

水泥混凝土 材料与结构

200 年演进与发展



主 编：李林威 王丹娜

副主编：王云洋 李洪艳 于 峰 丁硕旋

努尔艾力·麦麦提图尔荪

Science Footprint Press
Science Footprint Press (US)

水泥混凝土材料与结构： 200 年演进与发展

主 编 李林威 王丹娜

副主编 王云洋 李洪艳 于 峰 丁硕旋

努尔艾力·麦麦提图尔荪

Science Footprint Press
Science Footprint Press (US)

书 名 水泥混凝土材料与结构:200 年演进与发展
作 者 李林威 王丹娜 主编
出 版 发 行 Science Footprint Press Science Footprint Press (US) Inc
HO KING COMM CTR 1580 N Logan St Ste 660-30327 Denver, CO 80203
2-16 FAYUEN ST MONGKOK KLN
HONG KONG
网 址 www.scifootprint.com
邮 箱 book@scifootprint.com

制 版 印 刷 香港商务印刷厂
HONG KONG COMMERCIAL PRINTING FACTORY
版 次 2025 年 10 月香港第一版第一次印刷
纸质版定价 人民币 150 元 港币 180 元
电子版定价 开源免费

国 际 书 号 ISBN 978-8-9992829-6-5
DOI <https://dx.doi.org/10.48014/978-8-9992829-6-5>
规 格 16 开(210mm×285mm)210 面
字 数 360 千字

版 权 声 明 © 2025 由作者所有。本书中的文章为开放获取,依据知识共享署名(CC BY)许可协议发布。本书整体由科学足迹出版社依据“知识共享署名-非商业性使用-禁止演绎”(CC BY-NC-ND)许可协议的条款和条件进行发布。

免 责 声 明 所有出版物中包含的陈述、观点和数据仅属于相关作者和贡献者,而非科学足迹出版社和编辑。科学足迹出版社和编辑对因内容中提及的任何想法、方法、说明或产品而导致的人员伤亡或财产损失不承担责任。

《水泥混凝土材料与结构:200 年演进与发展》

编 委 会

学术顾问 韩宝国 李晓民 刘志强 刘 威 张奔牛 王 琨

主 任 王丹娜 李林威

副 主 任 王云洋 李洪艳 于 峰 丁硕旋

努尔艾力·麦麦提图尔荪

委 员(按照姓氏首字母顺序排序)

丁思齐 董素芬 葛红斌 郭冰冰 姜小琴 李 楦

李志鹏 路鹏超 王欣悦 王佳亮 于 琦 张立卿

前 言

混凝土最早出现可追溯到公元前 7000 年,其被用于建造各种基础设施,包括建筑物、道桥隧、大坝等。有些基础设施至今还存在,甚至长于建造它们的文明。因此,混凝土是人类在地球上有形足迹的最明显表现之一。混凝土是采用胶凝材料和骨料(也称集料)混合制成的一种人工复合材料,所以其发展和胶凝材料的发展密切相关。制备混凝土采用的最原始胶凝材料是粘土,其采用大致在 10000—4000 年前的新石器时代。但由于粘土强度低且不耐水,公元前 3000-2000 年,石膏和石灰被用作胶凝材料,其相较粘土强度有所改善,但仍不耐水。1756 年,水硬性石灰(石灰+火山灰)出现,随后 18 世纪末期,罗马水泥、天然水泥、英国水泥相继出现,胶凝材料的强度和耐水性进一步改善;直至 1824 年,波特兰水泥的出现成为胶凝材料发展的质的飞跃,其兼具高强度和耐水性,从而推动了混凝土的迅猛发展。

水泥混凝土是应用最量大面广的“工程材料之王”(占地球人造物的 40%,年用量约 14 亿立方米、折合超 300 亿吨),这由于其优异的力学性能(主要是抗压强度高和弹性模量大)、耐水和耐火性好、易于成型不同形状和尺寸、便宜易得(原材料是地球上的主要元素)等优点,所以其世界基础设施中的用量远超过所有其他工程建筑材料(包括钢材、木材、高分子等)。虽然制备混凝土所需的水泥生产需要消耗较多的原材料和能量,但水泥仅作为胶凝材料而骨料(生产或开采能耗远低于水泥)为主导,所以相较于其他工程建设材料混凝土生产消耗的材料和能源最少、排放的有害副产品最少、造成的环境污染最少,具有良好的生态、能源、经济效益。而且从材料本质上来看,水泥混凝土内部主要是离子键、共价键和分子键,其相比于其他工程建筑材料(如金属键构成的金属材料或共价键和分子键构成的高分子材料)耐久性好;而且水泥混凝土内部含有未水化的水泥内核(大粒径水泥粒子初期只有外层发生水化),所以在适当的环境下,水泥混凝土的水化是一直进行的,即有生命力而不断“生长的”(这充分体现了混凝土“concrete”一词源于拉丁文“concretus”的历史语言学意义),由于上述两方面原因,应用水泥混凝土建造结构的服役寿命可达几十年甚至上百年;此外,水泥混凝土材料具有优异抗压性能但是抗拉性能不高,所以常与具有优异抗拉性能的钢筋共同使用,二者导热系数接近而能够很好协同工作,同时水泥石内部碱环境可以使钢筋表面形成钝化膜而防止其锈蚀,两种材料天然的互补性赋予了钢筋混凝土结构承载力高、抗震性能好、后期维护少等众多优点。因此,水泥混凝土材料与结构是人类社会可持续发展的可靠选择且在未来仍将发挥重要作用。

水泥混凝土与结构在改变人类社会和生存环境的同时迅猛发展,但是也面临很多挑战。在科学层面:水泥混凝土是最简单材料和方法制作的最复杂的材料,如何精确地解构混凝土组成材料、工艺、内部结构与性能的关系以及性能在复杂时空环境下的演变规律;如何全面地进行水泥混凝土材料与结构的全寿命周期评价。在技术层面:如何改善或克服由于键合特性而决定的水泥混凝土一些天然的缺点,比如脆性、抗拉性能低、变形能力差、易开裂等;如何进一步提升现有混凝土的结构(力学、耐久和加工特性)或功能性能(如电、热、声、电磁学等)并拓展其功能或智能特性(如光学、亲疏水、自感知、自修复、自清洁、自养护等等),以应对水泥混凝土材料与结构复杂的服役环境和拓展应用(如深地、深海以及地外基础设施等)的需要;如何高效智能地制备/建造水泥混凝土材料与结构及运维、甚至拆除。在生态层面:如何降低水泥混

凝土材料与结构生产/建造和使用对资源、能源和环境的冲击；如何实现水泥混凝土材料与结构的科学有效再循环。

200 多年前波特兰水泥的发明推动了混凝土材料与结构的飞速发展，而且水泥混凝土材料与结构在改变地球面貌和人类生活及文明的同时不断革新，同时在 200 多年应用检验中证明了其是“工程材料与结构之王”，也可以预见由于不可替代性而担当未来社会发展的“可持续基石”。虽然水泥混凝土材料与结构面临很多挑战，但可以坚信现代与未来科学和水泥混凝土材料与结构技术的融合一定会推动水泥混凝土材料与结构的完善与革新，并推动人类社会文明的可持续发展。

韩宝国

2025 年 10 月

目 录

前言	韩宝国
混凝土可持续发展:应对碳排放引起气候变化危机	王欣悦,丁思齐,董素芬,等(1)
用于可持续基础设施的高性能与多功能纳米氧化钛混凝土	李 祯,孙梦月,刘志强,等(15)
纳米工程化混凝土研究新进展	丁思齐,王欣悦,王佳亮,等(49)
超高性能混凝土抗氯离子侵蚀综述	王 婧,邵四川,张立卿(65)
纳米工程化超高性能水泥基复合材料综述	王丹娜,努尔艾力·麦麦提图尔荪,王欣悦,等(78)
石墨烯改性超高性能混凝土综述	李子豪,于 峰,李洪艳,等(99)
超高性能混凝土热学性能研究综述	史 尧,丁硕旋,王丹娜,等(124)
大风高温天气下施工机场水泥混凝土道面的表面抗裂性及养护措施研究	葛红斌(141)
预应力型钢混凝土框架恢复力特性研究	姜小琴,刘嘉琪,王 琨(152)
主动封存 CO ₂ 的 FRP 筋海水海砂混凝土梁正截面受弯承载力计算方法	郭冰冰,路鹏超,于 琦,等(163)
不同淤泥掺量和活化方式下泡沫混凝土的性能探究	杨佳澎,李志鹏(176)
基于磁感应链的钢筋混凝土应力状态检测方法研究	张志建,张奔牛(184)
《Self-Sensing Concrete in Smart Structures》书评	刘志强(191)
《Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures》书评	刘 威(194)
《Nano-Engineered Cementitious Composites:Principles and Practices》书评	李晓民(198)

混凝土可持续发展:应对碳排放引起气候变化危机

王欣悦¹, 丁思齐², 董素芬³, 李晓民⁴, 韩宝国^{1,*}

(1. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024; 2. 哈尔滨工业大学(深圳)土木与环境工程学院, 深圳 518055;
3. 大连理工大学交通运输学院, 大连 116024; 4. 甘肃省交通规划勘察设计院股份有限公司, 兰州 730010)

摘要:混凝土是人类文明在地球上形迹的最明显表现之一,其应用量大面广,已成为世界上用量最大的人造工程材料。混凝土改变了世界并塑造了人类文明,在未来仍然不可或缺。但大量混凝土的生产和使用对资源、能源和环境影响巨大,是全球碳排放重要来源之一。基于大气中二氧化碳浓度导致气候快速变化而威胁人类生存条件的预测,为推动人类社会和文明的永续发展,混凝土发展面临严峻挑战。本文首先简要介绍了混凝土的基本知识,其次总结了混凝土的发展历程,再次分析了混凝土发展目前面临的挑战,最后提出了混凝土可持续发展的策略与路线。

关键词:混凝土;气候变化;碳排放;可持续发展;策略与路线

DOI:10.48014/ems.20220728001

引用格式:王欣悦,丁思齐,董素芬,等. 混凝土可持续发展:应对碳排放引起气候变化危机[J]. 工程材料与结构,2022,1(1):1-14.

0 引言

混凝土起源可以追溯到公元前 7000 年,其被用于建造各种基础设施,包括建筑物、道路、桥梁、大坝、核电站等。有些基础设施至今还存在,甚至长于建造它们的文明。因此,混凝土是人类在地球上形迹的最明显表现之一^[1-3]。混凝土是采用胶凝材料和骨料(也称集料)混合制成的一种人工复合材料。用于制备混凝土的胶凝材料可以是无机胶凝材料(包括水硬性胶凝材料和气硬性胶凝材料),也可以是有机胶凝材料(如聚合物、沥青等),其中水硬性胶凝材料主要是水泥(包括硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、地聚物水泥等)、气硬性胶凝材料主要是石灰和石膏等;骨料主要包括砂(也称为细骨料或细集料)和石(也称为粗骨料或粗集料)^[4,5]。由于采用硅酸盐水泥制备的混凝土应用最为量大面广,所以本文以下如不特殊强调,

水泥皆指硅酸盐水泥,而混凝土都指硅酸盐水泥混凝土^[1,2]。

自 1824 年波特兰水泥(即硅酸盐水泥)发明至今近 200 年,混凝土已成为世界上用量最大的人造工程材料(占人造物的 40%,年用量约 14 亿立方米,折合超 300 亿吨,见图 1)^[6]。由于混凝土具有优异的力学性能(主要是抗压强度高和弹性模量大)、耐久性好、易于成型不同形状和尺寸、便宜易得等优点,其在世界基础设施中的用量是所有其他工程建筑材料(包括木材、钢材、高分子等)的两倍^[7]。虽然制备混凝土所需的水泥需要消耗大量的原材料和能量,混凝土生产消耗的材料和能源最少、排放的有害副产品最少、造成的环境污染最少,具有良好的生态、能源、经济效益。而且混凝土相比于其他工程建筑材料(如金属材料或高分子材料)耐久性好,服役寿命可达几十年甚至上百年^[8,9]。因此,混凝土是人类社会可持续发展的可靠选择。

* 通讯作者 Corresponding author: 韩宝国, haobaoguo@dlut.edu.cn

收稿日期:2022-07-28; 录用日期:2022-08-05; 发表日期:2022-09-28

基金项目:国家自然科学基金项目(项目号:51978127;52178188;51908103)、中国博士后基金(项目号:2022M710973)

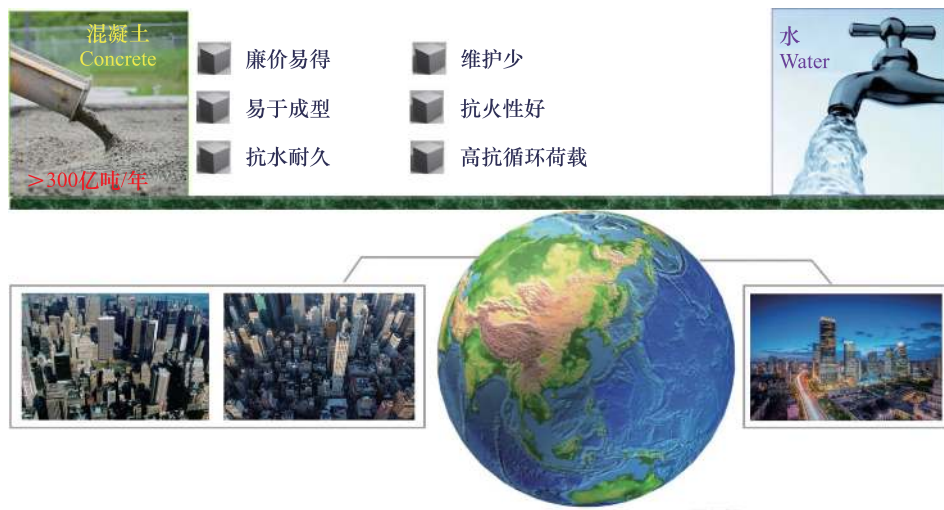


图1 混凝土用量及其优点

Fig. 1 Concrete consumption and its advantages

随着人类社会的不断发展,有限的地球资源消耗引发了资源危机并伴生了一系列能源和环境问题。混凝土作为用量最大的工程建筑材料,其生产和使用对资源、能源和环境产生了巨大的影响,特别是在目前全球整体气温持续升高、极端天气(高温高湿、严寒等)非常频繁,基于大气中二氧化碳浓度导致气候快速变化而威胁人类生存条件的预测,减少二氧化碳排放变得异常紧迫^[10,11]。如 Lucy Rodgers 在 BBC News 中提及“在全球二氧化碳总排放量中,来源于混凝土的二氧化碳大约为 8%,远高于航天燃料 2.5% 的碳排放,甚至接近全球农业 12% 的碳排放量。如果混凝土工业是一个国家,它将成为世界第三大二氧化碳排放国,仅次于中国和美国。”。二氧化碳排放引起的气候变化危机实质是环境问题,引起此环境问题的本质原因在于资源和能源的消耗。混凝土的原材料(主要是水泥)生产消耗钙质资源而产生二氧化碳排放,混凝土及其原材料的生产需要消耗能源,能源主要采用化石燃料燃烧获得但同时也生成二氧化碳。所以从源头上有三条途径降低混凝土生产的碳足迹:(1)不采用钙质资源制备混凝土。只是从地球上主要元素含量(氧(48.6%)、硅(26.3%)、铝(8.3%)、铁(4.75%)、钙(3.45%)、钠(2.74%)、钾(2.47%)、镁(2.0%))来看,同时由于水化硅酸钙胶凝体系(即钙—硅体系)的优异胶结性能和水硬特征(即耐水而耐久),硅酸盐水泥混凝土是很难取代的,因为

其是完美遵循自然规律的一个精妙设计;(2)不采用化石燃料提供能源。但是近 30 年来,世界一次能源供应体系中化石能源的比重没有明显变化,始终保持在 80% 左右;(3)如果能源问题有合适的解决途径且足够丰富,资源问题可以通过能源解决,一方面可通过消耗能量提高混凝土及其原材料的品质和可用性,另一方面也可以对排放的具有低能级特征的二氧化碳进行收集并转化或利用。但这依赖能源供给的重大变革。所以,在可预见的未来,混凝土将继续在人类生产和生活中发挥重要作用,但其也面临着严峻的可持续发展问题^[7]。

因此,本文在介绍混凝土基本知识和发展历程的基础上,分析了混凝土发展目前面临的挑战,进而提出了混凝土可持续发展的策略与路线。

1 混凝土概述

由图 2 可知,混凝土的性能与其组成、工艺以及结构密切相关。因此,以下将从这几方面简要地介绍混凝土。

1.1 性能

作为一种工程材料,硬化后混凝土的性能(主要包括力学性能、耐久性和尺寸稳定性)对于其工程应用特别重要,其中力学性能主要包括强度、变形性能(特征点指标、泊松比、线膨胀系数等)和本构关系等,耐久性主要包括抗渗性、抗冻性、抗碳化

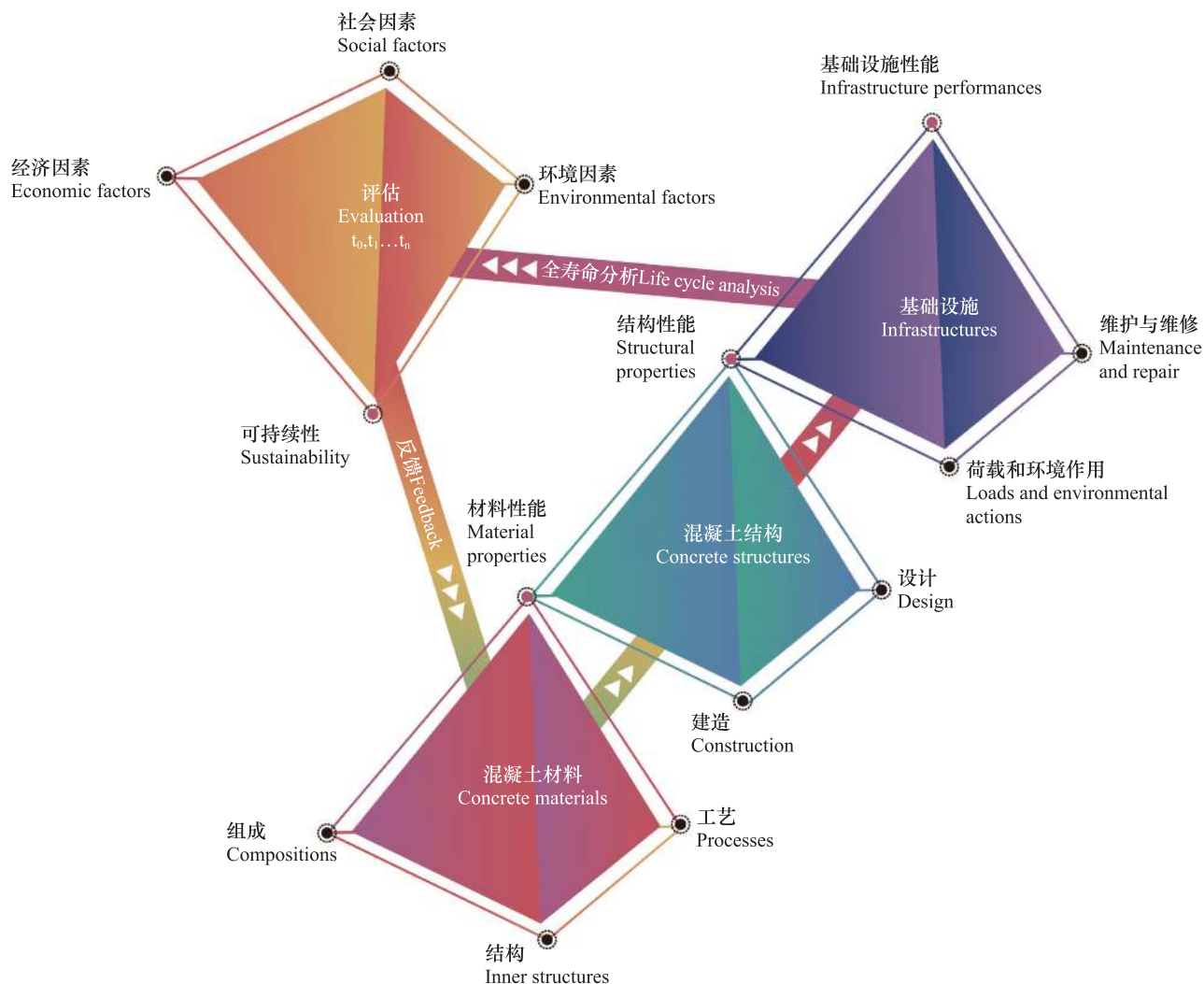


图2 混凝土材料—结构—基础设施及其可持续性评价

Fig. 2 Concrete materials-structures-infrastructure and their sustainability evaluation

性能、抗化学侵蚀性、耐磨性等,尺寸稳定性包括膨胀、收缩、徐变等;硬化混凝土的性能与其制备工艺密切相关,所以新拌混凝土早期性能也非常重要,比如流变性和工作性、凝结硬化性能、早期强度和早期变形性能等^[12,13]。

1.2 组成

如图3所示,混凝土核心组成材料包括三种:水泥、水、骨料(包括细骨料和粗骨料)。为改善混凝土拌合物和硬化混凝土的性能,外加剂包括化学外加剂(如减水剂、塑化剂、引气剂、早强剂、缓凝剂等)和矿物外加剂(也称矿物掺和料)也成为两种重要组分,特别是后者有助于一些大宗工业废弃物(如粉煤灰、矿渣、硅灰等)的资源化利用而减少对

自然资源的使用并降低因其大量堆放而产生的环境和经济问题^[2]。

1.2.1 水泥

水泥是混凝土最核心的组成材料,其占混凝土体积的7%~15%、质量的9%~19%^[14]。水泥是一种由水泥熟料、石膏(避免水泥闪凝,应用其是水泥发展史中一个里程碑)和混合材(如火山灰、粉煤灰、矿渣、黏土等)的混合磨制的细粉状水硬性胶凝材料,其主要采用石灰质原材料(提供氧化钙并分解产生二氧化碳)、粘土质原材料(提供氧化硅)以及矿化剂等通过“两磨(磨生料、磨熟料)一烧(烧生料)”工艺而制成^[15,16]。为促进水泥熟料所需矿物的形成,原材料需经过破碎、粉磨和混合等工艺对生料进行均化,所以需要大量的能量,该能量主要采

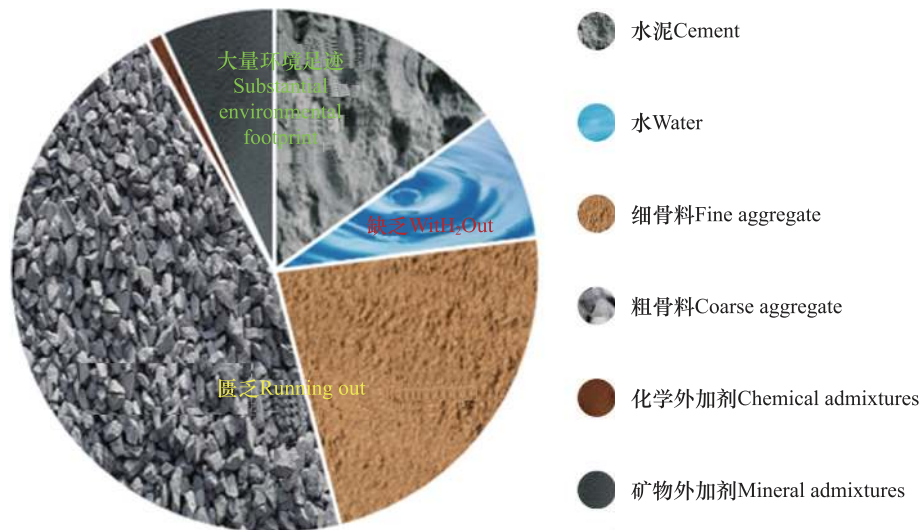


图3 混凝土组成及其对资源和环境的影响

Fig. 3 Concrete compositions and their impacts on resources and environment

用化石燃料燃烧提供同时也生成二氧化碳;另外,熟料烧成的最高温度大约在 1450°C , 热耗约 800 kcal/kg 熟料(干法,湿法可达 1400 kcal/kg 熟料),同样也有很高的能耗并伴生二氧化碳释放^[17,18]。

水泥熟料主要化学组成包括: CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等,其大致组成比例见表1。这些氧

化物通过烧结形成了四种主要矿物:硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙和铁铝酸四钙,在水泥中四者的大致比例见表1,其中前两者总含量一般在70%以上,这也是被称为硅酸盐水泥的原因。这些矿物在高温和不平衡条件下形成,其晶体结构不完整而遇水不稳定可以发生反应^[17]。

表1 硅酸盐水泥典型化学组成与矿物组成

Table 1 Typical chemical and mineral composition of Portland cement

化学组成/%					矿物组成/%			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	硅酸三钙	硅酸二钙	铝酸三钙	铁铝酸四钙
62~68	20~24	4~7	2.5~6.5	<5	44~62	18~30	5~12	10~18

水泥本身不能胶结骨料,只有与水拌和才能获得胶凝能力。水泥与水的化学反应即水化所形成产物具有凝结和硬化的特性^[19]。水泥四种熟料的水化特征见表2。水泥的性能除主要与矿物组成有关,也与其细度密切相关。典型水泥颗粒的尺寸范围为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$, 平均尺寸约为 $10\mu\text{m}$ 。已有研究表明,大于 $45\mu\text{m}$ 的水泥颗粒水化缓慢,而大于 $75\mu\text{m}$ 的水泥颗粒很难完全水化^[20]。这也是水泥需要通过粉磨而制得的原因。

此外,将水泥颗粒磨细,除为保证水化外,也因此具有大的比表面积而可以和水形成絮凝的团聚

浆体结构。

1.2.2 水

水与水泥拌和形成水泥浆(占混凝土体积比例大致为20%~30%)赋予混凝土早期的成型性能(如拌制、运输、浇筑和压实),同时与水泥进行水化反应,赋予硬化水泥石胶凝能力。通常情况下,当水在混凝土内部的体积占比为15%~25%时,将使新拌混凝土具有良好的工作性,并使硬化混凝土具有足够的耐久性和强度。此外,根据水泥水化理论,水泥完全水化所需水分是其质量的26%左右^[21]。

表 2 硅酸盐水泥熟料水化特征
Table 2 Hydration characteristics of Portland cement clinker

熟料	水化速率	水化热	收缩量	与混凝土性能的相关性	
				强度	水化热
硅酸三钙	中等	中等	中等	高	高
硅酸二钙	缓慢	低	中等	早期低 后期高	低
铝酸三钙	快速	非常高	非常高	低	非常高
铁铝酸四钙	中等	中等	低	低	中等

1.2.3 骨料

骨料根据颗粒大小可分为两类:细骨料(即砂)和粗骨料(即石)。通常情况下,细骨料颗粒粒径为 0.075~4.75mm,粗骨料颗粒粒径范围为 4.75~50mm。骨料占据混凝土体积的 60%~80%,因此其对混凝土性能有重要影响:一方面可减少水泥用量,降低混凝土的能源、环境、经济成本;另一方面,因其是一种惰性填料(即不会参与或影响水化反应),骨料可以在水泥漫长的水化反应过程中作为内部骨架,保证了混凝土的体积稳定性。此外,骨料还有助于提高混凝土的耐磨性和弹性模量^[22,23]。

除骨料掺量外,骨料的集配与表面特征也会显著影响混凝土的性能^[24]。骨料的良好的集配可增加其在混凝土内部的堆积密度,使其在混凝土内部形成更完善的内部骨架,使混凝土微观结构更致密,从而提高混凝土性能。此外,骨料(特别是粗骨料)的表面形状和纹理也会显著影响混凝土的性能。例如,天然砾石具有圆形形状和光滑的表面纹理,与硬化水泥的黏结性能较差。碎石质地粗糙,与硬化水泥的黏结强度高,但可能含有相当比例的针片状颗粒,可能对混凝土的力学和耐久性能产生不利影响^[25]。

1.2.4 外加剂

外加剂是指除混凝土基本成分(水泥、水和骨料)外的添加材料。外加剂已成为现代混凝土必不可少的第四种成分,对混凝土性能提供了高效的调控作用。外加剂种类庞多复杂,表面活性剂、可溶性盐、聚合物、不溶性矿物等均可作为不同功效的外加剂来调控混凝土性能。通常情况下,外加剂在混凝土混合过程之前或期间添加,以改善新拌混凝土

的工作性,加速或延迟水泥凝结,控制力学性能发展,提高抗冻性、抗热开裂性、抑制碱骨料反应、硫酸盐侵蚀和腐蚀等耐久性能。外加剂包括化学外加剂和矿物外加剂^[3]。

化学外加剂掺量一般不大于水泥质量的 5%,其一般在很小掺量即可发挥显著的作用。例如,常用的高性能减水剂(即超塑化剂)掺量一般在 1%左右时即可达到 30%~40%的减水率^[26]。

矿物掺和料一般是具有潜在火山灰活性的细粉硅质材料,其细度与水泥接近并可替换部分水泥,通常占水泥总质量的 20%~70%。在混凝土中使用矿物掺和料可以与水泥水化产物氢氧化钙发生二次水化反应,同时具有填充和稀释水泥的作用,从而有助于改善混凝土中水泥石相与界面相的微观结构,使其更加致密,从而提高其的力学与耐久性能^[27]。原始状态或热活化后的天然火山灰常作为矿物掺和料;出于经济和环境考虑,许多工业副产品已成为混凝土中矿物掺和料的主要来源^[6]。

此外,为改善混凝土的脆性和易裂性、提高混凝土的抗拉强度和韧性,应降低混凝土中共价键的百分比,同时增加离子键、二次(或物理)键和金属键的百分比。因此使用增强纤维(如金属纤维、无机纤维和有机纤维等)和聚合物改性剂(如橡胶、树脂)可有效转变混凝土抗拉能力差、脆性等缺点^[28,29]。

特别值得注意的是,上述各种组成材料的比例可以在一定范围内变化,合适配合比使粗骨料、细骨料、矿物外加剂以及水泥等不同粒径固体颗粒形成优异的级配,从而具有低的比表面积,进而有益于形成均匀密实的混凝土。

1.3 结构

根据 1.1 小节中介绍,混凝土是一个多组成的复合材料,其在结构上具有多相和多尺度的特征。

混凝土内部同时存在固相、液相和气相。固相主要包括骨料和水泥石中水化产物(包括水化硅酸钙(C-S-H)凝胶、氢氧化钙(CH)、三硫型硫铝酸钙(AFt)和单硫型硫铝酸钙(AFm)等)、未水化水泥颗粒(如果掺加矿物外加剂,也包括未水化的矿物外

加剂)^[30],具体特征见表 3。气相主要存在于水泥石内部孔隙中。水泥石内部孔隙的孔径差别多达几个数量级,根据其孔径可分为:宏观孔、毛细孔和凝胶孔^[31],这些孔的具体特征见表 4。液相主要存在于水泥石内部。水泥石内部孔隙可容纳大量的水,其内部水受环境湿度和水泥石内部孔隙结构的共同影响。与气相类似,水可以以多种形式存在于水泥石中,主要包括:毛细水、凝胶水、层间水和化学结合水^[32],它们的具体特征见表 5。

表 3 典型硬化水泥石内部固相

Table 3 Internal solid phase of typical hardened cement stone

固相	C-S-H	CH	AFt	AFm	未水化水泥颗粒
密度/(g/cm ³)	1.9~2.1	2.25	~1.75	1.95	3.15
几何尺寸/ μm	<1(直径) ~0.01(厚度)	100(直径) 10(厚度)	10(直径) 0.5~1(厚度)	~1(直径) 0.1(厚度)	~1
比表面积/(m ² /g)	100~700	~0.5	—	~2	0.1
微观特征	不规则薄片,无定形, 含有微孔	易分裂且结晶的 厚六角板	细长棱形 针状晶体	非常薄的不规则花形板, 结晶度高	原始水泥颗粒的 残余物
体积占比/%	50~65	20~25	—	10~20	5

表 4 水泥石内部孔隙

Table 4 Internal pore space of cement stone

分类	宏观孔	毛细孔		凝胶孔		
描述	也被称为气孔,可能降低力学性能	未被硬化水泥浆固体填充的空间,其体积和大小由水灰比和水化程度决定		为 C-S-H 中的层间空间,在 C-S-H 凝胶中约含 28% 孔隙。层间空间宽度变化 5~25Å,因此凝胶孔径太小,不会影响硬化水泥石的强度和渗透性		
孔径	>10 μm	10~0.05 μm	50~10nm	10~2.5nm	2.5~0.5nm	<0.5nm
类型	大孔	大毛细孔	中毛细孔	孤立的小毛细孔	微晶层间的较大孔隙	微晶层间的超细孔隙
形状	球形	不规则				
来源	混合过程中残留的空气	水化反应后水遗留的空间	水化反应后水遗留的空间	C-S-H 凝胶间的空间	C-S-H 凝胶内的空间	C-S-H 凝胶内的空间
孔内水形态	液态	液态	承受中等表面张力的水	承受强大表面张力的水	强吸附水	结构水

表 5 水泥石内部液相
Table 5 Liquid phase inside cement stone

类型		毛细水		吸附水	层间水	化学结合水
定义		出现在大于孔径 10nm 的孔隙中		接近固相表面。在分子间相互作用力的吸引下,水分子被吸附在固体表面。通常,多达 6 个水分子层(15Å)通过氢键物理固定。因为单个水分子的键能随着与固体表面的距离而降低。	与 C-S-H 结构有关,C-S-H 层之间的单分子水层由氢键固定。	水化产物的组成部分
		位于大于 50 nm 的大空隙中,也称为“游离”水	由小毛细管(10 ~ 50nm)中的毛细管张力保持			
			水分子处于可定向压缩状态,因此其密度高于>50nm 量级的孔隙中的密度			
温湿度性能	失水的湿度或温度范围	100%~30%		30%~1%RH	<1%RH 和 200℃	200~525℃
	累积失水量/%	14.5%		16.3%	17.3%	18.7%
	影响	失去不会引起任何体积变化	失去可能导致收缩	失去显著影响收缩	失去后 C-S-H 会显著收缩	不会在干燥时失去,并随着水合物在加热时分解而变化
相变温度		0℃	冰点低于 0℃	-43℃(60%~90% RH)	<-160℃	—

注:RH 为相对湿度。

混凝土的结构尺寸跨度超过十个数量级,从纳米(如水化产物)到微米(如水泥和矿物添加剂),然后从毫米(如砂浆和混凝土)到几十米(最终结构),具有高度的不均匀性与复杂性^[33]。在宏观层面(>100μm),混凝土可被视为两相材料,即由分散在水泥石基体相中的骨料相组成^[34]。在微观层面(0.1~100μm),混凝土的结构更为复杂,微观尺度的两相自身是非均匀的,其空间分布也是不均匀的。此外,骨料相附近水泥石的微观结构与远离骨料的水泥石显著不同。水泥石—骨料界面过渡区的局部水灰比高,具有水化程度高、结晶产物(比如 CH)粗大,CH 形成取向(C 轴垂直骨料)、孔隙率高、硬度低、强度低等特点,界面过渡区的平均厚度为 5~100μm,通常是混凝土内部的最薄弱区域^[35]。因此,只有将水泥石—骨料界面视为第三相时,才能解释混凝土的许多性能。在纳米层面(1~100nm),混凝土中水泥水化产物是由不同类型的 C-S-H 凝胶组成,C-S-H 可被视为粒子的聚集体,每个粒子包含 30000~50000 个分子。这些粒子是片状的,只有三到四个分子(3~4nm)的厚度,但在其他两个尺寸

为厚度的 100 倍或更多倍,可以达到 1 微米或几微米。C-S-H 片间由金属离子填充,金属离子的正电荷和 C-S-H 片层上的残余负电荷之间相对较弱的静电吸引将片层固定在一起。C-S-H 片层是扭曲且随机排列的,所以不是规则地组合在一起,是无定型相,而非晶体。另外,C-S-H 片层之间的空间是不规则的且差别很大。即形成不同形状与大小的孔,孔内也存在水分子。水分子作为片层之间的填充,由于其与表面的强烈相互作用和较小的分子尺寸,在 C-S-H 的结构和行为中起着非常重要的作用,具体如表 5 所示^[36,37]。

此外,因为水泥水化是一个长期的发展过程,水化产物热力学不稳定,混凝土微观结构三相中的两相:水泥浆/石和骨料与水泥浆/石之间的界面过渡区都会随时间而变化,因此混凝土性能具有显著的时变特性^[31]。

1.4 工艺

混凝土的制备工艺包括搅拌、输送、振捣、成型和养护等。混凝土是通过细粉状水泥与水拌和形

成水泥浆,再包裹骨料形成具有流体特性的混合物,再经过凝结硬化形成固化体。上述工艺决定着混凝土需要的结构的形成,需要消耗大量能量并可能造成噪声和粉尘污染等。值得注意的是,广义的制备工艺还应包括混凝土原材料的生产或制备工艺,比如水泥的生产工艺,骨料的制备工艺、外加剂的制备工艺等,也都对混凝土的各方面有很大影响^[2,3]。

2 混凝土发展历程

1824年,英国 J. Aspdin 发明波特兰水泥,其相比黏土、石膏、气硬性石灰、火山灰、火山灰+气硬性石灰、水硬性石灰等胶凝材料有了质的飞跃,混凝土开始迅速发展,用量急剧增加、使用范围不断扩大。

为弥补混凝土抗拉强度及抗折强度低的缺陷,法国 L. Lambot 和 J. Monier 分别于 1850 年和 1867 年在水泥石中加入钢筋网和细铁丝改善其性能。随后 1887 年,德国 M. Koenen 提出了钢筋混凝土计算方法,标志着钢筋混凝土理论的诞生,并极大地促进了混凝土的工程应用。钢筋和混凝土两种材料优势互补,且二者导热系数接近而能够协同工作,同时水泥石内部碱环境可以使钢筋表面形成钝化膜而防止其锈蚀,因而这种巧妙的设计使钢筋混凝土结构仍是目前应用最广泛的结构形式之一。

1918 年,美国 D. A. Abrams 提出了混凝土强度的水灰比定则:

$$f_c = \frac{k_1}{k_2^{\omega/c}} \quad (1)$$

式中, f_c 为混凝土抗压强度, k_1 为经验常数,取值一般为 925kg/m^3 , k_2 取决于水泥种类,可取 4 左右, ω/c 为混凝土的水灰比。

1925 年, D. A. Abrams 进一步提出了恒定用水量法则,即混凝土的流动性仅与用水量有关。水灰比定则与恒定用水量法则奠定了混凝土设计的理论基础。同年,瑞士 J. Bolomy 提出了鲍罗米强度公式:

$$f_{cu} = a_a f_b (c/\omega - a_b) \quad (2)$$

式中, f_{cu} 为混凝土立方体抗压强度, a_a 、 a_b 为回归系数,与骨料品种有关, f_b 为胶凝材料 28 天抗压强度实测值, c/ω 为混凝土灰水比。该公式方便实

用,而且把影响混凝土强度的主要因素都包括进来:与灰水比呈线性关系、与水泥强度成正比,同时考虑骨料的影响。

1928 年,法国 E. Freyssinet 提出混凝土收缩与徐变会导致钢筋预应力的损失,并采用高强钢丝发明了预应力锚具,为预应力技术在混凝土工程的应用奠定了基础。预应力技术的出现,是混凝土技术的一次飞跃,通过外部条件对混凝土改性解决其易开裂的问题。1937 年,德国 F. Dischinger 建立了混凝土收缩、徐变与结构应力、内力重分布的关系,并给出了微分方程解。1967 年和 1972 年 H. Trost 和 Z. B. Bazant 将松弛系数概念引入钢混设计中,提出了混凝土收缩徐变与应力-应变关系的代数表达式。上述概念与理论的出现与发展刺激了收缩补偿混凝土和自应力混凝土的产生与发展,即是变混凝土收缩本性为膨胀本性以克服混凝土收缩裂纹并应用膨胀性能来张拉钢筋,从而内外相结合的改性混凝土。

20 世纪中叶,混凝土减水剂等外加剂的出现使混凝土得到了重大发展。减水剂的使用工作性与力学性能(主要是强度)之间不再对立而得到统一,可大幅降低混凝土水灰比(降至 0.25~0.30)和提高强度,并急剧提高了新拌混凝土的流动性(坍落度可达 20cm 以上),高流态、高强度混凝土开始迅速发展。之后,聚合物浸渍、聚合物及聚合物胶结混凝土将无机胶凝材料与高分子有机胶凝材料结合意味着混凝土发展进入了新阶段,可使混凝土的抗压和抗拉强度提高 2~4 倍(最高抗压强度可达 250~280MPa),并赋予混凝土高耐腐蚀性(不吸/渗水,抗渗压力可达 5MPa,抗冻融循环 > 1100 次)^[38]。

尽管混凝土可以达到很高的抗压强度,但其抗拉强度只是抗压强度的十分之一左右。混凝土破坏表现出典型的脆性破坏特征。为降低混凝土的脆性提高延性,短纤维增强即纤维混凝土应运而生。通过纤维复合可实现非金属与金属结合、无机与有机结合,以减少混凝土微观结构中中共价键的比重、增加离子键、次价键,甚至范德华力的比重^[39,40]。

至 20 世纪 90 年代,高性能混凝土概念与技术的提出,工作性、体积稳定性、力学性能和耐久性要整体兼顾,使混凝土理论发展与技术完善得到了高

度统一。

21 世纪末,混凝土领域一些新理论、新工艺、新材料不断涌现,不仅出现了新型混凝土(如活性粉末混凝土(RPC)、可工程化水泥基材料(ECC)、超高性能混凝土(UHPC)等),而且出现了混凝土智能(自感知、自修复、自调节、自养护等)、(多)功能(电、热、声、光、疏水等)化的发展新方向^[41-46]。

除上述具有里程碑意义的发展之外,混凝土领域还有一些重要进展,比如,在混凝土科学方面:混凝土性能改善的层次观的形成,配合比设计新内涵和新思路的不断提出,混凝土及其原材料化学组成和微观结构观察与分析方法和设备的不断出现和丰富、混凝土性能的数值模拟方法及软件的不出现和更新、混凝土(无损)检测或(原位)监测方法和设备不断涌现和发展等^[47-49]。此外还包括各种特种混凝土技术的出现,如轻骨料混凝土、加气混凝土、防水混凝土、透水混凝土、重混凝土(或防射线混凝土)、防静电混凝土、水下不分散混凝土、杀菌混凝土、膨胀混凝土、自流平混凝土、泵送混凝土、喷射混凝土、碾压混凝土等^[50,51]。

3 混凝土可持续发展面临挑战

虽然不到 200 年,混凝土领域取得丰硕成果和高速发展,并被广泛应用而成为用量最大的工程材料。但混凝土的可持续发展仍面临一些关键挑战:(1)水泥的大量生产和使用带来了严重的环境问题。2021 年全球的水泥产量为 43.1 亿吨,即全球每秒约消耗 150t 的水泥用于制造混凝土。生产 1t 水泥,需要 2t 原材料,消耗 4GJ 的能源,产生近 1t 的二氧化碳(其占混凝土生产总碳排放的 90%)、大约 3kg 的氮化物和大约 0.4kg 的 PM₁₀。另外,为获得良好的工作性,目前的混凝土是骨料悬浮而非堆积在水泥浆中,水泥用量大。(2)过度使用自然资源。全球每年要消耗超过 400 亿吨砂石骨料用于制备混凝土(包括所有种类混凝土,其中水泥混凝土用骨料最多但数据不详)。近些年,世界一些国家或地区出现天然骨料(如河砂)或淡水资源匮乏,与混凝土的大量生产和使用密切相关。(3)混凝土在生产和使用过程中能耗高,产生严重的粉尘和噪音污染。(4)混凝土的抗拉强度低、脆性大、易开裂,

而且由于水泥石收缩和骨料约束作用、水泥石和骨料热膨胀系数不一致内外湿度和温度差别产生内应力,导致混凝土在承受荷载前已存在原生微裂纹,特别是水泥石与骨料界面处。另外,混凝土制备过程中还会引入孔。这些天生的缺陷和荷载作用会引起混凝土开裂而耐久性的下降,从而导致性能劣化。(5)混凝土在热力学上具有亚稳特性(水泥主要水化产物 C-S-H 凝胶是介稳相),而且混凝土可能受到恶劣、极端(如极热、极寒、极干燥等)以及多因素耦合环境作用,所以性能易发生退化/劣化而老化。(6)缺乏(多)功能和智能性能(如电、热、电磁、自感知、自修复等)。人类生存与活动空间的条件改善对混凝土提出了更智能、更舒适、更安全、更耐久、更韧性等新的要求。(7)人类活动与生存空间拓展。如进行地外(月球或火星)活动或太空移民,需要结合地外的环境特点和资源状况发展相应的混凝土^[1,41]。

4 混凝土的可持续发展策略与路线

为了解决上述问题,混凝土可持续发展的技术途径可能包括:(1)改善水泥性能。由 1.2 小节可知,水泥是混凝土最核心的组分,解决混凝土的问题最重要的一个方面就是水泥,水泥性能的改善还是有很多空间,比如原材料组成的优化、矿物组成的优化、工艺优化等。(2)开发新型水泥以及矿物和化学外加剂(例如,低能耗和低二氧化碳排放)。发展低能耗和低碳足迹水泥、合理使用矿物外加剂,或发展高性能化学外加剂也是有效的间接或辅助方法。(3)利用辅助胶凝材料。针对具体的应用,合理地应用辅助胶凝材料应用替代或部分替代水泥,以减少水泥的应用。(4)使用工业固体废弃物(比如工业废渣)、再生材料(比如建筑垃圾)和地域性天然材料(比如海砂、海水)。在水泥的生产或者混凝土的制备中合理地使用工业固体废弃物、再生材料和地域性天然材料,以降低混凝土生产对资源和能源的过度消耗,而且还可以实现工业废弃物和再生材料的资源化利用以及地域性天然材料有效利用而降低对环境的破坏。(5)采用先进的混凝土及其原材料制造技术。发展混凝土及原材料制备的新原理、新方法、新工艺和新设备,减少能耗或

者采用清洁能源降低对环境的影响(特别是碳排放),提升混凝土原材料及其性能。(6)调整混凝土内部结构并提高其性能。混凝土的性能强烈依赖其内部结构,且其每一尺度结构主要取决于下一层次结构,通过优化混凝土内部结构,可使其更强、更坚韧、更耐用、更容易加工制备。(7)开发(多)功能、智能混凝土。混凝土组成复杂且在一定范围内变化,同时其由流体硬化为固体的特性,为其(多)功能和智能化的实现提供了可能。因此,可拓展混凝土的功能(如电、热、声、光、杀菌/病毒等)、实现混凝土的智能特性(如自感知、自修复、自调节等),使混凝土兼具结构—功能/智能而多功能化。这一方面可满足基础设施建设的功能性需求,一方面使混凝土服役过程中引入负熵(包括信息、物质和能量),避免或减缓熵增,从而提升基础设施的安全性、寿命与韧性^[52]。

由 1.3 小节可知,混凝土是用最简单的原材料和工艺制造的最复杂(具有多相、多尺度、非均质和时变等特征)的工程材料。混凝土内部的物理和化学反应复杂,对时间和环境具有十分敏感的依赖性,以至于混凝土水化产物组成和微结构的形成与发展非常复杂,具有不确定性和不确知性,这也可能与目前认知水平和研究方法或手段有限有关。为了实现上述技术途径,如图 2 可见,不仅需要明晰混凝土材的组成、工艺、结构和性能之间的关系,而且要对其进行全寿命分析(包括经济、社会、环境等方面)以评价其可持续性。针对此,需要通过多学科(如化学、物理、数学、材料、力学、土木、机械、化工、测试等)深入研究相关基础理论(如水泥的胶凝性能及机理、混凝土组成—结构—工艺—性能之间的定量关系、混凝土的碳汇作用等),融合先进技术(如纳米技术、生物技术、仿生技术、数字制造/智能建造、3D/4D 打印/增材制造、材料基因组技术、超材料技术、人工智能、数字孪生技术、多尺度/多物理场模拟等),丰富并发展混凝土研究(表征、测试、(无损)检测、(原位)监测和模拟等)与设计加工方法及相关设备/软件,完善/制定严格的混凝土从“出生”到再生(包括设计—制备—使用—维护—循环利用等)全过程标准/规范,以科学地设计混凝土、精准地调控混凝土的性能、精细地制备混凝土,从而合理地使用和维护混凝土,最大限度地发挥混

凝土的作用,实现材尽其用^[3,6,41]。

混凝土经过近 200 年的使用的检验,而且从前述混凝土的发展历程可知自其出现至今也在通过不断地进化发展适应人类社会发展的需要,已被充分证明是一种较强可持续性的材料。所以混凝土的发展策略是否具有持续性,需要严格的评价和工程应用的检验,而不能只是在某一环节上具有可持续性的特征就认为是可持续的,而要从材料—结构—基础设施全链条考虑、从整体指标考虑、从源头考虑,如图 2 所示。比如水泥制备需要钙质材料而有高的碳迹,但是正是钙质和硅质材料使水泥具有水硬性;另外,水泥虽然制备需要大量能源,但是正是由于反复磨和高温烧的工艺使应用其制备的混凝土具有优异的性能,这也符合能量守恒和熵定律(能量品质高,熵值低,避免熵增的能力强,可用性高并下降慢)等基本原理^[2,52]。

5 结语

混凝土除了具有优异的力学性能(特别是高抗压和抗循环荷载性能)外,还具有防水(即耐腐蚀)和防火性能,使用混凝土构筑的基础设施具有高安全性和耐用性,且需要很少的维护。再加之混凝土相对便宜、制作简单且随处易于获得,因而成为基础设施建设的主要工程材料。然而,混凝土的巨大消耗对资源、能源和环境的韧性带来极大冲击,但是从价格、消耗产能以及地球上元素和物质构成等方面来看,混凝土在未来仍将是基础设施建设不可替代的工程材料。

混凝土改变了世界,也将继续塑造未来。根据熵定律,资源、能源和环境最终要从有序走向无序,即可用性降低。此外,无论是混凝土及其原材料生产中会释放出二氧化碳还是所用燃料燃烧会产生二氧化碳,都是由于二氧化碳的能级低、状态比较稳定,因而二氧化碳一旦释放至大气,再将其转化、封存或固定需要更高的能量消耗。所以,从长远和源头上来看,无论是应对二氧化碳排放引起的气候变化危机,还是减小对资源、能源和环境的巨大影响,都要尽量减少混凝土的消耗。而目前混凝土可持续发展之路在于进一步深入对混凝土的科学认知并发展有效的调控原理和技术,持续提升混

凝土品质(提高性能和延长使用寿命,如提高承载能力可减小构件/结构尺寸即混凝土用量、混凝土服役寿命一般几十年甚至百年如提高一倍可显著降低碳足迹)、加强管理和维护,减少混凝土消耗数量和速度,以助于提高人类生存气候条件的韧性并推动人类社会和文明的可持续发展。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Han B, Zhang L, Ou J. Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures [M]. Berlin: Springer, 2017.
<https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9>.
- [2] Han B, Ding S, Wang J, et al. Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices [M]. Berlin: Springer, 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-7078-6>.
- [3] Mehta P K, Monteiro P J M. Concrete: Microstructure, Properties and Materials [M]. Los Angeles: McGraw-Hill, 2006.
- [4] Newman J B, Choo B S. Advanced Concrete Technology Set [M]. Amsterdam: Elsevier, 2003.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-5686-3.X5246-X>.
- [5] 袁润章. 水泥胶凝过程的本质和基本规律[J]. 科学通报, 1961 (7): 25-28.
<https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1674-7011.2011.10.005>.
- [6] Gjorv O E, Sakai K. Concrete technology for a sustainable development in the 21st century [M]. Oxford: Taylor and Francis, 2007.
<https://doi.org/10.1201/9781482272215>.
- [7] Boyd A J, Mindess S. Cement and concrete: Trends and challenges [C]. In: Proceedings of the Anna Maria 2001 Workshop, Florida, 2001.
- [8] 冯乃谦, 邢峰. 混凝土与混凝土结构的耐久性 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [9] Malier Y. High Performance Concrete: From Material to Structure [M]. Oxford: Taylor and Francis, 1992.
<https://doi.org/10.1201/9780203752005>.
- [10] Schneider E D, Kay J J. Order from Disorder: The Thermodynamics of Complexity in Biology, in P. M. Michael, A. J. O. Luke (edited), What is Life: The Next Fifty Years. Reflections on the Future of Biology [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1995: 161-172.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511623295>.
- [11] Xi F, Davis S J, Ciais P, et al. Substantial global carbon uptake by cement carbonation [J]. Nature Geoscience, 2016, 9(12): 880-883.
<https://doi.org/10.1038/ngeo2840>.
- [12] 过镇海. 混凝土的强度和本构关系: 原理与应用 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.
- [13] 陈惠发, 萨里普 A F. 土木工程材料的本构方程 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2001.
- [14] Lea F M. The Chemistry of Cement and Concrete (2nd edition) [M]. London: Edward Arnold Ltd, 1956.
- [15] Mindess S, Young J F, Darwin D. Concrete (2nd edition) [M]. New Jersey: Prentice Hall, 2002.
- [16] Bye G C. Portland Cement: Composition, Production and Properties (2nd edition) [M]. New York: Thomas Telford Publishing, 1999.
- [17] Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry [M]. Berlin: Springer, 2014.
<https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7>.
- [18] Shen W, Liu Y, Yan B, et al. Cement industry of China: Driving force, environment impact and sustainable development [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 75: 618-628.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.033>.
- [19] Bensted J, Barnes P. Structure and Performance of Cements (2nd edition) [M]. Oxford: Taylor and Francis, 2008.
<https://doi.org/10.1201/9781482295016>.
- [20] Viehland D, Li J F, Yuan L J, et al. Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in Portland cement paste: short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(7): 1731-1744.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07990.x>.
- [21] Michopolulos J G, Farhat C, Fish J. Modeling and simulation of multiphysics systems [J]. ASME-Journal of Computing and Information Science in Engineering, 2005, 5: 198-213.
<https://doi.org/10.1115/1.2031269>.
- [22] Hewlett P C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete (4th edition) [M]. Amsterdam: Elsevier, 1988.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6256-7.X5007-3>.
- [23] Shetty M S. Concrete technology: Theory and Practice

- [M]. New Delhi: S. Chand and Company, 2005.
- [24] Jones R M. *Mechanics of Composites Materials* [M]. Oxford: Taylor and Francis, 2015.
<https://doi.org/10.1115/1.3423688>.
- [25] Young J F, Mindess S, Gragy R J, et al. *The Science and Technology of Civil Engineering* [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
<https://doi.org/10.5860/choice.35-5678>.
- [26] Ovrutsky A M, Prokhoda A S, Rasshchupkyna M S. *Computational Materials Science: Surfaces, Interfaces, Crystallization* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2013.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420143-9.00001-6>.
- [27] Schaffer J P, Saxena A, Antolovich S D, et al. *The Science and Design of Engineering Materials* [M]. New York: WCB/McGraw-Hill, 1999.
- [28] 杨南如. C-S-H 凝胶结构模型研究新进展[J]. 南京化工大学学报(自然科学版), 1998, 20(2): 78-85.
- [29] 沈荣熹, 崔琪, 李清海. 新型纤维增强水泥基复合材料 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2004.
- [30] Bentur A, Mindess S. *Fibre Reinforced Cementitious Composites*, 2nd edition [M]. Oxford: Taylor and Francis, 2006.
<https://doi.org/10.1201/9781482267747>.
- [31] 袁润章. 胶凝材料学(第2版) [M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2005.
- [32] Wang J, Dong S, Pang S D, et al. Pore structure characteristics of concrete composites with surface-modified carbon nanotubes [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 128: 104453.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104453>.
- [33] Wang J, Han B, Li Z, et al. Effect investigation of nano-fillers on C-S-H gel structure with Si NMR spectra [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019, 31(1): 04018352.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002559](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002559).
- [34] Borst R, Ramm E. *Multiscale Methods in Computational Mechanics* [M]. Berlin: Springer, 2011.
<https://doi.org/10.1007/978-90-481-9809-2>.
- [35] Gibson R F. *Principles of Composite Material Mechanics* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2007.
<https://doi.org/10.1201/b14889>.
- [36] Wang X, Dong S, Ashour A, et al. Effect and mechanisms of nanomaterials on interface between aggregates and cement mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 240: 117942.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117942>.
- [37] Wang X, Dong S, Li Z, et al. Nanomechanical characteristics of interfacial transition zone in nano-engineered concrete [J]. *Engineering*.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.08.025>.
- [38] 杨南如. C-S-H 凝胶及其研究方法 [J]. 硅酸盐通报, 2003, (2): 46-52.
<https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-1625.2003.02.011>
- [39] 沈卫国, 甘戈金, 连春明, 等. C-S-H 纳米尺度结构模型研究与收缩机理研究进展 [J]. 材料科学, 2012, 2: 1-11.
<http://dx.doi.org/10.12677/ms.2012.21001>.
- [40] Han B, Dong S, Ou J, et al. Microstructure related mechanical behaviors of short-cut super-fine stainless wire reinforced reactive powder concrete [J]. *Materials and Design*, 2016, 96: 16-26.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.004>.
- [41] 韩宝国, 董素芬, 张立卿, 等. 第六篇: 土木工程功能材料. 书名: 中国战略新兴产业研究与发展——功能材料. 北京: 机械工业出版社, 2016: 195-298.
- [42] Han B, Yu X, Ou J. *Self-sensing Concrete in Smart Structures* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2014.
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-14456-X>.
- [43] Carpinteri A, Ingrassia A. *Material Characterization and Testing* [M]. Amsterdam: D. Reidel Publishing, 1984.
<https://doi.org/10.1115/1.3171793>.
- [44] Dong S, Han B, Ou J, et al. Electrically conductive behaviors and mechanisms of short-cut super-fine stainless wire reinforced reactive powder concrete [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 72: 48-65.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.022>.
- [45] Han B, Zhang L, Zeng S, et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 95: 100-109.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.008>.
- [46] A. Grumezescu. *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2016.
<https://doi.org/10.1016/C2015-0-00353-7>.
- [47] Zhang S, Li L, Kumar A. *Materials Characterization Techniques* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2008.
<https://doi.org/10.1201/9781420042955>.
- [48] Ding S, Xiang Y, Ni Y Q, et al. In-situ synthesizing carbon nanotubes on cement to develop self-sensing cementitious composites for smart high-speed rail infrastructures [J]. *Nano Today*, 2022, 43: 101438.

