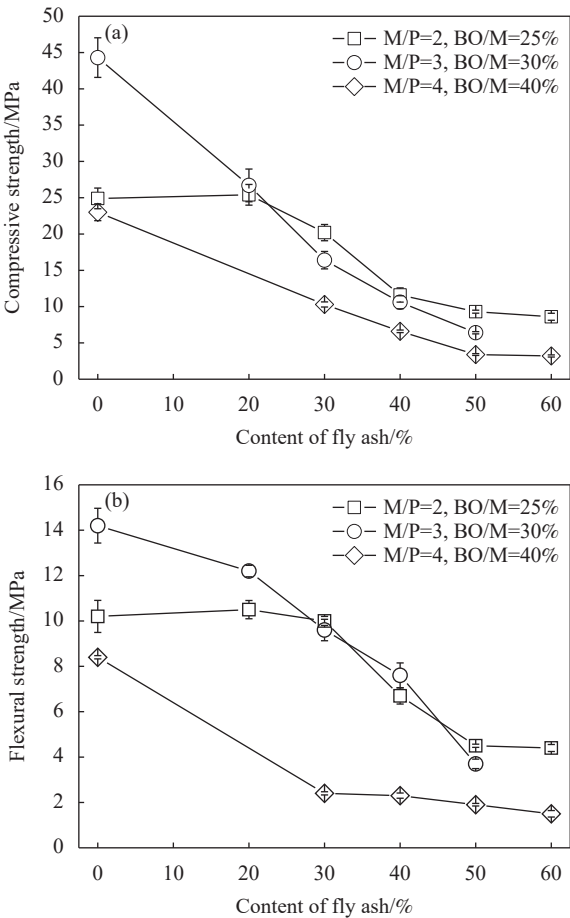


图 6 粉煤灰掺量对 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度的影响
Fig. 6 Effect of fly ash content on the compressive and flexural strength of MPC cementitious composite material

粉煤灰可以降低纤维与基体间的摩擦力和粘结力，使试件内纤维破坏模式趋向于“拔出型”而非“断裂型”，使纤维桥接应力增强，可以提高材料的极限延伸率。因此，为提高材料的延性，尽可能使用较大掺量粉煤灰，综合考虑材料抗压强度较高时，优选 $M/P=2\sim 3$ ， $BO/M=25\%$ ，粉煤灰掺量 20% 进行材料性能优化。

2.2.2 养护龄期对 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度的影响

根据表 2 所示配合比制备 MPC 水泥基复合材料，设置龄期为 6 h、1 d、2 d、3 d、4 d，研究养护龄期对 MPC 水泥基复合材料力学性能的影响，如图 7 所示。

随着龄期的增加，MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度逐渐增加；当龄期在 6 h~1 d 时，MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度增长比较明显。随着养护龄期增加，胶凝材料水化程度增加，导致 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度增加。

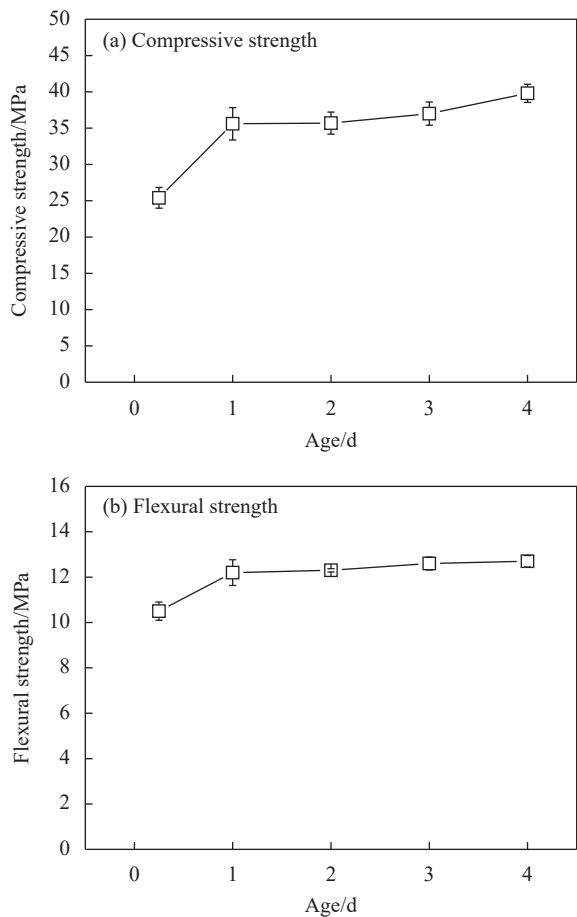


图 7 养护龄期对 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度的影响
Fig. 7 Effect of curing age on the compressive and flexural strength of MPC cementitious composite material