- <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2022.101438>.
- [49] 徐世烺. 混凝土断裂力学[M]. 北京:科学出版社, 2011.
- [50] American Concrete Institute. ACI committee report 548. 3R-03:Polymer-modified concrete[R]. 2003.
- [51] 周济. 超材料与自然材料的融合[M]. 北京:科学出版社, 2017.
- [52] Kondepudi D, Prigogine I. Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures [M]. New Jersey: Wiley, 1998.
- <https://doi.org/10.1002/9781118698723>.

Sustainable Development of Concrete: Tackling the Climate Change Crisis Caused by Carbon Emissions

WANG Xinyue¹, DING Siqu², DONG Sufen³, LI Xiaomin⁴, HAN Baoguo^{1*}

- (1. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. School of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China;
3. School of Transportation and Logistics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
4. Gansu Province Transportation Planning, Survey and Design Institute Co. LTD, Lanzhou 730050, China)

Abstract: As one of the most visible manifestations of the tangible footprint of human civilisation on the planet, concrete is largely and widely applied, and has become the most widely used man-made engineering material in the world. Concrete has changed the world and shaped human civilization, and will remain indispensable in the future. However, as one of the major sources of global carbon emissions, the production and application of large quantities of concrete has a huge impact on resource, energy and the environment. Based on the prediction that the rapid climate change, caused by the concentration of carbon dioxide in the atmosphere, will threaten the living conditions of human beings. Thus, the development of concrete is facing serious challenges in order to promote the perpetual development of human society and civilization. This paper firstly introduces the basic knowledge of concrete briefly, then summarizes the development history of concrete, analyzes the challenges of concrete development at present, and finally puts forward strategies and routes for the sustainable development of concrete.

Keywords: Concrete; climate change; carbon emissions; sustainable development; strategy and route

DOI: 10.48014/ems.20220728001

Citation: WANG Xinyue, DING Siqu, DONG Sufen, et al. Sustainable development of concrete: Tackling the climate change crisis caused by carbon emissions[J]. Engineering Materials and Structures, 2022, 1(1): 1-14.

Copyright © 2022 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



用于可持续基础设施的高性能与多功能纳米氧化钛混凝土

李 祯^{1,*}, 孙梦月¹, 刘志强², 韩宝国³

(1. 哈尔滨工程大学航天与建筑工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 中交公路规划设计院有限公司, 北京 100010;
3. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024)

摘要:作为世界上使用量最大的人造材料,混凝土建造了人类赖以生存的主要基础设施。但随着基础设施的规模化、复杂化以及应用领域的不断扩大,传统混凝土材料性能单一且性能提升趋缓已不能满足某些特殊/恶劣环境对混凝土性能的要求。混凝土性能的充分挖掘或拓展(比如高性能化、多功能化、结构-功能一体化)已成为混凝土材料可持续发展的一个重要方向,同时也是实现基础设施可持续发展的一个重要途径。纳米氧化钛填料优异的力学、电学、光学、磁学以及生物学本征性能可以改善混凝土的宏-细-微观性能,应用其有望发展高性能(包括高力学性能和高耐久性)以及多功能混凝土。本文系统介绍了纳米氧化钛复合混凝土的制备、微观结构、水化性能、流变性能、工作性能、力学性能、收缩性能、耐久性能、功能特性以及应用,并讨论了纳米氧化钛复合混凝土后续发展面临的挑战和发展策略。

关键词:混凝土;纳米氧化钛;力学性能;耐久性能;功能特性

DOI:10.48014/ems.20230327001

引用格式:李祯,孙梦月,刘志强,等. 用于可持续基础设施的高性能与多功能纳米氧化钛混凝土[J]. 工程材料与结构,2023,2(3):30-63.

0 引言

据报道 2020 年全球人造物总重已经超高全球生物总重,而混凝土占人造物的比例高达 40%^[1],混凝土建造了人类赖以生存的主要基础设施,是世界上用量最大的人工材料^[2,3]。但是,混凝土具有抗拉强度低、变形能力差、容易开裂等问题,裂缝的存在往往会削弱结构的完整性和承载力,影响结构的安全性、适用性和耐久性,给基础设施带来潜在的安全隐患。特别是随着科技的发展,基础设施逐渐向着大型化和复杂化方向发展,在一些极端环境以及多因素耦合环境下,混凝土的这些缺点变得越来越突出,急需改善。在这种现状下,研发具有优异力学性能、良好耐久性能以及丰富多功能性的新型混凝土材料,成为实现混凝土结构可持续发展的

有效途径^[4-7]。1960 年诺贝尔奖获得者费曼在“最低层大有发展空间(There's Plenty of Room at the Bottom)”的演讲中首次提到了纳米技术^[8]。从那时起,纳米材料(三维空间中至少有一维尺寸 $<100\text{nm}$)一直是学术界和工业界的一个热门研究领域。一些技术人员发现,由于纳米材料的小尺寸效应、表面效应以及宏观量子隧道效应,其在力学、电学、热学、光学、磁学等方面的性质都不同于宏观物体^[9,10]。因此,纳米材料也被认为是 21 世纪最有前途的材料。

2000 年,Colston 等^[11]首次将纳米材料引入到混凝土领域。他们的研究表明,在混凝土中掺入纳米材料会使混凝土的微观结构发生明显的改变。在此之后,研究人员发现某些种类的纳米材料不仅可以提高混凝土的力学性能和耐久性能,还可以赋

* 通讯作者 Corresponding author: 李祯, lizhenlizhen@hrbeu.edu.cn

收稿日期:2023-03-27; 录用日期:2023-04-20; 发表日期:2023-09-28

予混凝土多功能特性^[12-15]。作为一种常见的纳米材料,纳米氧化钛具有硬度高、介电常数高、耐候性高、屏蔽紫外线、可光催化、抗菌以及自清洁等优点,通常以粉末、溶胶和浆体的形式存在,其颗粒为球形或椭圆形。纳米氧化钛的晶体结构主要包括金红石晶相、锐钛晶相、板钛晶相以及混晶相(金红石晶相和锐钛晶相的混合相)四种晶体结构。板钛晶相是钛矿风化过程中产生的一种晶相,由于其结构不稳定而很少被使用。与其他晶相相比,锐钛晶相纳米氧化钛晶格中存在较多的缺陷和错位,可以产生更多的氧空位来捕获光电子。此外,锐钛相纳米氧化钛的带隙(3.2eV)比金红石相纳米氧化钛的带隙(3.0eV)宽。因此,锐钛相纳米氧化钛的光催化活性比金红石相纳米氧化钛高,而金红石相纳米氧化钛具有更好的结晶状态和稳定性。虽然纳米氧化钛表面没有活性基团,但事实证明,纳米氧化钛是一种可制备高性能、多功能混凝土的优异功能材料,它可以通过其纳米中心作用,促进水泥的水化,改善混凝土的微观结构,同时赋予混凝土功能性能^[4]。此外,纳米氧化钛对混凝土的复合作用还受纳米氧化钛粒径、掺量以及晶相的影响^[7]。已有文献报道的纳米氧化钛对混凝土性能提升的最佳效果包括:抗压强度提高 45.01%/17.21MPa^[12],抗折强度提高 87.00%/6.69MPa^[16],抗拉强度提高 43.48%/1MPa^[17],收缩应变下降 27.00%^[18],水蒸气渗透系数下降 43.90%^[19],NaCl 溶液中的腐蚀率

下降 75.03%^[12],H₂SO₄ 溶液中的腐蚀率下降 49.81%^[12],吸水系数下降 59.11%^[20]。纳米氧化钛复合混凝土周围 NO_x 气体浓度降低 45%^[21],表面有机物降解率 78%^[22],表面微生物灭杀率 76.98%/抑制率 96.81%^[23],纳米氧化钛复合混凝土的最小反射率可以达到-16.26dB,反射率小于-10dB 的连续带宽可以达到 4.5 GHz^[24]。此外,纳米氧化钛复合混凝土具有自感应特性,其电阻率变化范围可以达到 7%~10%^[25]。

经过 20 余年的发展,纳米氧化钛复合混凝土的研究与应用取得了丰富的成果。因此,本文将系统介绍了纳米氧化钛复合混凝土的制备、微观结构、水化性能、工作性能、力学性能、收缩性能、耐久性能、功能性能以及应用,并讨论了纳米氧化钛复合混凝土后续发展面临的挑战和发展策略,以期对纳米氧化钛复合混凝土的可持续发展提供指导。

1 纳米氧化钛复合混凝土的制备

纳米氧化钛复合混凝土的制备主要包括原材料(纳米氧化钛和混凝土基体)和加工(如混合/分散、成型和固化)(图 1)。它们中的每一部分内容都会影响纳米氧化钛复合混凝土的最终性能。纳米氧化钛的选择,包括纳米氧化钛的种类、粒径和比表面积,是纳米氧化钛复合混凝土制备过程中的核心部分。

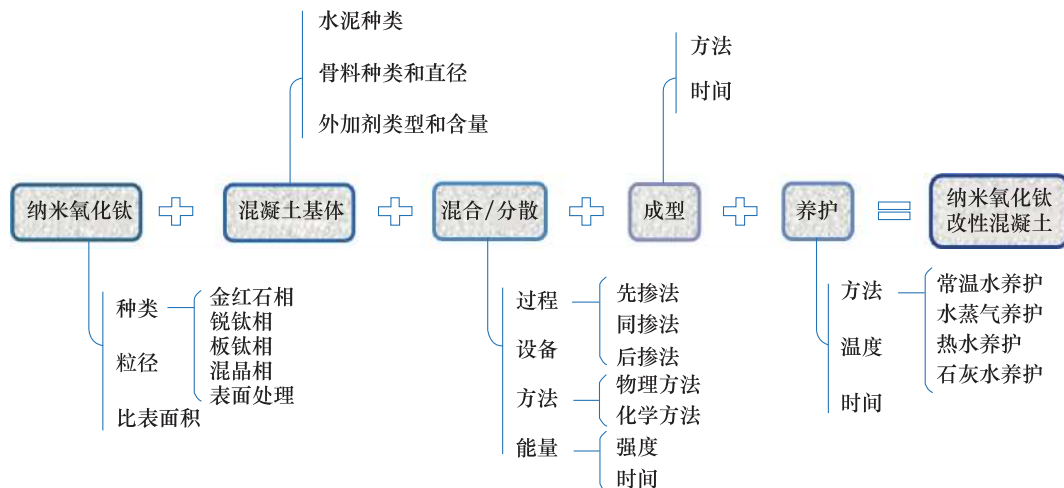


图 1 纳米氧化钛复合混凝土制备流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of titanium oxide nanocomposite concrete

表 1 和表 2 分别列出了以往研究中纳米氧化钛的物理参数和纳米氧化钛复合混凝土的配合比。纳米氧化钛在基体中的混合/分散也是纳米氧化钛复合混凝土制备中的一个重要步骤,这将极大地影响纳米氧化钛复合混凝土的均匀性和最终性能。根据纳米氧化钛的添加顺序,制备纳米氧化钛复合混凝土的常规混合/分散过程可分为先掺法、同掺

法和后掺法三类。然而,由于纳米氧化钛的小尺寸、高比表面能以及布朗运动,使得无论采用哪种常规混合/分散过程纳米氧化钛颗粒在混凝土中都很容易团聚难以被均匀分散。同时,由于其强大的内聚力,团聚一旦形成很难被分开。因此,如何提高纳米氧化钛在混凝土中的分散程度是被普遍关注的一个重要问题^[26]。

表 1 纳米氧化钛的物理参数

Table 1 Physical parameters of titanium oxide nanoparticles

粒径(nm)	比表面(m ² /g)	参考文献	粒径(nm)	比表面(m ² /g)	参考文献
10	150	Li 等 ^[27]	20~30	45~55	Lee 等 ^[28]
10~20	—	Rahim 等 ^[12]	21	50	Mohseni 等 ^[29]
10~20	20~30	Salman 等 ^[13]	21	58.8	Chen 等 ^[30]
10~25	—	Shekari 等 ^[14]	21	50±15	Lee 等 ^[28]
15	240	Noorvand 等 ^[15]	—	50	Ma 等 ^[19]
15	260	Salemi 等 ^[31]	25	—	Zhang 等 ^[32]
15±3	150±12	Nazari 等 ^[17]	20~100	—	Yang 等 ^[18]
20	200	Mohseni 等 ^[33]	60~75	—	Feng 等 ^[34]

表 2 纳米氧化钛复合混凝土的配合比

Table 2 The Compatibility ratio of titanium oxide nanocomposite concrete

胶凝材料		水	砂	粗骨料	纳米氧化钛 掺量(%)	减水剂	参考文献
硅酸盐水泥	掺合料						
1	—(黑米壳灰)	0.35	2.75	—	0.5,1,1.5	—	Noorvad 等 ^[15]
1	—(矿渣粉)	0.5	3(标准砂)	—	5,10	—	Behfarnia 等 ^[35]
1	0	0.4	0.9	2.1	0.5,1,1.5,2	—	Nazari 等 ^[17]
1	0	0.5	3(≤4.75 mm)	—	0.25,0.75, 1.25,1.75	—	Salman 等 ^[13]
1	0	0.5	3(河砂)	—	1,2,3,4,5	2%	Ma 等 ^[19]
1	0	0.485	2.75(细河砂)	—	5,10	—	Chen 等 ^[30]
1	0	0.4,0.6	3(河砂)	—	1,3,5	—	Zhang 等 ^[32]
1	0	0.375	1.375(石英砂 0.12~0.83mm)	—	0.78,2.32,3.88 (体积掺量)	—	Li 等 ^[27]
1	0	0.48	2.74(天然河砂) (碎石 5~12mm)	—	2	—	Salemi 等 ^[31]
1		0.36	1.7(≤4.0 mm)	1.65(≤8.0 mm)	1,2,3	—	Mohseni 等 ^[29]
1	0	0.4	—	—	0.9	—	Feng 等 ^[34]
1(胶凝材料)	—(谷壳灰)	0.4	1.71(河砂细度 模数 2.25)	—	1,3,5	—	Mohseni 等 ^[33]
0.85	0.15(偏高岭土)	0.25	—(≤4.75 mm)	—(≤19 mm)	1.5(胶凝材料)	1.5%	Shekari 等 ^[14]

续表

胶凝材料		水	砂	粗骨料	纳米氧化钛 掺量(%)	减水剂	参考文献
硅酸盐水泥	掺合料						
0.95,0.9,0.85	0	0.4,0.5, 0.6	—	—	5,10,15	—	Lee 等 ^[28]
0.6	0.4(高炉矿渣粉)	—	—	—(≤12.5 mm)	2,3,4,5,6	—	Rahim 等 ^[12]

研究人员提出了一些方法来解决纳米氧化钛的分散问题。分散纳米氧化钛的最常用方法之一是超声波分散法。在超声空化作用下,纳米氧化钛的聚集体受到交替的压力(正压和负压)作用,从而产生了空化气泡。气泡破裂后释放的巨大冲击力可以逐渐打开纳米氧化钛的聚集体。之后,分散剂分子可以降低纳米氧化钛界面的表面能,然后聚集过程中产生的纳米氧化钛会稳定地分散在溶液中。Yang 等^[18]发现使用 28 kHz 超声波作用 10 分钟可以将纳米氧化钛很好地分散在水中。这主要是由于超声空化释放的巨大冲击力可以形成微喷进而使纳米氧化钛的聚集体逐渐打开,从而提高纳米氧化钛在水中的分散程度。但是,超声波分散是一种能源密集型技术,使用超声波分散会增大应用成本。因此,许多研究人员使用减水剂(包括木质素磺酸盐类减水剂类,萘系高效减水剂类,三聚氰胺系高效减水剂类,氨基磺酸盐系高效减水剂类,脂肪酸系高减水剂类,聚羧酸盐系高效减水剂类)和剪切搅拌来分散纳米氧化钛。Li 等^[27]的研究表明,通过聚羧酸盐系高效减水剂和高速搅拌可以将少量的纳米氧化钛分散在水中。同时,Han 等^[16]发现通过表面处理可以提高纳米氧化钛在溶液中的分散性。他们指出,采用纳米氧化硅包覆的方法可以使纳米氧化钛表面带有负电荷从而通过静电斥力的作用在基体中进行自分散,如图 2 所示。

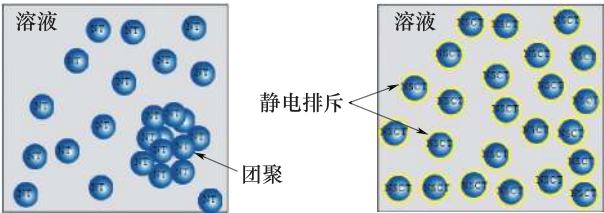


图 2 纳米氧化硅包覆氧化钛分散原理图
Fig. 2 Dispersion principle diagram of
nano-silicon oxide coated titanium oxide

2 纳米氧化钛复合混凝土的微观结构

2.1 水化产物的微观结构

纳米氧化钛复合混凝土的宏观性能在很大程度上取决于水化产物的类型、数量和形式,纳米氧化钛可以促进水泥生成更多的水化产物^[32]。如 Chen 等^[30]通过 SEM 表征观察到,基体中 CH 晶体的尺寸由于纳米氧化钛的掺入而变小。同样,Li 等^[27]研究发现纳米氧化钛可以通过限制 CH 晶体的生长空间而降低 CH 晶体的尺寸。根据文献^[36],这种现象可能与 CH 晶体和混凝土中孔隙溶液之间的溶解-沉淀机制有关^[37-39]。Wang 等^[40]利用²⁹Si 核磁共振(NMR)测试研究了纳米氧化钛对水泥基材料内部 C-S-H 凝胶结构的影响规律,研究发现纳米氧化钛会提高 C-S-H 凝胶的聚合度以及平均分子链长度,此外,纳米氧化钛对水泥基材料内部 C-S-H 凝胶结构的影响规律与纳米氧化钛的粒径、晶相以及表面处理有关。他们认为纳米氧化钛对 C-S-H 凝胶的作用机理主要包括以下两个方面:①纳米氧化钛的成核效应促进了水泥的水化;②纳米氧化钛的高吸水能力减少了 C-S-H 凝胶内的质子水,并缩短了 Ca、O 和 Si 原子结构基团之间的距离,导致这些基团之间的化学键(离子键和共价键)增强,因此提高了 C-S-H 凝胶的聚合度和平均分子链长度。此外,Han 等^[41]的研究结果表明,纳米氧化钛可以调控混凝土内的成核点数量和水化产物的生长模式。因此,纳米氧化钛可以促进水泥的水化,生成更多的 C-S-H 凝胶,并进一步限制 CH 晶体的生长,这可能会导致混凝土内部更加致密和均匀,如图 3 所示。

2.2 孔结构

作为一种具有零维结构的纳米材料,纳米氧化

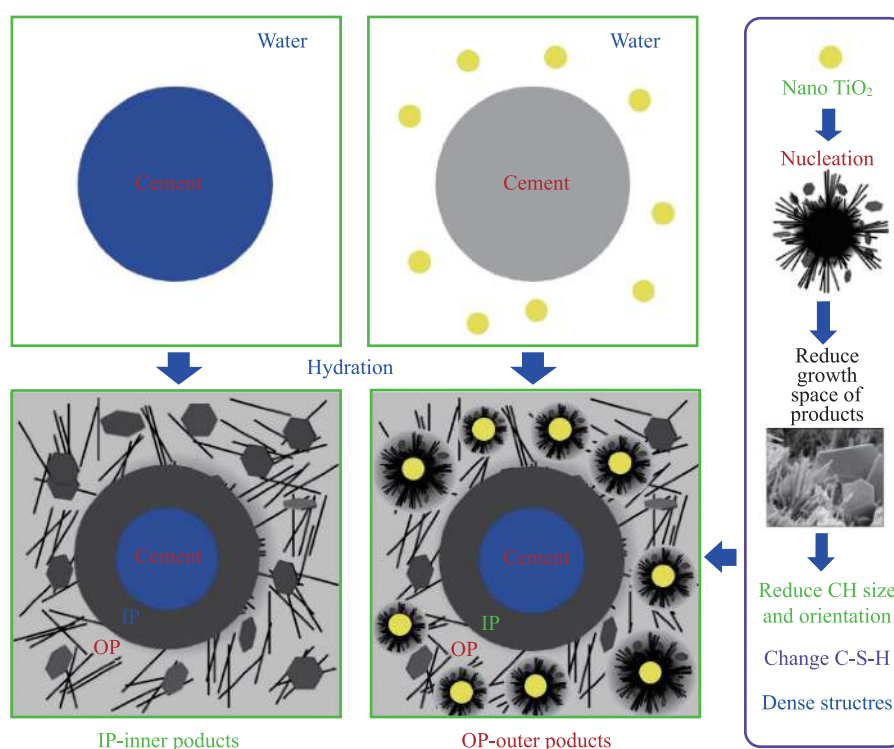


图3 纳米氧化钛对水泥水化产物生长的影响模型

Fig. 3 Effect of titanium oxide nanoparticles on the cement hydration products growth

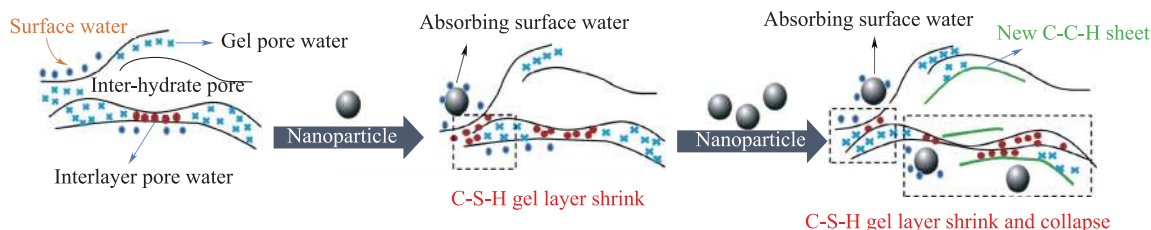
钛会通过其“小尺寸效应”和“填充效应”来影响混凝土材料的孔隙结构。如 Zhang 等^[32]研究了纳米氧化钛对混凝土孔隙率的影响规律,研究发现添加 1%、3% 和 5% 掺量的纳米氧化钛可以分别使 28 天龄期混凝土中比例最大孔的直径从 103nm 降低到 84nm、53nm 和 47nm。此外,随着纳米氧化钛掺量的增加,混凝土内部孔隙的总体积在不断减小。Yang 等^[18]和 Soleymani 等^[20]也得出了类似的结论。Yang 等^[18]通过压汞测试(MIP)观察到混凝土的总孔隙体积随着纳米氧化钛掺量的增加而呈现降低的趋势。此外,在 7 天和 28 天龄期时,对照组试件内 1.25~25nm 孔(对混凝土干燥收缩起决定性作用^[42])的比率分别为 27% 和 25.6%,而纳米氧化钛复合混凝土内 1.25~25nm 孔的比率分别为 13.8% 和 15.2%。Li 等^[27]基于复合材料理论建立了一个纳米氧化钛复合混凝土的密实度模型。根据该模型,纳米氧化钛可以提高混凝土的密实度,将活性粉末混凝土的孔隙率从 9.04% 降低到 6.96%。此外,Fawzy^[43]报告说,使用 1% 掺量的纳米氧化钛可以使混凝土的毛细孔隙率从 5.6% 下降到 3.8%,这说明混凝土的微观结构被纳米氧化钛

颗粒所改善。根据 Ma 等^[19]的研究结果,由于加入了 3% 的纳米氧化钛,28 天龄期时混凝土内无害孔隙率增加了 37.7%,总孔隙率降低了 48.2%。类似的,Salman 等^[13]通过 SEM 测试观察到纳米氧化钛可以填充混凝土的孔隙,降低 CH 晶体的大小,从而使混凝土的微观结构更加致密。Wang 等^[44]利用低场核磁共振研究了含有不同掺量的纳米氧化钛对混凝土内部孔结构的影响规律。实验结果表明,纳米氧化钛的加入可以降低混凝土内部的孔隙率,并导致混凝土内部凝胶孔和毛细孔的收缩。纳米氧化钛对混凝土孔结构的影响主要是由于 C-S-H 凝胶内部孔隙水的转化,诱导 C-S-H 凝胶结构的重组,降低了混凝土内部的孔隙率,如图 4 所示。

3 纳米氧化钛复合混凝土的性能

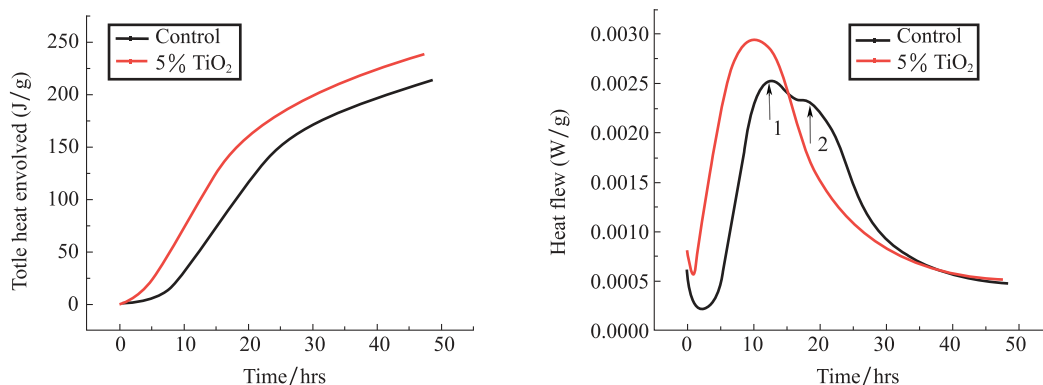
3.1 水化性能

混凝土的水化不仅受水泥颗粒的矿物成分、水泥颗粒的大小、水灰比和水化温度的影响,同时也会受到受纳米氧化钛的种类和掺量的影响。

图4 纳米氧化钛复合混凝土中 C-S-H 凝胶结构变化示意图^[44]Fig. 4 Schematic diagram of the structural change of C-S-H gel in titanium oxide nanocomposite concrete^[44]

纳米氧化钛颗粒具有促进水泥水化的作用^[30,32,45]。如 Chen 等^[30]通过热重(TG)试验,研究了纳米氧化钛对混凝土水化性能的影响,研究发现纳米氧化钛可以加快水泥早期的水化。Zhang 等^[32]指出 5% 的纳米氧化钛可使水泥水化热的峰值提前 2 小时(图 5)。此外,X 射线衍射(XRD)测试表明在 3 天和 28 天龄期时,5% 纳米氧化钛复合混凝土中 CH 晶体的衍射峰强度分别比对照组提高了 21% 和 50.1%。这进一步说明,纳米氧化钛可以促进水泥的水化。Jayapalan 等^[45]通过等量热试验研究了纳米氧化钛对混凝土早期水化的影响规律,研究发现两种不同粒径范围的纳米氧化钛(粒径范围分别为 20~30nm 和 15~25nm)对水泥的水化都有加速作用。当纳米氧化钛的掺量达到 10% 时,粒径范围在 15~25nm 之间的纳米氧化钛对水泥水化的促进作用较大。Lawrence 等^[5]认为纳米氧化钛颗粒可以作为混凝土基体中的成核点,加速水泥的水化,促进 C-S-H 凝胶的形成。他们建立了一个经验模型用于确定对于促进水泥水化效果最佳的纳米氧化钛比表面积和掺量。然而,该经验模型只能反映由成核和生长控制的水泥早期水化过程,而不

能反映由扩散控制的水泥后期水化过程。为了研究纳米氧化钛对水泥后期水化过程的影响规律,Li 等^[27]对 28 天龄期的纳米氧化钛复合混凝土进行了 TG 测试,研究发现纳米氧化钛可以促进水泥的水化。Yang 等^[18]通过多组傅里叶变换红外光谱 (FTIR)测试研究了纳米氧化钛对混凝土水化程度的影响规律,纳米氧化钛可以加速碱激发矿渣水泥浆的水化过程,从而生成更多的水化产物。Wang 等^[40]通过 ²⁹Si 核磁共振(NMR)测试研究发现,纳米氧化钛可以提高水泥基材料的水化程度。目前,大多数研究人员认可纳米氧化钛可以促进水泥水化的观点^[16,27,30,45-47]。然而,在一些特殊情况下也有一些研究人员得出相反的结论。例如,通过 XRD/Rietveld 分析,Kurihara 等^[36]通过 XRD/Rietveld 分析得出纳米氧化钛的加入会抑制 CH 晶体的析出,从而导致水泥水化程度下降的结论。这可能是由于纳米氧化钛对混凝土水化的影响会随着混凝土基体的种类、水灰比、纳米氧化钛掺量、纳米氧化钛的分散程度、纳米氧化钛的粒径,甚至纳米氧化钛的种类而发生变化。

图5 纳米氧化钛填料对水泥水化热的影响 (W/C=0.5)^[32]Fig. 5 Effect of titanium oxide nanofillers on the hydration heat of cement (W/C=0.5)^[32]

此外,目前对于纳米氧化钛促进水泥水化的原因还没有达成共识。文献^[13,20,33,36,48]认为纳米氧化钛促进水泥水化是由于其火山灰效应,但是大部分文献对此持相反意见。Chen等^[30]通过XRD测试证明了添加纳米氧化钛并没有在混凝土内部生成新的物质,由此推断纳米氧化钛在水泥水化过程中是惰性的,并不存在火山灰效应。Folli等^[49]也得出了类似的结论,他们发现,无论在水泥水化早期还是后期,纳米氧化钛都能赋予混凝土光催化性能,因此认为纳米氧化钛颗粒并没有参与水化反应。

混凝土材料的凝结时间会在一定程度上受到纳米氧化钛填料的影响。如Chen等^[30]研究发现混凝土的初凝时间和终凝时间都会由于纳米氧化钛的加入而变短。这是由于具有高比表面的纳米氧化钛会增大混凝土基体的需水量,提高混凝土的粘度,进而缩短混凝土材料的凝结时间。但是,混凝土的工作性会由于其粘度增加而变差^[50]。类似的,Soleymani^[20]研究发现加入纳米氧化钛后混凝土的凝结时间缩短。Zhang等^[32]研究了不同掺量的纳米氧化钛对混凝土凝结时间的影响规律。实验结果表明1%、3%和5%的纳米氧化钛可以分别使混凝土的初凝时间缩短37.9%、63.4%和6.5%。此外,1%、3%和5%的纳米氧化钛可以分别使混凝土的终凝时间缩短15.7%、37.4%和46.2%。他们认为凝结时间降低主要是由于纳米氧化钛的成核效应加速了水泥的溶解和水化产物的析出^[50,51]。

3.2 流变性能

混凝土的流变性能不仅可以影响混凝土拌合物的均匀性和可加工性^[52],而且会影响水泥的水化^[53,54]以及硬化后混凝土的力学性能^[55]。因此,研究混凝土拌合物的流变性能具有重要意义。

一些学者研究了纳米氧化钛对混凝土流变性能的影响规律,如Senff等^[53]研究发现混凝土拌合物的屈服应力和塑性粘度随着纳米氧化钛掺量的增大而显著增加。Gunnellius等^[56]指出氧化钛颗粒会增大拌合物的内聚力。Jiang等^[52]研究了不同种类的纳米氧化钛对混凝土流变性能的影响规律,实验结果表明,拌合物的塑性粘度随着纳米氧化钛掺量的增大而降低,他们认为这是由于球形颗粒在水泥絮凝结构中可以起到润滑和滚珠的作用,此外,

他们研究发现拌合物流变性能不仅与纳米氧化钛的掺量有关,也会受到基体的水灰比、纳米氧化钛超声时间、减水剂含量以及搅拌速度的影响。Li等^[57]研究了不同粒径尺寸(20nm和50nm)、晶相(锐钛相、金红石相和混晶相)以及表面处理的纳米氧化钛(表面 SiO_2 包覆纳米氧化钛和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆纳米氧化钛)对拌合物流变性能的影响规律。实验结果表明,当纳米氧化钛掺量超过0.5 vol%时,纳米氧化钛对拌合物的流变参数(屈服应力和最小粘度)有显著影响。拌合物的屈服应力和最小粘度随着掺入纳米氧化钛颗粒尺寸的变化而变化,粒径较小的纳米氧化钛产生较大的屈服应力和最小粘度。不同晶相的纳米氧化钛复合混凝土拌合物表现出不同的流变行为,金红石相纳米氧化钛复合混凝土拌合物具有最大的屈服应力和最小粘度,而混晶相纳米氧化钛复合混凝土拌合物具有最小的屈服应力和最小粘度。此外,表面 SiO_2 包覆纳米氧化钛由于比表面 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆纳米氧化钛具有更大的静电排斥力,其拌合物的屈服应力和最小粘度均小于表面 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆纳米氧化钛拌合物,如图6所示。

3.3 工作性能

混凝土的工作性包括流动性、粘聚性、充填性、保水性等,是混凝土拌合物能够被顺利运输、浇捣、抹面等主要操作工序的保证。通常,使用坍落度、坍落扩展度以及V形漏斗流动时间来评估混凝土的工作性。如Zhang等^[32]证实混凝土的坍落度会随着纳米氧化钛掺量的增加而下降。当水灰比为0.6时,掺量为1%、3%和5%的纳米氧化钛会使混凝土拌合物的坍落度分别降低2.8%、19.8%和20.8%。根据^[58,59],这种现象与纳米氧化钛的小尺寸效应和高比表面积有关。Meng等^[60]研究了纳米氧化钛对混凝土拌合物工作性的影响规律,实验结果表明纳米氧化钛会损害混凝土的工作性,混凝土的工作性随着纳米氧化钛掺量的增大而下降。Liu等^[61]研究了纳米发现随着混凝土中纳米氧化钛的增加和水灰比的增加,使得混凝土的初凝和终凝时间降低、坍落度和流动性增加(图7)。此外,由于纳米氧化钛的高比表面积,会导致混凝土拌合物的粘度增大进而导致混凝土拌合物的V形漏斗流动时间随着纳米氧化钛的掺入而增加,工作性变差^[62]。

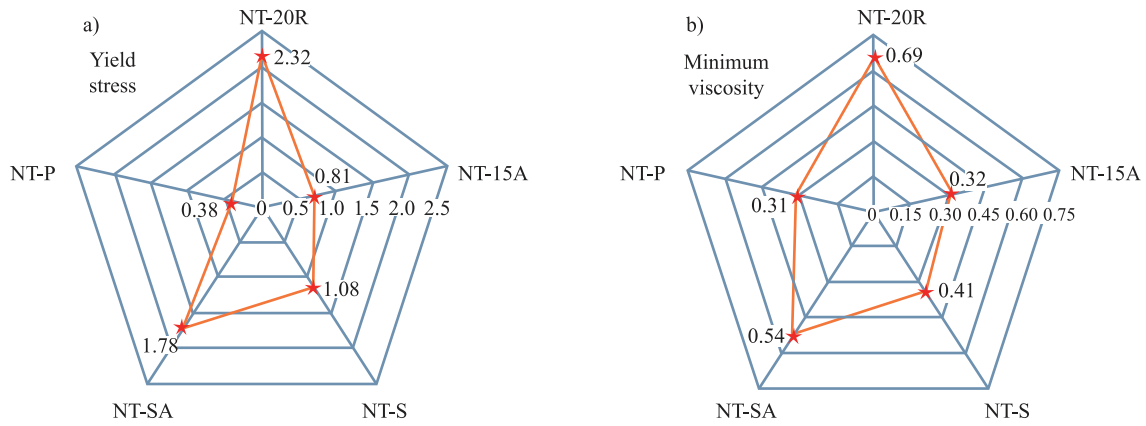


图 6 不同粒径尺寸、晶相以及表面处理的纳米氧化钛复合混凝土屈服应力(a)和最小粘度(b)对比图^[57]

Fig. 6 Comparison of yield stress (a) and minimum viscosity (b) of titanium oxide nanocomposite concrete with different particle size, crystalline phase, and surface treatment^[57]

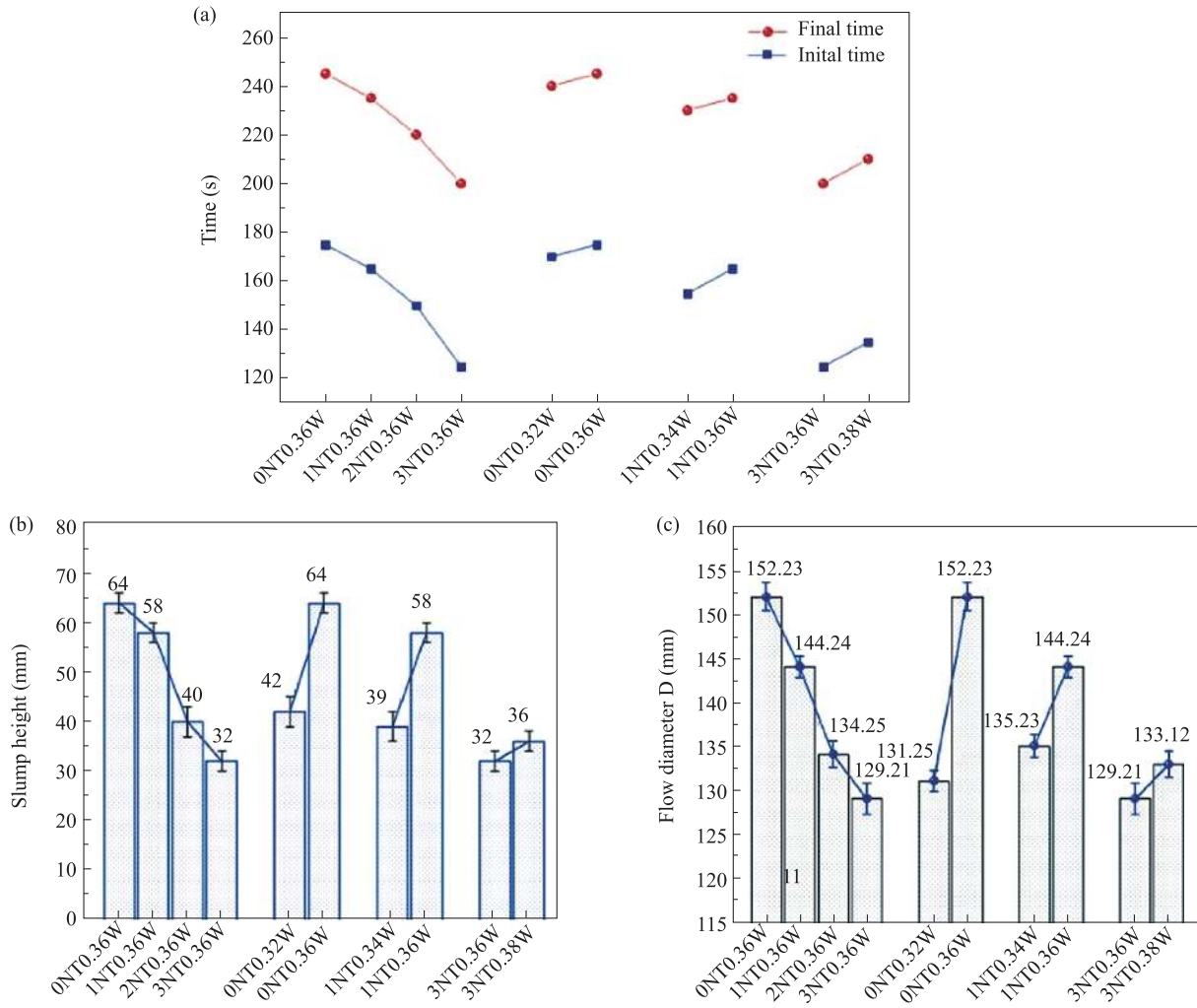


图 7 纳米氧化钛复合混凝土的工作性能:(a)初凝和终凝时间;(b)坍落度;(c)流动性^[61]

Fig. 7 Working properties of titanium oxide nanocomposite concrete: (a) initial and final setting time; (b) slump; (c) fluidity^[61]

在通常情况下,纳米氧化钛会降低混凝土拌合物的工作性。然而,在一些特殊情况下,纳米氧化钛并不会降低混凝土的工作性^[15,43,48,63,64]。例如, Noorvand 等^[15]研究了纳米氧化钛对相同 w/b 比的稻壳灰混凝土拌合物工作性的影响规律。实验结果显示当稻壳灰的含量达到 30% 时,稻壳灰混凝土拌合物的工作性随纳米氧化钛掺量的增加而增大。这可能是由于纳米氧化钛会填充稻壳灰混凝土内部的孔洞,从而减少稻壳灰混凝土拌合物孔隙中的含水量。Fawzy^[43]指出,添加掺量为 0.5% 的纳米氧化钛对石灰石复合混凝土的坍落度没有影响。这可能是由于混凝土内部的石灰石抵消了纳米氧化钛对拌合物工作性的不利影响。Mohseni 等^[64]

研究发现对于水灰比为 0.53 的混凝土拌合物,5% 掺量的纳米氧化钛可以将混凝土拌合物的坍落度提高 5.3%,同时将混凝土拌合物的 V 形漏斗流动时间缩短 3.4 秒。这可能是由于当水灰比较大时,纳米氧化钛吸水对拌合物工作性的负面影响较小,但纳米氧化钛球形颗粒结构会起到滚珠效应,提高混凝土拌合物的工作性。

3.4 力学性能

3.4.1 抗压强度

大多数研究人员指出纳米氧化钛可以在一定程度上提高混凝土的抗压强度。表 3 中总结了纳米氧化钛对混凝土抗压强度的影响规律。

表 3 纳米氧化钛对混凝土抗压强度的提升作用

Table 3 Enhancement influence of nano titanium oxide on the compressive strength of concrete

龄期	对照组混凝土强度 (MPa)	混凝土强度增长量		纳米氧化 钛掺量(%)	参考文献
		绝对增长(MPa)	相对增长(%)		
3 天	23.48	2.28	9.71	0.50	Yang 等 ^[18]
7 天	11.21	3.64	32.47	0.25	Salman 等 ^[13]
		5.57	49.68	0.75	
		4.72	42.11	1.25	
		3.48	31.04	1.75	
		1.50	2.91	0.50	Noorvand 等 ^[15]
28 天	54.4	2.30	4.47	1.00	
		5.50	10.68	1.50	
		10.05	26.34	2.00	Rahim 等 ^[12]
		14.60	38.27	3.00	
		17.30	45.35	4.00	
	38.15	15.05	39.45	5.00	
		13.65	35.78	6.00	
		3.25	12.00	2.00	Salemi 等 ^[31]
		8.12	14.15	0.90	Feng 等 ^[34]
		3.06	10.50	0.25	Salman 等 ^[13]
	29.13	5.63	19.33	0.75	
		4.39	15.07	1.25	
		1.24	4.26	1.75	
		4.30	6.72	0.50	Noorvand 等 ^[15]
		6.50	10.16	1.00	
	33.91	12.20	19.06	1.50	
		9.16	14.80	2.00	Rahim 等 ^[12]
		15.44	25.00	3.00	

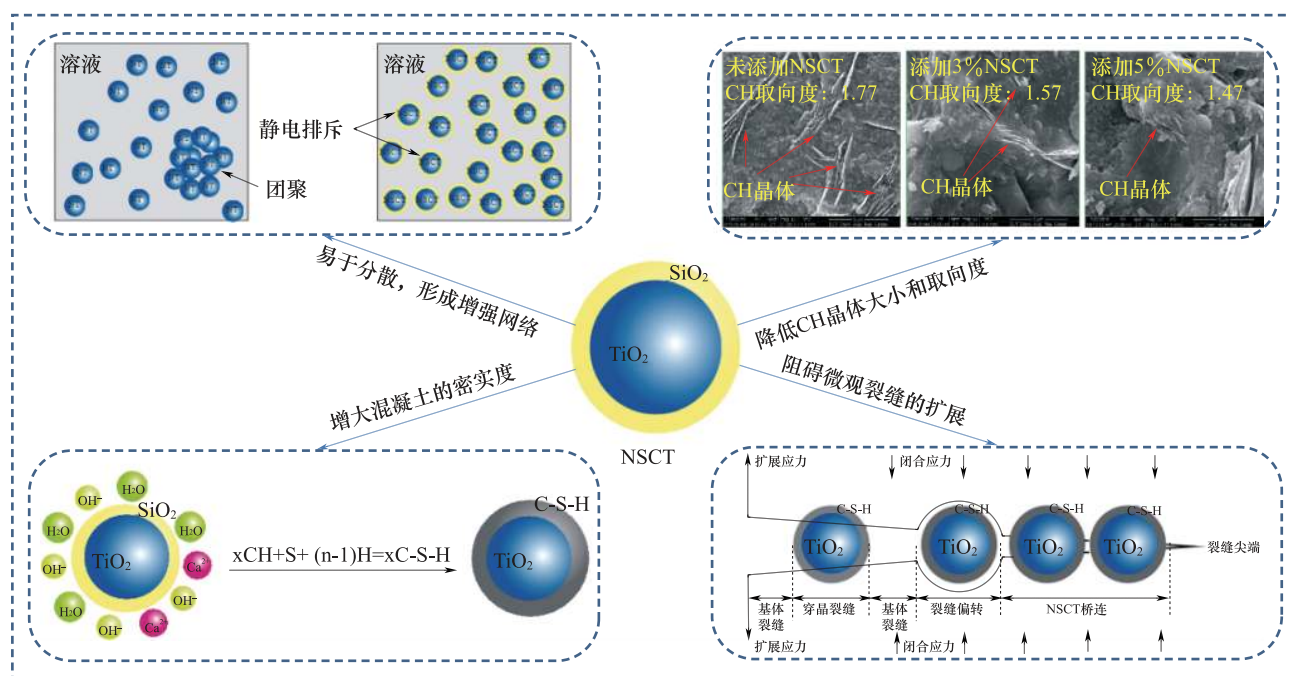
续表

龄期	对照组混凝土强度 (MPa)	混凝土强度增长量		纳米氧化 钛掺量 (%)	参考文献
		绝对增长 (MPa)	相对增长 (%)		
90 天	92.3	17.94	29.00	4.00	Shekari 等 ^[14] Yang 等 ^[18] Salemi 等 ^[31] Noorvand 等 ^[15] Salemi 等 ^[31]
		15.04	24.40	5.00	
		10.48	17.00	6.00	
		21.00	22.75	1.50	
		5.40	9.38	0.50	
		9.56	22.70	2.00	
		4.50	5.91	0.50	
		6.30	8.28	1.00	
		15.5	20.37	1.50	
120 天	47.15	12.73	27.00	2.00	Salemi 等 ^[31]

例如,Rahim 等^[12]研究发现 7 天龄期时 4% 纳米氧化钛复合混凝土的抗压强度为 55.45 MPa,是同龄期对照组混凝土的 1.45 倍。28 天龄期时纳米氧化钛复合混凝土的抗压强度比对照组提高了 29.05%/17.94MPa。Shekari 等^[14]指出由于添加了 1.5% 的纳米氧化钛,水灰比为 0.25 的偏高岭土混凝土 28 天龄期的抗压强度提高了 22.8%。Salemi 等^[31]研究发现掺量为 2% 的纳米氧化钛可以将混凝土的抗压强度提高 12.73MPa/ 27%。他们研究发现这主要是由于纳米氧化钛提高了水泥的水化率,改善了混凝土内部的界面过渡区和微观结构,降低了混凝土的孔隙率。Chen 等^[30]指出无论是在 3 天龄期还是 28 天龄期,纳米氧化钛都会提高混凝土的抗压强度,这与 Noorvand 等^[15]的研究结论一致。Ma 等^[19]测试发现 3% 纳米氧化钛复合混凝土在 28 天龄期时比对照组的抗压强度提高了 65.6%。Zhang 等^[32]研究了平均粒径为 25nm 的纳米氧化钛对混凝土抗压强度的影响规律。试验结果表明,纳米氧化钛可以通过降低混凝土内部的孔隙率来提高混凝土的抗压强度。Yang 等^[18]研究了纳米氧化钛对不同龄期混凝土抗压强度的影响规律,研究发现纳米氧化钛可以分别将 3 天、7 天和 28 天龄期混凝土的抗压强度提高 10%、15% 和 9%。Feng 等^[34]研究发现在 28 天龄期时 0.9% 纳米氧化钛复合混凝土的抗压强度比对照组混凝土增加了 16.12%。根据 Li 等^[27]的研究,掺量为 3% 的纳米氧化钛可以将含 20% 粉煤灰的混凝土抗压强度提高 18.05%。Han 等^[16]的研究结果表明,在混凝土

中掺入表面氧化硅包覆纳米氧化钛(NSCT)可以提升混凝土 3 天和 28 天龄期的抗压强度。其中在 28 天龄期时,NSCT 复合混凝土的抗压强度比对照组混凝土提高了 12.26% (相对增长率)/12.20MPa (绝对增长率)。他们发现使用氧化硅包覆纳米氧化钛可以使纳米氧化钛表面带有负电荷,有利于通过静电排斥的作用在水中进行分散。更重要的是,包覆在纳米氧化钛表面的氧化硅可以与 CH 晶体发生火山灰反应,从而促进水泥的水化,减少有害孔洞的数量,提高混凝土的密实性。此外,由于 NSCT 具有纳米中心效应,其可以通过穿晶断裂或使裂缝发生偏转来达到抑制裂缝扩展以及增韧的效果。并且 NSCT 的掺入可以限制 CH 晶体的尺寸。因此,NSCT 可以显著提高混凝土的力学性能,如图 8 所示。

纳米氧化钛对混凝土抗压强度的提升作用与纳米氧化钛的掺量具有很大的内在关联。因此,有必要进一步研究纳米氧化钛在混凝土内的相对最优掺量。如 Salman 等^[13]采用超声波脉冲速度法评估了不同掺量的纳米氧化钛对混凝土抗压强度的影响规律。研究发现对于 28 天龄期的混凝土,当纳米氧化钛的掺量为 0.75% 时可以将混凝土的抗压强度提高 19.33%。然而,当纳米氧化钛掺量超过 0.75% 时,纳米氧化钛对混凝土的抗压强度的提升作用逐渐降低,当纳米氧化钛掺量达到 1.25% 时,纳米氧化钛复合混凝土的抗压强度仅比对照组混凝土提高 4.27%。这一现象可能是由于,一方面随着纳米氧化钛掺量的增大颗粒之间的平均间距变

图8 纳米氧化硅包覆氧化钛(NSCT)对混凝土的增强机理^[16]Fig. 8 Reinforcement mechanism of concrete by nano silicon oxide coated titanium oxide (NSCT)^[16]

小,不利于水化产物生长到合适的尺寸,另一方面,纳米氧化钛掺量的提高会增大纳米氧化钛粒子团聚的概率,不利于纳米氧化钛对混凝土抗压强度的提升作用。根据 Mohsani 等^[29]的研究结果,当纳米氧化钛掺量超过 1%时,纳米氧化钛可能会由于发生团聚而导致对混凝土抗压强度的提升作用下降。尽管当纳米氧化钛的掺量在 1%~2% 范围内时纳米氧化钛复合混凝土的强度仍然高于对照组混凝土,但这将造成资源浪费。因此,他们认为纳米氧化钛的掺量为 1%时最为合理。在此之后,Mohsani 等^[33]开展了另一项试验来研究不同掺量的纳米氧化钛对稻壳灰混凝土抗压强度的影响规律。与普通混凝土相似的是掺入纳米氧化钛会提高稻壳灰混凝土的抗压强度,但纳米氧化钛的相对最佳掺量从 1%增加到了 5%。这可能是由于混凝土内大量的稻壳灰会导致硅溶出,使混凝土内部结构更加松散。因此,需要更多的纳米氧化钛来改善混凝土内部的微观结构。由于纳米氧化钛具有大的比表面积和不饱和键^[15,18,31,35,60],因而在混凝土基体内部极易发生团聚,而纳米氧化钛的最佳掺量与纳米氧化钛颗粒的团聚程度密切相关,当纳米氧化钛发生团聚时会降低其小尺寸的优势以及其对混凝土的

增强作用,并容易导致混凝土在受力过程中产生应力集中^[65]。

除了纳米氧化钛的掺量之外,纳米氧化钛的粒径也会影响混凝土的抗压强度。如 Chen 等^[30]进行了一系列的实验来研究不同粒径的纳米氧化钛(21nm 和 350nm)对混凝土抗压强度的影响规律。研究发现,21nm 的纳米氧化钛复合混凝土的抗压强度高于 350nm 的纳米氧化钛复合混凝土。除此之外,水灰比也会影响纳米氧化钛对混凝土抗压强度的提升作用。Lee 等^[28]的研究结果表明,当水固比(w/s)为 0.4 时,混凝土的抗压强度随着纳米氧化钛掺量的增大而提高。然而,当 w/s 为 0.6 时,纳米氧化钛的掺量不会影响混凝土的抗压强度。更为特别的是,当 w/s 为 0.5 时,混凝土的抗压强度随着纳米氧化钛掺量的增加而下降。

尽管许多研究者指出,纳米氧化钛对混凝土的力学性能有提升作用,但仍有一些研究者认为纳米氧化钛不能影响混凝土的力学性能^[15],甚至有研究者报道称纳米氧化钛会降低混凝土在 28 天龄期时的力学性能^[35,60]。例如,Meng 等^[60]发现纳米氧化钛会降低混凝土的抗压强度。根据 Behfarnia 等^[35]的研究结果,纳米氧化钛会抑制 C_2S 的水化进而导

致混凝土的抗压强度下降。

3.4.2 抗弯/拉伸强度

研究学者通常使用弯曲强度和拉伸强度来表征混凝土的韧性,表4中列出了纳米氧化钛对混凝土的抗弯/拉伸强度的影响规律。例如,Salman等^[13]报道称混凝土的28天抗弯强度由于掺入了0.5%的纳米氧化钛而提高了15.1%。Ma等^[19]的研究结果表明3%纳米氧化钛复合混凝土在28天龄期时的抗弯强度比对照组提高了61.9%。Yang等^[18]通过抗弯测试研究了纳米氧化钛对不同龄期混凝土抗弯强度的影响规律,研究发现纳米氧化钛复合混凝土在3天、7天和28天的抗弯强度相较于普通混凝土分别提高了25%、25%和38%。他们认为这是由于纳米氧化钛的掺入促进生成了更多的水化产物(如C-S-H和C-A-S-H),进而提高了混凝土的抗弯强度。Feng等^[34]也研究了纳米氧化钛对混凝土抗弯强度的影响规律,试验结果表明由于掺入了0.9%的纳米氧化钛混凝土在28天龄期时的抗弯强度提升了14.15%。Li等^[27]的研究表明由于纳米氧化钛粒子可以改善混凝土的界面过渡区(ITZ),因此在混凝土中添加纳米氧化钛不仅可以使混凝土的长期抗弯强度显著增长,而且可以使混凝土的短期抗弯强度显著增长。Han等^[16]观察到当纳米氧化钛的掺量低于3%时,28天龄期的混凝土抗弯强度随着纳米氧化钛掺量的增加而增加。根据Rahim等的研究结果^[12],添加4%掺量的纳米氧化钛可以使28天龄期时混凝土的抗弯强度和抗拉强度分别提高42.24%和34.6%。Nazari等^[66]研究了不同掺量的纳米氧化钛(0.5%、0.1%、1.5%和2.0%)对混凝土抗弯强度的影响规律,他们观察到混凝土的抗弯强度随着纳米氧化钛掺量的增加而增强,其中相对最佳的纳米氧化钛掺量是

2%,在28天龄期时可以将混凝土的抗折强度提升25%(相对提升率)/1.1MPa(绝对提升)。此外,他们发现混凝土的劈裂拉伸强度也会由于纳米氧化钛的掺入而提升,在28天龄期时1%纳米氧化钛复合混凝土的劈裂抗拉强度可以达到3MPa,而对照组混凝土的劈裂抗拉强度只能达到1.8MPa。