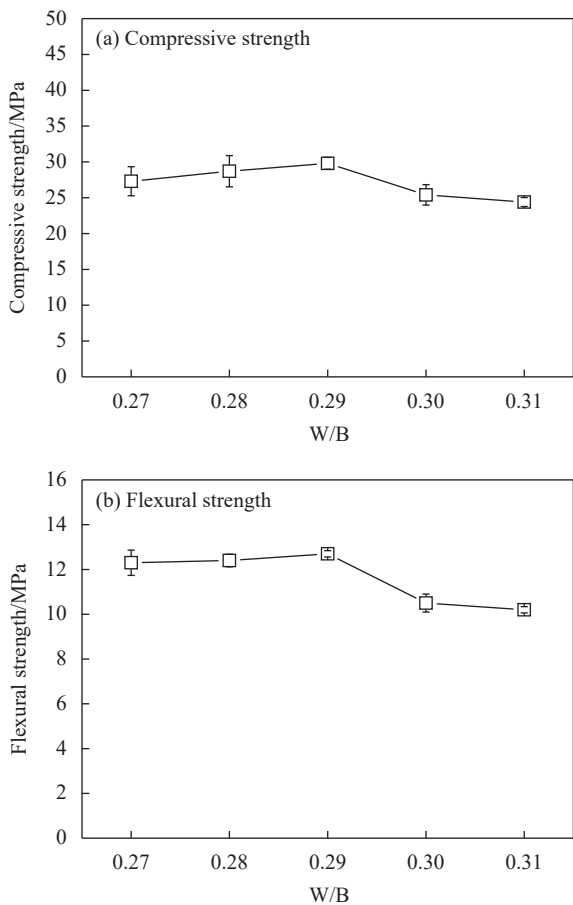


图 8 水胶比对 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度的影响
Fig. 8 Effect of water-binder ratio on the compressive and flexural strength of MPC cementitious composite material

随着 MPC 水化程度的增加，MPC 水化产物包裹氧化镁和磷酸盐颗粒，导致水化进程减慢，因此 MPC 水泥 1 d 内水化速度最快，强度增加趋势比较明显。

2.2.3 水胶比对 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度的影响

根据表 2 所示配合比制备 MPC 水泥基复合材料，测定养护龄期为 6 h 后，水胶比为 0.27~0.31 时复合材料的抗折和抗压强度，如图 8 所示。

由图 8 可知，水胶比为 0.27~0.31 时，随着水胶比增加，MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度先增加后降低，水胶比为 0.29 时 MPC 水泥基复合材料的抗压和抗折强度最高。当水胶比较小时，养护时间 6 h 内 MPC 水化速度较慢，导致 MPC 水泥基复合材料强度降低。当水胶比较高时，未参与反应的拌合水蒸发形成孔隙，降低结构密实度，导致 MPC 水泥基复合材料强度降低。当水胶比为 0.29 时，既可以降低材料孔隙率又使材料能够

充分水化，提高 MPC 水泥基复合材料强度。

2.2.4 早强剂对 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度的影响

根据表 2 所示配合比制备 MPC 水泥基复合材料，分析不同种类和掺量的早强剂对 MPC 水泥基复合材料养护 6 h 后抗压和抗折强度的影响，如图 9 所示。

掺加 3 种早强剂均对 MPC 水泥基复合材料的抗压和抗折强度有一定程度的增强效果，在材料中掺加早强剂，会促进 MPC 水化进程，导致复合材料抗折、抗压强度增加，其中掺加 3% 碳酸锂对 MPC 水泥基复合材料强度的提升效果最为明显。

掺加早强剂可以有效提高 MPC 水泥基复合材料的抗压强度，但是二者强度均未达到 40 MPa，为使 MPC 水泥基复合材料的立方体抗压强度达到 40 MPa 以上，选择适当延长养护龄期。研究分别掺加掺量为 3% 的碳酸锂和掺量为 2% 的甲酸钙在空气养护龄期为 6 h、8 h、10 h 时 MPC 水泥基

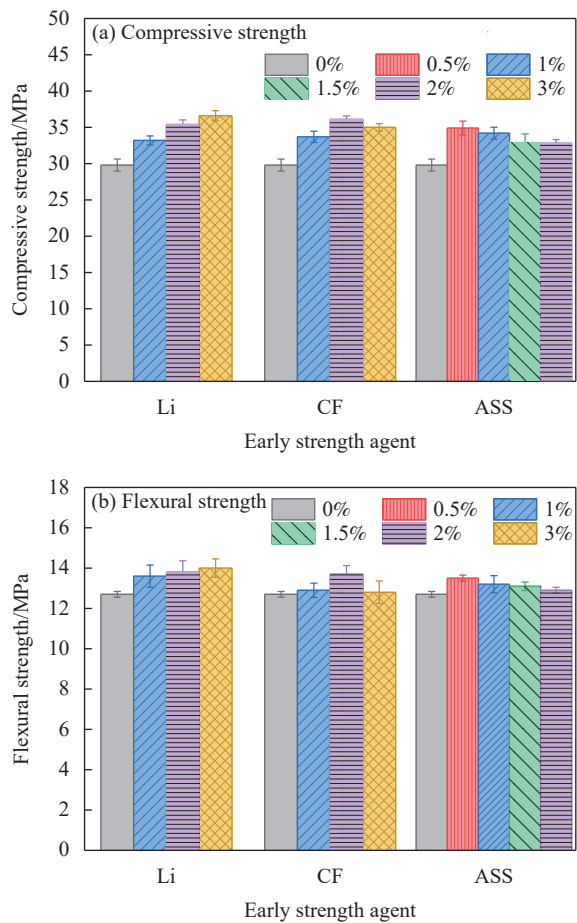


图9 早强剂对 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度的影响

Fig. 9 Effect of ESA content on the compressive and flexural strength of MPC cementitious composite material

复合材料的抗压和抗折强度，如图 10 所示。

适当延长养护龄期均可以提高 MPC 水泥基复合材料的抗压和抗折强度，同一养护龄期，掺碳酸锂的复合材料抗压和抗折强度大于掺甲酸钙，并且掺碳酸锂养护龄期为 10 h 时抗压强度达到 43.2 MPa，满足抗压强度要求，3 种早强剂中优选碳酸锂，最佳掺量为 3%。

2.3 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度

2.3.1 砂胶比对 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度的影响

在初步优选配合比基础上，根据表 3 所示配合比制备 MPC 水泥基复合材料，设置砂胶比 0.8~1.2^[32-34]，空气养护龄期 6 h，分析砂胶比对 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度的影响，如图 11 所示。

随着砂胶比增大，MPC 水泥基复合材料抗压强度呈现先增大后减小趋势，在设置的砂胶比范围内，最佳砂胶比为 1.0。相对胶凝材料粒径而言，砂粒径大，当砂胶比较大时，较大粒径颗粒堆积，

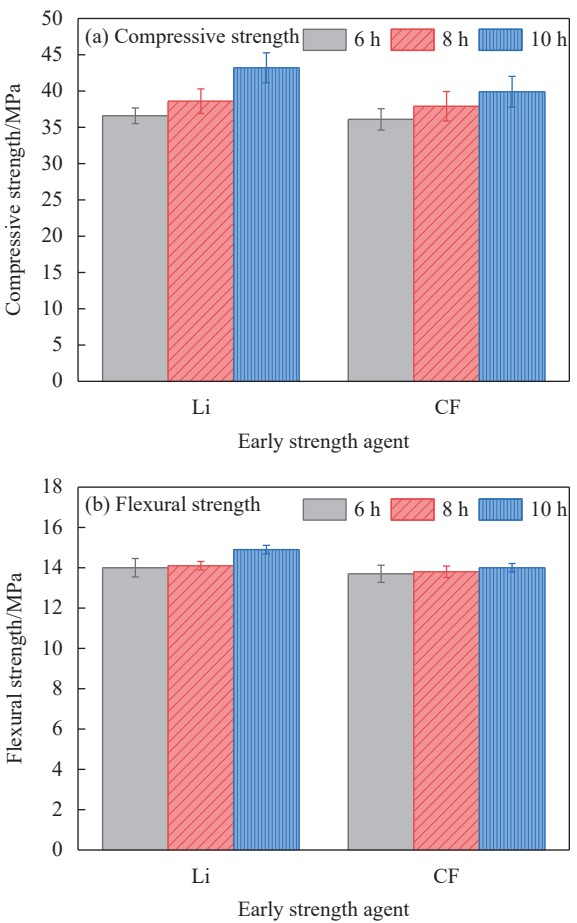


图 10 养护龄期对掺加早强剂 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度的影响

Fig. 10 Effect of curing age on the compressive and flexural strength of MPC cementitious composite material with early strength agent

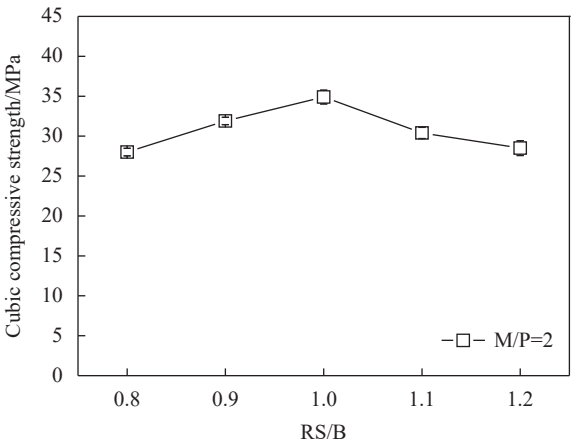


图 11 砂胶比对 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度的影响

Fig. 11 Effect of sand-binder ratio on the cubic compressive strength of MPC cementitious composite material

孔隙较多，而胶凝材料和水化产物无法均匀填充孔隙，导致结构密实度降低，MPC 水泥基复合材料抗压强度降低。优选强度最大值时砂胶比，砂

胶比优选为 1.0。

2.3.2 水胶比对 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度的影响

根据表 3 所示配合比制备 MPC 水泥基复合材料，空气养护龄期 6 h，分析水胶比对 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度的影响，如图 12 所示。

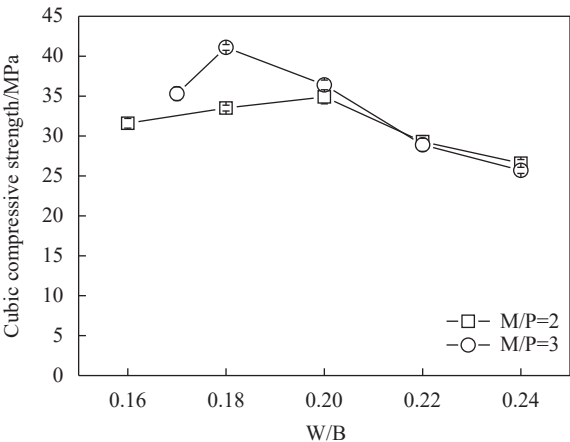


图 12 水胶比对 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度的影响
Fig. 12 Effect of water-binder ratio on the cubic compressive strength of MPC cementitious composite material