综上所述,纳米氧化钛提升混凝土抗弯强度和抗拉强度主要是由于以下几方面的原因:一方面,由于纳米氧化钛粒子巨大的比表面积和表面能会在其表面吸附水泥水化产物并逐渐生长成含有纳米氧化钛颗粒“核”的聚合物,纳米氧化钛可以通过其纳米中心效应提高混凝土基体的密实度,改善基体的微观结构^[67,68]。另一方面,纳米氧化钛可以通过其纳米核效应和钉扎效应,导致裂纹发生偏转以及抑制裂纹的扩展,从而达到增韧的效果^[16]。

3.4.3 抗冲击性能

在较短的时间内(作用时间通常小于结构自振周期一半)以较大的速度作用在结构上的载荷称为冲击载荷,而当受到的冲击荷载达到一定大小时,混凝土结构往往会发生倒塌。因此,提高混凝土的抗冲击性能是提高混凝土结构安全性的一个重要基础。研究表明,纳米氧化钛可以提高混凝土的抗冲击性能,Wang等^[69]研究了纳米氧化钛对混凝土冲击性能的影响规律,研究发现纳米氧化钛可以将混凝土的冲击韧性提高39.9%,当应变速率在803/s到845/s之间时,纳米氧化钛可以将混凝土的比能吸收率提高246.9%。他们认为纳米氧化钛提高混凝土冲击性能主要是由于以下两方面的原因:①纳米氧化钛的小尺寸效应和填充效应降低了混凝土的原始缺陷,提高了混凝土的密实度;②纳米氧化钛的成核效应可以抑制裂缝的扩展,改善混凝土的界面性能。

表4 纳米氧化钛对混凝土抗弯/拉伸强度的提升作用

Table 4 Enhancement influence of nano titanium oxide on the flexural/tensile strength of concrete

力学性能	混凝土强度增长量								掺量(%)	参考文献
	3 天		7 天		28 天		90 天			
	绝对增长	相对增长	绝对增长	相对增长	绝对增长	相对增长	绝对增长	相对增长		
	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)		
弯曲强度	1.46	51.8	—	—	2.29	51.8	1.91	30.4	1	Ma 等 ^[19]
	1.52	53.9	—	—	2.46	55.7	2.29	36.5	2	

续表

力学性能	混凝土强度增长量								掺量(%)	参考文献
	3 天		7 天		28 天		90 天			
	绝对增长	相对增长	绝对增长	相对增长	绝对增长	相对增长	绝对增长	相对增长		
	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)		
	1.74	61.7	—	—	2.70	61.9	2.77	44.1	3	Yang 等 ^[18] Salma 等 ^[13] Rahim 等 ^[12] Feng 等 ^[34]
	0.80	28.4	—	—	2.35	30.5	1.28	20.4	4	
	0.79	28.0	—	—	2.34	30.3	1.15	18.3	5	
	1.54	24.96	—	—	4.74	37.68	—	—	0.5	
	—	—	0.5	12.8	0.5	9.43	—	—	0.25	
	—	—	1.2	30.8	0.8	15.09	—	—	0.75	
	—	—	0.6	15.4	0.7	13.21	—	—	1.25	
	—	—	0.3	7.7	0.4	7.55	—	—	1.75	
	—	—	—	—	1.80	22.0	—	—	2	
	—	—	—	—	2.80	34.1	—	—	3	
	—	—	—	—	3.30	40.2	—	—	4	
	—	—	—	—	2.80	34.1	—	—	5	
	—	—	—	—	2.55	31.1	—	—	6	
	—	—	—	—	1.90	16.12	—	—	0.9	
抗拉强度	0.30	28.6	—	—	1.69	47.3	1.41	25.2	1	Ma 等 ^[19] Rahim 等 ^[12]
	0.34	32.2	—	—	1.95	59.2	1.63	29.1	2	
	0.54	51.4	—	—	2.29	68.2	2.05	36.6	3	
	0.26	24.8	—	—	1.30	38.7	1.06	18.9	4	
	0.25	23.7	—	—	1.27	37.8	1.01	18.0	5	
	—	—	—	—	0.68	21.3	—	—	2	
	—	—	—	—	0.96	30.0	—	—	3	
	—	—	—	—	1.09	34.1	—	—	4	
	—	—	—	—	0.83	25.9	—	—	5	
	—	—	—	—	0.70	21.9	—	—	6	

3.4.4 抗疲劳性能

混凝土材料在循环荷载作用下某些点产生局部的永久性损伤,并在一定循环次数后形成裂纹,或使裂纹进一步扩展直到完全断裂的现象被称为疲劳现象。在桥面和机场路面等基础设施中,混凝土的抗疲劳性能是影响混凝土可用性和结构完整性的主要威胁之一。

研究表明,纳米氧化钛可以提高混凝土的抗疲劳性能,Li 等^[70]研究了不同掺量纳米氧化钛对混凝土疲劳性能的影响规律,并选用双参数威布尔分布对混凝土的疲劳寿命进行拟合。研究发现相比于 3%掺量的纳米氧化钛,1%掺量的纳米氧化钛对混

凝土疲劳性能的提升效果更好,其可以将混凝土的疲劳寿命提高 41.3%。此外,掺量为 1%和 3%的纳米氧化钛复合混凝土的疲劳极限分别可以达到 88MPa 和 86MPa,分别比对照组混凝土提高 19.4%和 16.6%。

3.5 收缩性能

混凝土在凝结初期和硬化过程中出现的体积缩小现象被称为收缩(主要包括干燥收缩、化学收缩、塑性收缩等),收缩可能会导致混凝土结构的开裂,因此,制定良好的解决方案来控制混凝土的收缩非常重要。

混凝土内部的颗粒级配和水化产物的特性是导致混凝土收缩的主要因素^[67,68,71]。如 Yang 等^[18]通过一系列试验,揭示了纳米氧化钛对碱激发混凝土微应变以及孔隙率的影响规律。如图 9 所示,在湿度为 $90\pm 5\%$ 的条件下,28 天龄期的纳米氧化钛复合碱激发混凝土和对照组碱激发混凝土的应变可以分别达到 1650 微应变和 1400 微应变。在湿度为 $90\pm 5\%$ 的条件下,90 天龄期时纳米氧化钛复合碱激发混凝土和对照组碱激发混凝土的应变可以分别达到 6400 微应变和 5080 微应变。在湿度为 $55\pm 5\%$ 的条件下,90 天龄期时纳米氧化钛复合碱激发混凝土的应变比对照组降低了 27%。实验结果表明,纳米氧化钛可以降低混凝土的微应变,从而提高其抗收缩性能。此外,他们研究发现纳米氧化钛可以明显地减少 1.25~25nm 孔(被认为是造成碱激发混凝土高收缩率的主要原因之一^[42])的比率。在 3 天和 28 天龄期时,碱激发混凝土中 1.25~25nm 孔的比率分别下降了 13.1% 和 10.4%,这些发现也验证了纳米氧化钛可以降低混凝土收缩率的观点。为了明晰纳米氧化钛对混凝土收缩性能的影响规律,Palacios 等^[72]设计了混凝土的干燥收缩实验,实验结果表明无论是在湿度为 50% 条件下还是相对湿度(RH)为 90% 的条件下,纳米氧化钛复合混凝土的抗收缩性能都优于对照组混凝土。然而,一些研究人员对此持相反观点^[36,73]。Kurihara 等^[36]通过混凝土收缩测试发现当环境相对湿度从 100% 下降到 40% 时,掺量为 3% 的纳米氧化钛增大了混凝土的收缩率。他们认为这种现象是由于纳米氧化钛降低了 CH 晶体的尺寸,进而降低了对 C-S-H 凝胶收缩的抑制效果。Hasebe 等^[73]设计了纳米氧化钛复合混凝土的干燥收缩实验,测试发现纳米氧化钛复合混凝土的收缩率高于对照组混凝土。一些研究学者就纳米氧化钛对混凝土收缩的影响规律提出了与上述两种观点都不同的看法。Zhang 等^[32]研究发现由于纳米氧化钛的掺入会促进水泥的水化,因此相比于普通混凝土,纳米氧化钛复合混凝土的收缩率在早龄期(前 6 天)有所增加。而从 6 天到 1 个月,纳米氧化钛复合混凝土的收缩率比对照组混凝土的收缩率要小。这种行为可能与混凝土表面接触角的下降以及由于纳米氧化钛的掺入而导致的孔隙结构细化有关。Collins

等^[74]的观察结果表明,纳米氧化钛会降低混凝土的接触角,细化混凝土的孔隙结构,从而降低混凝土的失水率,提高混凝土的抗收缩性能。然而,纳米氧化钛降低了 CH 晶体的尺寸,也会增大混凝土的收缩率。因此,纳米氧化钛复合混凝土的干燥收缩率与对照组混凝土的干燥收缩率接近。

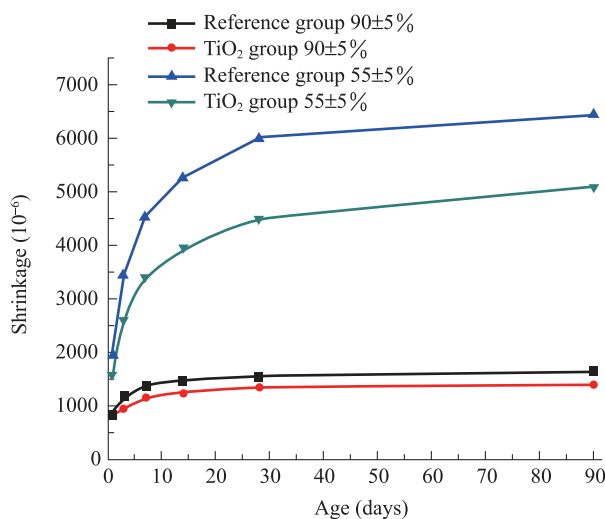


图 9 纳米氧化钛复合碱激发矿渣混凝土在相对湿度在 $55\pm 5\%$ 和 $90\pm 5\%$ 养护条件下的收缩情况^[18]
Fig. 9 Shrinkage of titanium oxide nano composite alkali activated slag concrete under relative humidity at $55\pm 5\%$ and $90\pm 5\%$ curing conditions^[18]

综上所述,纳米氧化钛对混凝土收缩的影响主要受两方面因素影响:一方面,纳米氧化钛可以通过降低混凝土的孔隙率以及混凝土的接触角来提高混凝土的抗收缩性能,另一方面,由于纳米氧化钛会限制 CH 晶体的生长空间进而减小 CH 晶体的尺寸,也会在一定程度上降低对混凝土收缩的抑制。然而,在不同的条件下哪个因素是主导因素目前还不清楚,有必要进行更多的实验来进一步验证纳米氧化钛对混凝土收缩性能的影响规律。

3.6 耐久性能

混凝土的耐久性是指混凝土抵抗各种破坏性因素以及长期保持强度和外观完整性的能力。混凝土结构一旦出现耐久性问题,修复和加固的费用是巨大的。目前,混凝土的破坏主要是由于钢筋的锈蚀、寒冷地区的冻害、环境污染地区的化学侵蚀以及混凝土的碳化。已有研究表明,纳米氧化钛可

以提高混凝土的耐久性能。

3.6.1 抗渗透性能

(1) 抗水渗透性能(吸水性能)

当环境温度下降到一定温度时,混凝土内部孔隙中的水会被冻结,进而对孔隙壁造成压力,而混凝土的吸水性越强,其内部孔隙中吸收的水就会越多,其对混凝土孔隙壁的压力就越大。根据作用力与反作用力理论,混凝土会受到相应产生的拉应力,随着拉应力的不断增大,混凝土内部裂缝就会出现并逐渐扩大直到混凝土破裂^[75],因此混凝土的吸水性也会影响其耐久性。混凝土的吸水性能试验主要包括吸水率试验、吸水系数试验和吸水百分比试验。如 Soleymani^[20]指出,当纳米氧化钛的掺量小于 0.5% 时 28 天龄期混凝土的吸水系数随着纳米氧化钛掺量的增大而降低,其中,0.5% 纳米氧化钛复合混凝土的吸水系数($2.29\text{m}^2/\text{s}$)比对照组混凝土的吸水系数($5.6\text{m}^2/\text{s}$)下降了 59.1%。当纳米氧化钛的掺量超过 0.5% 时,纳米氧化钛复合混凝土的吸水系数随着纳米氧化钛掺量的增加而增大,但是纳米氧化钛复合混凝土的最大吸水系数仍然低于对照组混凝土。她认为混凝土吸水系数的降低主要是由于纳米氧化钛的成核效应和填充效应降低了混凝土中透水孔的数量。这一发现与 Bui 等的研究结果一致^[76]。Naganna 等^[77]发现随着纳米氧化钛掺量增加,混凝土的渗透系数降低(图 10)。Ma 等^[19]的研究结果表明 3% 纳米氧化钛复合混凝土的吸水率仅为对照组混凝土吸水率的 40%~65%。这主要是由于纳米氧化钛可以填充水泥与骨料之间的孔隙^[27,64,78],从而降低混凝土的吸水率^[79]。此外,纳米氧化钛可以通过降低混凝土的孔隙率来减小混凝土的吸水率。根据 Soleymani 的研究^[20],当纳米氧化钛掺量小于 2% 时,7 天龄期的纳米氧化钛复合混凝土吸水率低于对照组混凝土。在 90 天龄期时,0.5% 的纳米氧化钛复合混凝土的吸水率比对照组混凝土下降了 10.95%。研究人员指出,纳米氧化钛的掺入会引起混凝土微观结构的重新排列,改善混凝土内部的界面过渡区。通过失水率测试,Nochaiya 等^[80]发现纳米氧化钛会降低混凝土试件的失水率。综上所述,纳米氧化钛可以降低混凝土的吸水性能,进而提升混凝土的耐久

性能。

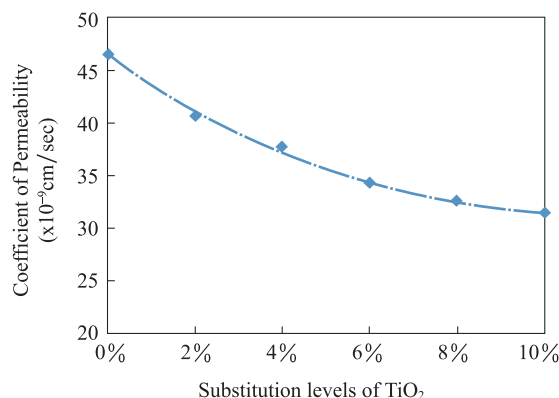


图 10 纳米氧化钛复合混凝土的渗透系数图^[77]

Fig. 10 Permeability coefficient diagram of titanium oxide nanocomposite concrete^[77]

(2) 抗氯离子渗透性能

氯离子侵蚀是导致钢筋混凝土结构性能劣化的主要原因之一,大量研究学者对混凝土的抗氯离子渗透性能开展研究。一些研究人员指出纳米氧化钛对混凝土的抗氯离子渗透性能有较大的影响,如 Mohseni 等^[64]也通过实验研究了纳米氧化钛对混凝土抗氯离子渗透性能的影响规律,研究发现纳米氧化钛会降低混凝土的氯离子渗透性能,并且混凝土的氯离子渗透性能随着纳米氧化钛掺量的增大而下降。其中,对照组混凝土的电通量为 2900 库仑,约为 3% 纳米氧化钛复合混凝土电通量的 1.8 倍。这意味着纳米氧化钛可以将混凝土的氯离子渗透率从中等水平降为低水平^[81]。Zhang 等^[82]指出纳米氧化钛可以通过改善混凝土的孔隙结构来提升混凝土对氯化物的抵抗力。Wang 等^[83]研究发现纳米氧化钛可以提高混凝土的抗氯离子渗透性能,在室温养护条件下,掺量为 1% 和 3% 的纳米氧化钛可以将混凝土的抗氯离子渗透系数分别降低 $0.3 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 。He 等^[84]通过抗氯离子渗透实验证实了纳米氧化钛可以提高混凝土的抗氯离子渗透性能。他们认为这主要是由于以下原因:①纳米氧化钛可以改善混凝土的微观结构,从而降低混凝土微观孔隙的渗透性。②纳米氧化钛可以通过其纳米核效应,促进水化产物的形成和生长。③纳米氧化钛可以通过平行排列来促进高密度 C-S-H 凝胶的形成。

(3) 抗气体渗透性能

混凝土的气体渗透性作为混凝土渗透性的一种表征方法,是衡量混凝土耐久性的重要指标。因此,有必要研究纳米氧化钛对混凝土的气体渗透性的影响规律。如 Ma 等^[19]研究发现混凝土的水蒸气渗透系数会由于掺入 3% 纳米氧化钛而降低 43.9%。此外,一些研究人员发现纳米氧化钛会影响混凝土中裂缝的大小和数量^[18,27,85]。根据 Feng 等^[85]的研究结果,纳米氧化钛可以减少混凝土基体中的裂缝数量,并可以通过促进针状水化产物的生成来降低裂缝的大小。Yang 等^[18]指出在 28 天的龄期时,纳米氧化钛复合混凝土中的裂缝宽度和数量均比对照组混凝土少。Li 等^[27]也得出了类似的结论,他们发现 3% 纳米氧化钛复合混凝土的裂缝宽度和数量都比对照组的混凝土小。由于混凝土的渗透性与混凝土内裂缝大小和数量密切相关,这些研究结果也说明了纳米氧化钛会降低混凝土的气体渗透性。

3.6.2 抗冻融性能

在寒冷地区,冻融循环作用导致混凝土性能劣化的一个重要原因,同时也是混凝土耐久性的指标之一,有必要采取措施来提高混凝土材料的抗冻性能。如 Salemi 等^[31]通过冻融循环实验发现 2% 纳米氧化钛复合混凝土在冻融循环作用下的强度损失仅为 11%,远低于比对照组混凝土的强度损失(100%)低。这种现象可能是由于以下原因:一方面纳米氧化钛作为纳米核会加速水泥的水化生成更多的 C-S-H 凝胶^[27]。另一方面,纳米氧化钛的掺入会降低混凝土内部的孔隙率,导致混凝土在冻融循环过程中受到的孔隙压力降低。因此,纳米氧化钛会改善混凝土的抗冻融性能。

3.6.3 耐磨性能

耐磨性能是混凝土耐久性的重要指标之一,提高混凝土的耐磨性能有利于提高路面行车的安全性和道路的服役寿命。Wang 等^[83]指出纳米氧化钛可以提高混凝土的耐磨性,他们研究发现在室温养护条件下,掺量为 1% 和 3% 的纳米氧化钛可以分别使混凝土的单位面积磨损量降低 30.16% 和 32.32%,在热养护条件下,掺量为 1% 和 3% 的纳米氧化钛可以分别使混凝土的单位面积磨损量降低

26.83% 和 6.50%。

4.6.4 抗侵蚀性能

在污水环境、海洋环境以及空气严重污染地区的混凝土结构会面临化学侵蚀的危险,提高混凝土的抗化学侵蚀性能有利于提高混凝土结构的使用寿命,降低混凝土结构的维修维护成本^[86]。如 Rahim 等^[12]采用加速腐蚀实验比较了不同种类的纳米材料对混凝土抗化学侵蚀性能的影响规律,实验结果显示经过 5% NaCl 溶液浸泡一周后,纳米氧化铝复合混凝土试件、纳米氧化钛复合混凝土试件、纳米氧化硅复合混凝土试件和对照组混凝土试件的腐蚀速率分别为 123.47mpy、78.39mpy、112.03mpy 和 313.89mpy,而经过 5% H₂SO₄ 溶液浸泡一周后,纳米氧化铝复合混凝土试件、纳米氧化钛复合混凝土试件、纳米氧化硅复合混凝土试件和对照组混凝土试件的腐蚀速率分别为 56.18mpy、44.74mpy、44.74mpy 和 89.83mpy。综上所述,相对于纳米氧化铝和纳米氧化硅,纳米氧化钛对混凝土抗化学侵蚀性能的提升作用最高,纳米氧化钛可以将混凝土在 NaCl 溶液和 H₂SO₄ 溶液中浸泡一周的腐蚀速率分别降低 75% 和 50%。他们认为这一现象主要是由于纳米氧化钛可以降低混凝土的孔隙率,提高混凝土的抗渗透性能。Daniyal 等^[87]将不同掺量纳米氧化钛复合混凝土试件和对照组置于自来水、盐水和酸性溶液中发现,暴露在酸性溶液的试件均出现了劣化,而纳米氧化钛复合混凝土试件劣化程度明显降低。Mohseni 等^[29]通过电阻率测试来研究纳米氧化钛对混凝土抗化学侵蚀性能的影响规律。测试结果表明,纳米氧化钛可以有效地提高混凝土的抗化学腐蚀性能,其中 1% 纳米氧化钛复合混凝土的电阻率是对照组混凝土的两倍。Ma 等^[19]对比了纳米氧化钛复合混凝土和对照组混凝土的抗化学侵蚀性能。他们指出纳米氧化钛可以提高混凝土的抗化学侵蚀性能。Mohseni 等^[33]通过超声脉冲速度(UPV)测试观察到纳米氧化钛复合混凝土的 UPV 值随着纳米氧化钛掺量的增加而增加,其中,5% 纳米氧化钛复合混凝土的 UPV 值比对照组混凝土提高了 8%。通常来说,混凝土的抗侵蚀性能与 UPV 值有关,这意味着纳米氧化钛可以提高混凝土的抗化学侵蚀性能。

3.7 功能特性

3.7.1 光催化性能

经济的快速发展极大地提高了人类的物质生活。然而,物质生活的提高往往是以空气污染、自然资源的枯竭、气温升高等环境的破坏为代价的^[88]。一些研究表明,空气污染会增加人类呼吸道感染以及肺功能损伤的风险^[89],这使人们越来越关注空气的治理问题。

作为一种半导体材料,二氧化钛的带隙为 3.2eV,相当于 387nm 波长的光的能量。在高于二氧化钛带隙能量的光的照射下,二氧化钛会吸收光能使其电子从价带跃迁到导带,产生的电子和空穴随后经历复合并转移到他们的受体(图 11)^[90-92]。二氧化钛在紫外光的照射下会产生自由基,进而通过自由基与空气中的一些有害气体发生反应达到净化空气的作用(公式(1~7))^[91,93]。此外,研究人员发现,由于锐钛晶相二氧化钛的禁带宽度以及电子-空穴的还原电极电势相对于金红石晶相和板钛矿晶相更高,因此,锐钛晶相二氧化钛具有更强的光催化活性^[93]。研究人员发现可以使用纳米氧化钛来制备具有光催化性能的纳米氧化钛复合混凝土^[65,94-96]。纳米氧化钛复合混凝土可以在紫外光照射下通过氧化和还原反应将有害气体和有机污染物降解为无害物质,避免产生二次污染(图 12)。因此,纳米氧化钛复合混凝土具有广阔的研究和应用前景^[93,97]。Hunger 等^[98]通过紫外光照射下纳米氧化钛复合混凝土路面砖附近 NO_x 的数据推导出了基于 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型的反应模型,并指出纳米氧化钛复合混凝土可以通过光催化反应来降解 NO_x 。Poon 等^[99]研究了不同纳米氧化钛掺量的纳米氧化钛复合混凝土路面砖对 NO 的去除效果。研究结果表明当纳米氧化钛掺量为 10%,纳米氧化钛复合混凝土对 NO 的去除率最高,可以达到 $4.01\text{mg}/\text{hm}^2$ 。Demeestere 等^[22]探索了纳米氧化钛复合混凝土路面砖降解有机物的可能性,研究发现纳米氧化钛复合混凝土对表面有机物的降解效率可以达到 78%。但是纳米氧化钛复合混凝土的降解活性会随着反应器内相对湿度和气体入口流速的增大而下降。因此,增大气体在反应容器中的停留时间可以提高纳米氧化钛复合混凝土路

面砖的降解活性。Hu 等^[100]研究了纳米氧化钛复合混凝土在紫外光照射下对微生物的抑制/灭杀性能,研究发现微生物的细胞壁和细胞膜被纳米氧化钛复合混凝土生成的活性氧分解,导致胞内物质泄漏细胞死亡。Boonen 等^[101]测试了纳米氧化钛复合混凝土路面砖经紫外光照射 53 分钟后周围 NO 和 NO_x 的浓度变化情况。从测试结果来看,纳米氧化钛复合混凝土路面砖周围的 NO_2 有小幅上升,但 $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ 含量明显下降。Linkous 等^[102]通过在混凝土中掺入纳米氧化钛来抑制霉菌的附着和生长。他们发现 10% 纳米氧化钛复合混凝土可以使霉菌的生长率降低 66%。Guerrini 等^[21]通过两周的空气监测,研究发现纳米氧化钛复合混凝土可以使空气中的 NO_x 降低 45%。

NO_x 的净化过程:



SO_2 的净化过程:

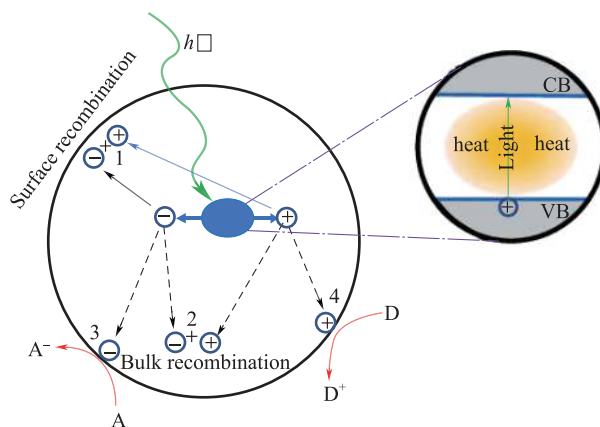
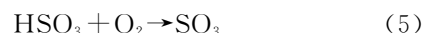


图 11 纳米氧化钛光催化原理图^[92]

Fig. 11 Schematic diagram of nano titanium oxide photocatalysis^[92]

除了赋予混凝土空气净化功能之外,由于纳米氧化钛具有光诱导超亲水性能,其还可以赋予混凝土自清洁功能^[96]。1995 年 TOTO 公司偶然发现纳米氧化钛在紫外光照射下表面羟基会发生重

建^[103],诱导产生超亲水性能。其原理如图 13 所示,在紫外光照射下,Ti 和 O 的原子结合能被削弱产生 e^- 和 h^+ 原子对,因此,在水存在时,纳米氧化钛的 Ti-O-Ti 键容易被水分子破坏形成 Ti-OH 键,从而使二氧化钛表面超亲水形成片状水层。当有雨水存在的时候,纳米氧化钛复合混凝土表面的氧化还原物会被雨水冲走,从而达到自清洁的效果^[104]。因此,使用纳米氧化钛复合混凝土建造的建筑具有自清洁的特性。但是目前光催化纳米氧化钛复合混凝土也面临一些挑战:一方面由于混凝土表面粗糙,部分污染物和光催化反应产物难以被雨水冲走,另一方面,光催化反应只发生在纳米氧化钛复合混凝土表面。因此,使用一段时间后纳米氧化钛复合混凝土可能会由于污染物以及反应产物的遮挡导致其光催化活性下降。定期对混凝土表面进行清洗可能会有助于维持其长期的光催化活性,从这个角度来说,相比于干燥环境,纳米氧化钛复合混凝土可能更适合处在相对潮湿的环境中^[105]。此外,纳米氧化钛复合混凝土表面的碳化(表面形成方解石阻碍纳米氧化钛的暴露)和磨损也可能在一定程度上降低其光催化效率^[97,106-108]。

3.7.2 电学性能

纳米氧化钛的高速率性能、快速充放电性能、循环稳定性等优点,使其在锂电池领域具有良好的应用前景^[100]。除了在电池领域的应用外,一些研究人员发现纳米氧化钛的电学性能也可以被应用到建筑行业中。纳米氧化钛被发现可以影响混凝土的导电性/电阻率^[25,27,64,110,111],如 Han 等^[25]指出,纳米氧化钛可以在水泥中形成导电网络,从而有效降低混凝土的电阻率。熊国宣等^[110]研究了纳米氧化钛复合混凝土的导电性能。研究结果表明,当纳米氧化钛的掺量小于 5% 时,混凝土的导电性能随着纳米氧化钛掺量的增加而下降,5% 纳米氧化钛复合混凝土的电导率可以达到 $57.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。此外,Mohseni 等^[64]研究发现 5% 掺量的纳米氧化钛可以使粉煤灰混凝土试件的电阻率从 $7.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 提高到 $25 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

3.7.3 电磁性能

纳米材料由于其特有的量子尺寸效应和表面效应而成为一种新型微波吸收材料^[112]。作为一种

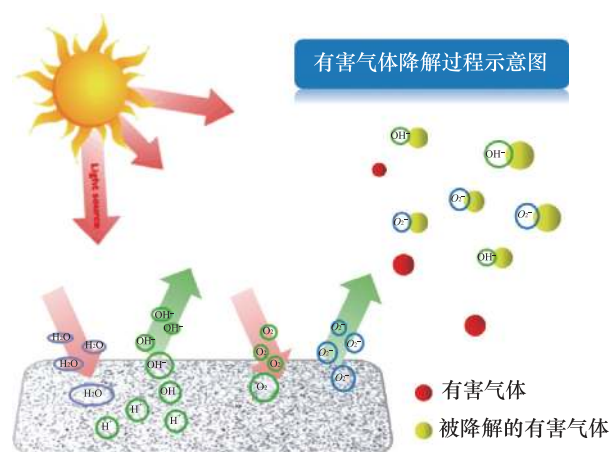


图 12 纳米氧化钛复合混凝土降解有害气体示意图

Fig. 12 Schematic diagram of titanium oxide nanocomposite concrete to degrade harmful gases

纳米材料,纳米氧化钛具有良好的微波吸收性能^[24,113,114]。目前,纳米氧化钛已经被应用于生产具有微波吸收性能的混凝土。例如,平兵^[114]研究了不同掺量的纳米氧化钛(10%、20%和 30%)对混凝土微波吸收性能的影响规律。研究发现 30% 纳米氧化钛复合混凝土试件的微波吸收性能最好。此外,纳米氧化钛复合混凝土试件的厚度对混凝土的微波吸收性能也有影响。在 8GHz~15GHz 的频率范围内,厚度为 20mm 的纳米氧化钛复合混凝土板的反射率低于 -8dB,而厚度为 30mm 的纳米氧化钛复合混凝土板的反射率低于 -9dB。Lu 等^[115]研究了不同掺量的锐钛相纳米氧化钛对混凝土电磁性能的影响规律,研究发现纳米氧化钛复合混凝土的电磁性能会随着纳米氧化钛掺量的变化而改变,在 8~18GHz 频段,5% 纳米氧化钛复合混凝土的电磁吸收性能最好,其最小反射率可达 -12.8dB,其中在 8~8.6GHz 频段,厚度为 20mm 的混凝土板反射率均小于 -10dB。Li 等^[116]研究了不同种类的纳米氧化钛对混凝土在 2~18GHz 频率下的电磁波屏蔽性能与吸收性能的影响规律,探讨了纳米氧化钛的粒径、晶相以及表面处理与混凝土的电磁波屏蔽/吸收性能之间的内在关联。他们认为由于材料对电磁波的吸收性能受材料的“本征损耗”和“结构效应”耦合因素的影响。与未进行表面处理的相同粒径的纳米氧化钛相比,经过表面氧化硅包覆的纳米氧化钛和表面氧化硅氧化铝包覆的纳米氧化钛对水泥基材料电磁波吸收性能的提升效果更好,其

电磁波吸收机理如图 13 所示。熊国宣^[24]研究了在 2~26.5GHz 的频率范围内纳米氧化钛对混凝土吸波性能的影响规律。研究发现 5% 纳米氧化钛复合混凝土在 2~26.5GHz 的最小反射率可以达到 -16.26dB, 反射率小于 -10dB 的连续带宽达到 4.5GHz, 反射率小于 -5dB 的连续带宽可达到 21.1GHz。此外, 纳米氧化钛复合混凝土在 X、KU 和 K 波段均具有良好的微波吸收性能, 且长期吸收性能稳定。

纳米氧化钛复合混凝土的微波吸收机制主要包括以下几个方面: ① 纳米氧化钛的高透射率和高比表面积可以加剧原子和电子的运动, 从而将电磁

能转化为热能。② 混凝土的电磁参数匹配特性会由于纳米氧化钛的掺入而改变。③ 纳米氧化钛的量子尺寸效应可以使其电子能级发生分裂, 分裂的电子能级处于电磁波的范围内 (10^{-2} eV ~ 10^{-5} eV), 进而导致新的吸波通道, 提高了混凝土的微波吸收性能^[24]。④ 在纳米氧化钛表面包覆具有介电损耗能力的物质, 可以与内部纳米氧化钛形成协同效应, 增强整个核壳结构的介电损耗能力, 并且核壳结构会通过界面极化和多重散射来提高对电磁波的吸收和损耗。此外, 由于核壳的组分电导率不同, 在电磁场的作用下, 核壳组分中的电子会由于电磁场的作用而聚集在界面处引起弛豫极化和介电极化。

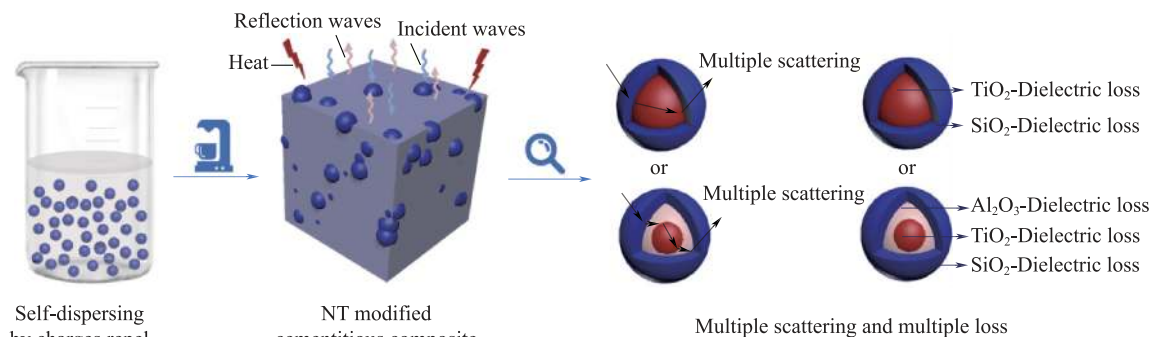


图 13 表面处理纳米氧化钛复合混凝土的电磁波吸收机理图^[116]

Fig. 13 Diagram of electromagnetic wave absorption mechanism of surface treated titanium oxide nanocomposite concrete^[116]

3.7.4 自感知性能

当具有自感知性能的混凝土受到外力作用时, 可以通过其电阻率的变化来对结构进行及时的自诊断, 从而在一定程度上降低甚至避免自然灾害(地震、海啸、强风等)对建筑结构造成的损失。

为了开发具有自感知性能的混凝土, 研究人员尝试在混凝土中掺入纳米氧化钛。如 Han 等^[25]研究发现掺入锐钛矿纳米氧化钛的混凝土具有自感应特性, 其在受力过程中电阻率的变化范围可以达到 7%~10%。Xiao^[117]研究了纳米氧化钛复合混凝土在单调载荷和循环载荷下的自感知性能。研究表明, 纳米氧化钛复合混凝土具有良好的自感知性能, 在单调荷载作用下, 纳米氧化钛复合混凝土的电阻率与压力呈线性关系。此外, 可以通过纳米氧化钛复合混凝土电阻率的变化率来识别其在循环荷载作用下的疲劳损伤情况。

3.7.5 自修复性能

混凝土是基础设施建设中应用最广泛的材料

之一。然而, 混凝土在受到荷载、温度和湿度等作用时容易发生开裂, 从而影响基础设施的安全性和可靠性, 有研究人员发现, 将纳米氧化钛作为功能填料添加到混凝土中, 可以提高混凝土的自修复性能, 进而提高混凝土抵抗外界作用的能力。如 Wang 等^[118]指出纳米氧化硅包覆氧化钛可以提高混凝土的自修复性能。当在水中养护时, 纳米氧化钛可以将混凝土的抗压强度自修复系数从 0.94 提高到 1.26, 提高率达到 34.04%, 同时, 纳米氧化钛可以将混凝土的抗弯强度自修复系数从 0.89 提高到 1.02, 提高率达到 14.61%。此外, 纳米氧化钛功能填料的加入削弱甚至消除了混凝土在二次载荷作用下的 Kaiser 效应。他们认为纳米氧化钛提高混凝土的自修复性能主要是由于以下三方面原因: ① 纳米氧化钛作为成核点, 为未水化的水泥颗粒提供了成核位置; ② 纳米氧化钛在混凝土基体内部形成三维网络结构, 当裂纹遇到纳米氧化钛时可以将裂纹分散到不同的传播方向; ③ 纳米氧化钛表面包

覆的氧化硅具有火山灰反应,会产生额外的水化硅酸钙凝胶,进而提高混凝土的自修复性能。

3.7.6 杀菌性能

纳米氧化钛作为一种氧化型杀菌剂,具有杀菌率高、对人体/水资源无害、广谱抗菌、长效杀菌、成本较低等优点^[119,120]。研究表明,纳米氧化钛对污水中常见的微生物具有抑制/灭杀作用,如硫酸盐还原菌^[121]、金黄色葡萄球菌^[122,127]、大肠杆菌^[122,123,125-129]、枯草芽孢杆菌^[123,127]、曲霉菌^[126]、沙门氏菌^[130]、绿脓杆菌^[125]、暗沟肠杆菌^[131]、藤黄微球菌^[124]、肺炎链球菌^[132]、嗜水气单胞菌^[133]、假单胞菌^[134]、藻类^[135]等。纳米氧化钛不仅在紫外光和自然光下具有杀菌性^[123,128,131,132],其在日光灯和微光,甚至黑暗环境中也具有杀菌性^[122,124,127,136-138]。例如,Adams等^[127]研究发现,粒径为66nm、浓度为1g/L的纳米氧化钛在黑暗环境中对枯草芽孢杆菌的生长表现出显著的抑制作用。陈惜燕等^[122]发现,即使在黑暗环境中,纳米氧化钛也能通过直接接触灭杀微生物。在接触24小时后,纳米氧化钛对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的灭杀率分别达到100%和99.5%。Kangwansupamonkon等^[124]观察

到,在黑暗环境中暴露于磷灰石包覆氧化钛悬浊液中24小时后,金黄色葡萄球菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌的数量分别减少了22.6%和38.7%。

目前,纳米氧化钛作为杀菌剂已经被广泛应用于牙科领域、水处理领域以及油漆领域^[139]。为了制备具有杀菌性能的高抗微生物腐蚀混凝土,研究人员尝试将纳米氧化钛作为杀菌功能填料掺入到混凝土中,如Vishwakama等^[140]指出纳米氧化钛复合粉煤灰混凝土对假单胞菌、镰刀菌、藻类、蓝绿藻和锰氧化细菌都具有抗菌活性。基于生物染色技术,Li等^[141]研究发现纳米氧化钛杀菌填料可通过其杀菌性能赋予高性能混凝土抑制/灭杀微生物的能力。纳米氧化钛复合活性粉末混凝土对其表面微生物的灭杀率和抑制率可以分别达到37.35%和80.93%。此外,Li等^[23]进一步通过海洋暴露实验,证实了纳米氧化钛复合活性混凝土具有良好的微生物抑制/灭杀性能(图14)。Jedrzejczak等^[142]报道1%纳米氧化钛复合混凝土对其表面的蜡状芽孢杆菌和铜绿假单胞菌具有抑制作用。Praveenkuma等^[143]指出掺量为3%的纳米氧化钛复合混凝土具有较好的抗菌性能。

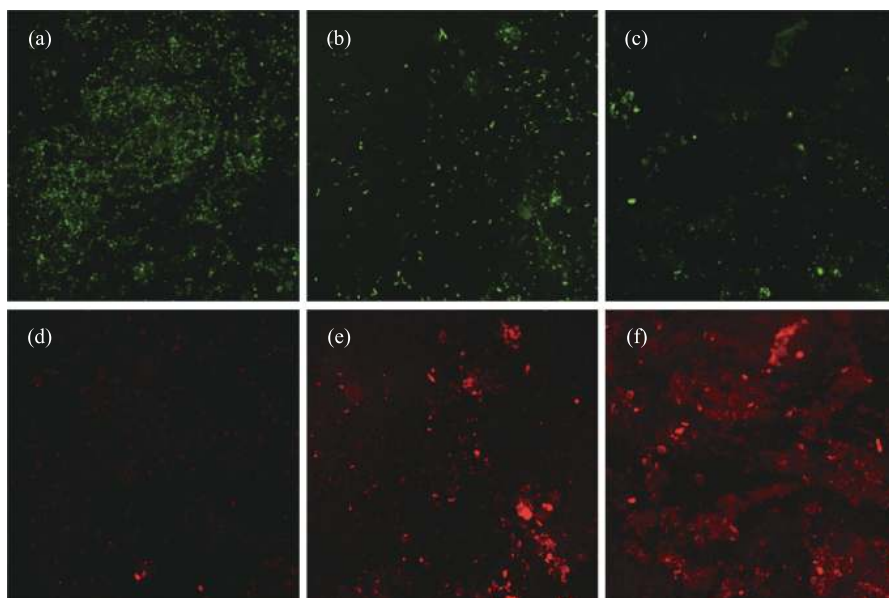


图14 混凝土表面活(绿色)/死(红色)微生物分布图:(a)(d)对照组混凝土;
(b)(e)锐钛相纳米氧化钛复合混凝土;(c)(f)表面氧化硅包覆金红石相纳米氧化钛复合混凝土^[23]

Fig. 14 Distribution of live (green)/dead (red) microorganisms on the concrete surface:

(a)(d) control concrete; (b)(e) rutile-phase titanium oxide nanocomposite concrete;

(c)(f) surface silica-coated rutile-phase titanium oxide nanocomposite concrete^[23]

纳米氧化钛的杀菌机理主要包括以下两方面:
①通过其释放的活性氧攻击微生物(图 15),进而使微生物细胞膜及细胞壁中的蛋白质、肽聚糖和磷脂发生链式分解,影响微生物细胞膜及细胞壁的渗透性,使微生物体内盐类、蛋白质和核酸等重要物质外漏,引起微生物细胞病变^[23,144]。并且,纳米氧化钛中活性氧的产生不依赖于光催化作用^[145,146]。
②通过接触改变微生物的基因组和蛋白质组学特征、阻断微生物呼吸系统和电子传输系统、降低微生物复制能力以及抑制微生物生成三磷酸腺苷(ATP)等,最终导致微生物死亡^[147-149]。

此外,从结构角度分析,氧化钛颗粒尺寸降低

到纳米量级一方面会显著增加其比表面积,进而增大其与周围微生物的相互作用,另一方面,在相同掺量下纳米氧化钛杀菌剂的数量比氧化钛较大尺寸颗粒的数量更多,当具有腐蚀作用的微生物定植于混凝土表面或进入到混凝土内部时,纳米氧化钛与微生物相互作用的概率更高。此外,在其他条件相同的情况下,具有光催化性能的氧化钛粒径越小,光生载流子扩散到其表面的时间越短,光生载流子与微生物发生氧化还原反应的速率越快,其对微生物的抑制/灭杀性能越强。因此,与同种物质较大尺寸颗粒相比,纳米氧化钛表现出更为优异的杀菌性能(图 16)^[150,151]。

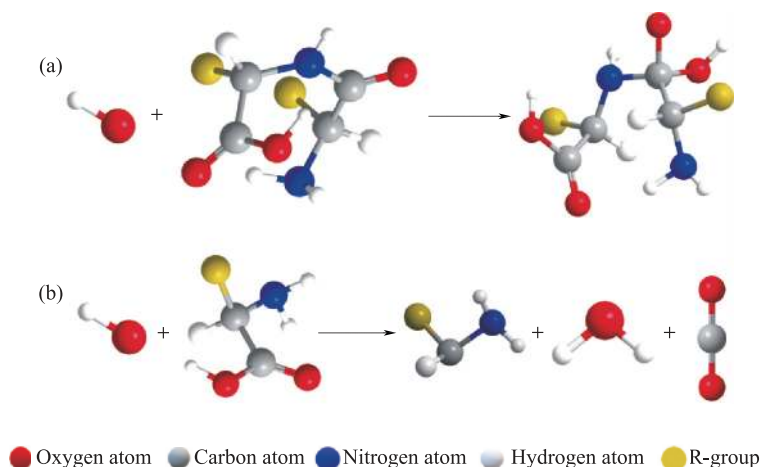


图 15 活性氧攻击微生物细胞膜中肽键(a)与氨基酸(b)的反应式

Fig. 15 Reaction equation of peptide bond (a) and amino acid (b) in microbial cell membrane attacked by reactive oxygen species

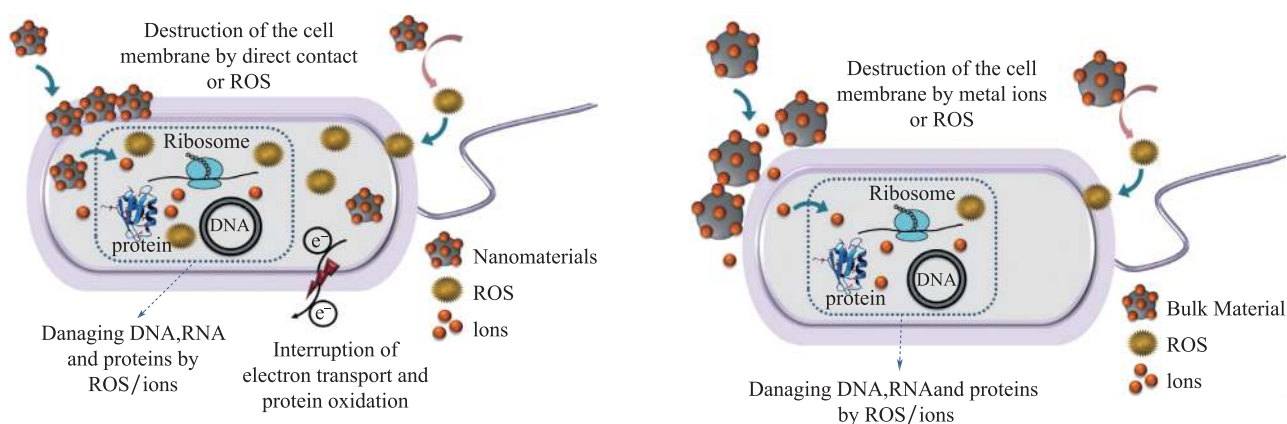


图 16 纳米杀菌剂与同种物质较大尺寸颗粒杀菌机理差异示意图^[150]

Fig. 16 Schematic diagram of the difference in bactericidal mechanism between nanobactericides and larger size particles of the same substance^[150]

4 纳米氧化钛复合混凝土的应用

目前纳米氧化钛复合混凝土的应用还较少,已有应用主要集中在路面材料、外墙材料、节能材料以及内墙材料方面。纳米氧化钛复合混凝土的具体应用主要包括以下五个方面。

4.1 路面材料

位于意大利贝加莫市中心的一个街区使用了纳米氧化钛复合混凝土路面砖重新铺设了总面积约为 12000 m^2 的路面。有研究人员对该处空气中的 NO_x 进行了为期两周的监测。监测结果显示,采用纳米氧化钛复合混凝土路面砖铺装路面后该处附近空气中的 NO_x 含量降低了 45% ^[21]。Boonen

等^[101]在比利时安特卫普市使用纳米氧化钛复合混凝土铺路砖铺设了一条面积为 10.000 m^2 的停车道,并测试了在不同条件下(不同温度、不同湿度、不同紫外线强度和不同接触时间)空气中的 NO_x 下降情况。测试结果表明在温度较高、湿度较低、紫外线强度较高和接触时间较长的条件下, NO_x 的下降更为明显。研究人员在一年后再次对该处空气中的 NO_x 进行测试,试验结果表明,纳米氧化钛复合混凝土路面砖的空气净化效率在一年后仍高达 20% 。日本藤田道路建设株式会社使用氧化钛复合混凝土在东京建了一条面积约为 300 m^2 的公路来将氮氧化物以及 NO_x 降解为硝酸盐,如图 17 所示,测试结果表明该公路区域每天可以去除 NO_x $50\sim 60\text{ mg}$ (相当于 1000 辆汽车排放的)。



图 17 日本东京市的氧化钛复合混凝土路面

Fig. 17 Titanium oxide composite concrete pavement in Tokyo, Japan

4.2 外墙材料

使用纳米氧化钛复合混凝土作为外墙材料,可以吸收外墙表面的有害气体(苯、甲醛、 NO_x 等)和细菌,然后通过其紫外光催化性能和超亲水性能来实现杀菌和除臭功能^[152]。此外,使用纳米氧化钛复合混凝土作为外墙材料可以保持建筑表面的洁净度和光泽度。意大利千禧教堂(Dives in Misericordia)教堂就是采用氧化钛复合混凝土作为内墙和外墙材料,在使用 6 年后(图 18),该教堂内墙和外墙在洁净度和光泽度方面仅有轻微的差异^[153]。

4.3 节能材料

Irie 等^[154]采用纳米氧化钛复合混凝土作为建筑外表面材料,该建筑表面在阳光下会变得超亲



图 18 采用氧化钛复合混凝土建造的意大利千禧教堂

Fig. 18 Italian Millennium Church built with titanium oxide composite concrete

水,天气炎热时将储存的雨水喷洒到建筑外表面,可以在建筑表面形成一层水膜,水膜的蒸发会自行对建筑进行降温,从而节约用于降温的电力能耗(图 19)^[155]。

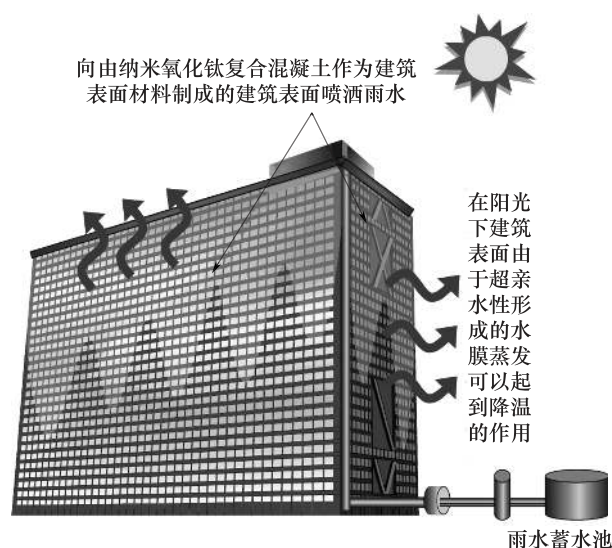


图 19 纳米氧化钛复合混凝土的节能原理图^[154]

Fig. 19 Principle diagram of energy efficiency of titanium oxide nanocomposite concrete^[154]

4.4 内墙材料

使用纳米氧化钛复合混凝土作为内墙材料,可以去除室内甲醛、苯、NO_x 等有害气体改善室内空气质量^[156]。如 Maggos 等^[157]研究了纳米氧化钛复合混凝土对室内 NO_x 的降解作用,他们在室内的三面墙上使用纳米氧化钛复合混凝土,在另一面墙上使用对照组混凝土,测试结果显示,纳米氧化钛复合混凝土墙面周围的 NO_x 气体浓度比对照组混凝土墙面周围的 NO_x 气体浓度低 36.7%~82.0%。

4.5 抗菌材料

纳米氧化钛复合混凝土的抗菌性能可以抑制/灭杀其表面的微生物,降低混凝土结构在污水环境、海洋环境以及地下环境等恶劣环境中受到的微生物腐蚀作用,提高混凝土结构的耐久性能,降低结构全寿命周期成本^[23,141]。此外,将该种具有抗微生物腐蚀性能的功能混凝土应用于净水系统可以起到净化水的作用。病毒威胁着人类生命和健康,当前世界正处于新型冠状病毒

蔓延期,在医院、住宅、学校以及办公场所等基础设施应用该种具有抗微生物腐蚀性能的功能混凝土,可以起到灭杀病毒、防止病毒传播和繁殖的作用,是保护我们的居住环境免受病毒风险的一种新策略^[158,159]。

一些学者研究了纳米氧化钛复合混凝土在恶劣环境下的抗菌性能,探索了纳米氧化钛复合混凝土在恶劣环境下的潜在应用。如 Li 等^[141]将纳米氧化钛与具有优异力学性能和耐久性能的活性粉末混凝土结合,制备了纳米氧化钛复合活性粉末混凝土,并通过宏观测试、微观测试、生物学分析以及化学分析方法研究了纳米氧化钛复合活性粉末混凝土在污水环境中的抗菌性能。研究表明:纳米氧化钛杀菌填料可通过其杀菌性能赋予活性粉末混凝土抑制/灭杀微生物的能力。纳米氧化钛改性活性粉末混凝土对其表面微生物的灭杀率可以达到 37.35%,远超过其他种类杀菌剂对混凝土杀菌性能的提升效果^[160],例如十二烷基二甲基苄基氯化铵(11.36%)、钨酸钠(12.21%)和铜酞菁(25.88%)。纳米氧化钛改性活性粉末混凝土对其表面微生物的抑制率可以达到 80.93%,远超过其他种类杀菌剂对混凝土抑菌性能的提升效果^[160],例如十二烷基二甲基苄基氯化铵(42.42%)、氧化锌(68.40%)和钨酸钠(64.94%)。经高浓度强化污水腐蚀后,纳米氧化钛杀菌填料的掺入可以使活性粉末混凝土的表面粗糙度、质量损失和蚀变层深度分别降低 62.57%、15.48%和 18.44%。在 0~3mm 和 3~6mm 的蚀变层内,纳米氧化钛杀菌填料的掺入可以使活性粉末混凝土的 pH 值分别增大 11.45%和 23.62%(图 20)^[141]。

为了进一步验证纳米氧化钛复合活性粉末混凝土在真实暴露环境下的抗菌性能,Li 等^[23]将制备的纳米氧化钛复合活性粉末混凝土放置到海洋全浸区。研究发现,经过近 2 年的暴露龄期后纳米氧化钛复合活性粉末混凝土对其表面微生物的去除率和抑制率分别可以达到 76.98%和 96.81%,这说明纳米氧化钛复合活性粉末混凝土具有长期的抗菌性能。Li 等^[23]认为这主要是由于纳米氧化钛填料大量存在于混凝土内部,当混凝土试件表面在海水作用下局部脱落后,内部的纳米氧化钛填料会继续暴露出来起到抗菌的作用,因此,与表面使用杀

菌功能涂层保护的混凝土相比,纳米氧化钛复合活性粉末混凝土具有更长的抗菌时效以及更高的抗

海洋微生物腐蚀性能,在海洋环境中具有良好的应用潜力(图 21)。

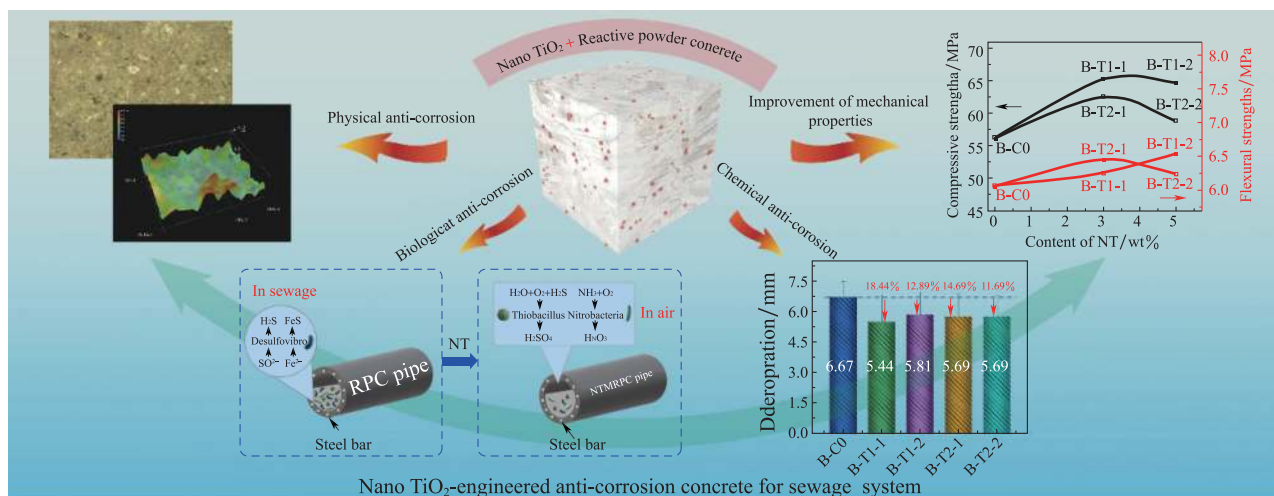


图 20 用于污水系统的纳米氧化钛复合活性粉末混凝土^[141]

Fig. 20 Titanium oxide nano composite activated powder concrete for sewage system^[141]

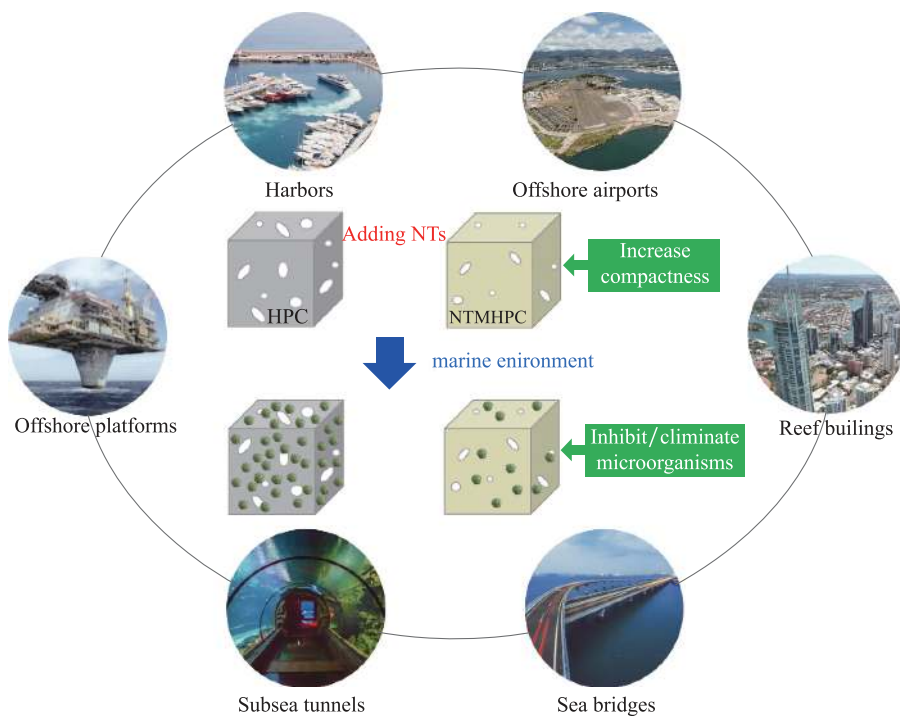


图 21 纳米氧化钛复合混凝土在海洋环境中的抗菌机理和潜在应用^[23]

Fig. 21 Antibacterial mechanism and potential applications of titanium oxide nanocomposite concrete in the marine environment^[23]

5 面临的挑战和发展策略

纳米氧化钛已经被证实可以从纳米尺度到宏观尺度对混凝土产生影响,从而使纳米氧化钛复合

混凝土具有高性能和多功能性,即实现结构-功能一体化。纳米氧化钛对混凝土的作用机理主要来自两个方面:自身优异的力学性能(高硬度)、电学性能(高介电常数)、热学性能(耐候性)、光催化性能

(自清洁性和光催化性)、电磁性能(紫外线屏蔽与吸收)、杀菌性能以及形貌特征(零维)。此外,纳米氧化钛会促进水泥水化,优化 C-S-H 凝胶结构,形成超细密的水化产物,改善界面过渡区和孔隙结构,降低微纳米级孔隙数量,降低自生收缩。

然而,作为一种新型材料,纳米氧化钛复合混凝土从复合机制、制备、结构、性能以及最终应用仍面临着许多挑战。例如,不同研究团队之间存在差异巨大,甚至互相矛盾的研究结果。因此,需要进一步研究纳米氧化钛对混凝土的影响规律。此外,目前关于纳米氧化钛对混凝土的复合机制的解释通常是填充效应、成核效应、纳米中心效应、促进水泥水化以及改善界面过渡区的作用。虽然已经提出了一些假设,但只有部分假设得到了充分的证据支持,其余的假设还需要进一步验证。因此,需要建立一个系统的机制框架,揭示微观现象与混凝土宏观性能之间的关联性,使模型能够定量分析纳米氧化钛对混凝土性能的影响。此外,如何高效地制备纳米氧化钛复合混凝土是另一个主要挑战。以往的研究表明,纳米氧化钛复合混凝土的性能对纳米氧化钛的掺量和分散效果以及混凝土的配合比都非常敏感。最后,目前对纳米氧化钛复合混凝土的研究通常局限于实验室,缺乏对纳米氧化钛复合混凝土的工程应用。因此,该新型材料的力学性能、耐久性能、功能性能以及构件和结构的设计方法都值得深入研究,以促进其工程应用。

纳米氧化钛的应用有助于混凝土材料性能的调控和设计,降低混凝土的生产和生态成本,延长工程基础设施的使用寿命,并减少混凝土的环境足迹(特别是碳足迹)。随着科学技术的不断进步,作为一种新型可持续混凝土,纳米氧化钛复合混凝土将变得更经济、更强韧、更耐用、多功能/智能。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] 王欣悦,丁思齐,董素芬,等. 混凝土可持续发展:应对碳排放引起气候变化危机[J]. 工程材料与结构, 2022, 1(1):1-14.
<https://doi.org/10.48014/ems.20220728001>.
- [2] De Larrard F. Concrete mixture proportioning: a scientific approach[M]. CRC Press, 1999.
<https://doi.org/10.1201/9781482272055>.
- [3] Han B, Sun S, Ding S, et al. Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 70:69-81.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.12.002>.
- [4] Lee B Y. Effect of titanium dioxide nanoparticles on early age and long term properties of cementitious materials [M]. Georgia Institute of Technology, 2012.
- [5] Lawrence P, Cyr M, Ringot E. Mineral admixtures in mortars: effect of inert materials on short-term hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(12): 1939-1947.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00183-2).
- [6] DAlessandro A, Ubertaini F, Laflamme S, et al. Towards smart concrete for smart cities: Recent results and future application of strain-sensing nanocomposites[J]. Journal of Smart Cities, 2015, 1(1):1-12.
<https://doi.org/10.18063/JSC.2015.01.002>.
- [7] Zelić J, Rušić D, Veža D, et al. The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(10):1655-1662.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00374-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00374-4).
- [8] Feynman R. There's plenty of room at the bottom[M]. Feynman and Computation. CRC Press, 2018:63-76.
- [9] Ma P C, Siddiqui N A, Marom G, et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(10): 1345-1367.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>.
- [10] Li L, Yang F, Ye G J, et al. Quantum Hall effect in black phosphorus two-dimensional electron system[J]. Nature Nanotechnology, 2016, 11(7):593-597.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2016.42>.
- [11] Colston S L, O'Connor D, Barnes P, et al. Functional micro-concrete: The incorporation of zeolites and inorganic nano-particles into cement micro-structures[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(12):1085-1088.
<https://doi.org/10.1023/A:1006767809807>.
- [12] Rahim A, Nair S R. Influence of nano-materials in high strength concrete[J]. Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences, 2016, 974:15-21.

- [13] Salman M M, Eweed K M, Hameed A M. Influence of partial replacement TiO_2 nanoparticles on the compressive and flexural strength of ordinary cement mortar [J]. *Al-Nahrain Journal for Engineering Sciences*, 2016, 19(2): 265-270.
- [14] Shekari A H, Razzaghi M S. Influence of nano particles on durability and mechanical properties of high performance concrete [J]. *Procedia Engineering*, 2011, 14: 3036-3041.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.07.382>.
- [15] Noorvand H, Ali AAA, Demirboga R, et al. Incorporation of nano TiO_2 in black rice husk ash mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 47: 1350-1361.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.066>.
- [16] Han B, Li Z, Zhang L, et al. Reactive powder concrete reinforced with nano SiO_2 -coated TiO_2 [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148: 104-112.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.065>.
- [17] Nazari A, Riahi S. The effect of TiO_2 nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 528(2): 756-763.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.074>.
- [18] Yang L, Jia Z, Zhang Y, et al. Effects of nano- TiO_2 on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 57: 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.cemcocomp.2014.11.009>.
- [19] Ma B, Li H, Mei J, et al. Effects of nano- TiO_2 on the toughness and durability of cement-based material [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015: 583106.
<https://doi.org/10.1155/2015/583106>.
- [20] Soleymani F. Assessments of the effects of limewater on water permeability of TiO_2 nanoparticles binary blended palm oil clinker aggregate-based concrete [J]. *Journal of American Science*, 2012, 8(5): 698-702.
- [21] Guerrini G L, Peccati E. Photocatalytic cementitious roads for depollution [C]. *International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, 2007: 179-186.
- [22] Demeestere K, Dewulf J, De Witte B, et al. Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO_2 [J]. *Building and Environment*, 2008, 43(4): 406-414.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2007.01.016>.
- [23] Li Z, Dong S, Ashour A, et al. On the incorporation of nano TiO_2 to inhibit concrete deterioration in the marine environment [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(13): 135704.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac3f55>.
- [24] 熊国宣. 水泥基复合吸波材料 [D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
<https://doi.org/10.7666/d.w014742>.
- [25] Han B, Yu X, Ou J. Self-sensing concrete in smart structures [M]. *Butterworth-Heinemann*, 2014.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800517-0.00001-0>.
- [26] 富永祥, 林广义, 汪传生. 超声分散制备环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料研究 [J]. *工程塑料应用*, 2009, 37(05): 5-8.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-3539.2009.05.002>.
- [27] Li Z, Han B, Yu X, et al. Effect of nano-titanium dioxide on mechanical and electrical properties and microstructure of reactive powder concrete [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(9): 095008.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa87db>.
- [28] Lee B Y, Jayapalan A R, Kurtis K E. Effects of nano- TiO_2 on properties of cement-based materials [J]. *Magazine of Concrete Research*, 2013, 65(21): 1293-1302.
<https://doi.org/doi:10.1680/mac.13.00131>.
- [29] Mohseni E, Mehrinejad M, Azar H, et al. Effectiveness of nano- TiO_2 and fly ash in concrete [J]. *Tech. J. Eng. Appl. Sci*, 2015, 5: 101-107.
- [30] Chen J, Kou S, Poon C. Hydration and properties of nano- TiO_2 blended cement composites [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(5): 642-649.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.009>.
- [31] Salemi N, Behfarnia K, Zaree S. Effect of nanoparticles on frost durability of concrete [J]. *Asian Journal of Civil Engineering*, 2014: 411-420.
- [32] Zhang R, Cheng X, Hou P, et al. Influences of nano- TiO_2 on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 81: 35-41.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.003>.
- [33] Mohseni E, Naseri F, Amjadi R, et al. Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano- TiO_2 and rice husk ash [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114: 656-664.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.13>.

- [34] Feng L C, Gong C W, Wu Y P, et al. The study on mechanical properties and microstructure of cement paste with nano-TiO₂ [C]. *Advanced Materials Research*, 2013:477-481.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.629.477>.
- [35] Behfarnia K, Azarkeivan A, Keivan A. The effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on physical and mechanical properties of normal concrete[J]. *Asian Journal of Civil Engineering*, 2013:517-531.
- [36] Kurihara R, Maruyama I. Influences of nano-TiO₂ particles on alteration of microstructure of hardened cement[J]. *Technical Paper*, 2016, 38:219-224.
- [37] Gartner E M, Jennings H M. Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(10):743-749.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04874.x>.
- [38] Damidot D, Nonat A. C₃S hydration in diluted and stirred suspensions: (I) study of the two kinetic steps [J]. *Advances in Cement Research*, 1994, 6 (21): 27-35.
<https://doi.org/10.1680/adcr.1994.6.21.27>.
- [39] Barret P, Bertrandie D. Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca₃SiO₅ and βCa₂SiO₄ [J]. *Journal De Chimie Physique*, 1986, 83: 765-775.
<https://doi.org/10.1051/jcp/1986830765>.
- [40] Wang J, Han B, Li Z, et al. Effect investigation of nanofillers on CSH gel structure with Si NMR[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019, 31(1):04018352.
<https://doi.org/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0002559>.
- [41] Han B, Zhang L, Zeng S, et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 95: 100-109.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.008>.
- [42] Collins F, Sanjayan J G. Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30 (9): 1401-1406.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00327-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00327-6).
- [43] Fawzy Y. Effect of nano-titanium on properties of concrete made with various cement types[J]. *American Journal of Science*, 2016, 12(4):116-126.
- [44] Wang J, Dong S, Zhou C, et al. Investigating pore structure of nano-engineered concrete with low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56:243-259.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05268-0>.
- [45] Jayapalan A, Lee B, Kurtis K. Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement, *Nanotechnology in construction 3*: Springer, 2009:267-273.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-00980-8_35.
- [46] Li N, Wang W, Ye J, et al. Short age direct shear behavior of seashore soft soil reinforced by cement and nanotitanium dioxide[J]. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 2015, 20(3):1087-1093.
- [47] Liu J, Li Q, Xu S. Influence of nanoparticles on fluidity and mechanical properties of cement mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 101:892-901.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.149>.
- [48] Zhao S, Sun W. Nano-mechanical behavior of a green ultra-high performance concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 63:150-160.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.029>.
- [49] Folli A, Pochard I, Nonat A, et al. Engineering photocatalytic cements: understanding TiO₂ surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(10):3360-3369.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03838.x>.
- [50] Lothenbach B, Scrivener K, Hooton R. Supplementary cementitious materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(12):1244-1256.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.
- [51] Hubler M H, Thomas J J, Jennings H M. Influence of nucleation seeding on the hydration kinetics and compressive strength of alkali activated slag paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(8):842-846.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.04.002>.
- [52] Jiang S, Shan B, Ouyang J, et al. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 158: 786-800.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.072>.
- [53] Senff L, Hotza D, Lucas S, et al. Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 532:354-361.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.102>.

- [54] Talero R, Pedrajas C, González M, et al. Role of the filler on Portland cement hydration at very early ages: Rheological behaviour of their fresh cement pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 151: 939-949.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.006>.
- [55] Varhen C, Dilonardo I, de Oliveira Romano, et al. Effect of the substitution of cement by limestone filler on the rheological behaviour and shrinkage of microconcretes [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 125: 375-386.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.062>.
- [56] Gunnelius K R, Lundin T C, Rosenholm J B, et al. Rheological characterization of cement pastes with functional filler particles[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 65: 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.010>.
- [57] Li H, Ding S, Zhang L, et al. Effects of particle size, crystal phase and surface treatment of nano-TiO₂ on the rheological parameters of cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 239: 117897.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117897>.
- [58] Zapata L, Portela G, Suárez O, et al. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 41: 708-716.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.025>.
- [59] Mukharjee B B, Barai S V. Influence of nano-silica on the properties of recycled aggregate concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 55: 29-37.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.003>.
- [60] Meng T, Yu Y, Qian X, et al. Effect of nano-TiO₂ on the mechanical properties of cement mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 29: 241-245.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.047>.
- [61] Liu Q, Jiang Q, Huang M, et al. The fresh and hardened properties of 3D printing cement-base materials with self-cleaning nano-TiO₂: An exploratory study [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134804.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134804>.
- [62] 张茂花. 纳米路面混凝土的全寿命性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
<https://doi.org/10.7666/d.D271875>.
- [63] Birgisson B, Mukhopadhyay A K, Geary G, et al. Nanotechnology in concrete materials; a synopsis[J]. *Transportation Research Circular*, 2012(E-C170).
- [64] Mohseni E, Miyandehi B M, Yang J, et al. Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 84: 331-340.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>.
- [65] Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete-a review[J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24 (11): 2060-2071.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>.
- [66] Nazari A, Riahi S, Riahi S, et al. Improvement the mechanical properties of the cementitious composite by using TiO₂ nanoparticles[J]. *Journal of American Science*, 2010, 6(4): 98-101.
- [67] Han B, Wang Y, Dong S, et al. Smart concretes and structures: A review[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2015, 26(11): 1303-1345.
<https://doi.org/10.1177/1045389x15586452>.
- [68] Jiang S, Zhou D, Zhang L, et al. Comparison of compressive strength and electrical resistivity of cementitious composites with different nano- and micro-fillers [J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2018, 18(1): 60-68.
<https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.05.010>.
- [69] Wang J, Dong S, Wang D, et al. Enhanced impact properties of concrete modified with nanofiller inclusions [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019, 31 (5): 04019030.
<https://doi.org/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0002659>.
- [70] Li L, Zheng Q, Wang X, et al. Modifying fatigue performance of reactive powder concrete through adding pozzolanic nanofillers[J]. *International Journal of Fatigue*, 2022, 156: 106681.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106681>.
- [71] Aly T, Sanjayan J G. Mechanism of early age shrinkage of concretes[J]. *Materials and Structures*, 2009, 42(4): 461-468.
<https://doi.org/10.1617/s11527-008-9394-6>.
- [72] Palacios M, Puertas F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(5): 691-702.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.021>.
- [73] Hasebe M, Eda Hiro H. Experimental studies on strength, durability and antifouling properties of concrete using TiO₂

- as admixture[J]. *Cement Science and Concrete Technology*, 2013, 67(1):507-513.
<https://doi.org/10.14250/cement.67.507>.
- [74] Collins F, Sanjayan J G. Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete containing porous coarse aggregate[J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(4):607-610.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00203-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00203-8).
- [75] 杨文萃. 无机盐对混凝土孔结构和抗冻性影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
<https://doi.org/10.7666/d.D257682>.
- [76] Bui D, Hu J, Stroeve P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2005, 27(3):357-366.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.05.002>.
- [77] Naganna S R, Jayakesh K, Anand V. Nano-TiO₂ particles: a photocatalytic admixture to amp up the performance efficiency of cementitious composites[J]. *Sādhanā*, 2020, 45(1):1-13.
<https://doi.org/10.1007/s12046-020-01515-x>.
- [78] Tattersall G, Baker P. An investigation on the effect of vibration on the workability of fresh concrete using a vertical pipe apparatus[J]. *Magazine of Concrete Research*, 1989, 41(146):3-9.
<https://doi.org/10.1680/mac.1989.41.146.3>.
- [79] Wee T, Suryavanshi A K, Tin S. Evaluation of rapid chloride permeability test(RCPT) results for concrete containing mineral admixtures[J]. *Materials Journal*, 2000, 97(2):221-232.
[https://doi.org/10.1016/S0886-7798\(00\)00048-1](https://doi.org/10.1016/S0886-7798(00)00048-1).
- [80] Nochaiya T, Chaipanich A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6):1941-1945.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.030>.
- [81] Standard specification for compressive strength of mortars. ASTM C-1202. 2007.
- [82] Zhang L, Ding S, Sun S, et al. Nano-scale behavior and nano-modification of cement and concrete materials. *Advanced research on nanotechnology for civil engineering applications*[M]. 2016:28-79.
<https://doi.org/10.4018/978-1-5225-0344-6.ch002>.
- [83] Wang D, Zhang W, Ruan Y, et al. Enhancements and mechanisms of nanoparticles on wear resistance and chloride penetration resistance of reactive powder concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 189:487-497.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.041>.
- [84] He X, Shi X. Chloride permeability and microstructure of Portland cement mortars incorporating nanomaterials[J]. *Transportation Research Record*, 2008, 2070(1):13-21.
<https://doi.org/10.3141/2070-03>.
- [85] Feng D, Xie N, Gong C, et al. Portland cement paste modified by TiO₂ nanoparticles: a microstructure perspective[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(33):11575-11582.
<https://doi.org/10.1021/ie4011595>.
- [86] 陈波, 王伟鱼, 丰雨秋, 等. 蒸养条件下矿粉、粉煤灰对高铁相硅酸盐水泥基材料毛细孔和抗侵蚀性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(01):162-169.
<https://www.doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2023.01.005>.
- [87] Daniyal M, Akhtar S, Azam A. Effect of nano-TiO₂ on the properties of cementitious composites under different exposure environments[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6):6158-6172.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.010>.
- [88] Han B, Zhang L, Ou J. Smart and multifunctional concrete toward sustainable infrastructures[M]. Springer, 2017.
<https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9>.
- [89] Guo M Z, Ling T C, Poon C S. Nano-TiO₂-based architectural mortar for NO removal and bacteria inactivation: Influence of coating and weathering conditions[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 36:101-108.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.006>.
- [90] Fujishima A, Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, 9(5-6):750-760.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>.
- [91] Tung W S, Daoud W A. Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(22):7858-7869.
<https://doi.org/10.1039/c0jm03856c>.
- [92] Liu B, Wu H, Parkin I P. New insights into the fundamental principle of semiconductor photocatalysis[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(24):14847-14856.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02145>.
- [93] Shen S, Burton M, Jobson B, et al. Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for

- a greener urban road environment[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 35: 874-883.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.097>.
- [94] Senff L, Ascensao G, Hotza D, et al. Assessment of the single and combined effect of superabsorbent particles and porogenic agents in nanotitania-containing mortars [J]. *Energy and Buildings*, 2016, 127: 980-990.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.06.048>.
- [95] Chen J, Poon C S. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications[J]. *Building and Environment*, 2009, 44(9): 1899-1906.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002>.
- [96] Guo M Z, Maury-Ramirez A, Poon C S. Self-cleaning ability of titanium dioxide clear paint coated architectural mortar and its potential in field application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3583-3588.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.079>.
- [97] Kamitani K, Murata Y, Tawara H, et al. Air purifying pavement: development of photocatalytic concrete blocks[C]. *International Symposium on Cement and Concrete*, 1998: 751-755.
- [98] Hunger M, Brouwers H, Ballari M D L M. Photocatalytic degradation ability of cementitious materials: A modeling approach[C]. *Proceedings of 1st International Conference on Microstructure related Durability of Cementitious Composites*, Nanjing, China, 2008.
- [99] Poon C S, Cheung E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(8): 1746-1753.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.018>.
- [100] Hu C, Lan Y, Qu J, et al. Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(9): 4066-4072.
<https://doi.org/10.1021/jp0564400>.
- [101] Boonen E, Beeldens A. Recent photocatalytic applications for air purification in Belgium [J]. *Coatings*, 2014, 4(3): 553-573.
<https://doi.org/10.3390/coatings4030553>.
- [102] Linkous C A, Carter G J, Locuson D B, et al. Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO₂, WO₃, and cocatalyst modifications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(22): 4754-4758.
<https://doi.org/10.1021/es001080+>.
- [103] Wang R, Sakai N, Fujishima A, et al. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(12): 2188-2194.
<https://doi.org/10.1021/jp983386x>.
- [104] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces [J]. *Nature*, 1997, 388(6641): 431-432.
<https://doi.org/10.1038/41233>.
- [105] Yu C M. Deactivation and regeneration of environmentally exposed titanium dioxide (TiO₂) based products [M]. *Department of Chemistry, Chinese University of Hong Kong*, 2003.
- [106] Guo M Z, Poon C S. An effective way to incorporate nano-TiO₂ in photocatalytic cementitious materials [J]. *The Third International Conference Sustainable Construction Materials and Technologies*, 1-10, 2013.
<https://doi.org/10.13140/2.1.1825.4728>.
- [107] Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, et al. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 43(3): 205-216.
[https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(02\)00303-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(02)00303-x).
- [108] Macphee D, Folli A. Photocatalytic concretes—The interface between photocatalysis and cement chemistry [J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 85: 48-54.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.007>.
- [109] Oregan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
<https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- [110] 熊国宣, 邓敏, 徐玲玲, 等. 掺纳米 TiO₂ 的水泥基复合材料的性能[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(9): 1158-1161.
<https://doi.org/10.3321/j.issn:0454-5648.2006.09.028>
- [111] Han B, Ding S, Yu X. Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review[J]. *Measurement*, 2015, 59: 110-128.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2014.09.048>.
- [112] Choi I, Lee D. Radar absorbing composite structures dispersed with nano-conductive particles[J]. *Composite Structures*, 2015, 122: 23-30.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.11.040>.
- [113] Qiu J, Lan L, Zhang H, et al. Effect of titanium dioxide on microwave absorption properties of barium ferrite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 453(1-

- 2):261-264.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.059>.
- [114] 平兵. 吸波功能集料混凝土的制备与性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2015.
<https://doi.org/10.7666/d.D794703>.
- [115] Lu L, He Y, Ping B, et al. TiO₂ containing electromagnetic wave absorbing aggregate and its application in concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 134:602-609.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.153>.
- [116] Li Z, Dong S, Wang X, et al. Electromagnetic wave-absorbing property and mechanism of cementitious composites with different types of nano titanium dioxide [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2020, 32(5):04020073.
[https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0003133](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0003133).
- [117] Xiao H. Piezoresistivity of cement-based composite filled with nanophase materials and self-sensing smart structural system[J]. Harbin Institute of Technology, 2006.
- [118] Wang J, Ding S, Han B, et al. Self-healing properties of reactive powder concrete with nanofillers [J]. *Smart Materials and Structures*, 2018, 27(11):115033.
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/aae59f>.
- [119] 中华人民共和国国家标准 GB 25577-2010. 食品添加剂 二氧化钛[S].
- [120] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 纳米 TiO₂ 光催化剂负载技术研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, 02: 47-58.
- [121] Mathur A, Bhuvaneshwari M, Babu S, et al. The effect of TiO₂ nanoparticles on sulfate-reducing bacteria and their consortium under anaerobic conditions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4):3741-3748.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.032>.
- [122] 陈惜燕, 王利国, 李玲, 等. 纳米材料二氧化钛对胶孢炭疽菌的抑制作用 [J]. *中国生物防治*, 2005, 04: 63-66.
<https://doi.org/10.3321/j.issn:1005-9261.2005.04.014>.
- [123] Kim S, An Y. Effect of ZnO and TiO₂ nanoparticles preilluminated with UVA and UVB light on *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* [J]. *Applied Microbiology Biotechnology*, 2012, 95(1):243-253. 10.
<https://doi.org/1007/s00253-012-4153-6>.
- [124] Kangwansupamonkon W, Lauruengtana V, Surassmo S, et al. Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications [J]. *Nanomedicine*, 2009, 5(2):240-249.
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2008.09.004>.
- [125] Gupta K, Singh R, Pandey A, et al. Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and ag-doped TiO₂ against *S. aureus*, *P. aeruginosa* and *E. coli* [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2013, 4(1):345-351.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.4.40>.
- [126] Babaei E, Dehnad A, Hajizadeh N, et al. A study on inhibitory effects of titanium dioxide nanoparticles and its photocatalytic type on *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Aspergillus flavus* [J]. *Applied Food Biotechnology*, 2016, 3:115-123.
- [127] Adams L, Lyon D, Alvarez P. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions [J]. *Water Research*, 2006, 40(19):3527-3532.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.004>.
- [128] Maness P, Smolinski S, Blake D, et al. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(9):4094-4098.
<https://doi.org/10.1128/AEM.65.9.4094-4098.1999>.
- [129] Li H, Qiang C, Feng B, et al. Antibacterial activity of TiO₂ nanotubes: Influence of crystal phase, morphology and Ag deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284(11):179-183.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.076>.
- [130] Szczawinski J, Tomaszewski H, Jackowska-Tracz A, et al. Effect of UV radiation on survival of salmonella enteritidis on the surface of ceramic tiles coated with TiO₂ [J]. *Bulletin-Veterinary Institute in Pulawy*, 2010, 54(4):479-483.
- [131] Ibáñez J, Litter M, Pizarro R. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae*: Comparative study with other Gram(-) bacteria [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 157(1):81-85.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00074-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00074-1).
- [132] Venieri D, Fraggadaki A, Kostadima M, et al. Solar light and metal-doped TiO₂ to eliminate water-transmitted bacterial pathogens: Photocatalyst characterization and disinfection performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154-155:93-101.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.007>.

- [133] Tong T, Sheree A, Wu J, et al. Effects of material morphology on the phototoxicity of nano-TiO₂ to bacteria [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(21):12486-12495.
<https://doi.org/10.1021/es403079h>.
- [134] Gajjar P, Pettie B, Britt D, et al. Antimicrobial activities of commercial nanoparticles against an environmental soil microbe, *Pseudomonas putida* KT2440 [J]. *Journal of Biological Engineering*, 2009, 3(1):1-13.
<https://doi.org/10.1186/1754-1611-3-9>.
- [135] Maury-Ramirez A, De Muynck W, Stevens R, et al. Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 36:93-100.
<https://doi.org/10.1016/j.cemc-comp.2012.08.030>.
- [136] Hu C, Guo J, Qu J, et al. Photocatalytic degradation of pathogenic bacteria with AgI/TiO₂ under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 2007, 23:4982-4987.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.030>.
- [137] Liou J, Chang H. Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria [J]. *Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis*, 2012, 60 (4): 267-275.
<https://doi.org/10.1007/s00005-012-0178-x>.
- [138] Mathur A, Bhuvaneshwari M, Babu S, et al. The effect of TiO₂ nanoparticles on sulfate-reducing bacteria and their consortium under anaerobic conditions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5 (4):3741-3748.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.032>.
- [139] Kirthika S K, Goel G, Matthews A, et al. Review of the untapped potentials of antimicrobial materials in the construction sector [J]. *Progress in Materials Science*, 2022;101065.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101065>.
- [140] Vishwakarma V, Sudha U, Ramachandran D, et al. Enhancing antimicrobial properties of fly ash mortars specimens through nanophase modification [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2016, 3(6):1389-1397.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.020>.
- [141] Li Z, Ding S, Kong L, et al. Nano TiO₂-engineered anti-corrosion concrete for sewage system [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 337:130508.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130508>.
- [142] Jędrzejczak P, Ławniczak Ł, Ślosarczyk A, et al. Physico-mechanical and antimicrobial characteristics of cement composites with selected nano-sized oxides and binary oxide systems [J]. *Materials*, 2022, 15(2):661.
<https://doi.org/10.3390/ma15020661>.
- [143] Praveenkumar T R, Vijayalakshmi M M, Meddah M S. Strengths and durability performances of blended cement concrete with TiO₂ nanoparticles and rice husk ash [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 217:343-351.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.045>.
- [144] Li Q, Mahendra S, Lyon D, et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications [J]. *Water Research*, 2008, 42(18):4591-4602.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.015>.
- [145] Jenkins J, Mantell J, Neal C, et al. Antibacterial effects of nanopillar surfaces are mediated by cell impedance, penetration and induction of oxidative stress [J]. *Nature Communications*, 2020, 11:1626.
<https://www.nature.53yu.com/articles/s41467-020-15471-x>.
- [146] Olivi M, Zanni E, Bellis G, et al. Inhibition of microbial growth by carbon nanotube networks [J]. *Nanoscale*, 2013, 5:9023-9029.
- [147] Seil J, Webster T. Antimicrobial applications of nanotechnology: Methods and literature [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2012, 7:2767-2781.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S24805>.
- [148] Nowlin K, Boseman A, Covell A, et al. Adhesion-dependent rupturing of *saccharomyces cerevisiae* on biological antimicrobial nanostructured surfaces [J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2015, 12:1-12.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0999>.
- [149] Bandara C, Singh S, Afara I, et al. Bactericidal effects of natural nanotopography of dragonfly wing on *Escherichia coli* [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(8):6746-6760.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b13666>.
- [150] Noeiaghahi T, Mukherjee A, Dhami N, et al. Biogenic deterioration of concrete and its mitigation technologies [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 149:575-586.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.144>.
- [151] Batchelor-McAuley C, Tschulik K, Neumann C, et al. Why are silver nanoparticles more toxic than bulk sil-

- ver? Towards understanding the dissolution and toxicity of silver nanoparticles[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, 9(3):1132-1138.
- [152] Gammampila R, Mendis P, Ngo T, et al. Application of nanomaterials in the sustainable built environment[J]. *International Conference on Sustainable Built Environment (ICSBE-2010)* Kandy, 13-14 December 2010. <http://dl.lib.mrt.ac.lk/handle/123/9238>.
- [153] Cassar L. Photocatalysis of cementitious materials: clean buildings and clean air[J]. *Mrs Bulletin*, 2004, 29(5):328-331. <https://doi.org/10.1557/mrs2004.99>.
- [154] Irie H, Sunada K, Hashimoto K. Recent developments in TiO_2 photocatalysis: novel applications to interior ecology materials and energy saving systems[J]. *Electrochemistry*, 2004, 72(12):807-812. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.72.807>.
- [155] He J, Hoyano A. A numerical simulation method for analyzing the thermal improvement effect of super-hydrophilic photocatalyst-coated building surfaces with water film on the urban/built environment[J]. *Energy and Buildings*, 2008, 40(6):968-978. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2007.08.003>.
- [156] Ohko Y, Tryk D A, Hashimoto K, et al. Autoxidation of acetaldehyde initiated by TiO_2 photocatalysis under weak UV illumination[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(15):2699-2704. <https://doi.org/10.1021/jp9732524>.
- [157] Maggos T, Plassais A, Bartzis J, et al. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO_2 -mortar panels[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 136(1):35-44. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9722-2>.
- [158] Ding S, Wang J, Dong S, et al. Developing multifunctional/smart civil engineering materials to fight viruses[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(2):678-690. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07642>.
- [159] Qiu L, Dong S, Ashour A, et al. Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 260:120456. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120456>.
- [160] Kong L, Zhang B, Fang J. Effect of bactericide on the deterioration of concrete against sewage[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30(8):04018160. <https://doi.org/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0002358>.

High Performance and Multifunctional Nano Titanium Oxide Concrete for Sustainable Infrastructures

LI Zhen^{1,*}, SUN Mengyue¹, LIU Zhiqiang², HAN Baoguo³

(1. College of Aerospace and Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. CCCC Highway Consultants CO., Ltd., Beijing 100010, China;

3. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: As the most used man-made material in the world, concrete has built the main infrastructures on which human beings depend. However, with the increasing scale and complexity of infrastructures and the expansion of application areas, traditional concrete materials with single performance and slow performance improvement can no longer meet the requirements of concrete performance in certain special/harsh environments. The full exploitation or expansion of concrete properties (e. g. high performance, multifunctionality, structural-functional integration) has become an important direction for the sustainable development of concrete materials, and an important way to achieve sustainable infrastructure development. The excellent mechanical, electrical, optical, magnetic and biological intrinsic properties of nano titanium oxide particles can improve the macro-meso-microscopic properties of concrete, and its application is expected to develop high performance (including high mechanical properties and high durability) and multifunctional concrete. This paper systematically introduces the preparation, microstructure, hydration properties, rheological properties, workability, mechanical properties, shrinkage properties, durability, functional properties and applications of nano titanium oxide composite concrete, and discusses the challenges and development strategies for the subsequent development of nano titanium oxide composite concrete.

Keywords: Concrete; nano titanium oxide; mechanical properties; durability properties; functional properties

DOI: 10. 48014/ems. 20230327001

Citation: LI Zhen, SUN Mengyue, LIU Zhiqiang, et al. High performance and multifunctional nano titanium oxide concrete for sustainable infrastructures[J]. Engineering Materials and Structures, 2023, 2(3): 30-63.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



纳米工程化混凝土研究新进展

丁思齐¹, 王欣悦², 王佳亮³, 李 楨⁴, 张立卿⁵, 韩宝国^{2,*}

(1. 香港理工大学土木及环境工程学系, 香港 999077; 2. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024; 3. 奥胡斯大学土木与建筑工程系, 奥胡斯 8210; 4. 哈尔滨工程大学航天与建筑工程学院, 哈尔滨 150001; 5. 华东交通大学土木建筑学院, 南昌 330013)

摘要:混凝土是人类文明在地球上有形足迹的最明显表现之一, 其应用量大面广, 已成为世界上用量最大的人造工程材料。相对于其他工程材料, 混凝土的生产资源和能源消耗少、有害副产品少、环境损害小; 同时因其优异的抗压和耐疲劳等力学性能以及耐水和抗火性, 应用混凝土建造的基础设施具有高安全和耐久性以及维护少等优点, 因此混凝土是人类建筑工程领域可持续发展的可靠选择且未来仍不可或缺的建筑材料。但混凝土固有缺点和现有性能不能很好满足人类未来生存空间的建造和拓展的要求, 而且大量混凝土的生产和使用对资源、能源和环境影响巨大。纳米科学与技术可从最基础层面理解和调控混凝土, 从而实现混凝土的(超)高性能化以及多功能/智能化, 进而为解决上述挑战并实现可持续发展注入动力。本文聚焦纳米工程化混凝土的增强/改性机理、制备与性能调控、性能和功能表征与工程应用三方面相关核心研究进展, 主要介绍包括纳米中心效应(Nano-core effect)、纳米中心效应区、纳米中心效应改善界面的迁移富集效应、纳米中心效应诱导的超硬水化硅酸钙凝胶相、纳米级孔结构特征等科学现象解释/原理探究, 纳米工程化混凝土的性能调控与大规模制备的先进技术探索(如表面处理、自组装、原位生长等), 以及纳米工程化混凝土性能拓展和土木、交通、市政、海洋、能源、军事等领域工程应用验证等方面获得的认识。

关键词:混凝土; 纳米; 工程化; 机理; 调控; 工程应用

DOI:10.48014/emc.20230807001

引用格式:丁思齐, 王欣悦, 王佳亮, 等. 纳米工程化混凝土研究新进展[J]. 工程材料与结构, 2023, 2(4): 68-83.

0 引言

自 1824 年波特兰水泥(即硅酸盐水泥)被发明后混凝土得到广泛应用。根据《自然》杂志报道 2020 全球人造物总重超全球生物总重, 其中混凝土占人造物比例为 40%, 世界混凝土年消耗量大于 300 亿吨, 是人类文明在地球上有形足迹的最明显

表现之一^[1-4]。由于硅酸盐水泥性能优异且应用最为普遍, 所以本文混凝土指硅酸盐水泥混凝土。另外, 本文混凝土是一个广义的概念, 包括不含骨料的水泥石、仅含细骨料的砂浆以及含有粗细骨料的混凝土。

相对于其他工程材料, 混凝土的生产资源和能源消耗少、有害副产品少、环境损害小; 同时因其优异的抗压和耐疲劳等力学性能以及耐水和抗火性

* 通讯作者 Corresponding author: 韩宝国, hanbaoguo@dlut.edu.cn

收稿日期: 2023-08-07; 录用日期: 2023-08-15; 发表日期: 2023-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(资助号: 52308236、52368031、52308243)、中国博士后基金(资助号: 2022M710973、2022M720648、2022M713497、2023M740881)、黑龙江省自然科学基金联合引导项目(资助号: LH2023E069)、江西省自然科学基金项目(资助号: 20224BAB204067)资助。

能,应用混凝土建造的基础设施具有高安全和耐久性以及维护少等优点,而且混凝土廉价、制备原料易得以及制备简单,因此混凝土是人类在建造工程领域可持续发展的可靠选择且未来仍不可替代。但混凝土固有缺点和现有性能(主要用作结构材料)不能很好满足人类未来生存空间的建造和拓展需求,而且大量混凝土的生产和使用对资源、能源和环境韧性造成巨大冲击。因此,混凝土的可持续发展面临以下挑战:(1)水泥的大量生产和使用引起的环境问题(消耗大量资源和能源且产生大量环境足迹,如混凝土工业 8% 的全球碳排放主要来自水泥生产);(2)对自然资源(如河砂和淡水等)的过度消耗;(3)混凝土生产和使用中产生高能耗、粉尘和噪声污染;(4)低抗拉性能、性脆易裂且密度大;(5)恶劣、极端以及多因素耦合环境作用下的热力学介稳特性;(6)缺乏(多)功能和智能特性。以下策略有望应对上述挑战:(1)提高水泥的性能;(2)发展新型水泥或胶凝材料以及矿物以及化学外加剂;(3)使用替代性水泥基材料;(4)使用工业废弃物、可循环材料以及地域性天然资源(如海水、海砂等);(5)发展混凝土及其原材料的先进制造技术;(6)调控混凝土结构、提升混凝土的性能;(7)发展多功能/智能混凝土^[2,5-11]。

纳米科学与技术可从最基础层面理解和调控混凝土,从而实现混凝土的(超)高性能化以及多功能/智能化,进而为应对上述挑战提供技术途径。纳米是一个尺度概念,即长度单位,一纳米是一米的十亿分之一。材料在纳米尺度其表面原子数量比例极大,一般占总原子数的 50%,从而使其表现出奇异的物理和化学性能。所以,纳米科学与技术可以通过“小”和“少”引起混凝土结构和性能显著改变。此外,混凝土是一种多组分、多相和多尺度的复合材料,其最重要组成材料水泥的核心水化产物水化硅酸钙(C-S-H)凝胶具有纳米尺度特征,尺寸在几十纳米左右。因此,应用纳米科学和技术,即纳米工程化,有助于理解和调控混凝土的“基因”。纳米工程化混凝土包括两方面内容,一方面是纳米科学,即理解材料组成-工艺-结构-性能之间的关系,也就是核心原理;一方面是纳米技术,即调控材料结构和性能。此外,纳米工程化混凝土不仅是复合纳米填料(即在混凝土中掺加有效的纳米材料),也

包括在混凝土及其原材料制备中所采用的所有有效纳米技术(如表面处理、自组装、原位生长等)^[12-17]。

纳米工程化混凝土大规模研究已有 20 年左右时间,研究者们取得了丰硕的研究成果。但主要存在以下问题:(1)纳米工程化混凝土增强与改性机理认识尚未明晰、完善以及统一,(2)纳米填料分散难限制复合效果和效率及纳米工程化混凝土的规模制备,(3)高性能与多功能纳米工程化混凝土的性能把握不够系统、全面和深入。因此,本文将针对上述科学问题展开的研究所获得的研究成果,主要包括纳米中心效应(Nano-core effect)、纳米中心效应区、纳米中心效应改善界面的迁移富集效应、纳米中心效应诱导的超硬水化硅酸钙凝胶相、纳米级孔结构特征等科学现象解释/原理探究,纳米工程化混凝土的性能调控与大规模制备的先进技术探索(如表面处理、自组装、原位生长等),以及纳米工程化混凝土性能拓展和土木、交通、市政、海洋、能源、军事等领域工程应用验证等方面获得的认识。

1 纳米工程化混凝土的增强/改性机理

综合纳米填料对水泥石相和界面相(即界面过渡区,ITZ)以及新旧混凝土和混凝土-增强筋界面的作用,纳米填料改变和调控混凝土性能的机制为纳米中心效应。纳米中心效应包括两个方面:纳米效应和中心效应。纳米效应包括纳米填料的小尺寸和高比表面积。由于纳米填料粒径小,小掺量的纳米填料即可在混凝土基体内部大量和广泛存在,为小掺量的纳米填料对混凝土性能产生显著影响奠定了基础。纳米填料的高比表面积使其处于热力学高能态,这有利于纳米填料对混凝土性能提升/改性。中心效应是以纳米填料特殊的物化性质为基础,以纳米填料为中心对混凝土的作用机制,包括本征效应、火山灰效应、成核效应和填充或结合效应。其中,本征效应包括:影响水化、优化水化产物、增加 C-S-H 凝胶密实性,吸附,减少原生裂纹和功能/智能效应。由于纳米中心效应,纳米填料会在混凝土基体中与水化产物共同形成纳米中心核-壳单元。此纳米中心核-壳单元即为纳米填料在混凝土基体中的作用范围。合适的纳米中心核-壳单元的数量和间距可高效率/效果改善/赋予混凝

土性能/功能。而此纳米中心核-壳单元的数量和间距由纳米填料的种类、分散和数量等因素决定。以此纳米中心核-壳单元为基础,有望实现对纳米工程化混凝土宏观性能的设计/调控/预测(图1)^[18]。

由纳米中心效应可知,纳米填料不仅可以改善混凝土中的水泥石相,也可以改善界面过渡区相。由于边壁效应的存在,新拌混凝土中较小的粒子会向骨料/旧混凝土/增强筋表面迁移,同时较大的粒子向远离骨料/旧混凝土/增强筋表面方向迁移,导致骨料表面出现尺度分离现象。此外,具有吸水性

的骨料和旧混凝土会吸附新拌混凝土内部水分,导致纳米填料随水在固体颗粒间的空隙中迁移,即纳米迁移效应。在两种效应的共同作用下,纳米填料会在ITZ及新-旧混凝土和混凝土-增强筋界面内部形成富集区^[19]。纳米填料在混凝土界面内的富集效应保证了ITZ中纳米填料的粒子数量,是纳米填料改善界面相的基础。基于此,纳米填料可优化界面区内部的水化产物并增加界面内部密实程度,从而改善混凝土内ITZ及新-旧混凝土和混凝土-增强筋界面间的粘结性能(图2)^[20-23]。

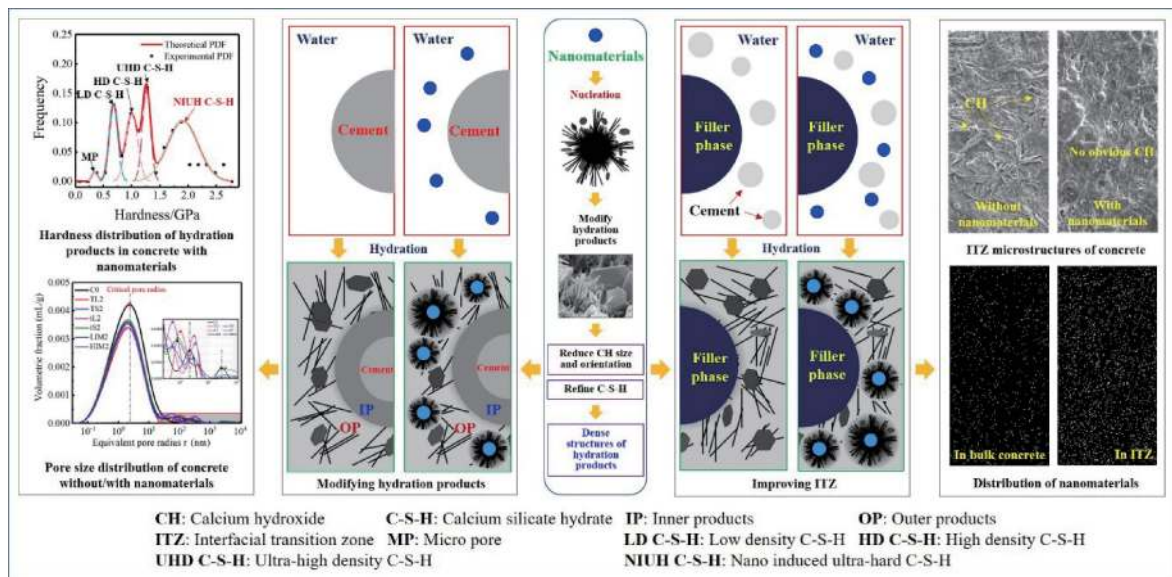


图1 纳米工程化混凝土增强/改性机理^[18]

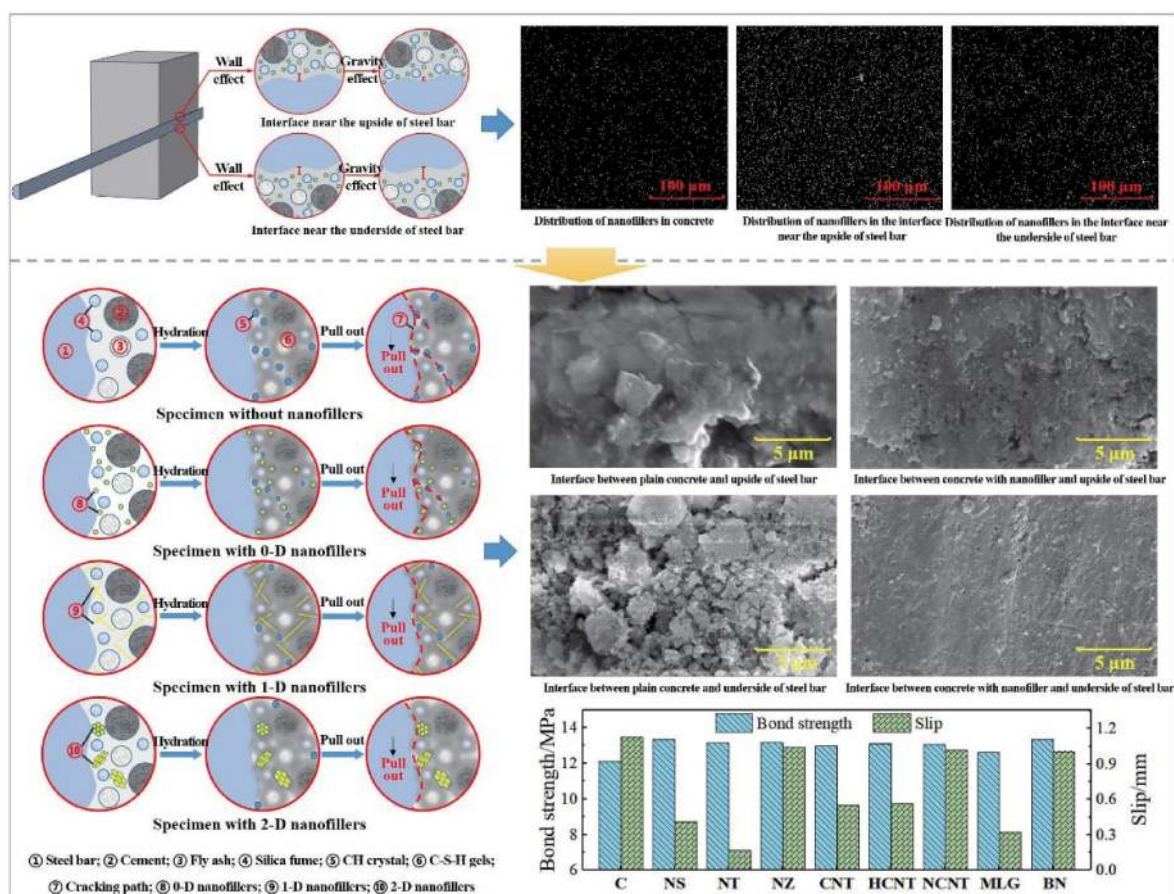
Fig. 1 Mechanism of enhancement/modification of nano-engineered concrete^[18]

由于纳米中心效应,水化产物会包裹纳米填料形成大量的纳米中心核-壳单元。从短程来看,吸附的水化产物内部存在一个力学性能优异的纳米中心,这改善了C-S-H凝胶内部基本单元的性能。从长程来看,纳米中心核-壳单元一方面通过其高模量提高了C-S-H凝胶的模量;另一方面,纳米中心核-壳单元增强了C-S-H凝胶内部的粒子间相互作用,提高了C-S-H凝胶的硬度。基于上述机制,传统混凝土内部C-S-H凝胶可通过纳米中心效应诱导产生新的超硬水化硅酸钙凝胶相。超硬水化硅酸钙的生成使得纳米填料可在不显著提高水泥水化程度的基础上,大幅提升混凝土内部水化产物的力学性能,从而实现在小掺量下大幅提升混凝土性能^[24]。此外,纳米中心效应可诱导纳米级孔结构(纳米级孔

隙尺寸主要分布在0.3~2.2nm及13.3~60.9nm之间,且占纳-微米级孔隙的90%以)生成,纳米填料可细化纳米级层间及凝胶孔且诱导孔隙转化(如碳纳米管可使C-S-H凝聚层间及凝胶孔径分别从0.34nm与2.17nm降至0.19nm及1.66nm,层间孔体积分数从46.4%增至51.2%),引起C-S-H部分结构收缩变致密(凝胶内部孔隙尺寸降低,颗粒堆积密度提高)^[25,26]。

2 纳米工程化混凝土的制备与性能调控

针对纳米填料分散难而影响其复合效果和效率以及纳米工程化混凝土的大规模制备问题,基于第2节所提出的增强/改性机理,采用表面处理、静

图2 纳米填料对混凝土-钢筋界面的增强/改性作用与机理^[23]Fig. 2 Mechanism and effect of enhancement/modification of concrete-reinforcement interface by nanofillers^[23]

电自组装及原位生长等方法可实现纳米工程化混凝土的力学、耐久及功能性的提升,具体介绍如下。

2.1 高性能包硅纳米氧化钛复合混凝土制备与性能调控

对混凝土具有良好力学和耐久增强及催化改性效果的纳米氧化钛进行氧化硅包覆在其表面形成 Ti-O-Si 键而带负电荷,进而通过电荷排斥作用提高分散性;同时,在保证纳米氧化钛与混凝土的复合效应的前提下,还可发挥包覆的氧化硅纳米薄层的火山灰效应,进而改善纳米氧化钛在混凝土中的分散性能以及其与纳米氧化硅的协同增强性能。氧化硅包覆纳米氧化钛可使混凝土抗折强度、冲击抗压强度、冲击韧性和疲劳强度分别提高 87%/6.7MPa、29.6%/50MPa、113.3% 和 19.4%,复合材料氯离子迁移系数和单位面积磨损量仅为 $1.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $0.43 \text{ kg}/\text{m}^2$ (图 3)^[27-29]。

2.2 高性能镀镍碳纳米管复合混凝土制备与性能调控

对混凝土具有良好力学和耐久增强以及电学、感知和电磁性能改性效果的碳纳米管表面镀镍,以改善其与基体润湿性进而提高分散性;同时,包覆的纳米镍层也可通过纳米中心作用发挥钉扎效应,提高碳纳米管的复合效率。基于上述机制,0.03vol. % 的镀镍碳纳米管可使超高性能混凝土抗压强度提高 26.8%/23.0MPa、压缩韧性提高 46.8%、抗弯强度提高 33.5%/1.9MPa、弯曲韧性提高 41.2%,冲击抗压强度提高 43.0%/50.0MPa、冲击极限应变提高 10.9%/10040 $\mu\epsilon$ 及冲击韧度提高 39.8% (图 4)^[30,31]。

2.3 多功能静电自组装纳米填料复合混凝土制备与性能调控

将碳纳米管与颗粒型填料通过静电组装成具

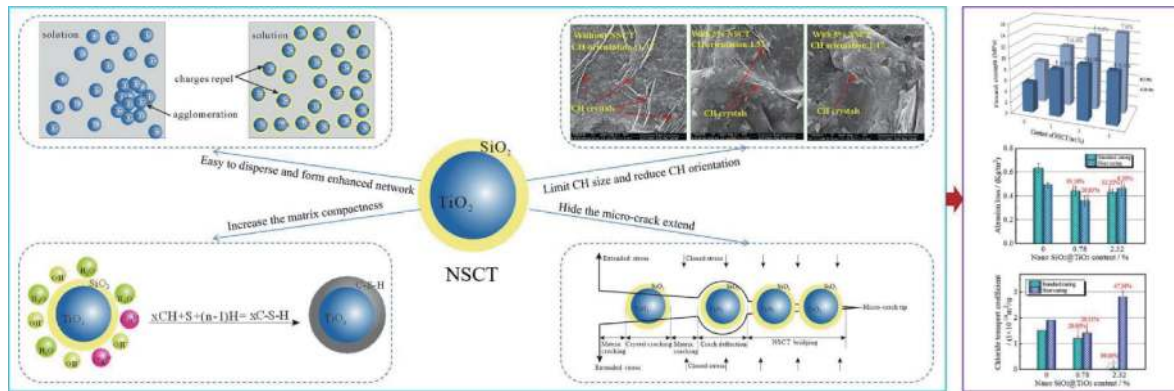


图3 氧化硅包覆纳米氧化钛(图中 NSCT)对混凝土的力学增强机制与效果^[27]

Fig. 3 Mechanical enhancement mechanisms and effects of nano-SiO₂-coated nano-TiO₂ on concrete's mechanical properties^[27]

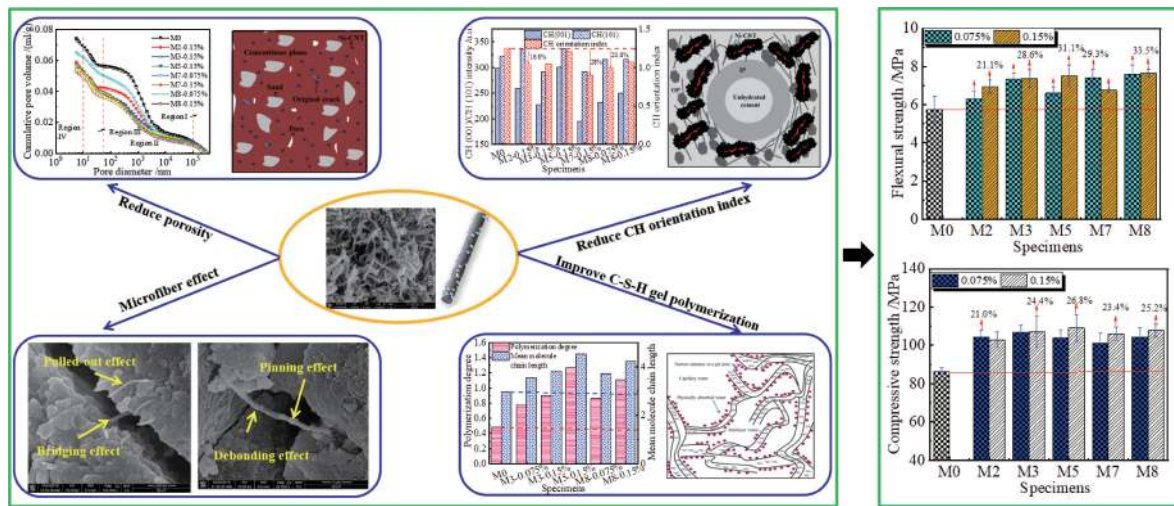


图4 镀镍碳纳米管(即图中 Ni-CNT)对混凝土的力学增强机制与效果^[31]

Fig. 4 Mechanical enhancement mechanisms and effects of nickel-coated CNT on concrete's mechanical properties^[31]

有“葡萄串”结构的填料可解决纳米填料在混凝土中的分散问题并发挥填料的协同改性效果和形态效应,并进一步通过调整填料中组装单元特征同时基于体积排阻效应发展采用传统混凝土制备工艺大规模制备、低纳米填料掺量的多功能混凝土。静电自组装纳米填料改性混凝土的电导渗流区仅为0.14~0.45 vol.%,电阻变化率和应变灵敏度最大值分别可达84%和704,电磁屏蔽效能提高2.4倍、吸波反射率最高可达-32.01 dB(小于-10 dB带宽可达2.48 GHz)(图5)^[32,33]。