由图 12 可知，随着水胶比增大，MPC 水泥基复合材料抗压强度均呈现先增大后减小的趋势。M/P=3 时 MPC 水泥基复合材料抗压强度大于 M/P=2 时材料抗压强度。M/P=3 时，水胶比由 0.17 增大至 0.18 时，曲线斜率较大，抗压强度增加比较明显，抗压强度最大值为 41.9 MPa。可能是由于水胶比为 0.17 时，复合材料流动性太小，成型效果不好，试件内部孔隙较多，导致强度表现不足，水胶比为 0.18 时材料水化较好，强度比较高。当水胶比超过 0.18 或者 0.20 时，除水化外的多余水分蒸发在试件内部留下孔隙，导致试件孔隙率增加，强度降低。

在设置的水胶比范围内，M/P=2 试验组中 MPC 水泥基复合材料最佳水胶比为 0.20，抗压强度为 34.9 MPa；M/P=3 试验组中最佳水胶比为 0.18，此时抗压强度达到 41.9 MPa，满足立方体抗压强度≥40 MPa。不同 M/P 试验组最佳水胶比不同，可能是由于 MPC 主要水化产物是 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (鸟粪石)，制备 MPC 时一般都掺入过量的氧化镁作为微集料，增大 M/P 会减少磷酸盐的掺量，磷酸盐和氧化镁发生水化生成鸟粪石需要的用水量就会减少，理论用水量会随着 M/P 变化而变化。

考虑水胶比对 MPC 水泥基复合材料立方体抗

压强度的影响，空气养护龄期 6 h，根据立方体抗压强度≥40 MPa 要求，优选 M/P=3，BO/M=30%，水胶比 0.18。

综上，优选配合比为：空气养护龄期 6 h，优选水胶比 0.18，减水剂掺量 1.1%，砂胶比 1.0，M/P=3，BO/M=30%，粉煤灰掺量为 20%，碳酸锂 3%，纤维体积掺量为 2%。

2.4 MPC 水泥基复合材料拉伸性能

基于 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度测试优选的配合比进行拉伸性能测试。MPC 水泥基复合材料极限抗拉强度为 6.1 MPa，极限延伸率为 1.10%，平均裂缝宽度为 117 μm ，满足 HD-MPCRRM 研制目标。测试 HD-MPCRRM 拉伸应力-应变关系曲线如图 13 所示。

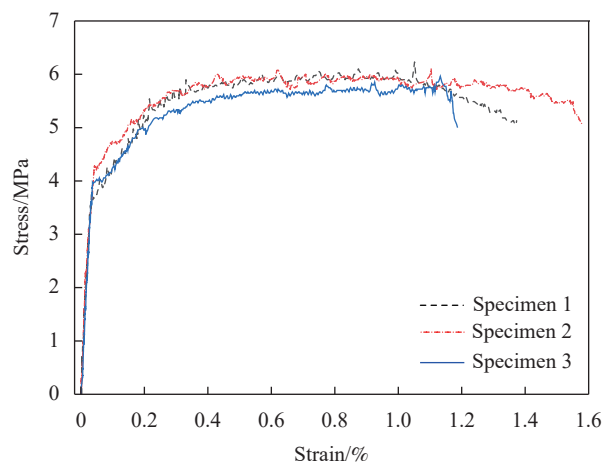


图 13 高延性磷酸镁水泥基快速修补材料 (HD-MPCRRM) 的拉伸应力-应变关系
Fig. 13 Tensile stress-strain relationship of high ductility magnesium phosphate cementitious rapid repair material (HD-MPCRRM)

由图 13 可知，HD-MPCRRM 材料拉伸应力-应变关系曲线表现出四阶段：弹性、塑性、应变硬化和应变软化阶段。

在加载初期，应力由基体承担，应力-应变呈线弹性关系；随着荷载增加，材料内部损伤逐渐增加，应力-应变关系曲线呈现塑性特点；待基体承担荷载超过自身强度后，基体开裂，曲线出现初裂点，应力下降，但由于纤维承担应力并通过桥联作用将应力传递给周围未开裂基体，试件可继续承载，应力呈现上升趋势，待基体开裂后，应力又降低，纤维发挥桥联作用等，在“基体开裂-纤维桥联作用-基体承载-基体开裂……”反复作用下，曲线呈现“应力上升-下降-上升……”抖

动趋势，呈现应变硬化特点；待试件承载达到自身承载力后，承载力降低，裂缝变宽，拉伸变形增加，呈现应变软化特点。

2.5 MPC 水化产物

采用 XRD 分析 M/P、粉煤灰掺量和碳酸锂掺量对 MPC 净浆水化产物的影响，设计 MPC 净浆配合比如表 5 所示。

表 5 MPC 净浆配合比 (kg/m³)
Table 5 Mixture of MPC pure paste (kg/m³)

Specimen ID	M	P	BO	FA	Li
M2F0L0	633.3	316.7	158.3	0	0
M4F0L0	760	190	304	0	0
M3F0L0	712.5	237.5	213.75	0	0
M3F2L0	570	190	171	190	0
M3F3L0	498.75	166.25	149.6	285	0
M3F2L3	570	190	171	190	28.5

Notes: The specimen ID contains three parts, the first part is the mass ratio of magnesium oxide (M) to ammonium dihydrogen phosphate (P), the second part is the mass ratio of fly ash to binder, and the third part is the mass ratio of lithium carbonate to binder. Such as, M3F2L3 means the mass ratio of magnesium oxide (M) to ammonium dihydrogen phosphate (P) is 3, the mass ratio of fly ash to binder is 20%, and the mass ratio of lithium carbonate to binder is 3%.