2.4 多功能原位生长碳纳米管@水泥复合混凝土制备与性能调控

为解决碳纳米管在混凝土中分散难而影响其

复合效果与效率以及复合材料难以大规模制备问题,基于化学气相沉积技术可将碳纳米管与混凝土制备的微米尺度水泥颗粒原位一步合成多尺度碳纳米管@水泥微纳填料,实现其生长-分散一体化、力学-耐久-功能增强效应的复合化。由于水泥颗粒中的铁相和硅相可作为碳纳米管原位生长的催化剂和催化剂载体,从而促进碳纳米管在水泥表面形成高负载、强结合、均匀分散的“鸟巢”结构(图6)。同时,碳纳米管@水泥微纳填料物相高温演化后可提高其比表面积并提供更多的水化产物成核位点,从而加速自感知混凝土早期水化进程。此外,碳纳米管@水泥微纳填料会诱导大量氢氧化钙晶体高度取向生成并减少C-S-H凝胶的形成,从而影响自感知混凝土后期强度的发展。基于上述机制,应用

微纳填料所制备的自感知混凝土的应力灵敏度可达 $2.87\%/MPa$, 应变灵敏度系数可达 748, 是目前所报道的自感知混凝土具有的最高应变灵敏度系

数。同时, 所研制的碳纳米管@水泥微纳填料复合自感知混凝土具有极其优异的感知重复性、稳定性和场景适应性, 以及快速响应恢复速率等特点^[34]。

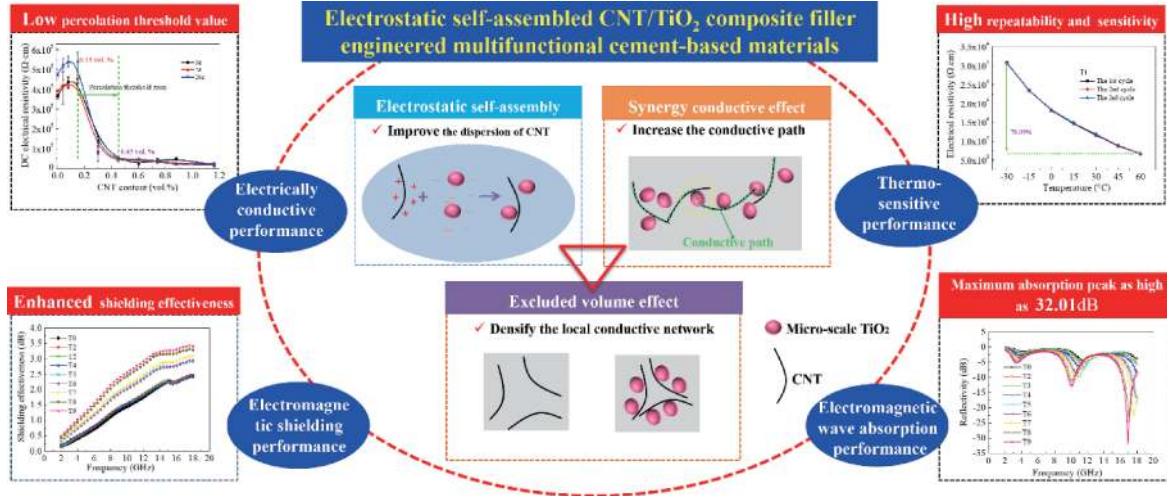


图 5 静电自组装纳米填料对混凝土的功能改性机理与效果^[33]

Fig. 5 Functional modification mechanisms and effects of electrostatically self-assembled nano fillers on concrete's functions^[33]

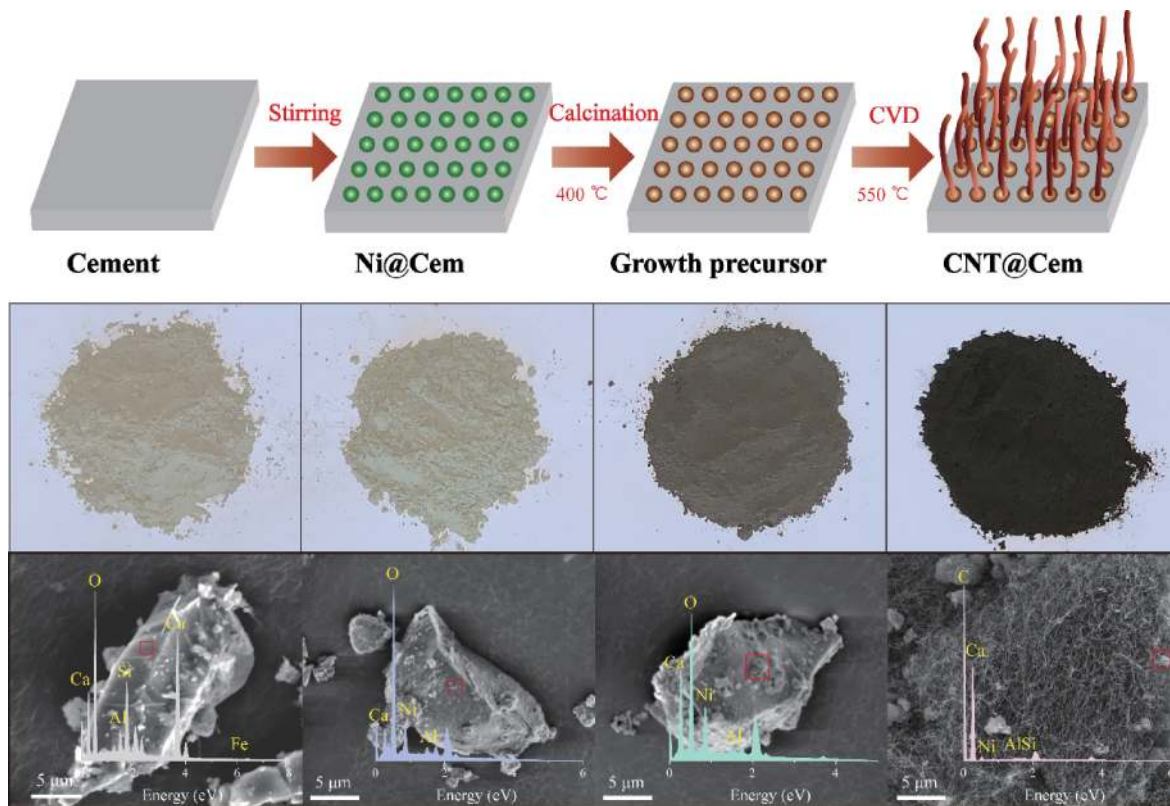


图 6 碳纳米管@水泥微纳填料的原位生长和调控^[34]

Fig. 6 In-situ synthesizing and modulation of CNT@cement hierarchical fillers^[34]

2.5 多功能原位生长碳纳米管@碳纤维复合混凝土制备与性能调控

基于碳纳米管的短程导电和碳纤维的长程导电的协同效应,通过化学气相沉积原位生长技术可将碳纳米管原位高浓度垂直排列在碳纤维表面以制备具有“树根”结构的多尺度碳纳米管@碳纤维微纳填料,从而将纳米填料分散问题转化为微米填料的分散问题,进而促进其在混凝土中分散的均匀性和稳定性并加强其与混凝土基体的界面结合。碳纳米管@碳纤维微纳填料可使混凝土抗压强度、

抗折强度和弹性模量分别提高 38.7MPa/35.0%、4.8MPa/87.1%和 8.8GPa/31.9%。通过微观形貌观察表明碳纳米管@碳纤维微纳填料可通过促进部分水化产物渗透到碳纳米管@碳纤维微纳填料、密实碳纤维-水泥界面处孔隙结构、桥接纳米级裂缝以及荷载传递实现纤维/水泥基体界面粘结强度的有效增强。此外,碳纳米管@碳纤维微纳填料复合混凝土应力/应变灵敏度系数高达 $0.638\% \text{MPa}^{-1}/221.6$,感知信号较碳纤维复合混凝土具有更高的线性度和信噪比(图 7)^[35]。

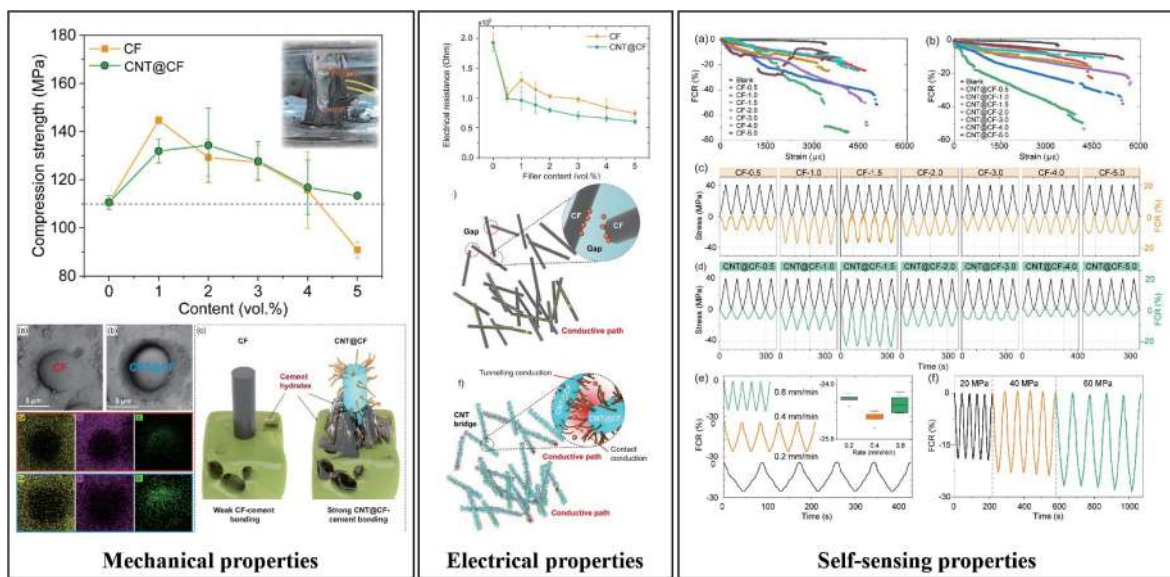


图 7 碳纳米管@碳纤维微纳填料对自感知混凝土性能的改善效果与机制^[35]

Fig. 7 Modification effects and mechanisms of CNT@CF hierarchical filler on self-sensing concrete's performance^[35]

3 纳米工程化混凝土性能和功能表征与工程应用

3.1 纳米工程化混凝土动态力学性能

纳米工程化混凝土现阶段研究多集中于静态力学性能,基于纳米中心效应对混凝土水泥石及界面的增强作用可预测纳米复合对混凝土动态冲击性能改善比静态性能更为突出,试验结果表明:复合 0.5 wt. % 碳纳米管可使混凝土冲击抗压强度、峰值应变、韧度和耗散能分别提高 76%/89MPa、101%/6590 $\mu\epsilon$ 、106%/3496.8kJ/m³ 和 95%/3746.5kJ/m³,远高于 3% 掺量的毫米级纤维增强混凝土冲击抗压

强度增长率(10—50%)及冲击韧度增长率(20—80%),结合纳米工程化混凝土的应力应变关系可建立描述纳米工程化混凝土冲击压缩行为及预测冲击过程损伤发展的动力学本构模型(图 8)。此外,纳米复合可使混凝土的疲劳寿命、疲劳强度、破坏疲劳应变分别提高 160%、30.6%、20.2%^[36,37]。

3.2 纳米工程化混凝土与增强筋的粘结性能

除提高混凝土材料的静/动态力学性能外,复合纳米填料还可大幅提升混凝土材料的界面粘结性能。与普通混凝土相比,纳米工程化混凝土与旧混凝土、钢筋、FRP 筋的粘结强度可提高 39.0%、10.3%、37.7%。同时,复合纳米填料可使钢筋/FRP 筋的极限粘结滑移和残余粘结滑移量降低

56.5%/40.0%和52.1%/32.9%^[20,23]。

3.3 自修复纳米工程化混凝土

纳米工程化混凝土中纳米填料高表面能引起的水吸附-脱附而伴生的自养护效应从而具有自修复性能,可防止混凝土开裂引起的抗力和耐久下降问题。具体而言,纳米填料的高表面能可引起混凝土内部 C-S-H 凝胶表面的水发生吸附-脱附演化,进而在混凝土内部提供自养护效应,促进胶凝材料的持续水化。此外,纳米填料的晶核效应可为水化

产物提供成核位点,诱导水化产物在混凝土基体中形成新的增强网络结构,桥接微裂纹并诱导裂缝偏转。而部分纳米填料的高火山灰活性还可通过二次消耗氢氧化钙以增加水化产物数量,进而二次填充孔隙并细化微裂纹,实现混凝土对压缩以及弯曲荷载下的损伤自愈功能(如 3.0wt. %的纳米二氧化硅可使混凝土的 90d 的压缩与弯曲自愈系数分别提高至 1.31 及 1.19,抗压与抗折强度增长率分别高达 39.4%及 33.7%)(图 9)^[38]。

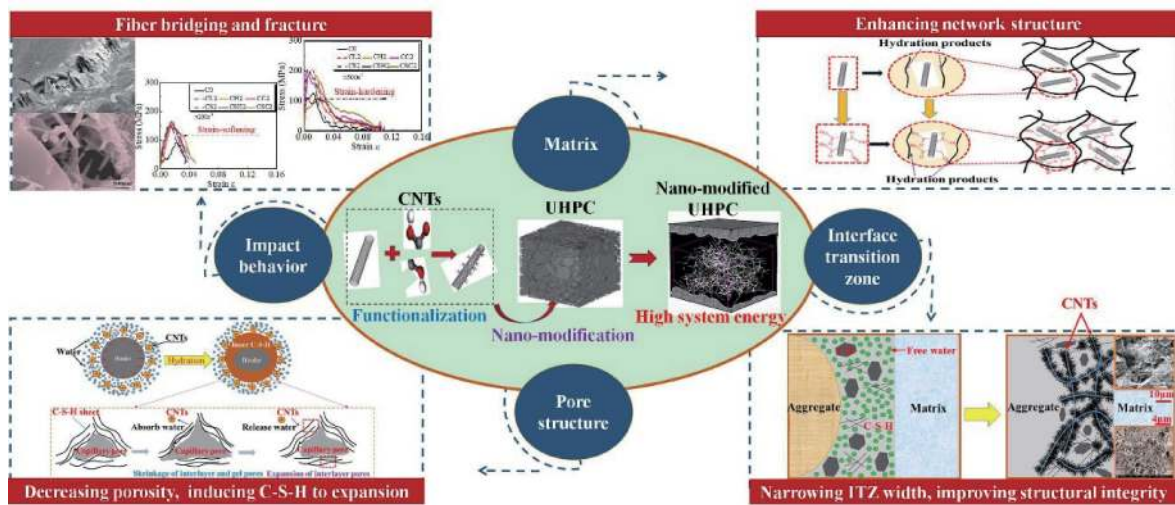


图 8 碳纳米管复合混凝土的冲击性能、机理与模型^[38]

Fig. 8 Impact performance,mechanism,and modeling of CNT-engineered concrete^[38]

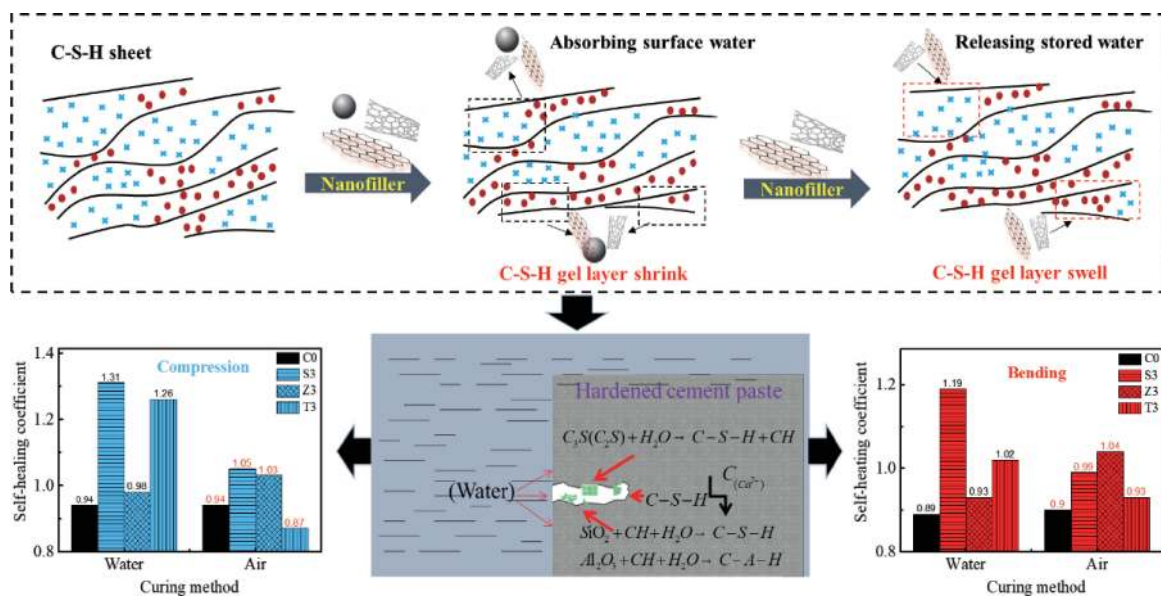


图 9 自修复纳米超高性能混凝土的性能与机理

Fig. 9 Properties and mechanisms of self-healing nano-engineered ultra-high-performance concrete

3.4 抗海水/污水微生物腐蚀纳米氧化钛混凝土

为克服污水管网及海洋环境中的混凝土微生物腐蚀及已有杀菌剂掺入导致混凝土力学性能以及耐久性能下降的问题,应用纳米氧化钛的杀菌作用并复合纳米氧化钛对混凝土力学和耐久性的增强作用可发展具有杀菌功能的超高性能混凝土。纳米氧化钛混凝土在高浓度强化污水中对微生物的抑制率和灭杀率可分别达 81% 和 37% (已有报道最高分别为 80% 和 26%) (图 10)、在海洋环境中对微生物的抑制率和灭杀率可分别达 97% (已有报道最高为 66%) 和 77%。因此,将纳米氧化钛混凝土应用于海洋环境中有望降低海工混凝土由于表面海洋(微)生物富集而导致的生物污损,将纳米氧化

钛混凝土应用于污水环境中有望延缓污水管道的腐蚀速率,提高污水管道的服役年限,降低结构的全寿命周期成本^[39,40]。

3.5 静电自组装纳米填料复合增韧油井水泥泥石

为解决常规油井水泥石在复杂井下环境易产生裂缝与环隙及已有增韧材料与油井水泥相容性差且使用工序复杂的问题,应用静电自组装纳米填料可发展填料掺量低、稳定性高、流变性好、稠化时间可调且失水量小的纳米增韧油井水泥石,经某石油集团研究院有限公司检测,硬化水泥石具有低弹模和高极限抗压强度的特征,比常规油井水泥石分别降低 2.3GPa/22.4% 和增加 11MPa/20.3%,已远满足非常规油气环境下水泥环工程性能要求(图 11)^[41]。

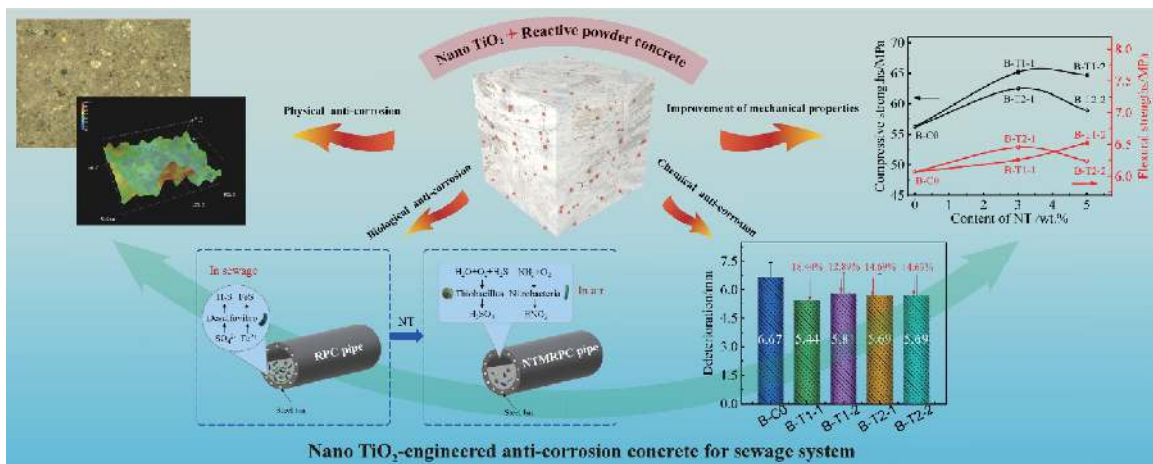


图 10 用于污水系统的纳米二氧化钛混凝土的杀菌性能与机理^[40]

Fig. 10 Bactericidal performance and mechanisms of nano TiO_2 -engineered concrete for wastewater system^[40]

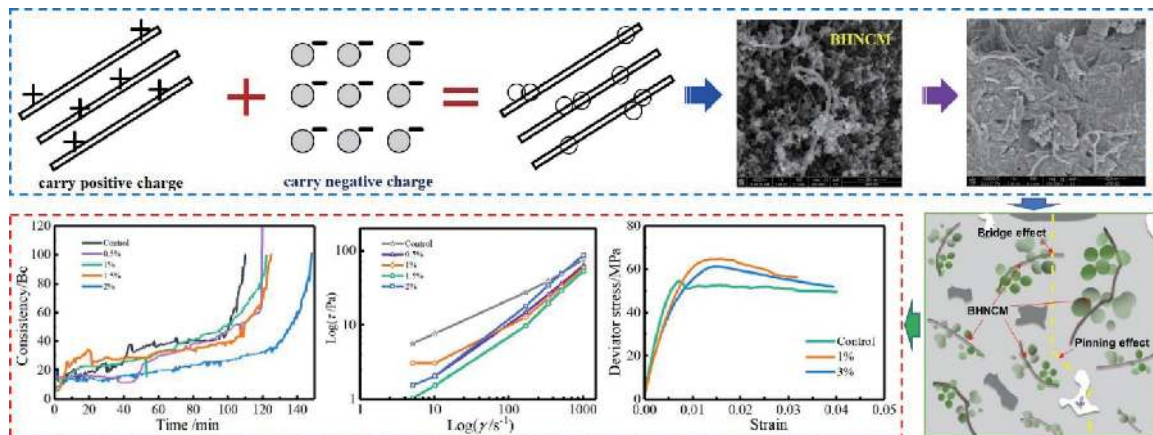


图 11 静电自组装纳米填料增韧油井水泥石的性能与机理^[41]

Fig. 11 Properties and mechanisms of electrostatically self-assembled nano fillers-engineered oil-well concrete^[41]

3.6 基于自感知静电自组装纳米填料复合混凝土的结构健康监测

为克服外设传感器耐久性和相容性问题并实现结构的原位监测,应用自感知静电自组装纳米填料复合混凝土设计并集成了一个五层模型框架智能建筑结构系统,分析了不同测试频率下该智能结

构系统动态响应过程的功率谱密度^[42]。此外,根据不同温湿度条件对混凝土感知性能的影响规律和机制,采用基于贝叶斯盲源分离算法的感知性能特征信号提取方法可解决传感信号受混凝土材料内部极化、环境温湿度等因素耦合影响的问题。试验结果表明基于自感知混凝土的智能建筑结构系统用于结构模态识别和损伤探测具有可行性(图 12 和图 13)^[43]。

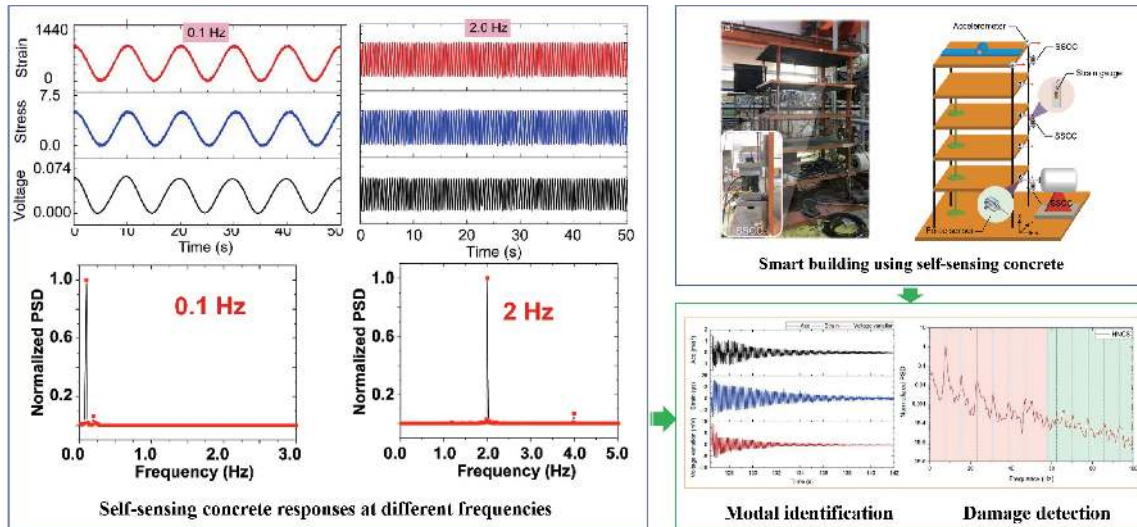


图 12 基于自感知混凝土的框架结构模态识别和损伤探测^[42]

Fig. 12 Structural modal identification and damage detection for frame structures using self-sensing concrete^[42]

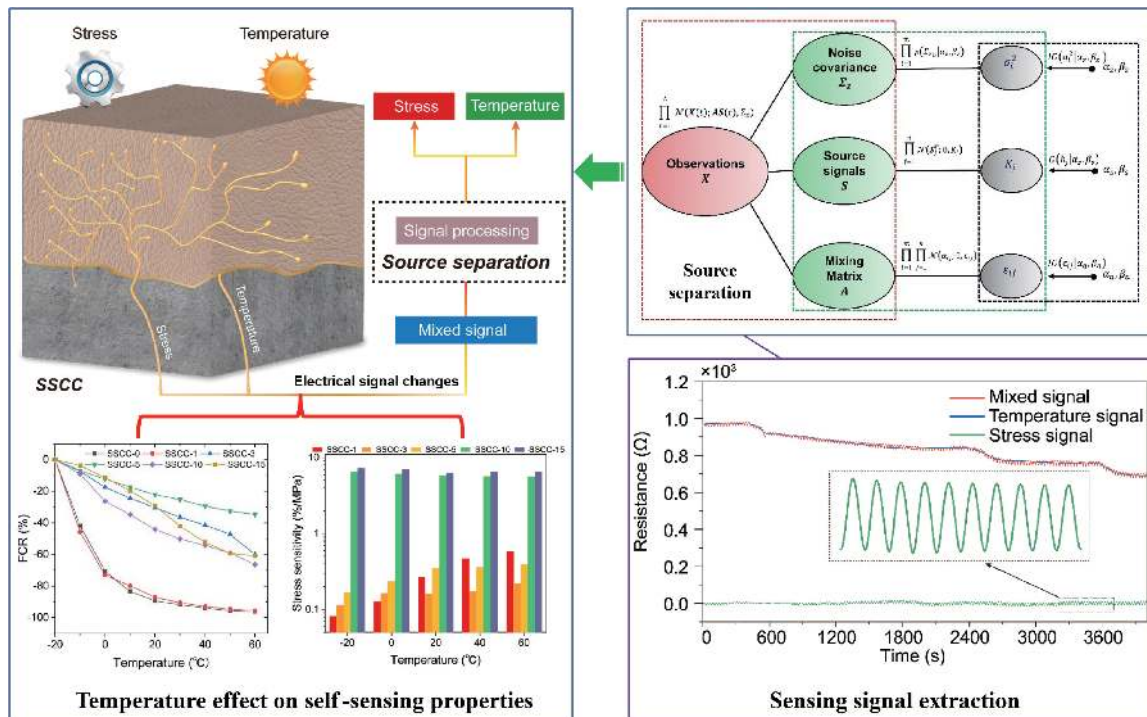


图 13 基于盲源分离的自感知混凝土感知信号提取方法^[43]

Fig. 13 Sensing signal extraction method for self-sensing concrete based on blind source separation method^[43]

3.7 基于自感知原位生长碳纳米管@水泥复合混凝土的智能高铁轨道板

应用具有超高灵敏度和响应恢复速度的碳纳米管@水泥微纳填料自感知混凝土设计并集成了智能高铁轨道板探测系统,并在某高铁线上验证了该系统感知列车荷载作用的可行性。所构建的智能高铁轨道板探测系统具有灵敏度高、响应迅速、安装方便、成本低、与轨道板具有极好的相容性等优点,可实现车通过、车速、车流量、车道占有率、车重和车型等多种交通参数探测,在高铁基础设施结构评估和交通探

测方面展现出了良好的应用前景(图 14)^[34]。

3.8 基于自感知原位生长碳纳米管@碳纤维复合混凝土的智能磁悬浮轨道梁

应用具有高灵敏度和高力学强度的碳纳米管@碳纤维微纳填料自感知混凝土设计并集成了智能磁悬浮轨道梁,验证了其在荷载作用下对裂缝产生和扩展原位监测的可行性。所构建的智能高铁轨道板探测系统感知信号和施加荷载之间具有良好的对应关系,可准确捕捉初裂纹出现和结构破坏等信息(图 15)^[35]。

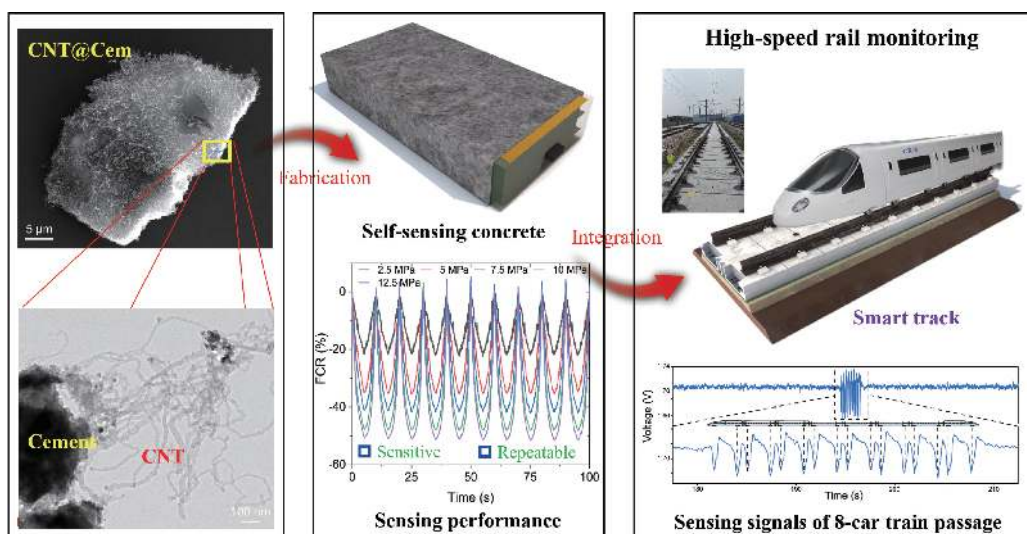


图 14 碳纳米管@水泥微纳填料复合自感知混凝土的智能高铁轨道板^[34]

Fig. 14 Smart high-speed railway track using CNT@cement-engineered self-sensing concrete^[34]

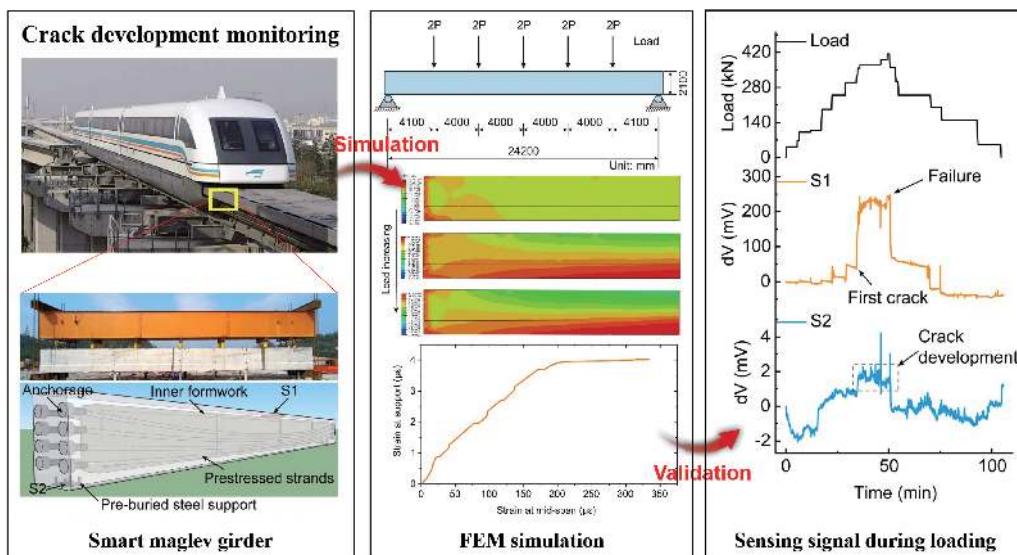


图 15 碳纳米管@碳纤维微纳填料复合自感知混凝土的智能磁悬浮轨道梁^[35]

Fig. 15 Smart maglev girder using CNT@CF-engineered self-sensing concrete^[35]

4 结语

纳米工程化混凝土具有可持续特征(包括高力学性能、高耐久、多功能/智能、易加工、低环境足迹、低全寿命周期成本等),应用其有望提升基础设施的安全性、寿命、舒适性和韧性等方面。本论文主要介绍了纳米工程化混凝土的增强/改性机理、制备与性能调控、性能和功能表征与工程应用三方面的关键科学问题研究所获得的研究进展,明晰、完善和发展了纳米工程化混凝土增强/改性机理,提出了高性能与多功能纳米工程化混凝土的新型制备与性能调控方法,丰富了高性能与多功能纳米工程化混凝土的内涵和外延并研制出了多种面向具体工程应用和拓展混凝土工程应用范围的高性能与多功能纳米工程化混凝土。但是由于混凝土材料的复杂性,纳米工程化混凝土还有很多科学问题需要深入探讨以推动其工程应用。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Sanderson K. The path towards more-sustainable building construction[J]. *Nature*, 2022, 611(7936): S18-S19.
<https://doi.org/10.1038/d41586-022-03650-3>
- [2] Han B, Ding S, Wang J, et al. Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices[M]. Singapore: Springer, 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-7078-6>
- [3] P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials, Fourth Edition[M]. New York: McGraw-Hill Education, 2014.
<https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071797870>
- [4] Elhacham E, Ben-Uri L, Grozovski J, et al. Global human-made mass exceeds all living biomass[J]. *Nature*, 2020, 588(7838): 442-444.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-3010-5>
- [5] 王欣悦, 丁思齐, 董素芬, 等. 混凝土可持续发展: 应对碳排放引起气候变化危机[J]. *工程材料与结构*, 2022, 1(1): 1-14.
<https://doi.org/10.48014/ems.20220728001>
- [6] Lothenbach B, Scrivener K, Hooton R D. Supplementary cementitious materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(12): 1244-1256.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
- [7] Biernacki J J, Bullard J W, Sant G, et al. Cements in the 21 st century: Challenges, perspectives, and opportunities [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(7): 2746-2773.
<https://doi.org/10.1111/jace.14948>
- [8] Han B, Zhang L, Ou J. Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures [M]. Singapore: Springer, 2017.
<https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9>
- [9] Han B, Yu X, Ou J. Self-Sensing Concrete in Smart Structures[M]. Elsevier, 2014.
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-14456-X>
- [10] Juenger M C G, Winnefeld F, Provis J L, et al. Advances in alternative cementitious binders[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(12): 1232-1243.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>
- [11] Scrivener K L, Kirkpatrick R J. Innovation in use and research on cementitious material[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(2): 128-136.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.025>
- [12] Ding S, Wang X, Han B. New-Generation Cement-Based Nanocomposites[M]. Singapore: Springer, 2023.
<https://doi.org/10.1007/978-981-99-2306-9>
- [13] Skibsted J, Hall C. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(2): 205-225.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.010>
- [14] Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete-A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(11): 2060-2071.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>
- [15] Hanus M J, Harris A T. Nanotechnology innovations for the construction industry[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(7): 1056-1102.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.001>
- [16] Shirani S, Cuesta A, Morales-Cantero A, et al. 4D nano-imaging of early age cement hydration[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2652.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-38380-1>
- [17] Hewlett P C, Liska M. Lea's chemistry of cement and concrete[M]. Elsevier, 2019.
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-19325-7>

- [18] Han B, Zhang L, Zeng S, et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 95:100-109.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.008>
- [19] Wang X, Dong S, et al. Effect and mechanisms of nano-materials on interface between aggregates and cement mortars[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 240:117942.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117942>
- [20] Wang X, Ding S, Qiu L, et al. Improving bond of fiber-reinforced polymer bars with concrete through incorporating nanomaterials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 239:109960.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109960>
- [21] Wang X, Zheng Q, Dong S, et al. Interfacial characteristics of nano-engineered concrete composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 259:119803.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119803>
- [22] Wang X, Dong S, Ashour A, et al. Bond of nanoinclusions reinforced concrete with old concrete: Strength, reinforcing mechanisms and prediction model[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 283:122741.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122741>
- [23] Wang X, Dong S, Ashour A, et al. Bond behaviors between nano-engineered concrete and steel bars[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 299:124261.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124261>
- [24] Wang X, Dong S, Li Z, et al. Nanomechanical characteristics of interfacial transition zone in nano-engineered concrete[J]. *Engineering*, 2021, 239:109960.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.08.025>
- [25] Wang J, Dong S, Pang S D, et al. Pore structure characteristics of concrete composites with surface-modified carbon nanotubes[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 128:104453.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104453>
- [26] Wang J, Wang X, Ding S, et al. Micro-nano scale pore structure and fractal dimension of ultra-high performance cementitious composites modified with nanofillers[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 141:105129.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105129>
- [27] Han B, Li Z, Zhang L, et al. Reactive powder concrete reinforced with nano SiO_2 -coated TiO_2 [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148:104-112.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.065>
- [28] Li H, Ding S, Zhang L, et al. Effects of particle size, crystal phase and surface treatment of nano- TiO_2 on the rheological parameters of cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 239:117897.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117897>
- [29] Li Z, Han B, Yu X, et al. Effect of nano-titanium dioxide on mechanical and electrical properties and micro-structure of reactive powder concrete[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(9):95008.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa87db>
- [30] Wang D, Dong S, Wang X, et al. Investigating the compatibility of nickel coated carbon nanotubes and cementitious composites through experimental evidence and theoretical calculations[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 300:124340.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124340>
- [31] Dong S, Wang D, Ashour A, et al. Nickel plated carbon nanotubes reinforcing concrete composites: from nano/micro structures to macro mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 141:106228.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106228>
- [32] Han B, Zhang L, Sun S, et al. Electrostatic self-assembled carbon nanotube/nano carbon black composite fillers reinforced cement-based materials with multifunctionality[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 79:103-115.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.09.016>
- [33] Zhang L, Zheng Q, Dong X, et al. Tailoring sensing properties of smart cementitious composites based on excluded volume theory and electrostatic self-assembly [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 256:119452.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119452>
- [34] Ding S, Xiang Y, Ni Y-Q, et al. In-situ synthesizing carbon nanotubes on cement to develop self-sensing cementitious composites for smart high-speed rail infrastructures[J]. *Nano Today*, 2022, 43:101438.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2022.101438>
- [35] Ding S, Wang X, Qiu L, et al. Self-sensing cementitious composites with hierarchical carbon fiber-carbon nanotube composite fillers for crack development monitoring of a maglev girder[J]. *Small*, 2023, 19(9):2206258.
<https://doi.org/10.1002/sml.202206258>
- [36] Li L, Wang X, Du H, et al. Comparison of compressive

- fatigue performance of cementitious composites with different types of carbon nanotube [J]. *International Journal of Fatigue*, 2022, 165:107178.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.107178>
- [37] Li L, Zheng Q, Wang X, et al. Modifying fatigue performance of reactive powder concrete through adding pozzolanic nanofillers [J]. *International Journal of Fatigue*, 2022, 156:106681.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106681>
- [38] Wang J, Ding S, Han B, et al. Self-healing properties of reactive powder concrete with nanofillers [J]. *Smart Materials and Structures*, 2018, 27(11):115033.
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/aae59f>
- [39] Li Z, Dong S, Ashour A, et al, Shah S P. On the incorporation of nano TiO_2 to inhibit concrete deterioration in the marine environment [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(13):135704.
<https://doi.org/10.1088/1361-6652/ac3f55>
- [40] Li Z, Ding S, Kong L, et al. Nano TiO_2 -engineered anti-corrosion concrete for sewage system [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 337:130508.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130508>
- [41] Li Y, Dong S, Ahmed R, et al. Improving the mechanical characteristics of well cement using botryoid hybrid nano-carbon materials with proper dispersion [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 270:121464.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121464>
- [42] Ding S, Wang Y-W, Ni Y-Q, et al. Structural modal identification and health monitoring of building structures using self-sensing cementitious composites [J]. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(5):055013.
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab79b9>
- [43] Ding S, Xu C, Ni Y-Q, et al. Extracting piezoresistive response of self-sensing cementitious composites under temperature effect via Bayesian blind source separation [J]. *Smart Materials and Structures*, 2021, 30(6):065010.
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/abf992>

Latest Research Progress on Nano-Engineered Concrete

DINGSiqi¹, WANG Xinyue², WANG Jialiang³,
LI Zhen⁴, ZHANG Liqing⁵, HAN Baoguo^{2,*}

(1. Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China; 2. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. Department of Civil and Architectural Engineering, Aarhus University, Aarhus 8210, Denmark; 4. College of Aerospace and Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 5. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: As one of the most obvious manifestations of tangible footprint of human civilization on Earth, concrete is largely and widely applied, and has become the largest amount of man-made engineering material in the world. Compared with other engineering materials, concrete consumes less production resource and energy, has fewer harmful by-products, and causes less environmental impact. Additionally, due to its excellent mechanical properties, such as compressive strength and fatigue resistance, along with its water and fire resistance, the infrastructure constructed by applying concrete has the advantages of high safety, durability, and low maintenance. Consequently, concrete remains a reliable choice for sustainable development of the field of human construction and engineering and remains indispensable in the future. However, inherent shortcomings and current performance limitations of concrete do not meet the requirements for the construction and expansion of human living spaces in the future. Moreover, the production and use of large quantities of concrete have a significant impact on resources, energy, and environment. Nanoscience and nanotechnology can be used to understand and control concrete at its fundamental level, enabling the realization of (ultra) high-performance and multifunctional/smart concrete, which in turn can give impetus to addressing the aforementioned challenges and achieving sustainable development. This article focuses on three core research advancements related to enhancement/modification mechanisms, preparation and performance control, and performance and functionality characterization for engineering applications of nano-engineered concrete. It mainly introduces the explanation/principle investigation of scientific phenomena including nano-core effect, nano-core effect zone, nano-core effect-induced enrichment effect for interface enhancement, nano-core effect-induced ultrahigh-density calcium silicate gel, and nanoscale pore structure characteristics, the exploration of advanced technologies for performance modulation and large-scale preparation of nano-engineered concrete (e. g., surface treatment, self-assembly, and in-situ growth techniques, etc.), as well as the understanding gained from the expansion of the properties of nanoengineered concrete and the validation of engineering applications in the fields of civil engineering, transportation, municipal, marine, energy, and military.

Keywords: Concrete; nano; engineered; mechanism; modulation; engineering applications

DOI: 10.48014/emc.20230807001

Citation: DING Siqi, WANG Xinyue, WANG Jialiang, et al. Latest research progress on nano-engineered concrete[J]. Engineering Materials and Structures, 2023, 2(4): 68-83.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



超高性能混凝土抗氯离子侵蚀综述

王 婧¹, 邵四川², 张立卿^{3,*}

- (1. 天津市城市道路设施巡查中心, 天津 300190;
2. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024;
3. 华东交通大学土木建筑学院, 南昌 330013)

摘要:延长钢筋混凝土结构服役寿命可有效降低其全寿命周期的经济、环境、资源、能源成本。然而,很多钢筋混凝土结构在环境作用下常由于氯离子侵蚀导致钢筋锈蚀,从而导致性能劣化,进而失去使用功能,甚至发生安全事故。作为钢筋与外界环境之间的屏障,保护层混凝土可有效阻碍氯离子接触钢筋表面,保护钢筋不受氯离子侵害,从而提高结构的耐久性。超高性能混凝土由于水胶比低并剔除了粗骨料,具有致密的微观结构,可极大程度地阻碍氯离子在其内部的传输,从而有望大幅提升钢筋混凝土基础设施的服役寿命。基于此,本文首先总结了氯离子在水泥基材料内部传输的基本机制,包括水泥基内部氯离子的运动方式与物理化学结合机制,并分析了超高性能混凝土的氯离子渗透与氯离子结合能力的研究现状与改善方法。

关键词:超高性能混凝土;氯离子;传输机制;改善方法

DOI:10.48014/ems.20231026001

引用格式:王婧,邵四川,张立卿. 超高性能混凝土抗氯离子侵蚀综述[J]. 工程材料与结构, 2024, 3(1):1-13.

0 引言

随着社会高速发展,以钢筋混凝土为主的建筑结构服役环境日趋复杂、多变。由于钢筋混凝土结构在与外界环境接触中,外界环境中的一些物质与混凝土各组分之间存在一定程度的反应。特别是在侵蚀性环境下,钢筋混凝土结构性能会因此发生劣变,导致寿命缩短,钢筋混凝土结构不可避免地面临耐久性问题。美国学者 Mehta^[1]指出,在导致钢筋混凝土耐久性退化的因素中,钢筋锈蚀占据了主导地位。钢筋锈蚀是引起钢筋混凝土结构劣化的世界性难题,尤其是在沿海地区,钢筋混凝土结构更易受到化学物质的侵蚀。据测算,沿海地区钢

混结构的寿命仅有内陆地区钢混结构的十分之一,因氯盐侵蚀沿海地区基础建设带来的耐久性问题严重制约了海洋经济的发展^[2]。

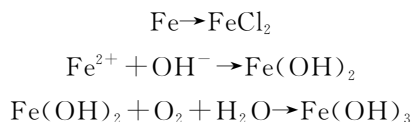
正常情况下,埋入混凝土内部的钢筋在保护层的保护下具有较好的耐腐蚀性。在结构设计、施工、维护合理的情况下,可有效避免氯离子和二氧化碳等侵蚀性物质渗透到钢筋表面;即使氯离子渗透到钢筋表面,水泥基体孔隙溶液中的高碱性介质($\text{pH}>13.5$)会形成一层氧化铁钝化膜(厚度约为 $1000\text{\AA}$)来保护钢筋免受侵蚀。但在实际工程中,由于氯离子半径小,其能够穿透保护层混凝土,并降低钢筋钝化膜局部的 pH 值^[3]。当 $\text{pH}<11.5$ 时,钝化膜开始失稳;当 $\text{pH}<9.88$ 时,钝化膜发生破

* 通讯作者 Corresponding author: 张立卿, zlq@ecjtu.edu.cn

收稿日期:2023-10-26; 录用日期:2023-11-22; 发表日期:2024-03-28

基金项目:本项研究得到了江西省教育厅一般项目(资助号:GJJ210656)和江西省一般科学基金面上项目(资助号:20224BAB204067)和黑龙江省自然科学基金(资助号:LH2023E069)的资助。

坏;之后,钢筋表面局部腐蚀,表面出现蚀坑,蚀坑逐渐发展; Cl^- 促成钢筋表面形成腐蚀电池,发生一系列电化学反应^[3]:



整个反应过程中,氯离子作为诱导剂,不会被消耗,可作为催化剂持续不断破坏钢筋,这是过量氯离子危害性大的明显特征。钢筋被腐蚀时,氯离子强化了离子通道,降低了阴极和阳极电阻,生成氯化物提高了混凝土吸湿性,加快离子运动,提高导电性能。最后,钢筋不断被消耗,反应过程中常伴随着温度局部升高、体积膨胀,降低钢筋与混凝土的黏结力,混凝土开始出现剥落,裂缝进一步扩展,导致混凝土结构耐久性下降。因此,单纯依靠混凝土包裹的钢筋表面产生的钝化膜来保护钢筋不被锈蚀是难以达到预期目标,在结构服役期内阻止氯离子渗透到钢筋表面,才能根本上解决钢筋锈蚀引起的结构劣化问题。

一般情况下,氯离子主要通过两种方式进入混凝土内部。一种来自掺合料(内部氯源),采用无氯或者低氯的混凝土原材料,如砂石、水泥和实验用水,可以很好地控制混凝土内部氯化物含量。另一种来自外界环境(外部氯源)渗透,外来氯化物来源大多不可避免,难以预测且难以控制。大多数研究者一致认为,混凝土中氯化物主要来源于暴露环境,如海洋环境、盐碱地区以及冬季频繁使用除冰盐的道路、桥梁等^[4]。

氯离子扩散系数和氯离子结合能力是反映混凝土抗氯离子侵蚀能力的两个重要指标。氯离子侵入钢筋混凝土是一个缓慢过程,以普通混凝土为例,氯离子扩散系数一般为 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} - 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,在自由扩散条件下,氯离子 50 年的渗透深度最大约为 15 mm。基于此,根据环境类别,钢筋混凝土保护层最小厚度一般 15—40mm^[5]。然而,氯离子迁移在荷载、干湿交替、微裂纹等多种因素耦合作用下,氯离子扩散系数能够提高 1—2 个数量级,这个渗透深度已超过最小保护层的厚度。增大保护层厚度,能避免氯离子在混凝土使用年限内渗透到钢筋表面,但保护层过大会影响结构计算强度,降低结构安全度,增大保护层厚度并不能从根本上解

决问题。对于钢筋混凝土结构 50~150 年设计使用年限来说,氯离子渗透过程并不缓慢。尤其是在沿海地区,受干湿循环、碳化等因素耦合,会进一步加快氯离子侵入混凝土内部的速率,因此普通混凝土抗氯离子渗透性难以满足建筑物在复杂环境下的使用年限。

与普通混凝土相比,超高性能混凝土(Ultra-high performance concrete, UHPC)具备更加突出的抗氯离子侵蚀性能。其孔隙率低于 2%,远低于普通混凝土的孔隙率(8%~10%);普通混凝土的氯离子扩散系数一般在 $2.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} - 6.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,而 UHPC 的氯离子扩散系数在 $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} - 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间。研究表明,UHPC 中钢筋的腐蚀速率为 $0.01 \mu\text{m}/\text{年}$,远低于实际工程所需的 $1 \mu\text{m}/\text{年}$ 的限值。因此,在复杂的环境条件下,UHPC 比普通钢筋混凝土具有更长的服役寿命。

基于此,本文首先总结了氯离子在水泥基材料内部传输的基本机制,包括水泥基内部氯离子的运动方式与物理化学结合机制,并分析了超高性能混凝土的氯离子渗透与氯离子结合能力的研究现状与改善方法。

1 水泥基材料中氯离子的运动形式

硬化水泥基材料是由不同粒径的组分构成的聚集体,是一种多孔材料。水泥浆体的孔隙率在体积上可达 30%~40%,孔隙直径可从几纳米到数毫米。孔隙率和孔隙结构对水泥基材料的渗透性有重要影响,硬化水泥基材料内部孔隙包括水化硅酸钙的层间空隙(C-S-H)、毛细孔和气孔,如图 1 所示。由于氯离子的直径约为 0.32~0.36 nm,远远小于各类孔隙尺寸范围,因此氯离子可在水泥基材料各类孔隙中传输。通常情况下,硬化水泥基材料内部孔隙可根据其形态分为开(连通)孔和闭(不连通)孔,其中开(连通)孔是氯离子进入基体内部的主要途径^[6]。

外部环境中的氯离子进入混凝土内部是一个复杂过程。一般认为,氯离子的渗透与硬化水泥基材料的透水性密切相关。此外,由于氯离子是带电粒子,氯离子的运动还可能受到电场的驱动。Tang 和 Nilsson^[7]认为外界氯离子进入水泥基体内部是

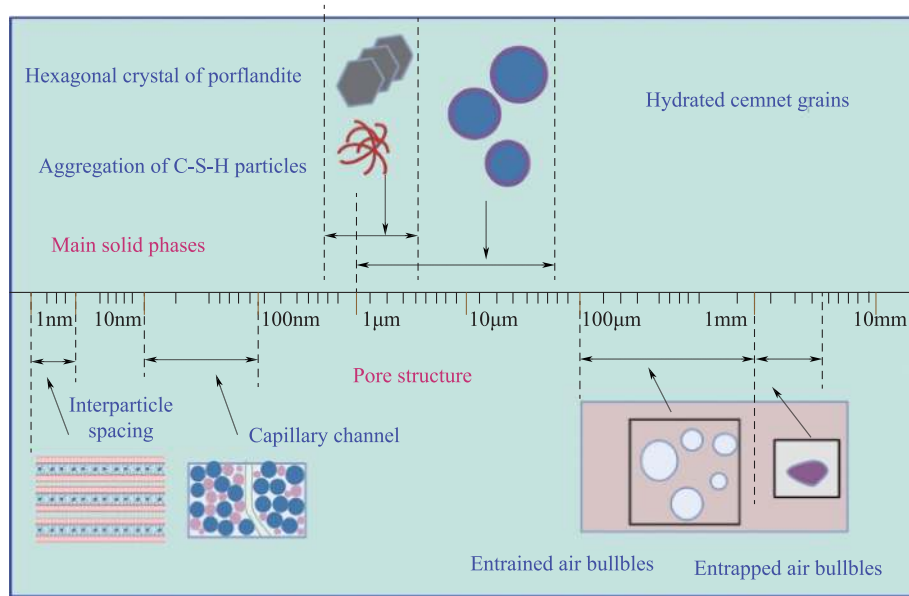


图1 硬化水泥基材料内部孔隙尺寸范围

Fig. 1 Range of pore size within cement-based materials

一个复杂的过程,其主要受以下因素影响:

① 环境条件影响。以海洋环境下混凝土结构为例,不同区域的混凝土结构受环境影响不同,如完全淹没区、潮汐区、飞溅区和海洋雾区,不同区域氯离子含量存在差异,水饱和状态也不同,导致混凝土的劣化程度不同。

② 水泥基材料内部组分与时变性特征影响。现代水泥基材料成分复杂,除了传统成分外,矿物掺合料和化学外加剂的使用使得硬化水泥基材料内部组分更加复杂多变,从而改变氯离子在其内部的传输特征。

③ 氯离子侵蚀水泥基材料的方式影响。氯离子不仅能以不同的机制进行传输,同时温度变化、干湿循环、冻融循环等外部变化也会导致持续性耦合效应改变氯离子传输特征。

氯离子在水泥基材料内部的传输影响因素复杂,为了通过改善保护层水泥基材料阻碍氯离子侵蚀钢筋,有必要首先分析氯离子在水泥基材料内部的运动形式。外界氯离子进入混凝土内部的方式主要包括扩散、电迁移和毛细效应。

(1) 扩散

氯离子扩散是指以浓度梯度为主要驱动力,氯离子从高浓度区域移动到低浓度区域的运动方式。当混凝土处于完全饱和状态时,一般可认为扩散是

氯离子传输主要机制。氯离子在多孔介质中扩散时,氯离子在沿浓度梯度移动常会受到基体内部孔结构影响,在某一位置移动路径被固相阻挡时,氯离子会停止移动。在扩散条件下,氯离子的浓度随时在变化,始终处于非稳态,氯离子扩散满足 Fick 第二定律^[8,9]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

基于公式(1),利用边界条件 $c(x=0, t > 0) = c_0$ (表面浓度恒定在 c_0),初始条件 $c(x > 0, t = 0) = 0$ (混凝土中初始浓度为 0) 和无穷远点条件 $c(x = \infty, t > 0) = 0$ (离表面足够远,浓度将始终为 0),求解该方程,可得到经典的误差函数解:

$$c(x, t) = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (2)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du \quad (3)$$

式中, erf 是误差函数,式(2)和式(3)已被广泛用于描述氯离子在硬化混凝土中的扩散。

(2) 电迁移

当混凝土内部的孔隙溶液存在离散电流时,电势差导致氯离子沿某一方向进入水泥基材料内部。本质上,水泥基材料内部的阴、阳离子是相互中和的。当阳离子失去电子后,会吸附水从而由于其大

尺寸导致移动速率变慢,因而阴离子在物理上比阳离子移动得更快。进一步,阴、阳离子倾向于朝着不同方向移动,最终产生电势差,氯离子在电势差的作用下沿一定方向移动,加快了氯离子在水泥基材料内部的运动。此外,当外加电场存在时,氯离子会在电场力的作用下向正极移动,该原理被用于混凝土抗氯离子侵蚀加速实验中。当离子在外加电压的作用下移动时,数学上,特定离子的迁移可以表示为^[10]:

$$J(x) = -D \left[\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{ZF}{RT} \cdot c \cdot \frac{\partial E}{\partial x} \right] \quad (4)$$

其中, D 代表氯离子扩散系数。式(4)表明在电场作用下,会导致氯离子浓度的差异,这意味着扩散也在同步发生。

(3) 毛细效应

毛细效应不同于其他机制。氯离子的驱动力并不是来自梯度变化,而是来自吸引分子对内部各相的力和吸引它们到接触面的力之间的差异产生的自由界面能。随着界面能差值的增大,孔隙水等流体滞留在水位高程以上的多孔介质中。毛细管中的界面张力或吸力使水上升,形成曲面。毛细效应可以用 Laplace 方程来表示^[11]:

$$H = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g R} \quad (5)$$

式中, θ 表示液面接触角, γ 表示液体表面张力系数, R 为毛细管半径, ρ 代表孔隙液体密度, g 代表重力加速度; H 代表毛细孔内液面上升高度。

液体的侵入量取决于液体的表面张力、接触角和孔隙半径。对于具有亲水性的水泥基材料来说,其内部毛细孔的半径介于纳米到微米之间。因此,含有氯离子的溶液在毛细效应的作用下能够很快侵入水泥基材料内部。然而,Thomas 等^[12]认为这种传输机制通常仅限于浅覆盖区域,除非水泥基材料质量极差且钢筋较浅,否则单纯由于毛细效应不会将氯离子带到钢筋表面。

2 氯离子在水泥基材料中的物理化学吸附

当氯离子随水分进入到水泥基材料时,部分氯离子会与水泥基材料内部的物相结合,无法自由移动,这一特性使得接触钢筋表面的自由氯离子大大

减少,对于延缓钢筋锈蚀具有重要意义。Haque 和 Kayyali^[13]研究认为,水泥基材料内部氯离子的存在形式包括 3 种:①化学结合氯离子:氯离子与水泥基材料中未水化的 C_3A 反应生成单氯铝酸钙 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$),也称 Friedel 盐,简称 F 盐;②物理吸附氯离子:氯离子被水泥基材料内部水化产物(如 C-S-H、AFt 等)通过范德华力吸附;③游离氯离子:以离子形式存在与水泥基材料的孔隙溶液中。

(1) 化学结合

学者们对于氯离子的化学结合做了大量的研究。Shi 等^[14]和 Paul 等^[15]均证明了氯离子可通过化学结合与 C_3A 生成 F 盐;Midgley 和 Illston^[16]认为只有未水化的 C_3A 才能结合氯离子形成 F 盐,而 Glasser^[17]认为 C_3A 的反应产物同样能与氯离子反应生成 F 盐。

Hewlett 等^[18]研究表明,铝酸盐含量与水泥化学结合量成正比的假设只对内部氯离子起作用,这一发现与 Chen 等^[19]的研究一致;杨志强等^[20]模拟氯离子运输机制发现,在水泥基体中加入 2% 纳米氧化铝时,加入辅助胶凝材料(Supplementary Cementitious Materials, SCMs)后的复合水泥浆体的氯离子结合能力提高了 35%,而未加入 SCMs 的水泥浆体氯离子结合能力并未发生明显变化。如图 2 所示,较低的无定形相钙硅比降低了氯离子的物理结合;相反,较高的 C-A-S-H 含量有利于氯离子的物理结合,微观分析证实了加入纳米氧化铝后,确实提高了水泥基材料内部的 F 盐含量。

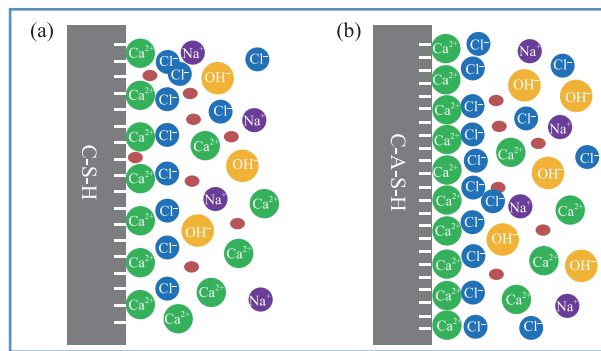


图 2 氯化物在(a)C-S-H 和(b)C-A-S-H

表面的吸附模型

Fig. 2 Adsorption model of chlorides on (a) C-S-H surface and (b) C-A-S-H surface

Ekolu 等^[21]发现基体内部在接触氯离子时, C-S-H 凝胶脱附的硫酸盐可以形成钙矾石。随着氯离子浓度逐渐增加, 单硫酸盐中的硫酸根离子可被氯离子置换, 加速硫酸根离子与未锈蚀单硫酸盐之间钙矾石的形成。在氯离子浓度超过一定阈值时, 单硫酸盐和钙矾石均会被氯离子破坏, 转化为 F 盐和石膏。

Mehta^[22]则认为 AFm 和 AFt 不会与外部进入基体内的氯离子结合。Florea 和 Brouwers^[23]定量研究了在不同外部氯离子浓度下, 硅酸盐水泥水化产物对氯离子的结合能力。结果表明, 在所有外部氯离子浓度下, HO-AFm 相能较好地与氯离子结合; 同时 HO-AFm 与氯离子的结合能力随外界氯离子浓度的增加而下降。Li^[24]比较了纳米氧化硅、纳米碳酸钙、碳纳米管对水泥基材料氯离子渗透性和氯离子化学结合能力的影响效果。结果表明, 纳米氧化硅会降低水泥基材料孔隙溶液的 pH 值, 导致 F 盐溶解; 这与 Suryavanshi 等^[25]发现 F 盐在低碱度环境下溶解的结论一致; 纳米碳酸钙的加入虽然提升了基体内部的钙硅比, 增强了物理吸附, 但 XRD 分析证实了纳米碳酸钙的加入抑制了 AFm 相的形成, 不利于氯离子的化学结合, 降低了水泥基材料的抗氯离子侵蚀性能, 这也从侧面反映出化学结合在固定氯化物占据主导地位。

(2) 物理吸附

C-S-H 凝胶表面与氯化物的结合是物理吸附的主要形式^[14,26-28]。物理吸附是氯离子由于物理作用力被吸附到 C-S-H 表面, 氯离子与 C-S-H 之间的相互作用包括三种类型: 吸附在 C-S-H 的化学吸附层中, 吸附在 C-S-H 层间空间中, 紧密地结合在 C-S-H 晶格中。Tang 和 Nilsson^[29]发现, 物理吸附氯离子主要与 C-S-H 的离子交换位点结合, 且其中大部分是可逆的。在 C-S-H 凝胶表面, 吸附的氯离子可以通过浓度梯度从一个区域移动到另一个区域, 速度比孔溶液中慢得多。C-S-H 凝胶表面带正电, 阴离子如 Cl^- 和 OH^- 可以被吸引和吸附。Hirao 等^[30]研究了 C-S-H 凝胶与氯离子接触前后的形态性质, 发现氯离子的物理吸附不会改变 C-S-H 凝胶的结构特征。

Birnin 和 Glasser^[31]指出在低氯离子浓度条件下, 氯离子也可能被 AFt 相吸附。Elakneswaran

等^[32]也证实 AFt 相可以通过物理吸附作用与氯离子结合。然而, Hirao 等^[30]的研究结果表明外部溶液中氯离子不能与 AFt 相结合, AFt 相暴露在氯化物溶液中后形貌不变。在上述研究中, 由于所采用的氯离子浓度不同, 这可能是研究得到相悖结果的原因。

(3) 自由游离

游离态氯离子是指在孔隙溶液中随着溶液的迁移而迁移的可溶氯离子。研究表明, 孔隙溶液中的游离氯离子对于混凝土中氯离子的迁移和腐蚀起到主导作用。当外部的氯离子进入基体内部后, 只有一部分会被束缚和阻挡, 另一部分则以游离形式顺利地进入水泥基材料内部。因此, 部分研究者认为, 自由氯离子导致钢筋锈蚀的主要原因。

此外, 在碳化和硫酸盐侵蚀的作用下, 一部分结合吸附的氯离子会受到基体内部条件变化的影响而逃逸到水泥基材料中。因此, 对于解决水泥基材料中氯离子导致的钢筋锈蚀问题, 控制游离态氯离子含量非常重要。

通常情况下, 较高浓度的外部氯离子会导致高水平的氯离子结合^[33]。而对于给定的水泥基材料, 其氯离子结合能力存在极限值。在此极限控制下, 孔隙溶液浓度越高, 氯离子接触钢筋并导致锈蚀的机会越多。为表征水泥基材料化学结合与物理吸附氯化物的能力, 常采用结合等温曲线分析结合氯离子和游离氯离子浓度之间的关系。目前, 学者们提出三种类型等温线模型, 即线性、Langmuir、Freundlich 结合等温线模型。

① 线性结合等温线模型

Tuutti^[34]提出了线性结合等温线模型, 可表示为:

$$C_b = kC_f \quad (6)$$

式中, C_b 和 C_f 分别表示结合和自由氯离子浓度, k 为比例常数。

线性结合等温线模型的合理性引起学者们的一系列讨论。Mohammed 和 Hamada^[35]研究发现, 线性结合等温线模型可准确地描述氯盐环境下水泥基材料内部自由和结合氯离子关系; 此外, Oh 和 Jang^[36]也在氯离子渗透模型中应用了线性结合等温线, 结果表明用来描述在氯溶液中浸泡试样的氯离子结合, 使用线性等温线模型是

可取的。然而, Ramachandran 等^[37]的研究表明自由氯离子与氯离子总含量不符合线性结合等温线模型; Olivier^[38]认为线性关系只适用于有限的氯离子浓度范围, 在较高或较低氯离子环境下不具有普遍性。

② Langmuir 结合等温线模型

Langmuir 结合等温线模型假设氯离子结合是单层吸附, 可由物理化学推导的 Langmuir 公式描述:

$$C_b = \frac{\alpha C_f}{(1 + \beta C_f)} \quad (7)$$

其中, α 、 β 为拟合后得到的参数, 无实际物理意义。Papadakis^[39]认为当氯离子含量较高时, 所有水泥基材料内部的吸附位点都被氯离子占据, 因此在氯离子浓度较高时, Langmuir 等温线斜率趋近于零; Sergi 等^[40]发现 C_f 、 C_b 的单位分别用 mol/L 和 mmol/g 表示时, 得出的拟合参数 α 和 β 也不同; Tang 和 Nisson^[29]研究表明在氯离子浓度较低时, Langmuir 结合等温线可准确描述水泥基材料内部结合和自由氯离子之间的关系。因此, Langmuir 结合等温线模型的适用范围有比线性等温线模型广泛。

③ Freundlich 结合等温线模型

随着水泥基材料的发展, 各种矿物填料、外加剂的使用, 使得水泥基材料内部氯离子吸附结合情况变得更加复杂。因此 Freundlich 基于单分子层吸附理论建立了 Freundlich 结合等温线模型, 表示如下:

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad (8)$$

Tang 和 Nilsson^[29]研究发现, 在自由氯离子浓度较低时, 结合氯离子与自由氯离子之间的关系, 可用 Langmuir 等温线描述, 当自由氯离子浓度较高时, 结合氯离子与自由氯离子之间的关系可用 Freundlich 等温线描述。他们认为, 在 0.01 ~ 1.0 mol/L 自由氯浓度范围内, Freundlich 等温线很好地拟合了数据, 如图 3 所示。Tang^[41]和 Qiao^[42]使用 Freundlich 等温线预测混凝土中的氯离子迁移, 结果表明模型结果与实验结果契合度较高。

基于上述研究, 结合和自由氯离子之间呈现出明显的非线性关系, 因此 Langmuir 和 Freundlich 等温线在目前的研究中占据了主导地位。

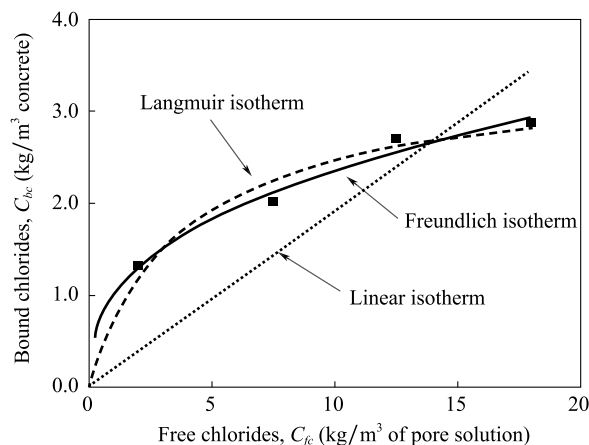


图 3 线性、Langmuir 和 Freundlich 等温线模型^[43]

Fig. 3 Plots of the Linear, Langmuir and Freundlich isotherms^[43]

3 UHPC 抗氯离子渗透研究现状

超高性能水泥基材料, 一般指水胶比较低, 并在其中加入具有微骨料填充效应和火山灰效应的硅灰、粉煤灰以及磨细矿渣等。与普通混凝土相比, UHPC 具有更加致密的微观结构, 且内部存在更多的水化产物, 不仅可显著增加 UHPC 对氯离子的化学结合与物理吸附, 还可降低氯离子在 UHPC 内部的传输, 从而极大提高了 UHPC 结构的耐久性^[2,44]。然而, 大量掺入矿物掺合料后, 会导致 UHPC 内部的碱度降低, 破坏钢筋表面钝化膜, 可能会加速钢筋锈蚀, 降低钢筋混凝土结构耐久性。

纳米材料是指其特定尺寸小于 100nm 的材料, 根据材料的尺寸和粒径, 纳米填料可以分为零维、一维和二维, 分类依据参照材料在空间的纳米尺度个数。具有特殊的成核效应、桥接效应和界面效应^[45-48], 纳米材料复合水泥基材料后可使其内部水化产物微观结构变得更加致密, 从而改善其抗氯离子渗透性能^[49-52]。如图 4 所示, 纳米材料可增强混凝土内部钢筋的腐蚀电位, 从而提高被包裹钢筋的耐腐蚀性能, 在实验中没有观测到任何点蚀迹象, 并在正常和加速条件下降低腐蚀电流密度^[46]。因此, 纳米材料可有效提高混凝土在高强钢与混凝土界面处的抗体积阻力和电荷转移阻力, 减缓阳极和阴极之间的电子流, 从而阻碍了腐蚀过程的传播。

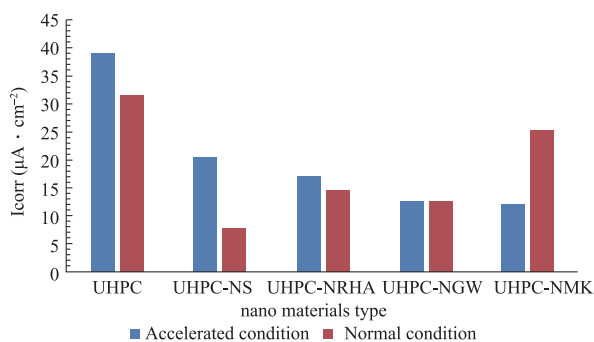


图4 25±2℃下,1%纳米填料复合混凝土浸泡在3.5%氯化钠中的腐蚀电流密度

Fig. 4 Corrosion current density of 1% nanofiller composite concrete immersed in 3.5% NaCl at 25±2℃

相比于普通混凝土,在UHPC中掺入纳米填料可更有效地提高其抗氯离子渗透性能。

(1)零维纳米填料复合UHPC抗氯离子渗透研究现状

零维纳米填料,主要是指各种纳米氧化物,常见的包括纳米二氧化硅(NS)、纳米二氧化钛(NT)、纳米二氧化锆(NZ)、纳米氧化钙(NC)等。Wang等^[45]研究了NS、NT和NZ掺量分别为1%和3%时UHPC的抗氯离子渗透性能。对于常温下养护的试样,掺入1wt% NS时,氯离子扩散系数最低,降低了52.63%,抗氯离子渗透性能最好。Shaikh等^[53]研究发现在复合1% NS可使氯离子扩散系数降低26%,这可能是由于火山灰效应促进了额外的C-S-H凝胶的形成,微观结构变得更加致密。Li^[24]认为NS通过改善孔结构可以提高混凝土的抗氯离子渗透能力,进而提高混凝土的耐久性。李永斌^[54]研究发现,NS掺量为1.5%时,抗氯离子渗透系数为 $4.01 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,相较于对照组混凝土抗氯离子渗透系数的 $11.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 降低了64.5%,说明在混凝土中加入NS可显著改善抗氯离子渗透性能,提高混凝土的防腐蚀能力。梅军帅等^[55]研究发现,一层2 mm的NS改性UHPC保护层能明显地降低混凝土氯扩散系数,无保护层的对照组氯离子扩散系数是 $16.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$;而复合1%、3%和5%的NS后,对应的氯离子扩散系数分别降低至 $7.89 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $4.62 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $3.76 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,分别比对照组降低了52.4%、72.1%和77.3%。

马保国等^[56]研究发现在砂浆中添加NT能够提高砂浆的抗氯离子渗透性能,当NT掺量为1%、2%和3%时,砂浆氯离子扩散系数比对照组分别降低了6.6%、19.4%和31.1%。韩林阳^[57]实验结果表明,在UHPC中加入掺量为1%、3%的NT时,氯离子扩散系数分别比对照组降低了20%和100%。Jalal等^[58]测定了1%、2%、3%、4%、5%的NT在试件不同深度的氯含量。结果表明,加入4% NT在2.5 mm处的氯含量最低仅为1.85%,远低于对照组的3.55%;随着NT颗粒掺量的增加,氯离子渗透深度逐渐减小。NT掺量为3%和4%时,氯离子渗透性分别为0.13%和0.09%,低于基准混凝土的0.23%。根据Jalal等^[59]的研究,使用超过4%的NT会导致混凝土性能不佳,与其他纳米材料相比表现更差。在该研究中,控制组和4%NT混凝土在168小时暴露后的吸水率分别为5.12%和4.22%。然而,加入15%粉煤灰的混凝土的吸水性比含4%NT的混凝土更低。随着NT的加入,氯离子快速渗透和氯离子迁移逐渐减少^[60];Chinthakunta等^[61]通过RCP法测定了NT复合UHPC快速氯离子渗透电荷量为115.5 C,而对照混凝土为970.83 C。Chun等^[62]的研究结果表明,在无外荷载作用下,含1% NT和不含NT的UHPC在0~5 mm深度处的氯离子浓度几乎相同。然而,NT的加入降低了拉伸应力下UHPC中的氯离子浓度,这是因为在NT颗粒存在的情况下,拉伸应力对抗氯离子侵蚀性能的负面影响变得不明显,纳米粒子的成核效应提高了UHPC的韧性^[63]。

(2)一维纳米填料复合UHPC抗氯离子渗透研究现状

一维纳米填料(如碳纳米管、碳纳米纤维等)被认为是一种有效的纳米填料,因为其长径比大、表面积大、力学性能好等特点使得纳米填料能够良好地增强UHPC基体的力学性能,同时在抗氯离子渗透方面也呈现出良好的效果。

加入碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)对混凝土抗氯离子侵蚀性能的影响尚存在一定的争议。程马遥等^[64]研究了CNTs在0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%等掺量下注浆材料试样的氯离子渗透深度分别减少了27.6%、44.8%、51.7%、44.8%、37.9%;Li^[24]研究结果表明在0.2% CNTs掺量下

UHPC 的氯离子扩散系数显著降低;Carriço 等^[65]则认为 CNTs 种类对混凝土抗氯离子渗透性能影响较小,与对照混凝土相比,氯离子扩散系数最大降低了 12%。Li 等^[66]则认为添加少量 CNTs (0.02%) 砂浆氯离子迁移系数是对照组的 3.4 倍,氯离子在水泥基材料中的迁移本质上是带电粒子在水泥基孔隙溶液中的水泥砂浆中添加 CNTs 显著提高了氯离子的传输速率。Wang 等^[67]通过实验表明,加入碳纳米纤维(CNF)可以降低混凝土渗透性,但是,如果掺入 CNF 体积分数过大改性效果会降低,当 CNF 掺入体积分数为 0.3% 时,混凝土的渗透率最低。李相国等^[68]通过 RCM 实验研究了 CNTs 在不同掺量(0.1%~0.5%)下的 28d 氯离子渗透深度,结果表明,氯离子渗透深度先减小后增大,在 CNTs 掺量为 0.3% 时,渗透深度最小。

(3) 二维纳米填料复合 UHPC 抗氯离子渗透研究现状

二维纳米填料包括石墨烯、氧化石墨烯(GO)、石墨烯纳米片(GNPs)、纳米氮化硼(BN)等,因其具有优异的力学、物理和化学性能,也逐渐开始应用在混凝土中。Zhang 等^[69]分别测定了不同掺量下(0.5%、1.0%、1.5%)BN 复合 UHPC 在标准养护和高温养护 2 d 下的氯离子扩散系数,结果表明,标准养护条件下,BN 最佳掺量为 1.5%,复合后 UHPC 的氯离子扩散系数降低 100%;高温养护下,BN 最佳掺量为 1.0%,复合 UHPC 氯离子扩散系数也降低 100%,两种养护方式下的最佳掺量不同很有可能是高掺量的纳米 BN 团聚现象在高温时影响较为明显。Arslan 等^[70]研究表明 GNPs 能提高 UHPC 抗氯离子渗透性能,在 GNPs 掺量为 0.14 wt% 时,导电量最低,为 102 C,比对照组降低了 55.5%。

Chu 等^[71]实验表明 GO 的加入可以提高 UHPC 的抗氯离子渗透性能。0.05% GO 的加入使氯离子迁移系数由 $1.16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 降低到 $1.02 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,明显低于普通 UHPC 氯离子扩散系数,这是因为 GO 增强了孔隙结构和微观结构^[72];此外 Yu 和 Wu^[73]也证实了含 GO 的 UHPC 的氯离子迁移系数显著低于对照 UHPC。在最优掺量 0.06% 时,GO 改性 UHPC 氯离子迁移系数为 $1.08 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,比空白 UHPC 降低了 10.7%。

4 UHPC 氯离子结合能力研究现状

水泥基材料中的氯离子结合能力受水泥成分、温度、碳化程度、氯离子浓度、硫酸根离子、外电场等多种因素的影响^[74,75]。而在 UHPC 中,由于使用了 SCMs,给基体氯离子结合能力的影响带来了更多的不确定性。

硅灰不利于水泥基材料的氯离子结合能力。Arya 等^[76]发现掺入硅灰一方面会使 C-S-H 含量增加,有利于氯离子的化学结合,但同时水泥基材料的钙硅比降低且 pH 值降低,对化学结合产生不利影响;从宏观来看,硅灰的负效应超过其正效应。Page^[77]随着硅灰含量的增加,F 盐的含量逐渐降低。这可能是由于 pH 值的降低或 C_3A 的稀释作用导致。

Dhir 等^[78]利用平衡法发现,使用粉煤灰后可提升水泥基材料的氯离子结合能力^[79]。然而,Na-gataki 等^[80]研究发现,在外源氯化物的情况下,复合粉煤灰会降低水泥基材料的氯离子结合能力;而对于内部氯离子,复合粉煤灰会提高其结合能力。

5 结论

抑制氯离子侵蚀混凝土引发的钢筋锈蚀是防止钢筋混凝土性能退化的重要手段。与普通混凝土相比,UHPC 具备更加突出的抗氯离子渗透性能,在复杂的环境条件下,UHPC 比普通混凝土的结构具有更长的服役寿命。在 UHPC 的基础上,结合纳米技术,有助于进一步提升钢筋混凝土结构的耐久性和安全性,降低其生产和使用中的环境足迹(特别是碳排放),为钢筋混凝土结构可持续发展提供新思路、新方法或新机理,具有重要的工程意义。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Mehta P K. Durability-Critical Issues for the Future [J]. Concrete international, 1997, 19: 27-33.
- [2] 王欣悦,丁思齐,董素芬,等. 混凝土可持续发展:应对碳排放引起气候变化危机[J]. 工程材料与结构, 2022, 1(1): 1-14.
<https://doi.org/10.48014/ems.20220728001>

- [3] Singh J K, Singh D D N. The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH [J]. *Corrosion Science*, 2012, 56: 129-142.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.012>
- [4] Basheer P A M, Andrews R J, Robinson D J, et al. 'PERMIT' ion migration test for measuring the chloride ion transport of concrete on site [J]. *NDT & E International*, 2005, 38(3): 219-229.
<https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2004.06.013>
- [5] 混凝土结构设计规范(GB 50010-2010) [J]. *建设科技*, 2015(10): 28-30.
- [6] Mehta P K, Monteiro P J M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials* [C]. 2005.
<https://doi.org/10.2478/amm-2014-0285>
- [7] Tang L, Nilsson L, Basheer P A M. Resistance of Concrete to Chloride Ingress: Testing and modelling [M]. 2011.
<https://doi.org/10.1201/b12603>
- [8] Barton G. The Mathematics of Diffusion 2nd edn [J]. *Physics Bulletin*, 1975, 26: 500-501.
- [9] Yang Y, Patel R A, Churakov S V, et al. Multiscale modeling of ion diffusion in cement paste: electrical double layer effects [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 96: 55-65.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.008>
- [10] Andrade C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements [J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(3): 724-742.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90023-3)
- [11] Basford J R. The Law of Laplace and its relevance to contemporary medicine and rehabilitation [J]. *Archives of physical medicine and rehabilitation*, 2002, 83 8: 1165-1170.
<https://doi.org/10.1053/apmr.2002.33985>
- [12] Martín Pérez B, Pantazopoulou S J, Thomas M D A. Numerical solution of mass transport equations in concrete structures [J]. *Computers & Structures*, 2001, 79: 1251-1264.
[https://doi.org/10.1016/S0045-7949\(01\)00018-9](https://doi.org/10.1016/S0045-7949(01)00018-9)
- [13] Haque M N, Kayyali O A. Free and water soluble chloride in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(3): 531-542.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00042-B](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00042-B)
- [14] Shi Z, Geiker M R, Lothenbach B, et al. Friedel's salt profiles from thermogravimetric analysis and thermodynamic modelling of Portland cement-based mortars exposed to sodium chloride solution [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 78: 73-83.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.002>
- [15] Paul G, Boccaleri E, Buzzi L, et al. Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and ^{27}Al MAS NMR study [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 67: 93-102.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.004>
- [16] Midgley H G, Illston J M. The penetration of chlorides into hardened cement pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 1984, 14: 546-558.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90132-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90132-7)
- [17] Glasser F P. Role of chemical binding in diffusion and mass transport [J]. 2001, 25: 129-154.
- [18] Hewlett P C, Lea F M. Lea's chemistry of cement and concrete [M]. 2001.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6256-7.X5007-3>
- [19] Chen Y, Shui Z, Chen W, et al. Chloride binding of synthetic Ca-Al- NO_3 LDHs in hardened cement paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 93: 1051-1058.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.047>
- [20] Yang Z, Gao Y, Mu S, et al. Improving the chloride binding capacity of cement paste by adding nano- Al_2O_3 [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 195: 415-422.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.012>
- [21] Ekelu S O, Thomas M D A, Hooton R D. Pessimism effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(4): 688-696.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.020>
- [22] Mehta P K. Effect of Cement Composition on Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete [J]. ASTM special technical publications, 1977.
<https://doi.org/10.1520/STP27949S>
- [23] Florea M V A, Brouwers H J H. Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(2): 282-290.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.016>
- [24] Li C, Jiang L, Xu N, et al. Pore structure and permeability of concrete with high volume of limestone powder addition [J]. *Powder Technology*, 2018, 338: 416-424.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.054>

- [25] Suryavanshi A K, Swamy R N. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(5): 729-741.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85010-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85010-1)
- [26] Ye H, Jin X, Chen W, et al. Prediction of chloride binding isotherms for blended cements [J]. Computers and Concrete, 2016, 17(5): 665-682.
<https://doi.org/10.12989/cac.2016.17.5.655>
- [27] Thomas M D A, Hooton R D, Scott A, et al. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(1): 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>
- [28] Diamond S. Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures [J]. Cement, Concrete and Aggregates, 1986, 8(2): 97-102.
<https://doi.org/10.1520/CCA10062J>
- [29] Luping T, Nilsson L. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars [J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(2): 247-253.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90089-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90089-R)
- [30] Hirao H, Yamada K, Takahashi H, et al. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2005, 3(1): 77-84.
<https://doi.org/10.3151/jact.3.77>
- [31] Birnin-Yauri U A, Glasser F P. Friedel's salt, $\text{Ca}_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; its solid solutions and their role in chloride binding [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28: 1713-1723.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00162-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00162-8)
- [32] Elakneswaran Y, Nawa T, Kurumisawa K. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(4): 340-344.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.006>
- [33] Rasheeduzzafar. Influence of cement composition on concrete durability [J]. Materials, 1992, 89: 574-586.
[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90296-K](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90296-K)
- [34] Tuutti K. Analysis of pore solution squeezed out of cement paste and mortar [J]. Nordic concrete research, 1982.
- [35] Mohammed T U, Hamada H. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1487-1490.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00065-6)
- [36] Oh B H, Jang S Y. Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(1): 47-53.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.005>
- [37] Ramachandran V S, Seeley R C, Polomark G M. Free and combined chloride in hydrating cement and cement components [J]. Materiaux et constructions, 1984, 17(100): 285-289.
<https://doi.org/10.1007/BF02479084>
- [38] Truc O. Prediction of chloride penetration into saturated concrete-multi-species approach [J]. Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola, 2000(1617): 1-179.
- [39] Papadakis V G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 291-299.
- [40] Sergi G, Yu S W, Page C L. Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment [J]. Magazine of Concrete Research, 1992, 44: 63-69.
<https://doi.org/10.1680/mac.1992.44.158.63>
- [41] Luping T. Chloride Transport in Concrete-Measurement and Prediction [C]. 1996.
- [42] Qiao C, Coyle A T, Isgor O B, et al. Prediction of Chloride Ingress in Saturated Concrete Using Formation Factor and Chloride Binding Isotherm [J]. Advances in Civil Engineering Materials, 2018, 7: 20170141.
<https://doi.org/10.1520/ACEM20170141>
- [43] Zibara H. Binding of external chlorides by cement pastes [C]. 2001.
- [44] 王绍东, 黄煜鑫, 王智. 水泥组分对混凝土固化氯离子能力的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2000(06): 570-574.
- [45] Wang D, Zhang W, Ruan Y, et al. Enhancements and mechanisms of nanoparticles on wear resistance and chloride penetration resistance of reactive powder concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.041>
- [46] Mostafa S A, EL-Deeb M M, Farghali A A, et al. Evaluation of the nano silica and nano waste materials on the corrosion protection of high strength steel embedded in ultra-high performance concrete [J]. Scientific Reports, 2021, 11.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-82322-0>

- [47] 丁思齐,王欣悦,王佳亮,等. 纳米工程化混凝土研究新进展[J]. 工程材料与结构,2023,2(4):68-83.
<https://doi.org/10.48014/emc.20230807001>
- [48] 李祯,孙梦月,刘志强,等. 用于可持续基础设施的高性能与多功能纳米氧化钛混凝土[J]. 工程材料与结构,2023,2(3):30-63.
<https://doi.org/10.48014/ems.20230327001>
- [49] Li W, Wittmann F H, Jiang R, et al. Integral Water Repellent Concrete Produced by Addition of Metal Soaps [J]. Restoration of Buildings and Monuments, 2012, 18:41-48.
<https://doi.org/10.1515/rbm-2012-6499>
- [50] Nazar S, Yang J, Thomas B S, et al. Rheological properties of cementitious composites with and without nanomaterials: A comprehensive review [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 272:122701.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122701>
- [51] Du Y, Yang J, Skariah Thomas B, et al. Influence of hybrid graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties and microstructure of magnesium potassium phosphate cement paste [J]. Construction and Building Materials, 2020, 260:120449.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120449>
- [52] Du Y, Yang J, Skariah Thomas B, et al. Hybrid graphene oxide/carbon nanotubes reinforced cement paste: An investigation on hybrid ratio [J]. Construction and Building Materials, 2020, 261:119815.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119815>
- [53] Shaikh F, Supit S W M. Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles [J]. Construction and Building Materials, 2015, 99:208-225.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.09.030>
- [54] 李永斌. 纳米 SiO_2 协同粉煤灰对混凝土性能的影响实验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2020, 34(03):92-95.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-8249.2020.03.020>
- [55] 梅军帅, 吴静, 王罗新, 等. 纳米 SiO_2 改性的砂浆保护层对混凝土氯离子渗透性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12):3738-3743.
- [56] Mei J, Ma B, Huang A P J, et al. Effect of nano- TiO_2 on chloride ingress in cementitious material[J]. ZKG International, 2017, 70(9):60-67.
- [57] 韩林阳. 纳米水泥基复合材料耐磨性与抗氯离子渗透性[D]. 大连:大连理工大学, 2018.
- [58] Jalal M, Fathi M, Farzad M. RETRACTED: Effects of fly ash and TiO_2 nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self compacting concrete [J]. Mechanics of Materials, 2013, 61:11-27.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.01.010>
- [59] Jalal M, Ramezani pour A A, Pool M K. RETRACTED: Split tensile strength of binary blended self compacting concrete containing low volume fly ash and TiO_2 nanoparticles [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 55:324-337.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110533>
- [60] Joshaghani A, Balapour M, Mashhadian M, et al. Effects of nano- TiO_2 , nano- Al_2O_3 , and nano- Fe_2O_3 on rheology, mechanical and durability properties of self-consolidating concrete(SCC): An experimental study[J]. Construction and Building Materials, 2020, 245:118444.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118444>
- [61] Chinthakunta R, Ravella D P, Sri Rama Chand M, et al. Performance evaluation of self-compacting concrete containing fly ash, silica fume and nano titanium oxide[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 43:2348-2354.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.681>
- [62] Chunping G, Qiannan W, Jintao L, et al. The effect of nano- TiO_2 on the durability of ultra-high performance concrete with and without a flexural load [J]. Ceramics-Silikaty, 2018, 62(4):374-381.
- [63] Han B, Zhang L, Zeng S, et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 95:100-109.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.008>
- [64] 程马遥, 曾洋, 杨虹. 碳纳米管增强水泥基注浆材料的制备及其注浆性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(11):11207-11213.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2020.11.031>
- [65] Carriço A, Bogas J A, Hawreen A, et al. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 164:121-133.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.221>
- [66] Li W, Liu Y, Jiang Z, et al. Chloride-induced corrosion behavior of reinforced cement mortar with MWCNTs [J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2020, 27(1):281-289.
<https://doi.org/10.1515/secm-2020-0029>

- [67] Wang T, Xu J, Meng B, et al. Experimental study on the effect of carbon nanofiber content on the durability of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 250:118891.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118891>
- [68] 李相国, 明添, 刘卓霖. 碳纳米管水泥基复合材料耐久性及力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(05): 1497-1502.
- [69] Zhang W, Han B, Yu X, et al. Nano boron nitride modified reactive powder concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 179:186-197.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.244>
- [70] Arslan S, Öksüzler N, Gökçe H S. Improvement of mechanical and transport properties of reactive powder concrete using graphene nanoplatelet and waste glass aggregate [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 318:126199.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126199>
- [71] Chu H, Zhang Y, Wang F, et al. Effect of Graphene Oxide on Mechanical Properties and Durability of Ultra-High-Performance Concrete Prepared from Recycled Sand [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10.
<https://doi.org/10.3390/nano10091718>
- [72] Karim R, Najimi M, Shafei B. Assessment of transport properties, volume stability, and frost resistance of non-proprietary ultra-high performance concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 227:117031.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117031>
- [73] Yu L, Wu R. Using graphene oxide to improve the properties of ultra-high-performance concrete with fine recycled aggregate [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 259:120657.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120657>
- [74] Jung M S, Kim K B, Lee S A, et al. Risk of chloride-induced corrosion of steel in SF concrete exposed to a chloride-bearing environment [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 166:413-422.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.168>
- [75] Thomas M, Hooton R D, Scott A, et al. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42:1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>
- [76] Arya C, Buenfeld N R, Newman J B. Factors influencing chloride-binding in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 1990, 20(2):291-300.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90083-A](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90083-A)
- [77] Page C L, Vennesland Ø. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes [J]. *Matériaux et Construction*, 1983, 16:19-25.
<https://doi.org/10.1007/BF02474863>
- [78] Dhir R K, EL-MOHR M A K, Dyer T D. Developing chloride resisting concrete using PFA [J]. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27:1633-1639.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00146-4)
- [79] Wiens U, Schie P. Chloride binding of cement paste containing fly ash[C]. 1997.
- [80] Nagataki S, Otsuki N, Wee T H, et al. Condensation of chloride ion in hardened cement matrix materials and on embedded steel bars [J]. *ACI Materials Journal*, 1993, 90:323-332.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90754-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90754-3)

A Review of Chloride Corrosion Resistance of Ultra-High-Performance Concrete

WANG Jing¹, SHAO Sichuan², ZHANG Liqing^{3,*}

(1. Tianjin Urban Road Facility Inspection Center, Tianjin 300000, China;

2. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Extending the service life of reinforced concrete structures can effectively reduce the economic, environmental, resource and energy costs throughout their life cycle. However, a large number of reinforced concrete structures often suffer from corrosion of reinforcing bars due to chloride ion erosion in various environments, which leads to deterioration of performance, the loss of functionality and even safety accidents. As a barrier between reinforcing steel and the external environment, protective layer concrete can effectively prevent chloride ions from contacting the surface of reinforcing steel, thus delaying the corrosion of reinforcing steel and improving the durability of reinforced concrete structures. Ultra-high-performance concrete has a dense microstructure due to its low water-to-cement ratio and elimination of coarse aggregates, which can greatly impede the transport of chloride ions within it, and thus it is expected to significantly improve the service life of reinforced concrete infrastructure. Based on this, this paper firstly summarizes the basic mechanism of chloride ion transport inside cementitious materials, including the movement mode and physicochemical binding mechanism of chloride ions inside the cementitious, and analyzes the current research status and improvement methods of the chloride ion penetration and chloride ion binding capacity of ultra-high-performance concrete.

Keywords: Ultra-high-performance concrete; chloride ions; transport mechanism; improvement techniques

DOI: 10.48014/ems.20231026001

Citation: WANG Jing, SHAO Sichuan, ZHANG Liqing. A review of chloride corrosion resistance of ultra-high-performance concrete[J]. Engineering Materials and Structures, 2024, 3(1): 1-13.

Copyright © 2024 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



纳米工程化超高性能水泥基复合材料综述

王丹娜¹, 努尔艾力·麦麦提图尔荪², 王欣悦³, 韩宝国^{4,*}

(1. 浙江水利水电学院建筑工程学院, 杭州 310018; 2. 喀什大学交通学院, 喀什 844000;
3. 天津大学建筑工程学院, 天津 300072; 4. 大连理工大学建设工程学院, 大连 116024)

摘要:超高性能水泥基复合材料(Ultra-high performance cementitious composites, 简称 UHPCC)是近 30 年来最具创新和潜力的新一代水泥基复合材料。然而,低孔隙和高密实度赋予 UHPCC 极高强度的同时,也带来了材料毛细孔负压大、自收缩现象严重、水化速率快、温度应力大等问题。具有小尺寸效应和纳米效应的纳米填料有助于改善多尺度的水泥基原材料在纳米尺度上的连续性,弥补水泥基复合材料的纳米结构缺陷,从而自下而上地改性其力学、耐久等性能,同时赋予水泥基复合材料功能特性。其中,碳纳米管(Carbon nanotubes, 简称 CNTs)既拥有碳纤维材料的固有特性,又具有高导电导热、耐热耐蚀等特性,是一种性能优异的纳米填料以及复合材料改性填料。基于此,本文总结了 UHPCC 以及纳米填料,尤其是 CNTs 复合水泥基材料的相关性能与研究现状,分析了 UHPCC 超高性能的优化方法。纳米改性 UHPCC 有望从根本上设计水泥基复合材料的结构与性能,在性能上取长补短、产生协同效应,是研发 UHPCC 的创新性途径之一。

关键词:超高性能水泥基复合材料;纳米改性;碳纳米管;性能;机理

DOI:10.48014/ems.20241230001

引用格式:王丹娜,努尔艾力·麦麦提图尔荪,王欣悦,等. 纳米工程化超高性能水泥基复合材料综述[J]. 工程材料与结构,2024,3(4):46-66.

0 引言

水泥基复合材料原料丰富、造价低廉、施工工艺简单、可塑性好、力学性能优异,是世界上最主要的、用量最大的建筑材料,是高铁、桥梁、地铁、隧道、核电等重大工程建设不可或缺的基础材料。而传统水泥基复合材料抗拉强度低、韧性差、易开裂,在长期物理效应及有害化学效应作用下(如表面磨损、开裂、碳化、盐类侵蚀、碱骨料反应等)将会发生劣化,严重影响结构安全性和耐久性,限制其在重要工程中的应用^[1]。我国是世界上建筑体量最大的

国家之一,而建筑结构的平均服役寿命只有 25—30 年,远低于欧美发达国家 70—130 年的建筑服役寿命^[2]。这不仅带来严重的安全隐患,而且会消耗大量自然资源、产生建筑垃圾、破坏生态环境。为满足超高层、大跨度等现代工程结构的施工要求、复杂服役环境下的安全性和耐久性要求以及建筑多功能性要求,并遵循绿色可持续性发展原则,研发新型高性能、高耐久、多功能水泥基复合材料是建设当代工程结构的必然需求^[1,3-5]。

超高性能水泥基复合材料(Ultra-high performance cementitious composites, 简称 UHPCC)

* 通讯作者 Corresponding author: 韩宝国, hanbaoguo@dlut.edu.cn

收稿日期:2024-12-01; 录用日期:2024-12-12; 发表日期:2024-12-28

基金项目:本项研究得到了国家自然科学基金(资助号:52178188,52308236,52368031),全国建材行业重大科技攻关“揭榜挂帅”项目(资助号:2023JBGS10-02),辽宁省自然联合基金(资助号:2023-BSBA-077)和中央高校基本科研业务费(资助号:DUT24GJ202)的资助。

在此背景下应运而生,因其超高强度成为近 30 年来最具创新和潜力的新一代水泥基复合材料^[6,7]。UHPCC 通过移除粗骨料、优化细骨料颗粒级配、引入超细矿物掺合料等方式实现基体的低孔隙和高密实度。然而,低孔隙和高密实度赋予 UHPCC 极高强度的同时,也导致材料存在一些明显的缺陷。比如,水胶比低、原材料颗粒细度小的 UHPCC 水化耗水量多、孔结构细化、毛细孔负压大,从而导致其自收缩现象严重;胶凝材料用量大导致 UHPCC 前期水化速率快、放热高、温度应力大^[8,9]。UHPCC 的收缩变形和温度应力均会加剧材料开裂风险,裂纹的产生进而影响材料的强度发展以及使用年限期间的结构耐久性。

纳米技术向土木工程领域的渗透为改性 UHPCC 的研究提供了新思路。许多研究表明纳米填料可有效提高水泥基复合材料的力学和耐久性能并赋予其功能特性^[10-12]。小尺寸、高比表面积 of 纳米填料具有填充、吸附、成核和粘结等纳米中心效应,可有效填充水泥基复合材料基体孔隙、减少原生裂纹与纳米级缺陷、改善孔隙结构与界面过渡区(Interface transition zone,简称 ITZ),从而降低结构孔隙率、增强基体密实度和微观结构,进而提高材料的力学性能和耐久性能^[13,14]。此外,某些具有优异电学、热学等特性的纳米填料还可赋予水泥基复合材料电、热、电磁等功能特性及自感知、自修复、自调节等智能特性^[10,15,16]。另有研究表明,纳米材料的加入可改善流变性/工作性、减少早期干缩,还可改善新旧水泥基复合材料的界面等特性。纳米二氧化硅(Nano-silicon dioxide,简称 NS)的掺入可缩短水泥凝结时间,加速早期水化,减少其泌水量^[17];碳纳米管(Carbon nanotubes,简称 CNTs)可减少水泥砂浆的干燥收缩^[18];纳米二氧化钛(Nano-titanium dioxide,简称 NT)、纳米二氧化锆(Nano-zirconium dioxide,简称 NZ)等引入还可改善新拌水泥基复合材料与旧水泥基复合材料之间的界面粘结强度,减小新旧材料界面处的开裂风险^[19]。基于此,引入纳米填料对水泥基复合材料内部纳米尺度的增强改性,为发展高性能、高耐久、多功能水泥基复合材料注入了新的动力,且有望解决以往修复/防护材料存在的泌水、收缩及开裂等问题。

CNTs 既拥有碳纤维材料的固有特性、陶瓷材

料的耐热耐蚀性,还具有金属材料的导电、导热性,是一种性能优异的纳米填料以及复合材料改性填料。已有许多学者将 CNTs 掺入水泥基复合材料中以研究其对力学、功能性能的影响,结果表明 CNTs 对改善水泥基复合材料的微观结构、抗折抗压强度、导电导热性能等具有显著的效果^[20-22],在增强改性复合材料方面显示出巨大的潜力。基于 UHPCC 的最紧密堆积设计原理和“自下而上”的设计理念,将纳米级尺寸的 CNTs 掺入 UHPCC 中可优化 UHPCC 的原材料颗粒级配、在纳米尺度上改性复合材料的微观结构以充分发挥材料的宏观性能。

基于此,本文围绕当代工程结构对水泥基复合材料力学、耐久、功能性能等要求,总结了 UHPCC 以及纳米填料,尤其是 CNTs 复合水泥基材料的相关性能与研究现状,并分析了 UHPCC 超高性能的优化方法。

1 UHPCC 的性能与研究现状

UHPCC 的发展进程如图 1 所示。近几十年在超高高性能水泥基复合材料的研究发展过程中,具有代表性的无宏观缺陷水泥和高致密型水泥基均匀体系材料的研制对 UHPCC 的发展提供了关键推动作用^[2],而 90 年代初 Richard 等^[23]研发的活性粉末混凝土(Reactive powder concrete,简称 RPC)和 Larrard 等^[24]提出的超高性能混凝土(Ultra-high performance concrete,简称 UHPC)更是在全球范围内掀起了 UHPCC 的研发热潮。由于各国对 UHPCC 的定义与标准尚未统一,本文中 UHPCC 是一个广义的概念,包括 RPC、UHPC 等超高性能水泥基材料。UHPCC 在高致密水泥基均匀体系和宏观无缺陷水泥的基础上,遵循最紧密堆积设计理念,通过剔除粗骨料、引入活性矿物掺合料、采用高效减水剂和改进养护制度等方式来改善材料的颗粒堆积密度和基体均匀性,从而实现水泥基复合材料的超高性能,包括超高强度、高抗渗性等^[23]。

当前 UHPCC 的发展主要受限于高昂的成本,UHPCC 的原材料组成与配比导致其造价高于普通水泥基复合材料。但从结构全寿命周期而言,UH-

PCC 的高耐久性使其结构使用年限长、运营期间维护成本低、更具经济性,同时减少了资源消耗与建筑垃圾排放,符合绿色可持续发展的原则^[2]。图 2(a)展示了近几年来 UHPCC 在全球范围内的市场分布情况,其需求预计将从 2019 年的 3.69 亿美元增长至 2024 年的 5.5 亿美元^[25]。其中,UHPCC 作

为主体结构在桥梁和道路工程建设中的应用最广泛。据不完全统计(图 2(b)),目前全球范围内已建成以 UHPCC 为主体结构的桥梁超 300 座^[26],例如以 UHPC 为主体的主跨径 120 m 的韩国和平桥、位于长沙的主跨径 36.8m 的 UHPC 跨街天桥等。

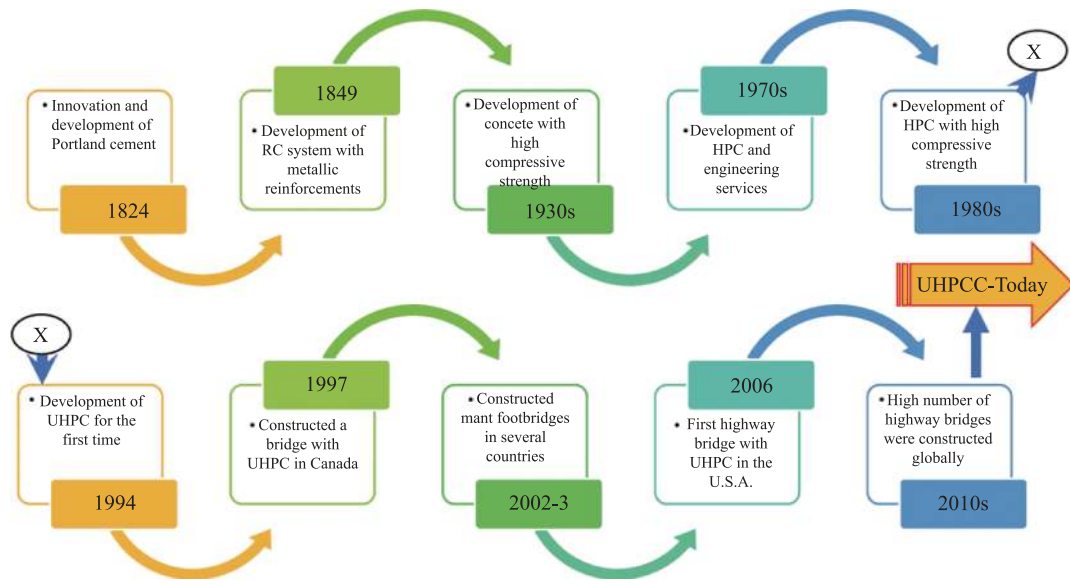
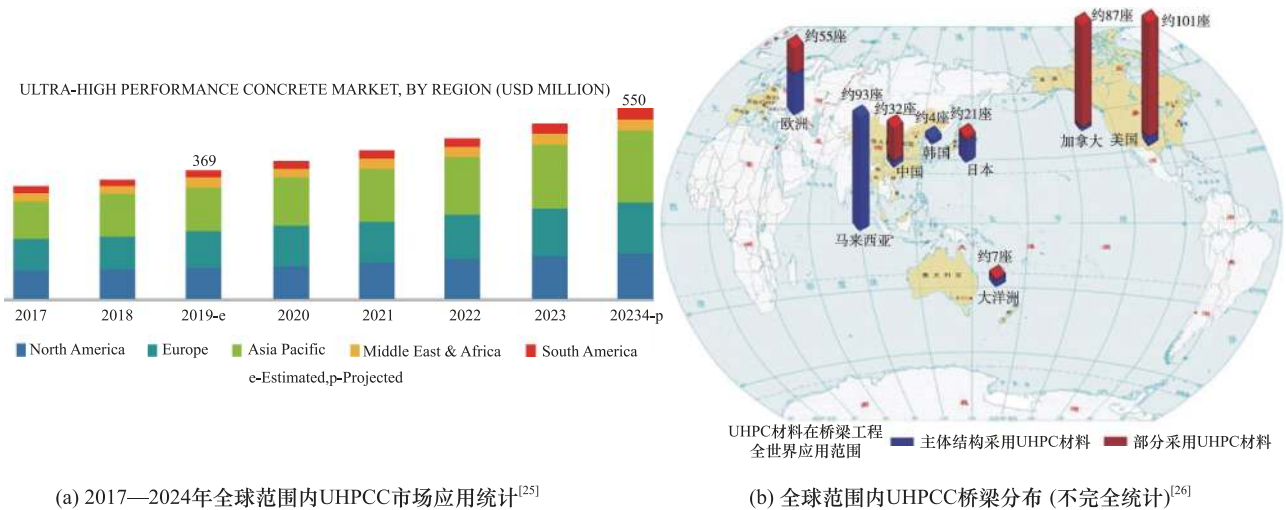


图 1 UHPCC 的发展进程^[6]

Fig. 1 Historical development trends of UHPCC^[6]



(a) 2017—2024年全球范围内UHPCC市场应用统计^[25]

(b) 全球范围内UHPCC桥梁分布(不完全统计)^[26]

图 2 全球范围内 UHPCC 应用情况

Fig. 2 Global application status of UHPCC

超高强的 UHPCC 可降低承受相同荷载作用下的结构截面尺寸,其自重相比普通水泥基复合材料可降低 1/2 至 2/3,可用于大跨度结构^[26];其高抗渗性与耐腐蚀性适用于近海和海岸工程,如跨海大

桥、海底隧道等;其高韧性与抗冲击性则对于军事和核工程等具有重要意义。另外,UHPCC 强度发展快、后期强度高,可用于已有建筑结构的修复/防护。因此,具有优异力学性能和耐久性能的 UH-

PCC 在超高层建筑、桥梁、大跨结构、薄壁壳结构、海防、军事等工程领域具有重要应用价值和发展潜力。为满足现代建筑工程结构轻量化、高层化、大跨化和高耐久化等需求,许多学者从改变原材料组成、制备工艺及养护制度等角度出发以期实现并优化 UHPCC 的超高性能。

1.1 力学性能

1.1.1 静态力学性能

普通混凝土的抗压和抗拉强度分别约为 20~60MPa 和 3~4MPa;而 UHPC 的抗压和抗拉强度可达 120~250MPa 和 5MPa 以上^[27];RPC 的抗压和抗拉强度可高至 170~230MPa 和 6~8MPa^[28]。龙广成^[29]使用水泥、矿渣、粉煤灰、硅粉、河砂,在 0.16 的水胶比下成功制备了 RPC,其抗压和抗折强度最高可分别达 200MPa 和 30MPa。安明喆等^[30]将钢纤维掺入 RPC 中以改性其抗拉性能与韧性,结果显示 2 vol. % 钢纤维的掺入可使 RPC 的轴心抗拉强度/劈裂抗拉强度达 14.57MPa/23.30MPa,相比对照组提高了 147%/160%;其轴心受拉峰值应变可从 157 $\mu\epsilon$ 增长到 325 $\mu\epsilon$ 。Meng 和 Khayat^[31]研究发现掺加 0.3 vol. % 的碳纤维可使 UHPC 的抗拉强度从 5.87MPa 提高到 9.09MPa,能量吸收能力从 3.82J 提高到 7.98J。屈文俊等^[32]指出 RPC 棱柱体的抗压应力-应变关系曲线接近为直线,表明 RPC 为脆性材料;而余自若等^[33]研究发现相比于普通水泥基复合材料梁,RPC 梁裂缝出现、发展较为缓慢,次生裂纹增多,表现出更好的延性,其极限拉应变可达约 0.008;且 RPC 梁的初裂荷载有所提高,其受拉区开裂后 RPC 仍能承受部分拉应力。

改进养护制度,如采用蒸压/蒸汽养护、热养护方式,也是实现 UHPCC 超高力学性能的途径之一。Garas 等^[34]报道到 UHPC 通过蒸压养护方式可使其抗压强度提高 20%~30%;龙广成等^[35]则发现热养护方式可提高 RPC 的抗压强度约 40%。而 Li 等^[36]的试验则显示养护温度的升高反而会降低 RPC 的抗弯强度和抗拉强度;Yazici 等^[37]还发现蒸压/蒸汽养护方式会削弱 RPC 的基体与纤维间的粘结强度,从而导致 RPC 的抗折强度和韧度下降。此外,上官玉明^[38]使用自主研发的高活性超细粉制备

了免蒸养 RPC,当高活性超细粉的掺量为 10%~15%时,RPC 的抗压强度和抗折强度可分别达 120.7MPa 和 29.3MPa。

1.1.2 动态力学性能

在地震、轮船/车辆撞击、爆炸等复杂工况下,UHPCC 结构在实际服役过程中除承受静态荷载外,还需经受动态荷载作用。UHPCC 的动态力学性能与静态力学性能具有明显差异。动态荷载的短时、瞬时性使 UHPCC 内部大量能量瞬时聚集而表现出比静态受载时更高的强度;此外,UHPCC 在不同速率动态荷载作用下产生的惯性应力会引起结构在径向上出现围压/约束,导致水泥基复合材料具有明显的应变率效应^[39,40]。

现有研究表明,UHPCC 的动态力学性能与应变率密切相关,而且纤维、纳米粒子等填料的掺加会明显改善复合材料的动态力学性能并增强应变率效应。Xiao 等^[40]指出 RPC 的抗压强度和初始弹性模量均与应变率成正相关,而峰值应变无明显的应变率效应。Tai^[41]和 Hou 等^[42]的研究均表明 RPC 的动态抗压强度随应变率的增长而提高,且钢纤维的掺加可改善其能量吸收能力。王勇华等^[43]发现掺有 2 vol. % 钢纤维的 RPC 在 145s⁻¹ 应变率下的动态抗压强度/动态强度增长因子可达 212.7MPa/1.44。Su 等^[44]研究了掺有纳米碳酸钙/NS/NT/纳米氧化铝的 UHPC 的冲击受压和冲击劈裂拉伸性能,结果显示在 0~80s⁻¹ 的应变率范围内,UHPC 的动态抗压强度和动态劈裂抗拉强度均随着应变率的增长而提高,而纳米粒子的掺入使得这种应变率效率更为显著。刘金涛^[45]研究发现 CNTs 可以改善 RPC 的动态劈裂拉伸强度和耗能能力,0.05 wt. % 掺量的 CNTs 可使 RPC 在 0.45MPa 和 0.55MPa 打击气压下的劈裂拉伸强度分别达 29.2MPa 和 31.6MPa,与对照组相比分别增长了 11.5%和 13.7%。