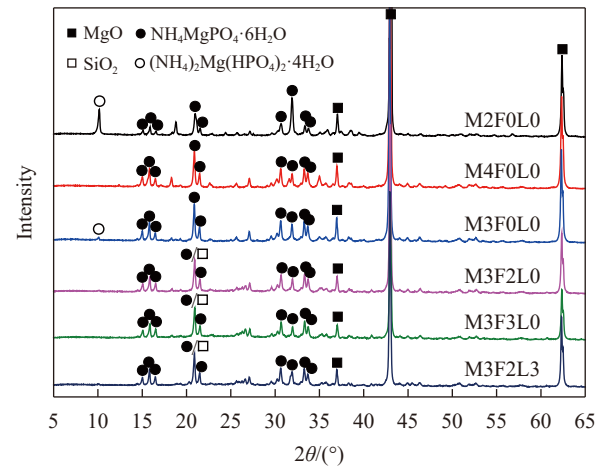


图 14 MPC 不同配合比的 XRD 图谱

Fig. 14 XRD patterns of different mixture of MPC

MPC 水化产物类型跟 M/P 与硼砂掺量有关。当 M/P 较大时，Mg²⁺离子浓度高，有助于中间水化产物 schertelite 转化为鸟粪石；当硼砂掺量增加时，硼砂减缓了 MgO 溶解，使 Mg²⁺离子浓度较低，有利于 schertelite 生成^[2]。表 5 配合比中，MPC 水化产物都有鸟粪石；此外 M/P 对水化产物类型的影响大于硼砂，因此当 M/P=2 时，MPC 水化产物有明显的 schertelite，M/P=3 时，MPC 水化产物 schertelite 含量少，M/P=4 时，MPC 水化产物基本无 schertelite。

由图 14 可知，掺加粉煤灰的 MPC 水化产物

制备 MPC 样品后在空气中养护 6 h，然后进行 XRD 测试，测试结果如图 14 所示。

不掺粉煤灰和碳酸锂的 MPC 主要水化产物是鸟粪石 (MgNH₄PO₄·6H₂O)；当 M/P 为 2 和 3 时，净浆中还有中间水化产物 schertelite，化学式 (NH₄)₂Mg(HPO₄)₂·4H₂O。除了鸟粪石，还有不参与水化反应的氧化镁。

是鸟粪石，schertelite 衍射峰不明显，图中也能观察到氧化镁和二氧化硅。

文中不同配合比中胶凝材料总质量 (氧化镁、磷酸盐和粉煤灰) 是相同的，当掺入粉煤灰时，粉煤灰可以吸附磷酸根离子，使溶液中 Mg²⁺离子浓度较高，有助于中间水化产物 schertelite 转化为鸟粪石，因此在图 14 中 schertelite 基本不明显。

粉煤灰中有二氧化硅，随着粉煤灰掺量的增加，鸟粪石和氧化镁的衍射峰强度降低，主要是由于粉煤灰取代部分氧化镁和磷酸二氢铵，使水化产物量减少，导致 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度降低。因此需合理优选粉煤灰掺量。

掺加碳酸锂可以促进水化产物的快速生成，使在养护 6 h 时材料抗压和抗折强度提高。

2.6 MPC 微观形貌

分析表 4 中不同 M/P、粉煤灰掺量和碳酸锂掺量下 MPC 的微观形貌，如图 15 和图 16 所示。

未掺粉煤灰时不同 M/P 下 MPC 的微观形貌如图 15 所示。如图 15(a) 所示，当 M/P=4 时，MPC 主要水化产物鸟粪石形貌以结晶度不好的板状和针片状为主，相互堆积在一起，中间有较多孔隙，导致结构不够密实，可能是由于硼砂掺量较多，延缓了 MPC 早期水化进程，导致 MPC 养护 6 h 时强度降低。