综上所述,目前常用于增强 UHPCC 力学性能的方式主要有以下三种:引入硅灰等具有活性成分的矿物掺合料、优化原材料配比,以减少水泥基体缺陷、提高密实度;掺加纤维填料,以改善水泥基复合材料的延展性;高温蒸汽养护等方式实现高性能。

1.2 收缩性能

水泥基复合材料的收缩变形主要可分为化学收缩、自收缩、干燥收缩三类。其中,化学收缩是由于水泥水化反应物体积大于水化产物体积、水化后总体积减小而引起的收缩,它对于材料的收缩贡献较小,通常占 7% 左右。自收缩是水泥水化消耗毛细孔水使得毛细孔饱和度降低、内部湿度降低、毛细孔负压增大,从而导致的体积变形。在水泥浆终凝前,自收缩即化学收缩;而当水泥浆终凝开始形成结构后,自收缩为自干燥收缩。干燥收缩是由于外部环境湿度低于材料内部湿度时,基体内部失去毛细水和吸附水产生的收缩。

孔隙溶液在内部毛细管中产生凹液面而造成的负压作用 ΔP 是影响水泥基复合材料收缩变形的关键因素^[46],其机制主要有三种:毛细管张力作用、相邻颗粒间水分子分离压力作用和胶体粒子表面张力作用。毛细管张力理论认为水泥水化消耗毛细孔水使得孔饱和度降低,在孔中形成弯液面、产生毛细管张力;随基体内部相对湿度的降低和孔饱和度的不断减小,毛细管张力逐渐增大、引起体积收缩^[47]。分离压力理论认为相邻凝胶颗粒之间通过范德华作用力与表面吸附水分子分离开压力来维持平衡,而当毛细孔水分消耗后会继续消耗凝胶吸附水,导致表面吸附水分子分离压力低于范德华作用力、相邻凝胶颗粒间平衡被打破而相互吸引靠近,进而引起体积收缩^[48]。胶体粒子表面自由能变化理论则认为因束缚力的存在,物质表面分子的能量高于物质内部分子,从而形成表面张力。水泥基复合材料内部水分减少使得孔表面张力增大、毛细管负压增大,从而造成体积收缩^[49]。根据目前被广泛接受的毛细管张力理论,由 Laplace 方程(1)和 Kelvin 方程(2)可知,毛细管附加压力 ΔP 与孔隙溶液的表面张力 σ 成正比、与内部相对湿度成反比^[50]。基于此,水泥基复合材料的收缩变形也与 σ 成正比、与内部相对湿度成反比。

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos\theta}{\gamma} \quad (1)$$

$$\frac{2\sigma \cos\theta}{\gamma} \times \frac{M}{\rho} = RT \left(\ln \frac{P_0}{P_r} \right) \quad (2)$$

其中, θ 和 γ 分别为固-液接触角和毛细孔中弯液面

半径, M 和 ρ 分别为水的分子量与密度, R 、 T 为理想气体常数、绝对温度, P_0 和 P_r 则分别表示实际蒸气压和饱和蒸气压。

UHPCC 的超低水胶比和高胶凝材料用量使得水化反应过程水分消耗快,造成基体内部湿度小、毛细孔表面张力 σ 大,进而导致 UHPCC 毛细管负压 ΔP 大、早期收缩变形加剧,约占总收缩的 61.3% ~ 86.5%^[13]。其中,UHPCC 的自收缩尤为突出(大于 800 μE),约为普通混凝土的 8~20 倍^[51],具有较高的早期开裂风险。收缩变形至裂又会显著降低材料耐久性和结构安全性。UHPCC 结构的收缩大、开裂风险高已成为制约其工程应用的核心因素。减少收缩开裂是提高水泥基复合材料耐久性的前提。

研究者对 UHPCC 的收缩问题以及缓解措施进行了广泛的研究。Wong 等^[52]通过光纤光栅传感器测量了 RPC 的早期收缩率,其 7 d 龄期的总收缩约为 488 μE ,其中 24h 的收缩占 77%。Du 等^[53]认为 UHPC 的早期收缩是由干缩主导的,而硅灰有利于降低 UHPC 中 10~50nm 的中孔比例(其与干缩的毛细应力呈正相关),从而延缓其早期干缩。而 Du 等人^[27]研究发现用反应性较低的辅助胶凝材料或惰性填料替代水泥、硅灰可调节水化反应、减少自收缩,比如:石灰石代替 50 wt. % 水泥的 UHPC 的 28 天自收缩可从 818 μE 降至 550 μE ;用粉煤灰或矿渣完全代替硅灰的 UHPC 的 28 天自收缩降低了约 15%;而稻壳灰的多孔结构有助于减少内部湿度下降,因此其减缓 UHPC 自收缩的能力最强。此外,叶青等^[54]发现由于膨胀性钙矾石晶体在 90℃ 下会被分解,热养护的 RPC 早期存在较大的化学收缩及干缩。韩松等^[51]通过振弦式应变计研究了蒸汽养护 RPC 的早期收缩,其 7 天总收缩应变高达 1800×10^{-6} ,他们认为蒸汽养护阶段的自收缩和化学收缩(收缩应变为 $600 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$),以及降温阶段的降温收缩和干缩(收缩应变为 $300 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$)是造成 RPC 早期收缩大的主要原因;而矿粉和粉煤灰取代部分硅粉对抑制 RPC 的早期收缩有利,矿粉可减小 RPC 在蒸汽养护前的塑性收缩和蒸汽养护阶段的自收缩,粉煤灰则有助于抑制 RPC 的干缩。上官玉明^[38]则发现免蒸养方式可改善 RPC 的收缩问题,在 28 d 龄期时免蒸养 RPC 的收缩值为 $166 \times 10^{-6} \sim 197 \times 10^{-6}$ m,仅为普

通水泥基复合材料收缩值的 60%。

上述研究表明降低胶凝材料用量、合理的养护制度等有助于缓解 UHPCC 的收缩变形。从收缩原理出发,可从以下几方面控制 UHPCC 的收缩发展:减缓水化程度、降低水化温升、减少温降收缩;通过降低 UHPCC 基体孔隙表面张力或提高基体内部相对湿度来降低毛细管负压。因此,需从设计、原材料、制备养护等角度出发来优化、调控 UHPCC 的收缩性能。

1.3 耐久性能

在材料内部环境、外部服役环境以及荷载等多因素耦合作用下,水泥基复合材料会发生钢筋锈蚀、冻融循环破坏、碳化、硫酸盐侵蚀、碱骨料反应等现象,导致结构劣化、耐久性降低,从而影响结构服役功能和服役寿命。图 3 和表 1 汇总了 UHPCC、高性能混凝土 (High-performance concrete,

简称 HPC) 和传统混凝土耐久性能的部分研究结果。相比于传统混凝土和 HPC,低孔隙率和高密实性的 UHPCC 具有更好的抗渗性、抗冻融性、抗化学侵蚀性和耐磨性,从而显现出更优异的耐久性,可应用于桥梁、防护与修补工程等^[27]。

水泥基复合材料结构劣化、耐久性降低主要源自液体、气体等有害介质在材料中的侵入,如二氧化碳侵入材料内部会引起碳化、氯离子渗透/扩散进入会导致钢筋锈蚀^[55]。渗透性可表征液体、气体等有害介质传输进材料内部的能力,其中氯离子扩散系数是最具代表性的描述渗透性的参数,因此抗氯离子渗透性能是衡量水泥基复合材料结构耐久性的重要指标之一。水胶比低、微观结构致密的 UHPCC 具有良好的抗氯离子渗透能力^[54],RPC 的氯离子扩散系数可达 $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[56],UHPC 的氯离子扩散系数在 $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间,它们的抗氯离子渗透能力约为普通水泥基复合材料的 220 倍^[57]。

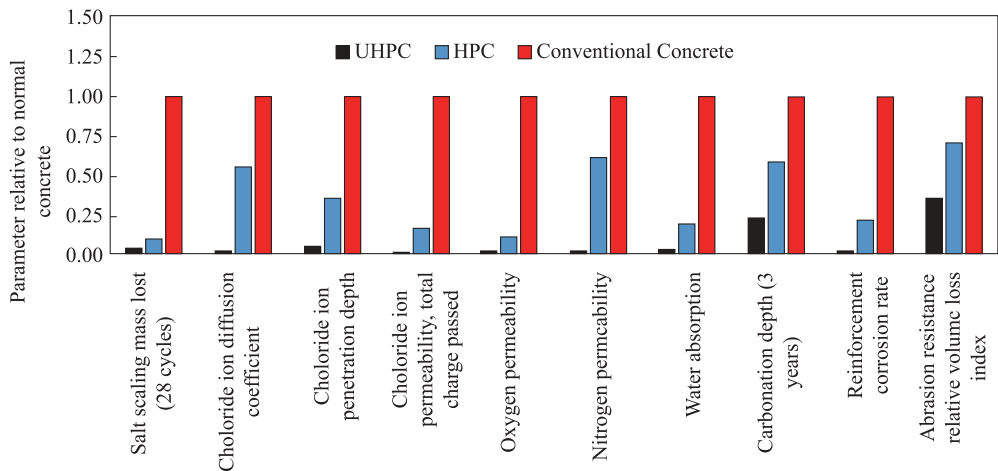


图 3 UHPC 与 HPC、传统混凝土的耐久性比较^[27]

Fig. 3 Comparison of durability for UHPC compared with HPC and conventional concrete^[27]

表 1 UHPCC、HPC、传统混凝土耐久性能研究结果

Table 1 Research on the durability of UHPCC, HPC and conventional concrete

性能	试验方法	UHPCC	HPC	传统(高强)混凝土	文献
抗冻融性	冻融循环 250~300 次	质量损失 0 动弹性模量损失 6% 耐久性指数约 100%	质量损失 5% 动弹性模量损失 36.4% 耐久性指数 47.8%		安明喆等 ^[58]
	冻融循环 60 次以上	质量损失 17.7~98.8g/m ²		质量损失极限值 1500 g/m ²	Alkays 等 ^[59]
	冻融循环 1000 次	抗压强度损失 6% 相对动弹性模量损失 10%			Lee 等 ^[60]

续表

性能	试验方法	UHPCC	HPC	传统(高强)混凝土	文献
抗碳化性	碳化 28 d 测碳化深度	0 mm	2.1 mm	1.37 mm(C80 高强)	Liu 等 ^[61]
抗氯离子渗透性	NEL 法测氯离子扩散系数	$22.20 \times 10^{-14} \sim 90.53 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	$154.44 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$		未翠霞等 ^[62]
		$22.17 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$			安明喆等 ^[58]
	ASTM C1202 法测 6h 电迁移量	277.2C		1998.6-4000.0 C	Alkays 等 ^[59]
		22.9C		421.0 C(高强)	叶青等 ^[54]

现有研究表明,硅灰、粉煤灰等矿物掺合料可明显提高 UHPCC 对氯离子的固化、抗氯离子侵入的能力,但大量矿物掺合料的掺加会导致水泥基复合材料的碱度降低、影响钢筋表面钝化膜稳定性,反而会加速钢筋锈蚀、降低结构耐久性^[57]。此外,Liang 等^[63]和 Hwang 等^[64]的研究均显示钢纤维的引入会增大 ITZ 孔隙率,从而增加氯离子渗透通道、降低抗氯离子渗透性能。Mosavinejad 等^[65]指出,用聚乙烯醇纤维代替钢纤维可以减少氯离子的渗透和扩散。Wang 等^[66]研究发现掺加 3.0 wt. % 纳米二氧化钛以及掺加 3.0 wt. % 纳米二氧化锆的 RPC 的氯离子扩散系数均可从 $1.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 降到 0。而纳米填料不但可以提高 UHPCC 的抗氯离子渗透性能,还有助于增强其中钢筋的耐腐蚀性能^[67]。它可提高 UHPC 的腐蚀电位、降低腐蚀电流密度,从而减慢阳极和阴极之间的电子流、提高钢筋与水泥基体界面处的抗体积阻力和电荷转移阻力,阻碍了腐蚀过程^[68]。Ghafari 等^[69]研究证明掺加 3 wt. % 纳米二氧化硅的 UHPC 可有效延长开裂时间、延缓钢筋的腐蚀发生。因此,纳米填料是一种极具潜力的增强 UHPCC 抗渗性能、耐腐蚀性能等耐久性的改性材料。

良好的抗渗能力是维持 UHPCC 耐久性的第一道且最重要的防线,而合理的氯离子传输模型则可准确评估材料的耐久性。目前常用 Fick 第二定律计算氯离子扩散系数、描述水泥基复合材料中氯离子扩散行为,其氯离子扩散系数为常数。但实际工况中氯离子扩散系数并非恒定,它与水泥基复合材料的组分、微观孔结构、龄期、温湿度等因素相关,会随着时间推移而逐渐减小。建立合适的 UHPCC 氯离子扩散系数预测模型对于评估材料耐久性、预测结构寿命具有重要参考意义。

1.4 功能性能

具有某些物理、化学和机械特性的改性填料,如优异导电性的钢纤维、良好导电导热电磁性能的 CNTs 等,在改性 UHPCC 基本力学性能的同时,还可赋予复合材料一定的导电、导热、电磁等功能特性。

巴恒静等^[70]测得掺有 4 vol. % 钢纤维的 RPC 的电阻率可低至 $0.79 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,比对照 RPC 降低了 2 个数量级。而 Dong 等^[71]研究发现短切不锈钢微丝可以显著改善 RPC 的导电性能,0.5 vol. % 的短切不锈钢微丝可使 RPC 的电阻率从 $20.8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $44 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

鞠杨等^[72]总结发现相比普通混凝土/高强混凝土/HPC,RPC 的导热系数、比热容较低,但热扩散系数较高。在常温至 250℃ 温度范围内,RPC 的导热系数约为 $1.5 \sim 2.3 \text{ W}/(\text{mK})$,而普通/高强混凝土的导热系数介于 $1.8 \sim 3.0 \text{ W}/(\text{mK})$,这是由于普通/高强混凝土中的粗骨料具有较高的导热系数 $2.1 \sim 2.9 \text{ W}/(\text{mK})$ 。但郑文忠等^[73]和 Abid 等^[74]则认为 RPC 的导热系数高于普通/高强混凝土。郑文忠等^[73]研究表明常温下 RPC 的导热系数是普通混凝土的 2 倍,高强混凝土的 1.5 倍。Abid 等^[74]总结到常温下 RPC 的导热系数介于 $2.0 \sim 3.1 \text{ W}/(\text{mK})$,且钢纤维和聚丙烯纤维的掺加对 RPC 的导热系数无明显作用。

程志敏^[75]提出 RPC 比水泥砂浆更适合作为吸收电磁波的工程基体材料。水泥砂浆在 $2 \sim 18 \text{ GHz}$ 频段范围内的电磁波反射率约为 -7 dB ;而 RPC 电磁波反射率低于 -10 dB 的带宽可达 5 GHz ,其最低电磁波反射率为 -13.6 dB 。Song 等^[76]在 UHPC 中掺入 0.3 wt. % 氧化石墨烯和 1.3 wt. % 磁性 γ -

Fe₂O₃ 制备 10 mm 厚的电磁吸波板,其在 18GHz 时的电磁波反射率达 -21.13dB,相当于吸收了 99% 以上的电磁波,从而表现出良好的微波吸收能力。

由上述研究现状可知,UHPCC 发展至今已具有较为优异的力学性能和耐久性能。现有制备、改性 UHPCC 的方法主要为引入纤维类掺合料或改变养护制度,但它们存在一定的缺陷:纤维的掺加会在 UHPCC 基体中引入新的孔隙或缺陷,降低抗氯离子渗透性能、具有较好增强增韧效果的钢纤维还存在易锈蚀的问题;而热养护、蒸汽养护等养护

制度会增大 UHPCC 的收缩变形,它们都会影响材料的耐久性以及结构的使用寿命。此外,UHPCC 发展至今(图 4),其研发重点逐渐从追求高强度向减少原材料成本和二氧化碳排放量的经济环保型转变。比如,通过使用辅助胶凝材料来降低水泥用量和硅灰用量、用细碎石英砂代替传统砂/石英砂、采用混合纤维体系降低纤维含量、采用标准养护方法代替热养护以降低能耗等^[27]。因此,发展兼具高性能与绿色经济性的新型 UHPCC 是当前 UHPCC 研发的重要方向。

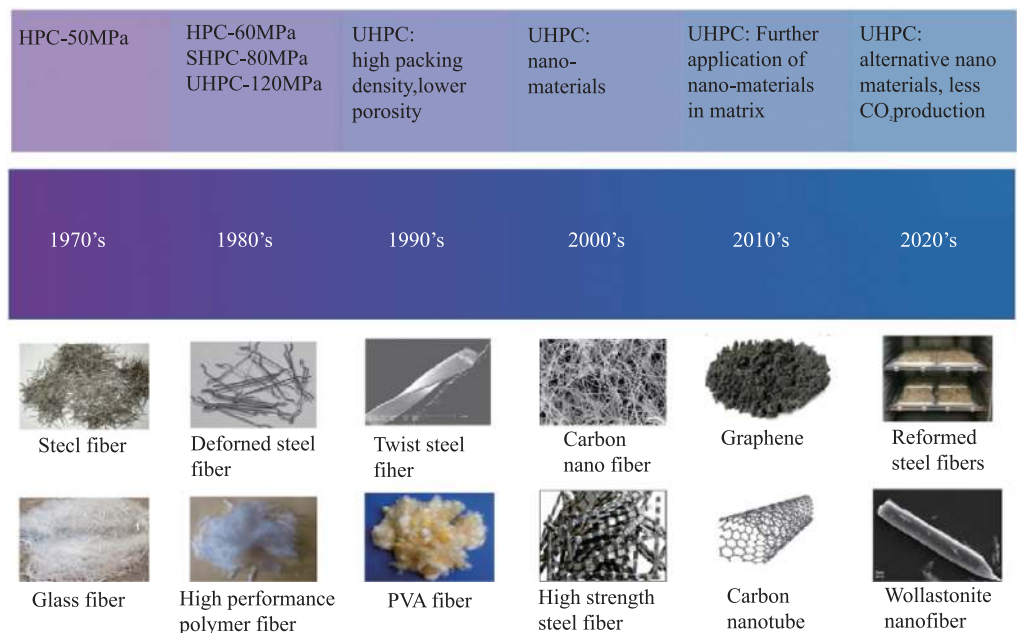


图 4 1960 年以来 HPC、UHPC 的发展过程^[77]

Fig. 4 Development of the HPC, UHPC since 1960^[77]

2 纳米填料复合水泥基材料的性能与研究现状

自 2000 年来,纳米材料向土木工程领域的渗透为 UHPCC 的研发提供了新的思路。具有优异性能的纳米填料有助于改善多尺度的水泥基原材料在纳米尺度上的连续性,弥补水泥基复合材料的纳米结构缺陷,从而自下而上地改性其力学、耐久等性能,同时赋予水泥基复合材料一定的功能特性。

2.1 纳米材料的性能

纳米材料(其结构单元至少有一维处于 1~

100nm 范围)被普遍认为是 21 世纪最具潜力和前途的材料之一。它们在超细化过程中表面电子结构与晶体结构会发生变化,从而具备小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等宏观材料不具备的性质。这些效应赋予了纳米材料化学、力学、电学、热学、磁学、光学、催化等奇异特性,进而为纳米材料开辟了广阔的应用前景。

2.1.1 基本纳米性能

小尺寸效应:指纳米材料的尺寸接近或低于物理特征尺寸(如光波波长、传导电子德布罗意波长、超导态相干波长或透射深度等)时,将破坏晶体的周期性边界条件,导致材料的力学、电学、热学、磁

H)凝胶相,形成以纳米填料为晶核的纳米核壳单元结构,进而改性 C-S-H 凝胶的纳米结构;②纳米填料具有填充作用,部分纳米粒子还可促进或参与水泥水化作用(如具有火山灰活性的纳米二氧化硅),有助于细化孔隙结构、提高基体的密实度,从而显

著改善材料的微观结构^[1,83];③一维纳米填料(如 CNTs、碳纳米纤维等)具有桥接和拔出效应,可弥补材料在纳米尺度上的缺陷,从而延缓微裂纹的形成和发展、促进应力重分布,进而提高水泥基复合材料的宏观性能^[84]。

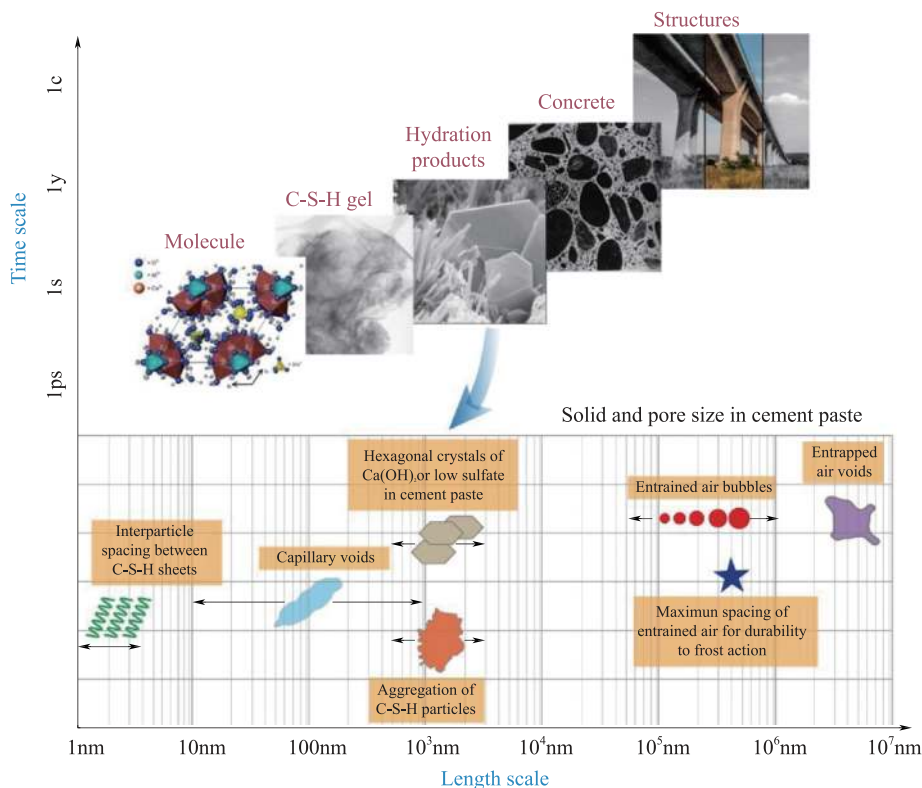
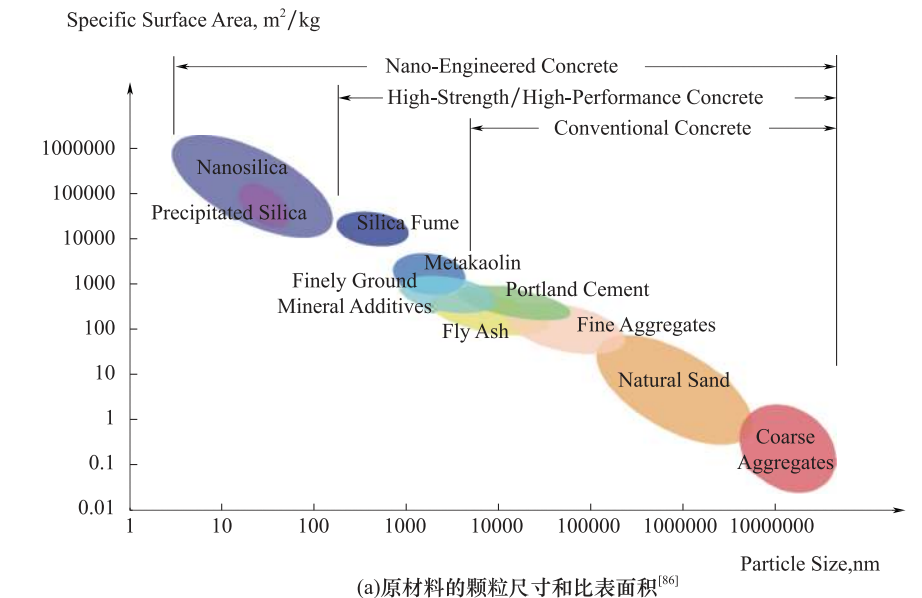


图 6 水泥基复合材料多组分、多相、多尺度分布

Fig. 6 Multi-component, multi-phase and multi-scale distribution of cement-based composites

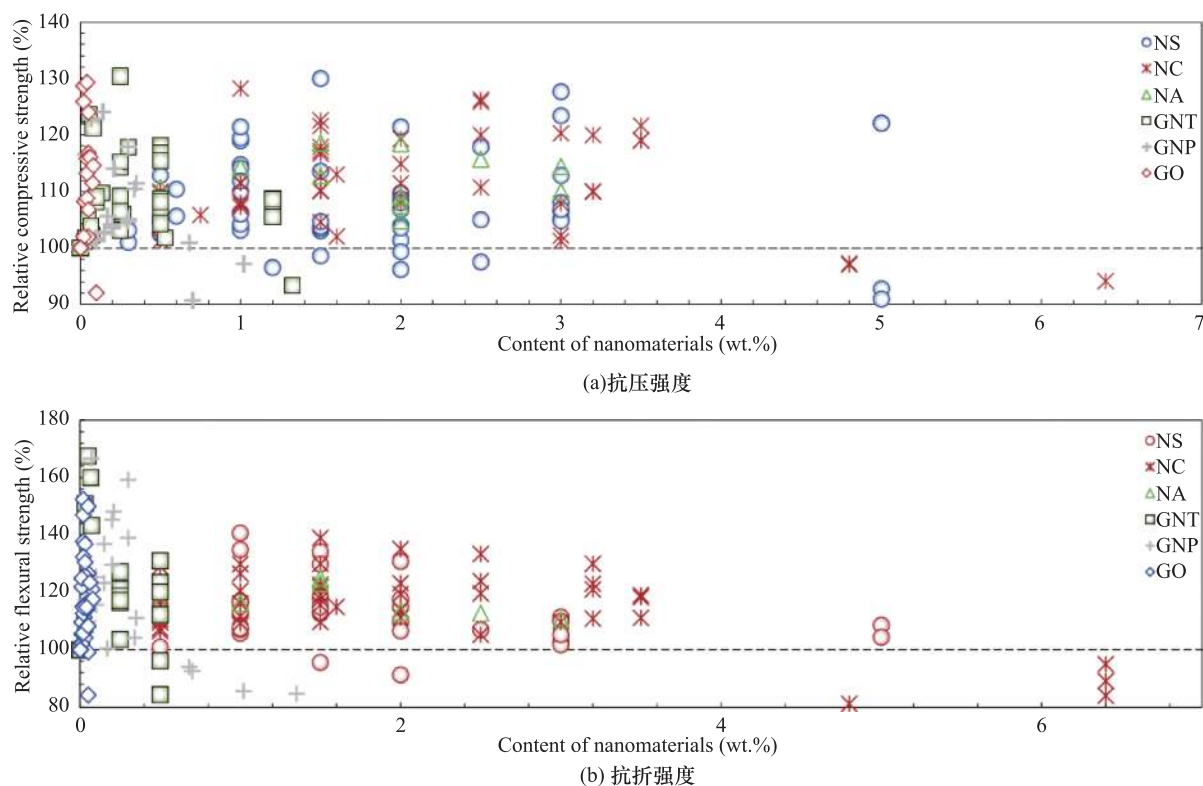


图7 纳米材料对水泥基复合材料力学性能的改性效果(其中 NS/NC/NA/GNP/GO 分别表示纳米二氧化硅/纳米碳酸钙/纳米氧化铝/纳米石墨片/氧化石墨烯)^[57]

Fig. 7 Modification effect of nanomaterials on the mechanical properties of cement-based composites(Where NS/NC/NA/GNP/GO represents nano-SiO₂/nano-CaCO₃/Nano-Al₂O₃/graphite nanoplatelet/graphene oxide, respectively)^[57]

现有研究结果也表明纳米填料(比如具有高表面能及火山灰活性的 NS、包硅 NT 等)可提高水泥基复合材料的力学和耐久性能^[57],如图 7 所示。此外,具有优异电学、热学、电磁性能的 CNTs/石墨烯等纳米填料的掺加还可赋予水泥基复合材料一定的功能特性,如导电、电磁屏蔽与吸收性能等^[15,20]。因此,将纳米填料引入水泥基复合材料中,符合 UHPCC 最紧密堆积的设计理念,可满足原材料在多尺度上的连续性,弥补 UHPCC 的纳米结构缺陷,有望自下而上从根本上设计水泥基复合材料的结构与性能,在性能上取长补短、产生协同效应,是研发 UHPCC 的创新性途径之一。

3 CNTs 复合水泥基材料的性能与研究现状

CNTs 是由类似石墨的六边形排列碳原子卷曲而成的管状材料,具有独特的中空结构。它拥有优异的力学性能(拉伸强度可达 50~200GPa、杨氏模

量约为 1~5TPa、断裂伸长率约 10%~30%)^[87,88],卓越的导电、传热、电磁等功能特性(电导率可高达 10⁶S/m,常温下导热系数在 3000W/(m·K)以上)以及高化学稳定性^[8,89]。除此之外,CNTs 的高比表面积和大长径比有利于其在水泥基复合材料基体中形成广泛的增强网络。这些特性不仅有助于提升水泥基复合材料的力学和耐久性能,还为多功能水泥基复合材料的发展开辟了新途径。由图 5(a)可知,CNTs 复合水泥基材料的研究受到越来越多的关注,图 7 的研究结果也显示少量的 CNTs 即可有效改善水泥基复合材料的力学性能。因此,CNTs 是现阶段最有发展前景的改性水泥基复合材料的纳米填料之一,也为 UHPCC 的研发提供了创新性的途径。

3.1 力学性能

现有研究结果表明,具有小尺寸效应、填充效应、吸附效应、成核效应、粘结效应的 CNTs 对水泥

基复合材料的抗压强度、抗拉强度、抗折强度、断裂能和杨氏模量等均有一定的增强效果。其对水泥基复合材料力学性能的改善效果很大程度上取决于它们在水泥基体中的分散程度。表 2 汇总了 CNTs 对水泥基复合材料基本力学性能影响的部分

研究结果。大部分研究出于 CNTs 较难分散的考虑,将其掺量选取在 0~1 wt. % 范围内。结果显示 0.1 wt. %~0.2 wt. % 掺量的 CNTs 即可显著提高水泥基复合材料的力学性能,掺量超过 0.2 wt. % 之后 CNTs 对力学性能的提升效果并不显著^[90]。

表 2 CNTs 对水泥基复合材料力学性能的增强效果

Table 2 Enhancement effects of CNTs on the mechanical properties of cement-based composites

指标	材料类型	CNTs 掺量(wt. %)	性能值	改善效果(%)	文献
抗压强度	水泥净浆	0.50	≈94MPa	25	Mohsen et al. ^[91]
水泥净浆	0.50	168MPa	78.8	Cui et al. ^[92]	
	UHPC	0.50	188.37MPa	5.5	Jung et al. ^[20]
	水泥净浆	0.10	71.73MPa	11.2	Gao et al. ^[93]
	水泥净浆	0.50	62.13MPa	19.0	Li et al. ^[94]
抗拉强度	水泥净浆	0.10	0.66MPa	47	Rocha et al. ^[95]
	水泥净浆	0.10	—	50 以上	Silvestroet al. ^[96]
抗折强度	水泥净浆	0.50	14.3MPa	64.4	Cui et al. ^[92]
	水泥净浆	0.50	16.86MPa	60.88	Mohsen et al. ^[91]
	UHPC	0.067	21.2MPa	69.6	Chen et al. ^[90]
	水泥净浆	0.50	8.37MPa	25.5	Li et al. ^[94]
	水泥净浆	0.20	≈10.3MPa	13.6	Gao et al. ^[93]
断裂能	水泥砂浆	0.05	116.9 N/m	65.3	Hawreen et al. ^[97]
	水泥净浆	0.10	85 N/m	42.9	Hu et al. ^[98]
杨氏模量	UHPC	0.50	58.41GPa	12.2	Jung et al. ^[20]
	水泥净浆	0.10	14GPa	59	Konsta-Gdoutos et al. ^[99]
	水泥砂浆	0.10	27.6GPa	92	

3.2 收缩性能

CNTs 的掺加可填充水泥基复合材料基体孔隙、降低毛细孔体积;同时,CNTs 的中空结构储存的自由水在后期逐渐释放,可延缓基体内部相对湿度的降低速率,从而降低毛细孔负压^[100],进而改善水泥基复合材料的收缩变形。Blandine 等^[101]研究发现 0.01 wt. % 掺量的 CNTs 可使水泥净浆的自收缩降低 50%,而在 Konsta-Gdoutos 等^[102]的试验中掺有 0.048 wt. % CNTs 的水泥净浆的自收缩减小了 30%~40%。Liu 等^[103]发现 0.10 wt. % 的 CNTs 复合水泥砂浆的自收缩和干燥收缩均有降低,其自收缩降低程度可达 43.6% 以上。Hawreen 等^[97]还观察到 0.10 wt. % 掺量的 CNTs 可使水泥

砂浆在 7 d 龄期时的收缩应变相比于未掺加 CNTs 的水泥砂浆降低 62%,而 1 年后收缩应变可降低 21%。

3.3 耐久性能

CNTs 还可在纳米尺度上改善水泥基复合材料的流变性和微观结构,有助于抑制介质传输、降低氯离子渗透速率,从而有效提高耐久性^[104]。李相国等^[105]通过试验发现 CNTs 可延缓水泥基体中裂纹的产生和扩展、改善基体孔结构和提高 ITZ 的薄弱结构,从而减小水泥砂浆的氯离子渗透深度、表现出较好的抗氯离子渗透性能。Dalla 等^[106]也得到了相似的结论,0.6 wt. % 掺量的 CNTs 可有效降低水泥砂浆的氯离子扩散系数。Li 等^[107]发现 0.08

wt. % CNTs 复合水泥净浆的水吸附性和透气性分别可降低 55.3% 和 40.8%。而 Carriço 等^[108]认为 CNTs 对混凝土的抗氯离子渗透能力作用不大,掺有 CNTs 的混凝土的氯离子扩散系数和水吸附性均只降低了 12%;另外,其抗碳化性能相比于不含 CNTs 的混凝土可提高 16%。

3.4 功能性能

除力学和耐久性能外,许多研究发现具有优异导电、电磁和导热等性能的 CNTs,还可赋予水泥基复合材料以导电、自感知、电磁屏蔽与吸收、传热等功能特性。Li 等^[109]研究发现 CNTs 可提高水泥净浆的导电性和压敏特性,且经过浓硝酸和浓硫酸混合酸表面改性处理的 CNTs 可赋予水泥净浆更高的压敏性能。这是由于表面改性处理可显著降低 CNTs 的表面能、减小其相互接触的可能性,外力作用下对其搭接形成导电通路的作用更明显,因此对外力作用表现出更敏感的感知性能,其水泥净浆的电阻变化率最高可达 14%。Yu 等^[110]也发现相比于非共价表面改性的 CNTs,经过酸处理的 CNTs 可赋予水泥净浆更灵敏的感知性能,由于非共价表面改性处理的表面活性剂阻碍了 CNTs 的互相搭接,削弱了水泥净浆的感知性能。Han 等^[21]研究表明 CNTs 复合水泥砂浆表现出一定的压敏特性,可作为自感知传感器,其对重复受压载荷和冲击载荷均表现出敏感、稳定的响应。D'Alessandro 等^[111]通过试验测得 CNTs 复合水泥净浆在静态受压循环荷载下的灵敏度为 63.3,在动态正弦受压循环荷载下的灵敏度为 74.9。Liebscher 等^[112]提出具有较好的导电性的 CNTs 复合水泥净浆可被用作电加热器件,1.1 wt. % 掺量的 CNTs 复合水泥净浆在 15 V 电压下通电 1 min 即可升温 33℃。CNTs 除了可提高水泥基复合材料的导电性外,还可以赋予其电磁屏蔽效能。Nam 等^[113]的试验显示 0.6 wt. % CNTs 复合水泥净浆在电磁波反射率小于 -10dB 的带宽可以达到 3.2GHz。Zhang 等^[114]研究发现 0.8 wt. % 掺量的 CNTs 可使水泥净浆拥有一 36dB 的最高反射率,是未掺加 CNTs 的复合材料的 4.3 倍;而 Singh 等^[115]得到了掺有 0.15 wt. % CNTs 的水泥净浆在 8.2~12.4GHz 范围内的电磁屏蔽效能可达到 27dB 的结论。此外,Wei 等^[116]还

发现 CNTs 复合水泥净浆具有较高的导电性能 (0.818 S/cm) 和塞贝克系数 (57.98 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) 的同时,其导热系数在 0.734~0.947W/(m·K) 左右。而 Hassanzadeh-Aghdam 等^[117]认为当 CNTs 在混凝土基体中分布均匀且其与基体之间有较好的界面粘结时,CNTs 可明显提高混凝土的有效导热系数。其导热系数与 CNTs 体积分数以及长度成正比相关,而与 CNTs 的直径和横向导热系数无明显关联性。

3.5 CNTs 在水泥基复合材料中的分散方式

上述研究现状显示,CNTs 的掺入可改善水泥基复合材料的力学性能和耐久性能,同时可赋予其电学、热学及电磁等功能特性。因此,CNTs 是一种发展高性能、多功能水泥基复合材料的理想纳米填料。CNTs 的种类、长径比及掺量,水泥基复合材料的制备工艺等均会影响其对水泥基复合材料的增强/改性效果。这也导致了不同研究中 CNTs 复合水泥基材料的性能及增强/改性效果差异较大,尤其是 CNTs 在水泥基体中的分散程度与其增强/改性效果密切相关。而 CNTs 的疏水性、高曲率、较高的表面能以及它们之间的强范德华作用力导致其润湿性差,在水泥基体中不易均匀分散^[90]。除此之外,CNTs 是由单一的碳原子通过 sp^3 和 sp^2 杂化组成,表面只有少量的反应性基团导致其反应活性低、化学性质稳定,难以与基体形成强界面结合、实现有效的承载转换^[96]。因此,现有研究中 CNTs 还未充分发挥其增强作用,其对水泥基复合材料的增强/改性还远未达到理想效果。

为了克服 CNTs 的团聚问题,目前研究者常采用球磨法、超声分散法和高速搅拌等物理方法,CNTs 表面共价修饰(包括酸化处理等共价键修饰和表面活性剂修饰等非共价键修饰)的化学方法来改善 CNTs 在水泥基复合材料中的分散性^[94,118-120]。Gao 等^[120]采用超声分散法来分散 CNTs 和氧化石墨烯。结果表明超声处理时间为 15min、超声功率在 81-94 W 时,CNTs 和氧化石墨烯在水泥净浆中的分散效果最佳。在这之后延长超声时间对分散性影响不大,而超声功率过大反而会影响 CNTs 的分散效果。Li 等^[94]将体积比为 3:1 的硫酸和硝酸混合液用于氧化改性 CNTs,但有研究显示酸化氧

化处理会导致 CNTs 变细变短、表面缺陷增加等^[119]。Parveen 等^[118]使用聚氧乙烯聚氧丙烯醚(Pluronic F-127)作为表面活性剂来分散 CNTs,其结果显示 Pluronic F-127 与 CNTs 混合液超声分散 1h 后可达到较稳定的分散状态。Wang 等^[121-123]选用表面镀镍处理的 CNTs 以期缓解 CNTs 的分散问题。对 CNTs 进行金属层沉积的表面修饰处理,不但可以降低 CNTs 表面能、改善其在溶液中的润湿性;而且表面金属层可作为活性位点提高 CNTs 的化学活性,改善其与水泥基体的结合能力。这可能是一种解决 CNTs 分散问题的有效手段,并有望实现 CNTs 高效增强水泥基复合材料性能的创新性研究。

4 结论

具有独特结构和优异物理性能的 CNTs 是现阶段最有发展前景的改性水泥基复合材料的纳米填料之一。在良好分散的前提下,它可改善多尺度的水泥基原材料在纳米尺度上的连续性,弥补 UH-PCC 的纳米结构缺陷,从而自下而上地改性 UH-PCC 的力学、耐久等性能,同时赋予其一定的功能特性。纳米改性 UHPCC 力学和耐久性能一方面可减少水泥消耗、降低二氧化碳排放量,另一方面可延长结构寿命、减少能源消耗与维护成本,符合建筑材料可持续发展的原则。发展纳米复合 UH-PCC 为高性能/高耐久/多功能的新型纳米水泥基复合材料的科学研究与应用提供了理论基础,同时对延长建筑结构服役寿命、降低全寿命周期运行与维护成本具有重要现实意义。

利益冲突:作者声明没有利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Han B G, Zhang L Q, Ou J P. Smart and multifunctional concrete towards sustainable infrastructures[M]. Berlin: Springer, 2017: 1-7.
- [2] 赵素晶. 超高性能水泥基复合材料的力学性能和微结构研究[D]. 南京: 东南大学, 2016: 1-5.
- [3] Ding S Q, Wang X Y, Qiu L S, et al. Self-sensing cementitious composites with hierarchical carbon fiber-carbon nanotube composite fillers for crack development monitoring of a maglev girder[J]. *Small*, 2023, 19(9).
<https://doi.org/10.1002/sml.202206258>
- [4] Li Z, Ding S Q, Kong L J, et al. Nano TiO₂-engineered anti-corrosion concrete for sewage system[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 337.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130508>
- [5] Wang H, Shi F T, Shen J L, et al. Research on the self-sensing and mechanical properties of aligned stainless steel fiber-reinforced reactive powder concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 119.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104001>
- [6] Amran M, Huang S-S, Onaizi A M, et al. Recent trends in ultra-high performance concrete (UHPC): Current status, challenges, and future prospects[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 352: 129029.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129029>
- [7] Anunike G S, Tarabin M, Hisseine O A. Ultra-high-performance concrete for nuclear applications: A review of raw materials and mix design approaches[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 438: 136938.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136938>
- [8] Hisseine O A, Soliman N A, Tolnai B, et al. Nano-engineered ultra-high performance concrete for controlled autogenous shrinkage using nanocellulose[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 137.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106217>
- [9] Maruyama I, Teramoto A. Temperature dependence of autogenous shrinkage of silica fume cement pastes with a very low water-binder ratio[J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 50: 41-50.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.017>
- [10] Li Z, Corr D J, Han B G, et al. Investigating the effect of carbon nanotube on early age hydration of cementitious composites with isothermal calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 107.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103513>
- [11] Ding S Q, Xiang Y, Ni Y-Q, et al. In-situ synthesizing carbon nanotubes on cement to develop self-sensing cementitious composites for smart high-speed rail infrastructures[J]. *Nano Today*, 2022, 43: 101438.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2022.101438>
- [12] Cuenca E, D'ambrosio L, Lizunov D, et al. Mechanical properties and self-healing capacity of ultra high performance fibre reinforced concrete with alumina nano-

- fibres; Tailoring ultra high durability concrete for aggressive exposure scenarios[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 118: 103956.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103956>
- [13] Wang X Y, Dong S F, Li Z M, et al. Nanomechanical characteristics of interfacial transition zone in nano-engineered concrete[J]. *Engineering*, 2022, 17: 99-109.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.08.025>
- [14] Zhang S H, Cui S A, Wan M X, et al. Experimental study on mechanical property and pore structure of nano-modified concrete in the large temperature difference environment of cold-region tunnels [J]. *Structures*, 2024, 66: 106894.
<https://doi.org/10.1016/j.istruc.2024.106894>
- [15] Cui X, Sun S W, Han B G, et al. Mechanical, thermal and electromagnetic properties of nanographite platelets modified cementitious composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 93: 49-58.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.11.017>
- [16] Ding S Q, Dong S F, Ashour A, et al. Development of sensing concrete: Principles, properties and its applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(24).
<https://doi.org/10.1063/1.5128242>
- [17] Yazdi M A, Gruyaert E, Van Tittelboom K, et al. Treatment with nano-silica and bacteria to restore the reduced bond strength between concrete and repair mortar caused by aggressive removal techniques[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 120.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104064>
- [18] Ghazy A, Bassuoni M T, Shalaby A. Nano-modified fly ash concrete: A repair option for concrete pavements [J]. *Aci Materials Journal*, 2016, 113(2): 231-242.
<https://doi.org/10.14359/51688642>
- [19] Wang X Y, Dong S F, Ashour A, et al. Bond of nanoinclusions reinforced concrete with old concrete: Strength, reinforcing mechanisms and prediction model [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 283.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122741>
- [20] Jung M, Lee Y-s, Hong S-G, et al. Carbon nanotubes (CNTs) in ultra-high performance concrete (UHPC): Dispersion, mechanical properties, and electromagnetic interference(EMI) shielding effectiveness(SE)[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 131.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106017>
- [21] Han B G, Zhang K, Yu X, et al. Electrical characteristics and pressure-sensitive response measurements of carboxyl MWNT/cement composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(6): 794-800.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.012>
- [22] Wang X R, Li Q H, Lai H X, et al. Broadband microwave absorption enabled by a novel carbon nanotube gratings/cement composite metastructure[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 242: 110071.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110071>
- [23] Richard P, Cheyrezy M. Composition of reactive powder concretes[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(7): 1501-1511.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00144-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00144-2)
- [24] De Larrard F, Sedran T. Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model[J]. *Cement and Concrete Research*, 1994, 24(6): 997-1009.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90022-1)
- [25] Ultra-high performance concrete market [EB/OL]. 2024, <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/ultra-high-performance-concrete-market-216557370.html>.
- [26] 邵旭东, 邱明红, 晏班夫, 等. 超高性能混凝土在国内外桥梁工程中的研究与应用进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(23): 33-43.
- [27] Du J, Meng W, Khayat K H, et al. New development of ultra-high-performance concrete (UHPC)[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109220.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109220>
- [28] 王佳亮. 活性粉末混凝土抗冲击性能的纳米复合增强及其微观机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022: 2-26.
- [29] 龙广成. 活性粉末混凝土力学性能的试验研究[J]. *混凝土*, 2004(10): 44-45+50.
- [30] 安明喆, 杨志慧, 余自若, 等. 活性粉末混凝土抗拉性能研究[J]. *铁道学报*, 2010, 32(01): 54-58.
- [31] Meng W, Khayat K H. Effect of graphite nanoplatelets and carbon nanofibers on rheology, hydration, shrinkage, mechanical properties, and microstructure of UHPC[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 105: 64-71.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.001>
- [32] 屈文俊, 邬生吉, 秦宇航. 活性粉末混凝土力学性能试验[J]. *建筑科学与工程学报*, 2008, 25(04): 13-18.
- [33] 余自若, 阎贵平, 张明波. 活性粉末混凝土的弯曲强度和变形特性[J]. *北京交通大学学报*, 2006(01): 40-43.

- [34] Garas V Y, Kurtis K E, Kahn L F. Creep of UHPC in tension and compression: Effect of thermal treatment [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34 (4): 493-502.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.12.002>
- [35] 龙广成, 谢友均, 陈瑜. 养护条件对活性粉末砼 (RPC200) 强度的影响 [J]. *混凝土与水泥制品*, 2001 (03): 15-16.
- [36] Li H Y, Liu G. Tensile properties of hybrid fiber-reinforced reactive powder concrete after exposure to elevated temperatures [J]. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2016, 10 (1): 29-37.
- [37] Yazici H, Yardimci M Y, Aydin S, et al. Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23 (3): 1223-1231.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.08.003>
- [38] 上官玉明. 免蒸养活性粉末混凝土研究及应用 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2010: 41-49.
- [39] Guo Y B, Gao G F, Jing L, et al. Response of high-strength concrete to dynamic compressive loading [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2017, 108: 114-135.
<https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2017.04.015>
- [40] Xiao J Z, Li L, Shen L M, et al. Compressive behaviour of recycled aggregate concrete under impact loading [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 71: 46-55.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.014>
- [41] Tai Y S. Uniaxial compression tests at various loading rates for reactive powder concrete [J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2009, 52 (1): 14-21.
<https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2009.06.001>
- [42] Hou X M, Cao S J, Zheng W Z, et al. Experimental study on dynamic compressive properties of fiber-reinforced reactive powder concrete at high strain rates [J]. *Engineering Structures*, 2018, 169: 119-130.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2018.05.036>
- [43] 王勇华, 梁小燕, 王正道, 等. 活性粉末混凝土冲击压缩性能实验研究 [J]. *工程力学*, 2008 (11): 167-172+204.
- [44] Su Y, Li J, Wu C Q, et al. Influences of nano-particles on dynamic strength of ultra-high performance concrete [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 91: 595-609. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.044>
- [45] 刘金涛. 基于纳米材料的活性粉末混凝土及其基本力学性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 106-132.
- [46] Aghaee K, Han T H, Kumar A, et al. Mechanism underlying effect of expansive agent and shrinkage reducing admixture on mechanical properties and fiber-matrix bonding of fiber-reinforced mortar [J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 172: 107247.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107247>
- [47] Jensen O M, Hansen P F. Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29 (4): 567-575.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00021-6)
- [48] 管娟. 高性能水泥浆体早期自收缩 [D]. 南京: 南京工业大学, 2005: 2-6.
- [49] Lura P, Jensen O M, Van Breugel K. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33 (2): 223-232.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00890-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00890-6)
- [50] Wu L M, Farzadnia N, Shi C J, et al. Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 149: 62-75.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.064>
- [51] 韩松, 涂亚秋, 安明喆, 等. 活性粉末混凝土早期收缩规律及其控制方法 [J]. *中国铁道科学*, 2015, 36 (01): 40-47.
- [52] Wong A C L, Childs P A, Berndt R, et al. Simultaneous measurement of shrinkage and temperature of reactive powder concrete at early-age using fibre Bragg grating sensors [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29 (6): 490-497.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.02.003>
- [53] Du Y, Zhang L F, Ruan S Q, et al. Powder gradation effect on the fresh, mechanical, and early-age shrinkage properties of UHPC [J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 67: 105958.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2023.105958>
- [54] 叶青, 朱劲松, 马成畅, 等. 活性粉末混凝土的耐久性研究 [J]. *新型建筑材料*, 2006 (06): 33-36.
- [55] Wen C, Tian Y W, Mai Z J, et al. Effect of macropores at the steel-concrete interface on localized corrosion behaviour of steel reinforcement [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 129: 104510.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104510>

- [56] 腾银见. 玻璃钢再生纤维及粉末对活性粉末混凝土性能的影响研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2020:1-2.
- [57] Yoo D Y, Oh T, Banthia N. Nanomaterials in ultra-high-performance concrete(UHPC)- A review[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 134:104730. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104730>
- [58] 安明喆, 杨新红, 王军民, 等. RPC 材料的耐久性研究[J]. 建筑技术, 2007(05):367-368.
- [59] Alkaysi M, El-Tawil S, Liu Z C, et al. Effects of silica powder and cement type on durability of ultra high performance concrete(UHPC)[J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 66:47-56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.11.005>
- [60] Lee M-G, Chiu C-T, Wang Y-C. The study of bond strength and bond durability of reactive powder concrete[C]. Symposium on Advances in Adhesives, Adhesion Science, and Testing, Washington, DC. 2004: 104-113. <https://doi.org/10.1520/STP11662S>
- [61] Juanhong L I U, Dongmin W, Shaomin S, et al. Research on durability and micro structure of high volume fine mineral mixture of reactive powder concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(11):54-57, 68.
- [62] 未翠霞, 宋少民. 大掺量粉煤灰活性粉末混凝土耐久性研究[J]. 新型建筑材料, 2005(09):27-29.
- [63] Fan L, Meng W, Teng L, et al. Effects of lightweight sand and steel fiber contents on the corrosion performance of steel rebar embedded in UHPC[J]. Construction and Building Materials, 2020, 238:117709. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117709>
- [64] Hwang J P, Kim M, Ann K Y. Porosity generation arising from steel fibre in concrete[J]. Construction and Building Materials, 2015, 94:433-436. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.044>
- [65] Ghasemzadeh Mosavinejad S H, Langaroudi M A M, Barandoust J, et al. Electrical and microstructural analysis of UHPC containing short PVA fibers[J]. Construction and Building Materials, 2020, 235:117448. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117448>
- [66] Wang D N, Zhang W, Ruan Y F, et al. Enhancements and mechanisms of nanoparticles on wear resistance and chloride penetration resistance of reactive powder concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 189:487-497. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.041>
- [67] 邵四川. 纳米填料复合超高性能水泥基材料的抗氯离子渗透性能和氯离子结合能力[D]. 大连:大连理工大学, 2023:6-14.
- [68] Mostafa S A, El-Deeb M M, Farghali A A, et al. Evaluation of the nano silica and nano waste materials on the corrosion protection of high strength steel embedded in ultra-high performance concrete[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82322-0>
- [69] Ghafari E, Arezoumandi M, Costa H, et al. Influence of nano-silica addition on durability of UHPC[J]. Construction and Building Materials, 2015, 94:181-188. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.009>
- [70] 巴恒静, 国爱丽, 程志敏. 活性粉末混凝土配合比及导电性能研究[J]. 混凝土, 2008(04):11-14+18.
- [71] Dong S F, Han B G, Ou J P, et al. Electrically conductive behaviors and mechanisms of short-cut super-fine stainless wire reinforced reactive powder concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 72:48-65. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.022>
- [72] 鞠杨, 刘红彬, 刘金慧, 等. 活性粉末混凝土热物理性质的研究[J]. 中国科学: 技术科学, 2011, 41(12): 1584-1605.
- [73] 郑文忠, 王睿, 王英. 活性粉末混凝土热工参数试验研究[J]. 建筑结构学报, 2014, 35(09):107-114.
- [74] Abid M, Hou X, Zheng W, et al. High temperature and residual properties of reactive powder concrete-A review[J]. Construction and Building Materials, 2017, 147:339-351. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.083>
- [75] 程志敏. 活性粉末混凝土的隐身性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007:36-49.
- [76] Song X, Lu Y, Song D, et al. Electromagnetic absorption and corresponding mechanism of graphene oxide/gamma-Fe₂O₃-UHPC composite sheet[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2022, 33(8):5924-5937. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07773-1>
- [77] Gong J H, Ma Y W, Fu J Y, et al. Utilization of fibers in ultra-high performance concrete: A review[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 241:109995. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109995>
- [78] 张茂花. 纳米路面混凝土的全寿命性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007:3-14.