如图 15(b) 所示，当 M/P=3 时，MPC 主要水

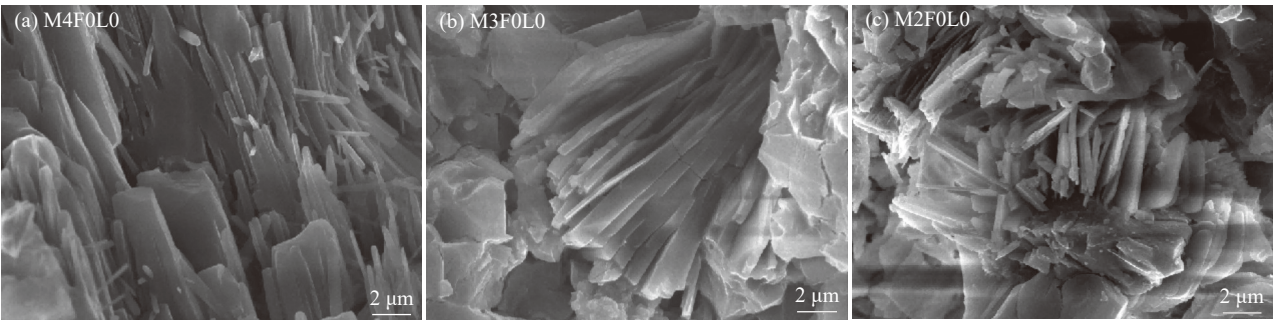


图 15 不同 M/P 的 MPC 微观形貌
Fig. 15 Microtopography of MPC with different M/P

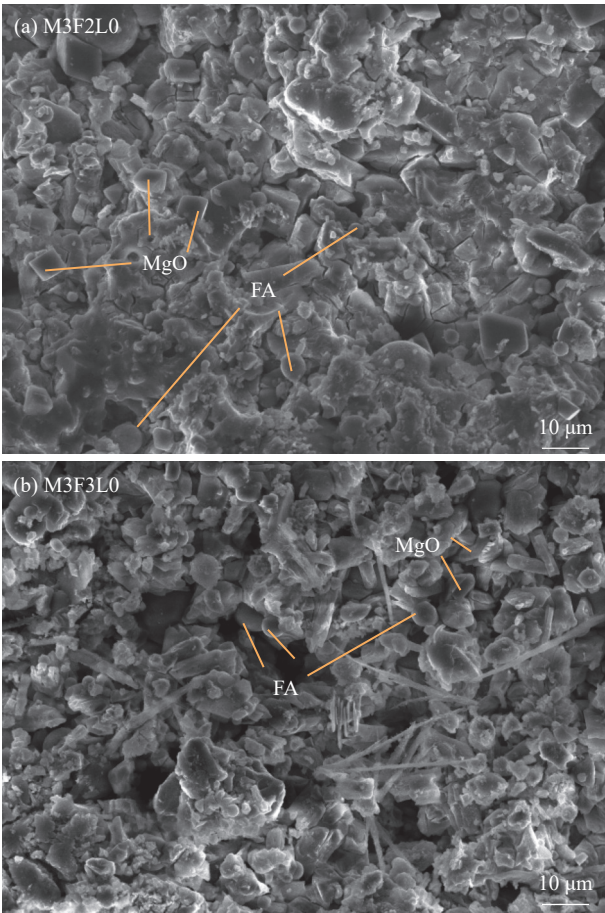


图 16 不同粉煤灰掺量的 MPC 微观形貌
Fig. 16 Microtopography of MPC with different fly ash content

化产物鸟粪石的形貌以板状为主，它们朝着一定的方向生长，密集地堆叠在一起，生成比较密实的结构。

如图 15(c) 所示，当 M/P=2 时，MPC 主要水化产物鸟粪石形貌以片状为主，这些片状水化产物松散地交织在一起，使 MPC 结构疏松。综合分析，M/P=3 时，MPC 结构比较密实，MPC 抗压和抗折强度较高。

当 M/P=3 时，分析粉煤灰掺量对 MPC 水化

产物形貌的影响，如图 16 所示。

掺粉煤灰后 MPC 中可以明显观察到粉煤灰球状体。粉煤灰掺量为 20% 时，水化产物鸟粪石将氧化镁和粉煤灰胶结一起，使 MPC 结构致密；当粉煤灰掺量为 30% 时，可以观察到更多球状体粉煤灰，粉煤灰替代磷酸镁水泥较多，使鸟粪石水化产物减少，较少水化产物包裹氧化镁和粉煤灰，使 MPC 基体结构疏松，导致 MPC 抗压强度较低。因此，相比粉煤灰替代率 30%，粉煤灰替代率为 20% 时材料的抗压强度较高。

3 结论

- (1) 磷酸镁水泥 (MPC) 凝结时间 10 min 内主要与氧化镁 (M)/磷酸二氢铵 (P)、硼砂掺量有关。M/P 增大时，参与水化反应的 Mg^{2+} 增多，凝结时间越短。硼砂掺量增加时，硼砂中 $B_4O_7^{2-}$ 与 MPC 溶液中 Mg^{2+} 发生络合反应，延缓了 MPC 酸碱中和反应。MPC 体系中粉煤灰的掺入，降低氧化镁和磷酸盐掺量及粉煤灰吸附磷酸根离子，导致 MPC 水化速度减缓，进而延长 MPC 凝结时间。
- (2) 粉煤灰掺量为 0%~60% 时，MPC 水泥基复合材料的抗压和抗折强度基本随着粉煤灰掺量增大而减小，当 M/P=2，粉煤灰掺量为 20% 时材料的抗压和抗折强度最大。空气养护龄期在 6 h~1 d 范围内 MPC 水泥基复合材料抗压和抗折强度增加趋势最为明显，MPC 水化速度在早期最快。调整水胶比可以改善 MPC 水泥基复合材料的抗压和抗折强度。碳酸锂可以加速 MPC 水化进程，水化产物增加，提高复合材料早期强度，掺加 3% 碳酸锂作为早强剂对 MPC 水泥基复合材料的抗压和抗折强度的增强效果较好。
- (3) 通过优化砂胶比和水胶比可以提高 MPC 水泥基复合材料立方体抗压强度。砂胶比 0.8~1.2，随着砂胶比的增大，MPC 水泥基复合材料立方体

抗压强度呈现先增大后减小的趋势,最佳砂胶比为1.0,MPC水泥基复合材料结构致密,抗压强度较高。水胶比0.16~0.24,随着水胶比的增大,MPC水泥基复合材料立方体抗压强度均呈现先增大后减小的趋势,最佳水胶比0.18,材料结构较密实,导致抗压强度较大。通过性能优化设计高延性磷酸镁水泥基快速修补材料(HD-MPCRRM)立方体抗压强度为41.9 MPa,极限延伸率达到1.10%,平均裂缝宽度为117 μm。

(4) MPC水化产物与Mg²⁺离子浓度相关。不同配合比中硼砂掺量相差较小时,较低M/P的MPC体系中Mg²⁺离子浓度降低,水化产物有鸟粪石和中间产物schertelite,随着M/P增加,schertelite转变为鸟粪石。粉煤灰吸附磷酸根离子,Mg²⁺离子浓度增加,导致MPC体系中水化产物是鸟粪石。碳酸锂促进MPC水化反应,导致MPC体系水化产物是鸟粪石。

参考文献:

[1] 杨正宏,刘思佳,吴凯,等.纤维增强磷酸镁水泥基复合材料研究进展[J].材料导报,2023,37(1):118-124.
YANG Zhenghong, LIU Sijia, WU Kai, et al. Research progress on fiber reinforced magnesium phosphate cement composites[J]. Materials Reports, 2023, 37(1): 118-124 (in Chinese).

[2] 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 [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017 (in Chinese).

[3] ZHANG Y J, WANG S G, ZHANG B, et al. A preliminary investigation of the properties of potassium magnesium phosphate cement-based grouts mixed with fly ash, water glass and bentonite[J]. Construction and Building Materials, 2020, 237: 117501.

[4] HAQUE M A, CHEN B, LIU Y T. The role of bauxite and fly-ash on the water stability and microstructural densification of magnesium phosphate cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2020, 260: 119953.

[5] DONG D, HUANG Y B, PEI Y, et al. Effect of spherical silica fume and fly ash on the rheological property, fluidity, setting time, compressive strength, water resistance and drying shrinkage of magnesium ammonium phosphate cement[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 63: 105484.

[6] 李磊,杨毅,谢顺.钢纤维对磷酸镁水泥基修补材料韧性的影响[J].新型建筑材料,2022,49(4):44-47,130.
LI Lei, YANG Yi, XIE Shun. Effect of steel fiber on tough-

ness of magnesium phosphate cement-based repair material[J]. New Building Materials, 2022, 49(4): 44-47, 130(in Chinese).

[7] FANG Y, CHEN B, ODERJI S Y. Experimental research on magnesium phosphate cement mortar reinforced by glass fiber[J]. Construction and Building Materials, 2018, 188: 729-736.

[8] 方圆,陈兵.玻璃纤维对磷酸镁水泥砂浆力学性能的增强作用及机理[J].材料导报,2017,31(24):6-9,39.
FANG Yuan, CHEN Bing. The enhancement and mechanism of glass fiber on mechanical properties of magnesium phosphate cement mortar[J]. Materials Reports, 2017, 31(24): 6-9, 39 (in Chinese).

[9] 中国建筑材料联合会.高延性纤维增强水泥基复合材料力学性能试验方法:JC/T 2461—2018[S].北京:中国建材工业出版社,2018.
China Building Materials Federation. Standard test method for the mechanical properties of ductile fiber reinforced cementitious composites: JC/T 2461—2018 [S]. Beijing: China Building Materials Press, 2018 (in Chinese).

[10] 刘泽军,赵柳,李艳,等.不同长径比聚乙烯(PVA)/高延性纤维增强水泥基复合材料(ECC)动态压缩性能[J].复合材料学报,2023,40(12):6859-6870.
LIU Zejun, ZHAO Liu, LI Yan, et al. Dynamic compression property of polyvinyl alcohol (PVA)/engineered fiber reinforced cementitious composite (ECC) with different length-diameter ratios[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(12): 6859-6870 (in Chinese).

[11] CUROSU L, LIEBSCHER M, ALSOUS G, et al. Tailoring the crack-bridging behavior of strain-hardening cement-based composites (SHCC) by chemical surface modification of poly(vinyl alcohol) (PVA) fibers[J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 114: 103722.

[12] XU S L, WU P, ZHOU F, et al. A dynamic constitutive model of ultra high toughness cementitious composites[J]. Journal of Zhe Jiang University-Science, 2020, 21(12): 939-960.

[13] ZHENG Y, ZHANG L F, XIA L P. Investigation of the behaviour of flexible and ductile ECC link slab reinforced with FRP[J]. Construction and Building Materials, 2018, 166: 694-711.

[14] FIGUEIREDO T C S P, CUROSU I, GONZALES G L G, et al. Mechanical behavior of strain-hardening cement-based composites (SHCC) subjected to torsional loading and to combined torsional and axial loading[J]. Materials & Design, 2021, 198: 109371.

[15] 李晓琴,周旭,李世华.粉煤灰掺量对PVA-ECC性能的影响[J].硅酸盐通报,2020,39(12):3783-3790.
LI Xiaolin, ZHOU Xu, LI Shihua. Effect of fly ash content on properties of PVA-ECC[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(12): 3783-3790 (in Chinese).

[16] DENG M K, ZHANG M, MA F D, et al. Flexural strength-

- ing of over-reinforced concrete beams with highly ductile fiber-reinforced concrete layer[J]. *Engineering Structures*, 2021, 231: 111725.
- [17] GUO L P, WANG M, DING C, et al. Effect of incorporating reclaimed asphalt pavement on macroscopic and micro-structural properties of high ductility cementitious composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 260: 119956.
- [18] CHAI L J, GUO L P, CHEN B, et al. Effects of curing age on compressive and tensile stress-strain behaviors of ecological high ductility cementitious composites[J]. *Journal of Southeast University (English Edition)*, 2020, 36(1): 73-80.
- [19] CHAI L J, GUO L P, CHEN B, et al. Interactive effects of freeze-thaw cycle and carbonation on tensile property of ecological high ductility cementitious composites for bridge deck link slab[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 186: 773-781.
- [20] FENG H, LIANG J H, GUO A F, et al. Development and design of ultra-high ductile magnesium phosphate cement-based composite using fly ash and silica fume[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 137: 104923.
- [21] FENG H, NIE S, GUO A F, et al. Evaluation on the performance of magnesium phosphate cement-based engineered cementitious composites (MPC-ECC) with blended fly ash/silica fume[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 341: 127861.
- [22] 李茂, 岳燕飞, 钱觉时, 等. 钢纤维增强磷酸镁水泥混凝土力学性能研究[J]. *武汉大学学报(工学版)*, 2022, 55(7): 691-698.
LI Mao, YUE Yanfei, QIAN Jueshi, et al. Investigation on the mechanical properties of steel fiber reinforced magnesium phosphate cement concrete[J]. *Engineering Journal of Wuhan University*, 2022, 55(7): 691-698 (in Chinese).
- [23] LIU R Q, PANG B, ZHAO X K, et al. Effect of rice husk ash on early hydration behavior of magnesium phosphate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 263: 120180.
- [24] LIU Y T, CHEN B, QIN Z H, et al. Experimental research on properties and microstructures of magnesium-iron phosphate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 257: 119570.
- [25] 中国建筑材料联合会. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法: GB/T 1346—2011 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
China Building Materials Federation. Test methods for water requirement of normal consistency, setting time and soundness of the portland cement: GB/T 1346—2011 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011 (in Chinese).
- [26] 中国建筑材料联合会. 水泥胶砂强度检验方法 (IOS 法): GB/T 17671—2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
China Building Materials Federation. Test method of cement mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021 (in Chinese).
- [27] 刘进, 闰润华, 张增起. 磷酸镁水泥性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(23): 1-16.
LIU Jin, GUO Runhua, ZHANG Zengqi. Research progress of properties of magnesium phosphate cement[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(23): 1-16 (in Chinese).
- [28] 房琦, 肖炳斐, 陈玥, 等. 矿物掺合料在磷酸镁水泥中的研究进展综述[J]. *混凝土*, 2021(6): 67-72.
FANG Qi, XIAO Bingfei, CHEN Yue, et al. Review on research progress of mineral admixtures in magnesium phosphate cement[J]. *Concrete*, 2021(6): 67-72 (in Chinese).
- [29] LI V C, LEUNG C K Y. Steady-state and multiple cracking of short random fiber composites[J]. *Journal of Engineering Mechanics*, 1992, 118(11): 2246-2264.
- [30] 杨亚男. 变温条件下生态型高延性水泥基复合材料多尺度本构关系与设计理论[D]. 南京: 东南大学, 2017.
YANG Yanan. Multi-scale constitutive relation and design theory of ecological high ductility cementitious composites under variable temperature conditions [D]. Nanjing: Southeast University, 2017 (in Chinese).
- [31] 湛正凯. 国产化绿色高延性水泥基复合材料优化设计与关键性能[D]. 南京: 东南大学, 2015.
CHEN Zhengkai. Optimized design and key performance of domestic green high ductility cementitious composites [D]. Nanjing: Southeast University, 2015 (in Chinese).
- [32] 谭永山, 余红发, 姚祥, 等. 无缓凝剂磷酸镁修补砂浆的力学性能实验研究[J]. *南京航空航天大学学报*, 2018, 50(1): 138-144.
TAN Yongshan, YU Hongfa, YAO Xiang, et al. Experimental study on mechanics properties of magnesium phosphate repair mortar without retarder[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2018, 50(1): 138-144 (in Chinese).
- [33] 胡华洁. 用于高铁无砟轨道损伤快速修复磷酸镁水泥研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
HU Huajie. Experimental research on magnesium phosphate cement for rapid repair of ballastless track in high-speed railway [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2015 (in Chinese).
- [34] 全万亮. 矿物掺合料与硅酸盐水泥改性磷酸镁水泥的性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
TONG Wanliang. Study on the properties of mineral admixture and Portland cement modified magnesium phosphate cement [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016 (in Chinese).