- [79] 高新,李稳宏,王锋,等. 纳米材料的性能及其应用领域[J]. 石化技术与应用,2002,20(3):199-201.
- [80] 许并社. 纳米材料及应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [81] Han B G, Ding S Q, Wang J L, et al. Nano-engineered cementitious composites; Principles and practices[M]. Singapore: Springer, 2018.
- [82] 胡建强. 金属纳米粒子的尺寸和形状可控合成及其表征[D]. 厦门:厦门大学,2003:1-15.
- [83] Han B G, Zhang L Q, Zeng S Z, et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 95:100-109.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.008>
- [84] Qin H Y, Ding S Q, Ashour A, et al. Revolutionizing infrastructure; The evolving landscape of electricity-based multifunctional concrete from concept to practice[J]. Progress in Materials Science, 2024, 145:101310.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101310>
- [85] Bhatrola K, Maurya S K, Kothiyal N C. An updated review on scientometric analysis and physico-mechanical performance of nanomaterials in cementitious composites[J]. Structures, 2023, 58:105421.
<https://doi.org/10.1016/j.istruc.2023.105421>
- [86] Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete-A review[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(11):2060-2071.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>
- [87] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics; Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. Science, 1997, 277 (5334): 1971-1975.
<https://doi.org/10.1126/science.277.5334.1971>
- [88] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381(6584):678-680.
<https://doi.org/10.1038/381678a0>
- [89] Kim G M, Yang B J, Ryu G U, et al. The electrically conductive carbon nanotube(CNT)/cement composites for accelerated curing and thermal cracking reduction [J]. Composite Structures, 2016, 158:20-29.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.09.014>
- [90] Chen Z T, Lim J L G, Yang E-H. Ultra high performance cement-based composites incorporating low dosage of plasma synthesized carbon nanotubes[J]. Materials and Design, 2016, 108:479-487.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.016>
- [91] Mohsen M O, Taha R, Abu Taqa A, et al. Optimum carbon nanotubes' content for improving flexural and compressive strength of cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2017, 150:395-403.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.020>
- [92] Cui X, Han B G, Zheng Q F, et al. Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 103:131-147.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.10.001>
- [93] Gao F, Tian W, Wang Z, et al. Effect of diameter of multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties and microstructure of the cement-based materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 260.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120452>
- [94] Li G Y, Wang P M, Zhao X H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2005, 43(6):1239-1245.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.017>
- [95] Rocha V V, Ludvig P, Constancio Trindade A C, et al. The influence of carbon nanotubes on the fracture energy, flexural and tensile behavior of cement based composites[J]. Construction and Building Materials, 2019, 209:1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.003>
- [96] Silvestro L, Paul Gleize P J. Effect of carbon nanotubes on compressive, flexural and tensile strengths of Portland cement-based materials: A systematic literature review [J]. Construction and Building Materials, 2020, 264.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120237>
- [97] Hawreen A, Bogas J A, Dias A P S. On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes[J]. Construction and Building Materials, 2018, 168:459-470.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.146>
- [98] Hu Y, Luo D, Li P, et al. Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes[J]. Construction and Building Materials, 2014, 70:332-338.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.077>

- [99] Konsta-Gdoutos M S, Danoglidis P A, Shah S P. High modulus concrete: Effects of low carbon nanotube and nanofiber additions[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2019, 103.
<https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2019.102295>
- [100] Song C, Hong G, Choi S. Effect of dispersibility of carbon nanotubes by silica fume on material properties of cement mortars: Hydration, pore structure, mechanical properties, self-desiccation, and autogenous shrinkage[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120318>
- [101] Feneuil B, Habermehi-Cwirzen K, Cwirzen A. Contribution of CNTs/CNFs morphology to reduction of autogenous shrinkage of Portland cement paste [J]. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 2017, 11 (2): 255-255.
<https://doi.org/10.1007/s11709-017-0395-9>
- [102] Konsta-Gdoutos M S, Metaxa Z S, Shah S P. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(2): 110-115.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.007>
- [103] Liu Y M, Shi T, Zhao Y J, et al. Autogenous shrinkage and crack resistance of carbon nanotubes reinforced cement-based materials [J]. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2020, 14(1).
<https://doi.org/10.1186/s40069-020-00421-0>
- [104] Nazar S, Yang J, Thomas B S, et al. Rheological properties of cementitious composites with and without nano-materials: A comprehensive review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 272: 122701.
<https://doi.org/10.1016/j.clepro.2020.122701>
- [105] 李相国, 明添, 刘卓霖, 等. 碳纳米管水泥基复合材料耐久性及其力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37 (05): 1497-1502.
- [106] Dalla P T, Tragazikis I K, Exarchos D A, et al. Effect of carbon nanotubes on chloride penetration in cement mortars[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2019, 9(5).
<https://doi.org/10.3390/app9051032>
- [107] Li L, Jing H, Gao Y, et al. Influence of methylcellulose on the impermeability properties of carbon nanotube-based cement pastes at different water-to-cement ratios[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 244.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118403>
- [108] Carrico A, Bogas J A, Hawreen A, et al. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 164: 121-133.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.221>
- [109] Li G Y, Wang P M, Zhao X H. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29(5): 377-382.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.011>
- [110] Yu X, Kwon E. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties[J]. *Smart Materials and Structures*, 2009, 18(5).
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/18/5/055010>
- [111] D'alessandro A, Tiecco M, Meoni A, et al. Improved strain sensing properties of cement-based sensors through enhanced carbon nanotube dispersion[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 115: 103842.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103842>
- [112] Liebscher M, Tzounis L, Junger D, et al. Electrical Joule heating of cementitious nanocomposites filled with multi-walled carbon nanotubes: Role of filler concentration, water content, and cement age [J]. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(12).
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/abc23b>
- [113] Nam I W, Choi J H, Kim C G, et al. Fabrication and design of electromagnetic wave absorber composed of carbon nanotube-incorporated cement composites[J]. *Composite Structures*, 2018, 206: 439-447.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.07.058>
- [114] Zhang W, Zheng Q, Wang D, et al. Electromagnetic properties and mechanisms of multiwalled carbon nanotubes modified cementitious composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 208: 427-443.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.029>
- [115] Singh A P, Gupta B K, Mishra M, et al. Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties[J]. *Carbon*, 2013, 56: 86-96.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.081>
- [116] Wei J, Fan Y, Zhao L, et al. Thermoelectric properties of carbon nanotube reinforced cement-based composites fabricated by compression shear[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 5829-5833.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.074>

- [117] Hassanzadeh-Aghdam M K, Mahmoodi M J, Safi M. Effect of adding carbon nanotubes on the thermal conductivity of steel fiber-reinforced concrete[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 174: 106972. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106972>
- [118] Parveen S, Rana S, Figueiro R, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 73: 215-227. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.006>
- [119] Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(6): 833-840. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012>
- [120] Gao Y, Jing H W, Chen S J, et al. Influence of ultrasonication on the dispersion and enhancing effect of graphene oxide-carbon nanotube hybrid nanoreinforcement in cementitious composite[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 164: 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.066>
- [121] Wang D N, Wang X Y, Ashour A, et al. Compressive properties and underlying mechanisms of nickel coated carbon nanotubes modified concrete[J]. Construction and Building Materials, 2022, 319: 126133. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126133>
- [122] Wang D N, Wang X Y, Ye H L, et al. Dynamic behaviors of nickel coated carbon nanotubes reinforced ultra-high performance cementitious composites under high strain rate impact loading[J]. Cement and Concrete Composites, 2024, 149: 105525. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105525>
- [123] Wang D N, Wang X Y, Qiu L S, et al. Effect of nickel coated carbon nanotubes on the tensile behaviors of reactive powder concrete(RPC): Insights from experiments and molecular dynamic simulations. Journal of Materials Science. 2023, 58: 17225-17240. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09105-y>

A Review on Nano-Engineered Ultra-High Performance Cementitious Composites

WANG Danna¹, NUERAILI Maimaitituersun²,
WANG Xinyue³, HAN Baoguo^{4, *}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Water Resources and Electric Power, Hangzhou 310018, China; 2. School of Transportation, Kashi University, Kashi 844000, China; 3. School of Civil Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 4. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

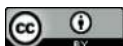
Abstract: Ultra-high performance cementitious composites (UHPCC) are the most innovative and promising new generation of cementitious composites over the past three decades. However, while low porosity and high density contribute to the extremely high strength of UHPCC, they also lead to issues such as high capillary suction, severe autogenous shrinkage, rapid hydration rate, and large temperature stresses within the material. Nanofillers with small size and nano effects are helpful to improve the continuity of cementitious raw materials at the nanoscale across multiple scales. They make up for the nanostructure defects of cementitious composites, thereby modifying their mechanical and durability properties from the bottom up, and at the same time endowing cement-based composite materials with functional properties. Carbon nanotubes (CNTs) not only have the inherent characteristics of carbon fiber materials, but also have high electrical conductivity, thermal conductivity, heat resistance, and corrosion resistance, which is an excellent type of nanofillers and an ideal reinforcing filler for composites. Based on this, this paper summarizes the relevant properties and research status of UHPCC, nanofillers reinforced cementitious composites, particularly CNTs reinforced cementitious composites, and analyzes the optimization methods for achieving the ultra-high performance of UHPCC. Nano-modification of UHPCC holds promise for fundamentally designing the structure and properties of cementitious composites, achieving complementary strengths and synergistic effects in performance. It is one of the innovative approaches in the development of UHPCC.

Keywords: Ultra-high performance cementitious composites; nano-modification; carbon nanotubes; performances; mechanisms

DOI: 10.48014/ems.20241230001

Citation: WANG Danna, NUERAILI Maimaitituersun, WANG Xinyue, et al. A review on nano-engineered ultra-high performance cementitious composites [J]. Engineering Materials and Structures 2024, 3 (4): 46-66.

Copyright © 2024 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



石墨烯改性超高性能混凝土综述

李子豪¹, 于 峰², 李洪艳³, 王欣悦^{4,*}, 韩宝国^{5,*}

(1. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024; 2. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024;
3. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189; 4. 天津大学建筑工程学院, 天津 300072;
5. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024)

摘要: 石墨烯作为二维纳米碳材料, 既具有优异的力学性能, 又具有优异的电导率和热导率, 同时密度低、热稳定性和化学稳定性好, 将其与超高性能混凝土(Ultra-high performance concrete, 简称UHPC)复合, 有望发展兼具优异力学性能、耐久性能和多功能/智能性能的结构-功能一体化 UHPC。本文系统梳理了石墨烯改性超高性能混凝土的研究进展, 首先探讨了不同种类石墨烯材料特性及其分散技术, 然后分析了石墨烯改性超高性能混凝土的早期理化性能(如水化性能、流变性能、工作性能)以及凝结硬化后的性能(如静态/动态力学性能、耐久性及多功能/智能特性), 最后总结讨论了石墨烯改性 UHPC 后续发展面临的挑战和发展策略。该综述有助于推动石墨烯改性 UHPC 的研究, 并为混凝土材料的可持续发展提供指导。

关键词: 石墨烯; 超高性能混凝土; 分散; 流变性能; 力学性能; 多功能/智能

DOI: 10.48014/ems.20250317001

引用格式: 李子豪, 于峰, 李洪艳, 等. 石墨烯改性超高性能混凝土综述[J]. 工程材料与结构, 2025, 4(2): 5-29.

1 引言

混凝土作为现代建筑中应用最广泛的工程材料, 凭借其低成本、良好可塑性和抗压性能有力支撑了城市化进程的快速发展^[1,2]。然而, 传统混凝土存在低拉伸强度与高脆性的固有缺陷, 易引发结构裂缝, 并在腐蚀环境中加速碳化、氯离子侵蚀等耐久性劣化过程, 显著缩短服役寿命并增加维护成本^[3-5]。随着现代基础设施向巨型化、环境严酷化、多功能化及可持续化方向演进, 研发兼具超高性能、优异耐久性、多功能特性和环境友好性的新型混凝土材料已成为工程领域的必然需求。超高性能

混凝土(Ultra-high performance concrete, UHPC)作为新一代建筑材料, 通过低水胶比(0.15~0.25)、高颗粒堆积密度(0.825~0.855)体系设计, 结合增强纤维(体积掺量 $\geq 2\%$)与高效减水剂等关键技术, 实现了材料性能的突破性提升^[6-10]。UHPC在基体堆积密度、均质性以及裂缝控制上的显著提升, 提高了UHPC的力学性能、耐久性以及丰富了UHPC的多功能性^[11-13], 这些特性使其在极地环境、海洋工程和军事防护等严苛环境展现出巨大的应用价值^[14-17]。然而, UHPC仍存在基体脆性和微裂缝难以监测的技术瓶颈, 在复杂应力与环境耦合作用下可能引发灾难性破坏^[9,18]。

* 通讯作者 Corresponding author: 王欣悦, xinyuewang@tju.edu.cn; 韩宝国, hanbaoguo@dlut.edu.cn

收稿日期: 2025-03-17; 录用日期: 2025-03-25; 发表日期: 2025-06-28

基金项目: 本项研究得到了国家自然科学基金项目(资助号: 52308236, 52368031, 52178188)、全国建材行业重大科技攻关“揭榜挂帅”项目(资助号: 2023JBGS10-02)、辽宁省自然联合基金(资助号: 2023-BSBA-077)和中央高校基本科研业务费(资助号: DUT24GJ202)的资助。

复合纳米材料为 UHPC 性能优化提供了新路径^[19]。研究表明,纳米材料会改善其微观结构及界面过渡区(Interfacial Transition Zone, ITZ),进而提高基体的力学性能和耐久性^[20]。此外,具有特殊性质的纳米材料还可以改善 UHPC 多功能特性^[21]。在众多纳米材料中,碳基纳米材料具有显著特性优势,通常根据其维度分为零维(富勒烯)、一维(碳纳米管)和二维(石墨烯),其中,石墨烯及衍生物因兼具超高强度、卓越导电性与化学稳定性,成为制备结构-功能一体化水泥基复合材料的研究热点^[22]。石墨烯改性 UHPC 通过跨尺度协同效应实现性能突破:在微观层面,石墨烯可定向调控水化产物,促进水化硅酸钙(Calcium Silicate Hydrate, C-S-H)凝胶致密化^[20];在宏观层面,其二维片层结构通过转移裂纹开展与桥接机制显著提升断裂韧性^[23]。研究还发现,0.05wt. % 掺量的氧化石墨烯可使 UHPC 的抗压强度提升 20%^[24]。此外,石墨烯可均化内部水化热,减少温度裂缝产生,降低早期开裂风险^[25,26]。已有研究报道,石墨烯复合 UHPC 表现出更好的改性效果,凭借其更高的力学性能和更好的抗裂能力,大大延长了结构的耐久性,降低了维护成本^[27]。值得注意的是,石墨烯改性 UHPC 在自感知灵敏度(电阻变化率 0.5~2%/MPa)和损伤定位精度(<5mm)方面的突破,为智能监测系统的集成提供了可能^[2,28]。然而,石墨烯的超高比表面积、强范德华力以及疏水表面特性使其难以在水溶液或其他常用溶剂中分散,严重制约其性能发挥^[29,30]。分散石墨烯并保持其稳定性,是实现其在 UHPC 中发挥改善作用的前提。现有对石墨烯的分散方法包括物理方法(高剪切混合、球磨法、超声处理),化学方法(表面活性剂等)以及物理化学协同的方法(超声、球磨配合高效减水剂等)^[31]。将石墨烯分散并掺入 UHPC 有望突破 UHPC 的性能瓶颈,更好的应对脆性和耐久性的挑战以及满足建筑智能化的需求^[32-38]。

因此,本文系统梳理了石墨烯改性 UHPC 的研究进展,首先探讨了不同种类石墨烯及其分散制备技术,然后分析了石墨烯改性 UHPC 的早期理化性能(包括水化、流变性能、工作性能)以及凝结硬化后的性能(如力学性能、耐久性及多功能/智能特性),最后总结和讨论了石墨烯改性 UHPC 面临的

主要问题及展望。该综述有助于推动石墨烯改性 UHPC 的研究,并为 UHPC 的可持续发展提供理论指导。

2 石墨烯

2.1 石墨烯种类及特性

石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的单原子层二维材料,其结构为蜂窝状六边形晶格,因具备超高比表面积($2630\text{m}^2/\text{g}$)、优异力学强度(拉伸强度 130GPa ,杨氏模量 1.1TPa)以及卓越导电/导热特性(导热系数 $\sim 5000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,电子迁移率 $2\times 10^5\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),在复合材料领域展现出巨大应用潜力^[39-45]。自石墨烯被发现以来,已经有不同种类的石墨烯被研制,如氧化石墨烯(Oxide graphene, GO)、还原氧化石墨烯(Reduced graphene, rGO)和石墨烯纳米片(Graphene nanoplates, GNP)。如图 1 所示,通过 SEM/TEM 图像对比显示了典型石墨烯及其衍生物的形貌特征:①Graphene^[46]呈现明显的六边形晶格状;②GNP^[47]呈现规整的平面层状结构;③GO^[48]表面存在褶皱与官能团;④rGO^[49]表面更为平整且部分恢复其共轭结构;⑤特性对比^[50]则量化了不同类型石墨烯的制备成本、各项性能、分散性以及增强效率。

GO 是通过 Hummers 法氧化插层制得的石墨烯衍生物,其表面具有羟基(-OH)、环氧基(C-O-C)等亲水官能团,易分散在水溶液中(浓度 $> 5\text{mg}/\text{mL}$),可以有效提升水泥基复合材料的界面结合强度(增幅 15%~20%)与抗渗性(氯离子扩散系数降低 30%),进而增强水泥基复合材料的力学性能和耐久性能^[51]。然而,氧化过程导致的晶格缺陷会削弱其本征导电性(电导率下降 3~5 个数量级)并引发热稳定性劣化(分解温度 $< 200^\circ\text{C}$)^[52]。为减少含氧官能团造成的不利影响,研究人员通过热还原($> 600^\circ\text{C}$)或化学还原工艺修复 sp^2 杂化结构,制得 rGO^[53]。这在一定程度上恢复了其石墨烯的物理强度和导电性(电导率 $10^2\sim 10^3\text{S}/\text{m}$)^[54]。rGO 在还原过程中残留的部分含氧官能团,增加了其在水等溶剂中的溶解度,并可作为 C-S-H 晶体的异相成

核位点加速水化反应^[55]。相较于 GO 和 rGO, GNP 因其低成本(较化学沉积法(CVD)减少 90%)与高纵横比(直径/厚度 >1000)的优势,成为大规模工程应用中的优选石墨烯材料^[56]。其堆叠片层结构(厚度 $<100\text{nm}$)以及优异的力学性能(高杨氏模量 $(>1.1\text{TPa})$ 、刚度 $(300\sim400\text{N/m})$ 和断裂强度 (125GPa))^[30,57]可显著提升混凝土断裂韧性与耐久性^[58],且在低掺量下,即可起到改善混凝土材料性能的作用^[59]。

然而,制备高质量石墨烯的处理过程通常复杂且昂贵,不利于大规模工程应用,因此,更为经济、环保和高效的石墨烯制备方法是当前研究的关键^[60]。闪蒸焦耳热(Flash joule heating, FJH)方法是一种制备石墨烯的高产率和低成本的方法。该方法于 2020 年提出,可以通过瞬时高压放电将无定形碳源在高温环境中有效地转化为新的六边形单层石墨烯,如图 2 所示,这种石墨烯被称为闪蒸石墨烯(Flash graphene, FG)^[61]。与传统石墨烯相比,具有碳来源广泛,低缺陷率、碳足迹少、成本低的优点,可以作为改善材料被广泛应用到建筑工程中^[62,63]。

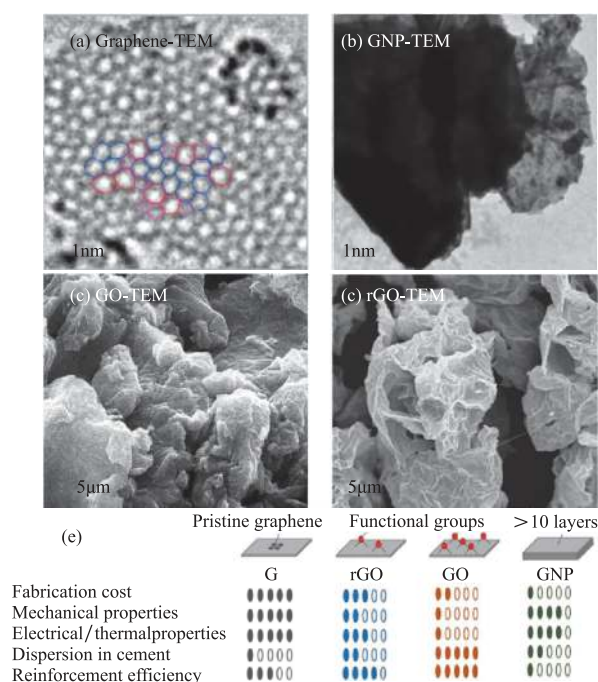


图 1 多种石墨烯的 SEM/TEM 图像及特性对比

Fig. 1 SEM/TEM images and comparative characteristics of various types of graphene

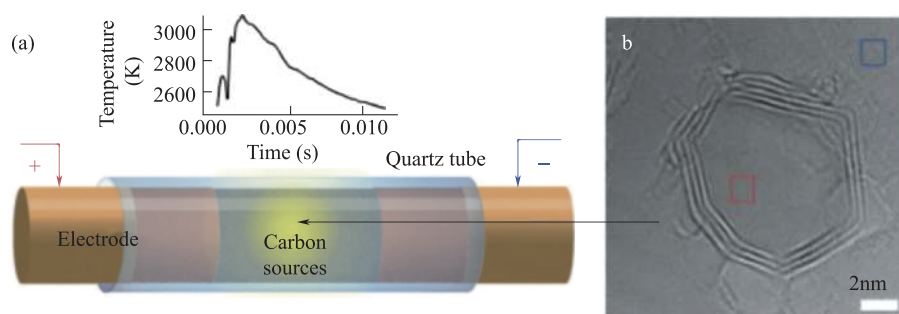


图 2 闪蒸石墨烯制备流程:(a)FJH 系统示意图;(b)FJH 合成后样品^[61]

Fig. 2 Synthesis process of flash graphene: (a)Schematic diagram of FJH system; (b)Sample obtained after FJH synthesis^[61]

1.2 分散方法

石墨烯的物理分散技术主要分为干法混合和湿法混合两种方式,包括机械搅拌、球磨、高剪切混合和超声处理等方法。干法混合技术通过直接将石墨烯与胶凝材料混合,在干燥状态下搅拌来实现分散^[50,64]。该方法操作简单、成本低,且易于在实验室和现场快速应用,因而成为一种流行的分散方法。例如,Wang 等^[31]通过将砂、水泥料和 rGO 进行预先干燥混合搅拌,实现了较好的分散效果,进

而提高了试件的力学性能,这主要归因于砂粒的剪切效应有效减少了 rGO 的团聚。此外,球磨技术通过碰撞产生的机械力和高能作用分散石墨烯,能够去除石墨烯表面的官能团和缺陷,从而防止团聚^[65]。Jing 等^[66]通过在行星式球磨机中研磨水泥熟料、GO 和石膏,实现了 GO 在水泥中的均匀分散。然而,过度的机械分散可能会对石墨烯结构造成损伤^[64],为了更好地实现分散效果,研究人员还尝试利用材料物理特性,实现无损分散。如图 3 所示,Wang 等^[67]利用石墨烯的吸附性,将石墨烯与微

米颗粒(如水泥等胶凝材料)预先混合处理,发现可以将其均匀吸附在水泥颗粒表面。Bai 等^[68]发现硅灰能够有效隔离石墨烯,还能增加石墨烯与水泥基体之间的界面强度。

湿法混合技术利用水等溶剂来分离石墨烯,并利用搅拌棒、磁转子或超声仪器将石墨烯混合在水或溶液中。其中,超声技术是一种高能高效率的分散方法,通过超声波探头产生高局部剪切力和空化气泡将石墨烯分散在水中^[69-72]。Jaramillo 等^[73]研究发现手动搅拌(搅拌棒或钻头搅拌)产生的剪切力较低,不足以克服相邻 GNP 层之间的强范德华

力,GNP 分散体具有最低的稳定性,而超声技术显著提高了 GNP 分散体的稳定性。然而,长时间或高功率的超声处理可能导致石墨烯碎裂并引入缺陷,因此需合理控制超声功率和处理时间^[74]。Gao 等^[75]进一步研究了超声时间(1~60min)和功率(55~118W)对 GO 分散的影响,发现 GO 达到一定的分散程度后,超声时间的延长对分散效果的影响减弱,同时过大的超声功率还会对 GO 的自身(氧化基团和碳骨架结构)产生损害,这些研究为优化超声分散工艺提供了重要指导。

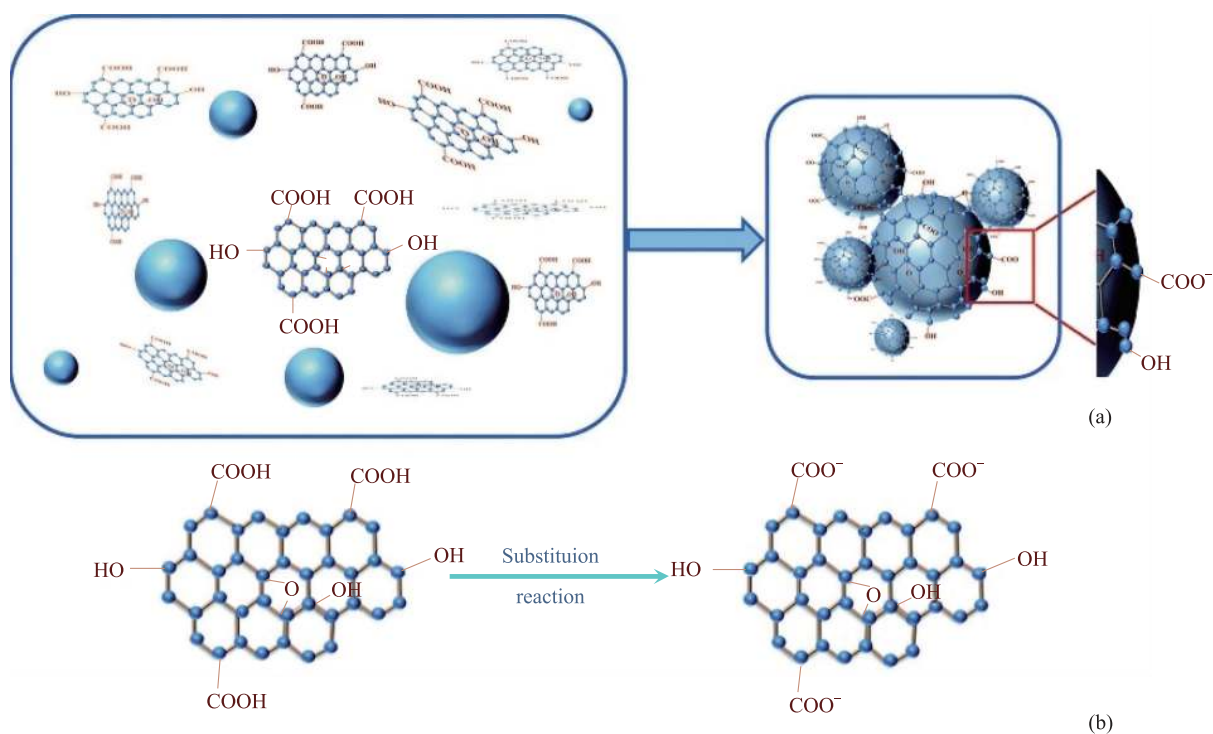


图3 (a)GO 纳米片在水泥表面的吸附示意图;(b)GO 在吸附过程中的取代反应^[67]

Fig.3 (a)Schematic of GO nanosheets adsorption on the cement surface;

(b)Substitution reaction of GO during the adsorption process^[67]

化学方法在石墨烯的分散中起着重要作用,其中表面活性剂是最常见的改善石墨烯分散性的非共价官能化技术^[52]。非共价官能化技术是利用氢键、离子键以及石墨烯与功能分子之间的静电力对材料进行改性,从而实现石墨烯在溶液中的稳定分散的方法^[76-78]。常用的表面活性剂包括聚丙烯酸、苯磺酸钠和聚羧酸减水剂(Polycarboxylate Ether Superplasticizer, PCE)等^[77]。在这些分散剂中, PCE 因其对水泥水化过程几乎无副作用,且能够在

碱性环境中有效分散石墨烯,而被推荐为最适合石墨烯的分散剂。Yan 等^[79]通过比较六种不同类型的表面活性剂(包括两种非离子表面活性剂和四种类型的聚羧酸减水剂),发现 PCE 在改善 GO 在 Ca(OH)₂ 溶液中的分散性方面表现最佳。如图 4,聚羧酸分子具有梳状聚合物结构,其主链带有负电荷(丙烯酸/甲基丙烯酸),能够在颗粒之间产生空间排斥作用,从而保证石墨烯在水泥溶液中的稳定分散^[80,81]。Sajjad 等^[82]的研究进一步验证了在水和

石墨烯初步混合后,加入 PCE 并充分混合,能够帮助 GO 实现充分分散。

通常,单独利用物理分散技术或化学分散技术难以使石墨烯实现长期、稳定的分散,因此需要结合多种方法以实现更好的分散效果。例如,球磨工艺配合表面活性剂溶液的使用方式,可以实现更温和且有效的分散效果。Baig 等^[83]通过聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)溶液和球磨工艺对不同掺量的 GNP(0.5wt. %、1wt. %、1.5wt. %)进行了研究,结果显示这种组合不仅实现了良好的分散效果,而且减少了球磨时间,减少了对石墨烯结构的损伤。此外,超声技术与表面活性剂的结合也被证

明是一种有效的分散方法。Fonseka 等^[84]利用 PCE 及超声技术对 GO 进行了分散处理,结果表明,与单掺 PCE 分散相比,复合分散技术处理的混凝土材料在 28 天龄期时拉伸强度、弯曲强度和弹性模量分别提高了 24%、25% 和 30%,充分体现了显著的分散效果。进一步的研究证实,综合使用多种分散技术有利于石墨烯分散效率的提高。Wang 等^[85]实验发现,相较于干法球磨、湿法球磨、超声分散技术和直接分散技术,组合分散技术(湿法球磨、超声处理和 PCE)处理后石墨烯溶液的浓度分别提高了 61.8%、99.3%、74.0%、124.3%,实现了最高的分散效率,表明石墨烯得到了更好的分散。

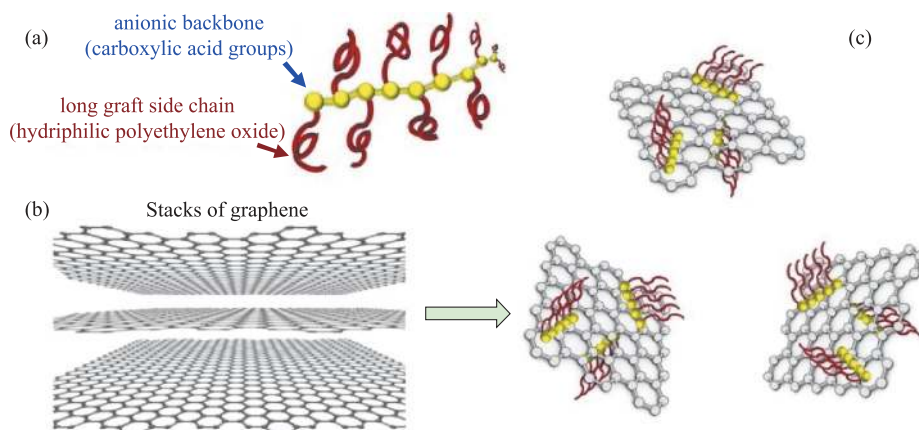


图 4 (a)聚羧酸分子;(b)絮凝的石墨烯片;(c)均匀分散的石墨烯片的微观视图^[86]

Fig. 4 Microstructural views of (a) polycarboxylate molecule, (b) flocculation of graphene sheets, (c) homogeneous dispersed graphene^[86]

2 石墨烯改性 UHPC 早期理化性能

2.1 水化性能

水泥水化反应是胶凝材料性能发挥的核心环节,其水化程度可以通过水化热(热释放速率和热释放量)等参数直接判断。研究表明,石墨烯对早期水泥水化起到显著的促进作用。Meng 和 Khayat 等^[87]研究发现,与空白组相比,0.3%掺量的 GNP 使 UHPC 在 72h 时的累积水化热量增加了 45%,同时减少了 UHPC 的水化诱导期(-50%),表明胶凝材料(水泥、粉煤灰、硅灰)的水化程度显著增强。Meng 等^[88]进一步研究发现,石墨烯和 GO 可以极大地促进水泥浆中的离子迁移,尤其是 Ca^{2+} ,从而促进离子簇的形成,并在水泥表面产生大量的针状 C-S-

H 颗粒。Cui 等^[89]的研究发现 MLG 能够促进 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 的水解及离子迁移,从而增强了水泥表面与离子之间的相互作用,并生成了更多的水化产物。

此外,石墨烯的大比表面积能够促进成核效应,从而定向诱导水化产物生成。Dong 等^[72]研究发现石墨烯的掺入可以通过诱导水化产物定向生长,形成三维互锁的 C-S-H/石墨烯复合凝胶体系,有利于优化 C-H 生长空间,更好地发挥石墨烯的桥接作用。如图 5 所示,C-S-H 凝胶沉淀在石墨烯表面随后不断生长。同时,当链状石墨烯聚合物结构发生折叠时,C-S-H 凝胶会形成更致密的沉积物并向外生长形成突出的结构,一些 CH 晶体分散在 C-S-H 凝胶中,进而形成以石墨烯为中心的核壳单元。

进一步研究发现,石墨烯对 UHPC 内部孔结构和 ITZ 产生显著影响。Dong 等^[72]的研究还发现石

墨烯起到了减小 UHPC 内部孔隙率及优化孔结构的作用,通过图 6(a)~(d)所示,掺入不同横向尺寸($3\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{m}$)的墨烯后 UHPC 孔隙率均降低,同时,比表面积、孔径分布曲线和总孔隙率均表明随着墨烯横向尺寸的增大,掺有墨烯的 UHPC 内部孔隙不断细化。Wang 等^[90]研究发现 MLG 可增

加 ITZ 中的水化作用程度,减少了低密度(low density, HD)C-S-H 比例,并增加了高密度(High density, HD)C-S-H 和超高密度(Ultra high density, UHD)C-S-H 的比例。Jiang 等^[91]同样验证了 GO 能够促进 UHPC 浆体中 HD 及 UHD C-S-H 凝胶的形成,使得 GO 改性 UHPC 的弹性模量提高了 4.1%~12.9%。

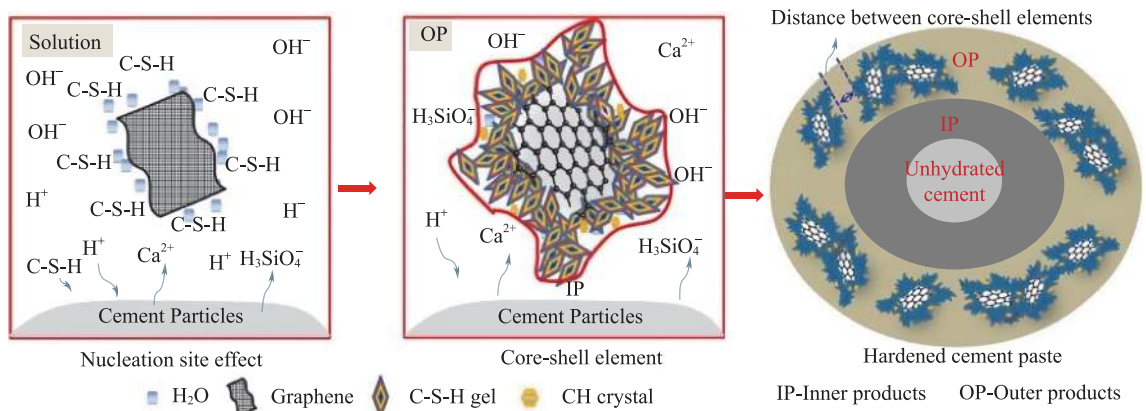


图 5 墨烯对水化产物结构的影响^[72]

Fig. 5 Effect of graphene on the microstructure of hydration product^[72]

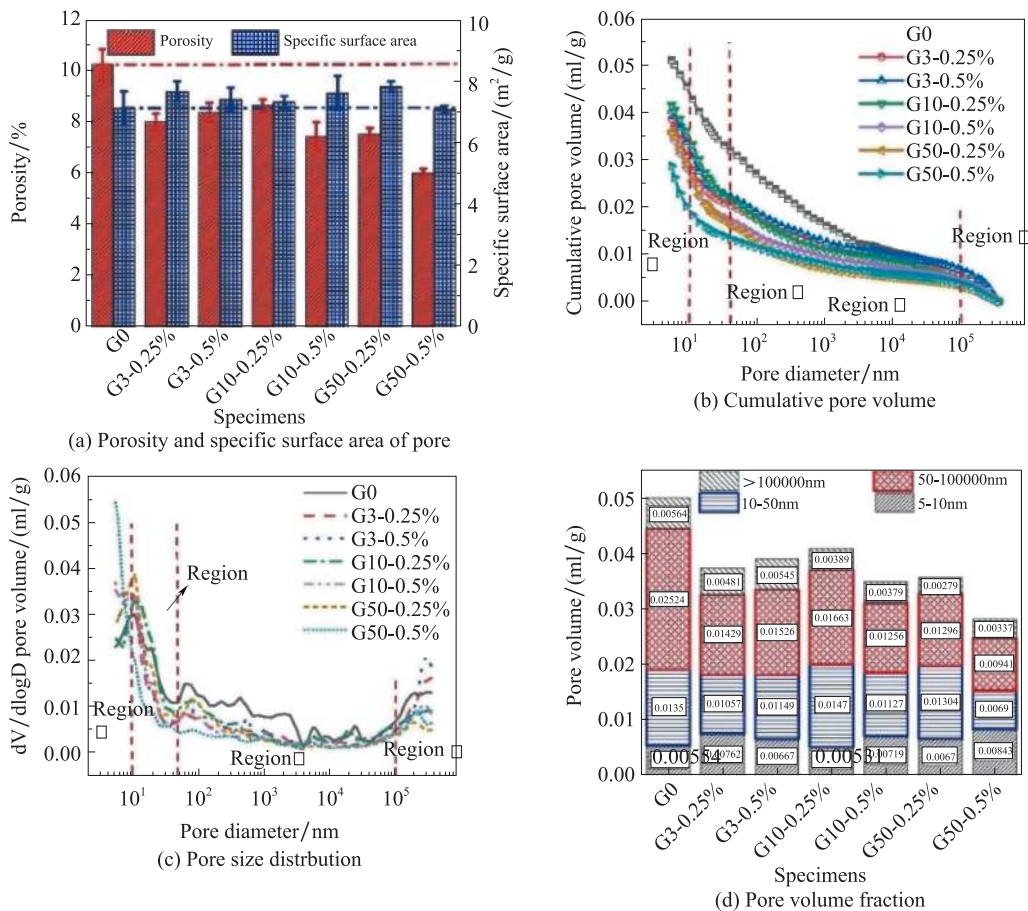


图 6 UHPC 与墨烯的孔隙率和孔结构^[72]

Fig. 6 Porosity and pore structure of UHPC incorporating graphene^[72]

2.2 流变性能

UHPC 在新拌合状态下表现出复杂的流变特性,而石墨烯的掺入会对 UHPC 浆体的流变特性产生显著影响。研究人员通过多种流变测量方法(如同轴圆筒、叶片叶轮式流变仪^[92,93])及分析模型(包括 Bingham 模型($\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}^{[94]}$)、改良的 Bingham(M-B)模型($\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + c \dot{\gamma}^2^{[95]}$),以及 Herschel-Bulkley(H-B)模型($\tau = \tau_0 + \kappa \dot{\gamma}^n^{[96]}$))来评估 UHPC 浆体的流变性能,其中剪切屈服应力 τ_0 和塑性黏度 μ_p 是衡量流变性能的重要参数^[97-100]。

已有研究表明,石墨烯对水泥基浆体流变特性的影响具有双重性^[20]。一方面,随着石墨烯掺量的增加,其较大的比表面积会吸附自由水分,同时石墨烯会形成絮凝结构并锁住水分,导致内摩擦阻力

提升,进而浆体流动性降低^[101]。例如,Wang 等^[102]发现,FG 掺量的增加时,新拌合水泥浆体的屈服应力和塑性黏度显著增加,其中对屈服应力影响显著,与空白组相比,屈服应力增加了 167.5%。另一方面,石墨烯的堆叠片层在剪切力作用下可能会发生层间滑移,起到润滑作用,同时释放絮凝结构内部锁住的水分,导致内摩擦阻力降低,进而浆体流动性提高。这种摩擦与润滑作用的竞争关系动态影响着浆体的流变参数。Li 等^[103]发现,MLG 掺量从 0.00wt. % 增加到 3.79wt. % 时,水泥浆体的屈服应力在 0.2~0.6Pa 范围内波动。但当 MLG 掺量超过 3.79wt. % 时,屈服应力急剧增加。Hulagabali 等^[104]则观察到 GO 和 rGO 掺量为 0.03% 时水泥浆体的屈服应力最高,随着掺量增加,屈服应力开始下降。

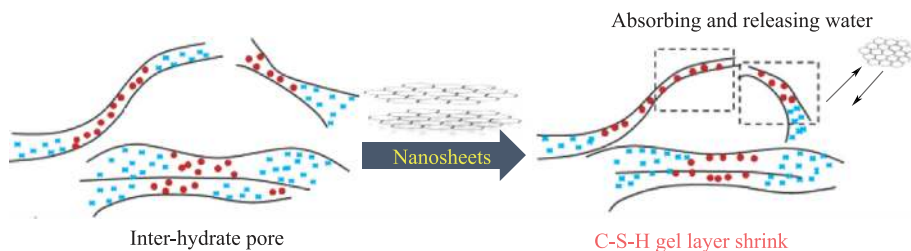


图7 石墨烯改性 UHPC 中 C-S-H 凝胶结构变化示意图^[20]

Fig. 7 Schematic illustration of structural change in C-S-H gel within graphene-modified UHPC^[20]

因此,石墨烯对 UHPC 新拌合浆体的流变性能产生显著影响,为实际工程应用提供了启发。Meng 等^[87]研究发现,当掺量超过 0.15%,GNP 改性 UHPC 浆体的屈服应力显著增大,而塑性黏度值始终小于对照组,认为 GNP 的添加增加了胶凝材料的堆积密度,释放了一定比例孔隙水,降低了 UHPC 浆体的黏度。Lamastra 等^[105]研究了超低掺量(0.01wt. %)的 GNP 或纳米石墨(Nano graphite, nG)复合 UHPC 浆体,发现超低掺量石墨烯可以起到填充效果,同时对其工作性能没有实质性影响,而黏度测量表明,高比表面积 of nG 容易形成絮凝结构,且当受剪切力作用时产生一定的润滑作用。Ismail 等^[106]研究发现 GNP 的附着会增强钢筋与周围混凝土之间的黏附力,从而减少钢筋的滑动倾角,因此,石墨烯的掺入,对 UHPC 内部纤维和混凝土之间的黏合强度也有提升效果。基于上述机理研究,可定向服务于特殊工程场景需要。例

如,(1)水下修复工程^[107,108]:需要维持高屈服应力($\tau_0 > 15\text{Pa}$)与塑性黏度($\mu_p > 0.3\text{Pa} \cdot \text{s}$)以抵抗水流冲刷;(2)喷射混凝土^[93,109]:需要协调泵送阶段($\tau_0 \approx 5\text{Pa}$)与喷射阶段($\tau_0 \approx 20\text{Pa}$)的流变特性动态变化;(3)3D 打印混凝土^[110,111]:需要浆体兼具挤出流动性($\mu_p < 0.2\text{Pa} \cdot \text{s}$)并与纤维形成较好的结构稳定性($\tau_0 > 10\text{Pa}$)。

2.3 工作性能

UHPC 的工作性能包括流动性、黏聚性、和保水性等,是确保施工顺利进行的关键,通常通过微坍落度、扩展度、流度测试来评估 UHPC 的工作性能。研究表明,石墨烯的掺入降低了新拌合 UHPC 浆体的工作性能。Regalla 等^[112]实验发现,随 GO 掺量从 0.0% 增加至 0.1%,UHPC 浆体微坍落度从 230mm 降低至 180mm,证明石墨烯改性 UHPC 的流动性显著降低。Yeke 和 Yu 等^[113]同样发现,

添加 0.06wt. % 的 GO 后,与空白组相比,UHPC 浆体流动性减少了 11.7%。Wu 等^[114]的研究也显示,掺入 0.05wt. % 的 GO 会导致 UHPC 新拌合浆体的微坍落度降低至 270mm,这是由于 GO 的高比表面积吸附了部分水分,减少了拌合物中参与水化反应的自由水分,进而导致流动性降低。然而,Meng 和 Huang 等^[115]发现,少量 GNP 的掺入能够提高 UHPC 的堆积密度,从而释放基体孔隙中的水分,增加流动性,但随着 GNP 的掺量的增加,吸附效应重新占据主导地位,导致流动性下降。此外,Luo 等^[116]研究了 GO 和微钢纤维(Micro steel fiber,MSF)综合作用降低了新拌合 UHPC 浆体流动性,当 GO 掺量从 0.0wt. % 增加到 0.03wt. %,0.5% 掺量 MSF 下 UHPC 浆体的微坍落度从 221mm 降低到 186mm,而 1.0% 掺量 MSF 下 UHPC 浆体的微坍落度从 197mm 降低到 176mm。

3 石墨烯改性 UHPC 的力学性能

3.1 静态力学性能

石墨烯的掺入对 UHPC 的早期强度和凝结硬化后的力学性能展现出增强效果^[113,117,118]。Cui 等^[89]研究发现掺入 0.08wt. % 的 MLG 后,石墨烯复合 UHPC 试件的 1 天弯曲强度和抗压强度分别提高了 31.6% 和 9.5%,这种增强效应随着养护龄期的延长而持续累积。Liu 等^[119]的实验进一步验证,少量 GO 的掺入促进了 C-S-H 凝胶和钙矾石(Aft)的形成和生长,促进了超早期强度提高。Chen 等^[120]研究发现,添加 0.06% 的 GO 后,UHPC 的自体收缩率从 513.37 μE 降低到 231.8 μE ,降幅达 54.85%,同时抗压强度和拉伸强度分别提高了 8.24% 和 28.39%。

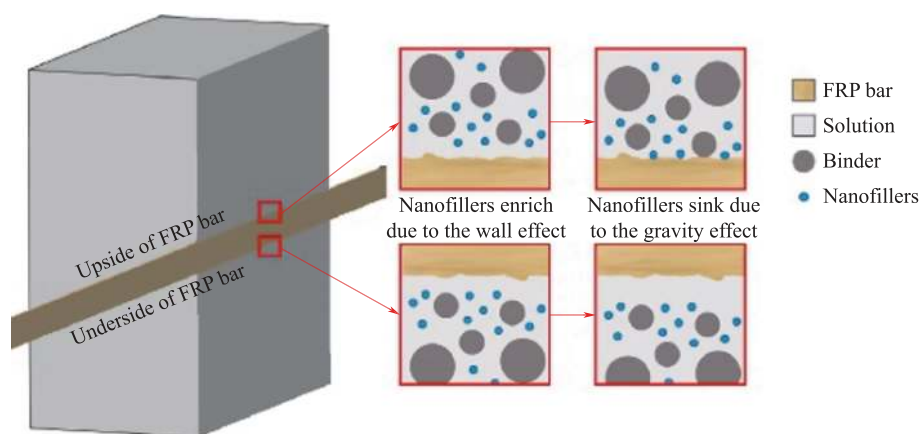
进一步研究发现,石墨烯掺量和分散对 UHPC 力学性能有显著影响。Luo 等^[116]研究发现,当 GO 掺量从 0.01% 增加至 0.03% 时,UHPC 的抗压强度的增幅由 1.3% 升至 6.1%,同时 UHPC 的弯曲强度的增幅由 33% 升至 65%。他们认为随 GO 掺量增加,ITZ 中的微观结构更均匀,进而提高了 UHPC 的力学性能。然而,当石墨烯掺量过高时,容易发生团聚,堆叠的石墨烯与水泥界面存在的缺陷又会导致 UHPC 力学性能的降低。Mao 等^[121]

研究验证,当 GO 掺量从 0.01% 增加至 0.05% 时,UHPC 的弯曲强度的增幅由 26.8% 降至 2.9%,仅在低掺量下对静态力学性能提升最大。

以往研究发现,石墨烯的成核效应诱导产生更多的水化产物,减少了 ITZ 的宽度,优化了孔隙率和孔隙结构,进而提高了石墨烯改性 UHPC 的基体密实度,同时促进了力学性能的提升^[122]。Dong 等^[72]研究发现,平均横向尺寸最大(为 10 μm)的石墨烯成核效应更明显,随着石墨烯掺量的增加,对石墨烯改性 UHPC 的三点弯曲强度的增强效果最显著,分别增加 24.7% 和 30.0%。Li 等^[47]实验测得,掺入 0.5wt. % 的 MLGs 后,UHPC 表现出的最大抗压强度最大,具体为 123.2MPa。掺入 0.75wt. % 的 MLGs 后,UHPC 的最大弯曲强度为 11.08MPa,极限弯曲应变提高了 18.7%,利用电阻率和电化学阻抗谱、扫描电镜以及能量色散光谱仪表征发现,随着 MLGs 的掺入,降低了 C-S-H 凝胶的钙硅比以及减小了 CH 晶体的尺寸,这意味着 MLGs 可以有效地填充 UHPC 基体中的孔隙并减少界面的薄弱区域。Gao 等^[123]实验发现,与空白组相比,GO 改性 UHPC 的孔隙率降低了 37.5%,抗压强度和弯曲强度分别提高了 33.7% 和 26.2%。分子动力学模拟结果进一步表明,受益于 GO 在钢纤维表面的富集和裂缝桥接效应,钢纤维与 UHPC 基体之间的 ITZ 发生延性破坏。Wang 等^[124]同样研究发现,二维石墨烯等纳米填料使纤维增强聚合物(Fiber reinforced polymer,FRP)与混凝土之间的极限粘合强度分别提高了 16.2% 和 37.8%,而发生的层间滑移分别降低了 28.7% 和 35.4%。这种改性效果归因于石墨烯富集在 FRP 表面并通过纳米成核效应,优化了相邻界面中水化产物的组成,降低了孔隙率。

3.2 动态力学性能

冲击荷载和疲劳破坏对建筑节点及结构会产生严重损害,对高层结构、桥梁、高铁轨道板以及跑道等基础设施,动态力学性能至关重要。石墨烯与混凝土具有良好的相容性和优异的化学稳定性,不仅可以保证纳米颗粒的成核效果,而且由于石墨烯的密度低、尺寸小,石墨烯掺入能在 UHPC 中能够形成较宽的空间网络分布^[125],进而形成了更致密

图8 纳米材料在纤维增强聚合物筋与 UHPC 界面的富集效应^[124]Fig. 8 Enrichment effect of nanomaterial at the interface between FRP bar and UHPC^[124]

的微观结构,提高 UHPC 的抗冲击性能^[125]。Wang 等^[126]的实验结果表明,在高应变率动态载荷($200 \sim 800 \text{ s}^{-1}$)下,石墨烯改性 UHPC 的动态抗压强度和冲击韧性分别提高了 63.9% 和 117%。他们认为,在受到冲击荷载时,石墨烯还能够通过层间滑移与结构断裂的形式吸收冲击能。以往研究表明,石墨烯的掺入,可以增强纤维与 UHPC 基体之间的耦合作用^[127,128]。考虑到掺入石墨烯的 UHPC 内部 C-S-H 凝胶比例增加,纤维与 UHPC 基体之间 ITZ 具有表现出更致密的微观结构,从而提高了 UHPC 动态冲击荷载下的力学性能^[123,129]。Kuo 等^[130]实验发现,在 28 天龄期时,MLG 改性 UHPC 可承受的最大冲击能量最大到 325J,相较于普通 UHPC 提高了 116.7%。

此外,石墨烯的增韧效应可以有效提高 UHPC 的抗疲劳性能。Li 等^[131]研究发现,在 UHPC 中掺入 0.075wt. % 的 MLG 后,UHPC 的疲劳寿命、能量吸收和损伤指数分别提高了 49.3%、333.1% 和 22.23%。石墨烯提升了 UHPC 的抗循环荷载能力。Foray-Thevenin 理论模型^[132]进一步阐明,石墨烯改性 UHPC 的破坏模式由脆性断裂向准塑性破坏转变。

4 石墨烯改性 UHPC 的耐久性能

4.1 抗渗透/侵蚀性能

耐久性能是指建筑结构抵抗各种破坏性因素,同时长期保持强度和外观完整性的能力。建筑结

构在日常使用中会受水分渗透影响,当在严峻复杂环境中,还容易受到 CO_2^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等腐蚀性离子的侵蚀损害,危害着其耐久性能,随着人们研究,如表 1,证明石墨烯的掺入对 UHPC 的耐久性能具有改善效果。Wang 等^[133]研究表明,石墨烯等纳米填料能有效改善超高性能水泥基材料(UHPCC)的内部微观结构,同样得益于石墨烯对 UHPC 内部孔结构的改善以及对微裂缝的桥接作用,进而提升了 UHPC 的耐久性能。Esmaeili 等^[134]在 UHPC 掺入工业氧化石墨烯(IGO),发现在 0.04% 和 0.06% 掺量下,UHPC 的吸水率分别降低了 11.10% 和 14.02%,一定程度抵抗了水等流体在 UHPC 基体中吸收渗透,其机理在于石墨烯诱导生成更多 C-S-H 凝胶,使基体结构更加致密,从而明显延缓了侵蚀过程。Chu 等^[135]的研究表明,掺入 0.05wt. % 的 GO 可使 UHPC 氯离子扩散系数下降 12.07%。其机理在于 GO 可以减少毛细管通道中氯离子传输量,并起到了改善孔隙结构和体积稳定性的作用。研究人员还可以利用石墨烯表面涂层和掺入协同的方式强化 UHPC 的抗侵蚀能力。Qureshi 等^[136]研究发现,利用单层石墨烯(FLG)涂层使 UHPC 表面疏水角达 152° ,水分渗透率下降 89%,同时内部掺入 0.02wt. % 的 GO 则通过细化毛细孔($<10 \text{ nm}$,孔占比提升至 78 %)实现了双重防护。

4.2 抗冻融循环性能

在寒冷地区,冻融循环作用是导致 UHPC 性能劣化的重要因素,抗冻融循环能力同时也是 UHPC

耐久性能的衡量指标之一。石墨烯可以提高 UHPC 的抗冻融性。Chu 等^[135] 研究发现,300 次冻融试验循环后,掺有 0.0wt. %、0.25wt. %、0.50wt. % 和 0.75wt. % 的 GO 改性 UHPC 质量损失率分别为 0.79%、0.67%、0.44% 和 0.55%,表明 GO 对 UHPC 的质量损失率有一定程度改善。以往研究表明^[137],石墨烯的掺入可以改善孔隙率,阻碍内部水分传输,并通过桥接作用起到抑制初始冻结裂缝的

作用,进而提高 UHPC 的抗冻融循环能力。此外,石墨烯的掺入对 UHPC 内部孔隙冰点温度的降低有显著影响。Shah 等^[138] 试验证实,掺入 0.1wt. % 的 GNP 的 UHPC 经 150 次冻融循环后质量损失率仅 0.8%(对照组 3.2%),分子动力学模拟表明,1~3nm 石墨烯夹层内水的结晶温度降至 -45°C ,归因于石墨烯的纳米效应缩小了孔径尺寸,降低了孔隙冰点,显著抑制了冻胀压力。

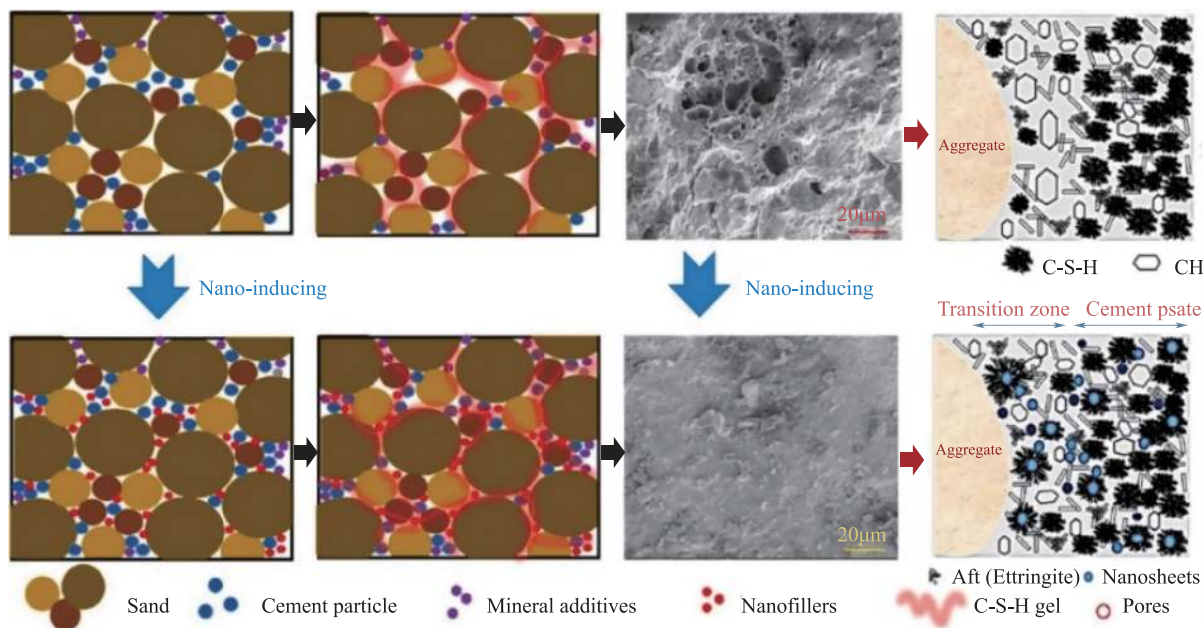


图 9 纳米填料改性 UHPCC 孔结构变化示意图^[133]

Fig. 9 Schematic of pore structure modification in UHPCC using nanofillers^[133]

表 1 石墨烯改性 UHPC 的耐久性

Table 1 Durability performance of graphene-modified UHPC

石墨烯掺量 (wt. %)	水胶比	耐久性	机理	参考文献
0/0.04/0.06/0.08/0.1	0.20	IGO 掺量在 0.06% 时,其 28 天和 90 天龄期的吸水率均显著降低。	IGO 促进 C-S-H 凝胶的生成以及减少了 UHPC 内部微孔隙	[134]
0.025/0.05/0.075	0.18	GO 使孔隙率降低 11.34%、氯离子渗透率下降 12.07%	GO 能够优化 UHPC 的孔隙结构	[135]
0.01	0.50	GNP 使得孔隙率降低(-31%)、体积密度提高(+5.7%)、孔隙细化(中位和平均孔径分别为-35%和-9%)、电阻率增加(+97%)	超低掺量 GNP 即可对 UHPC 内部微观结构产生显著细化效果	[105]
—	0.2	GO 提高了钢纤维表面粗糙度和亲水性,增强了 ITZ 界面的连接,同时促进水化使 UHPC 孔隙率降低了 37.5%	GO 可以在 UHPC 的水化过程中提供孔隙填充和成核效果	[123]
0.03	0.17	GO 使得磨损损失率降低了 10.01%,极限冲击能提高了 1.76%,韧性指数提高了 10.10%	GO 与硅铝酸钙水合物(C-A-S-H)之间形成稳定的化学键,提高了 C-A-S-H 的耐磨性	[139]

5 石墨烯改性 UHPC 多功能特性

5.1 电学性能

UHPC 基体的低导电性限制了其在智能基础设施中的应用,而掺入石墨烯可以在 UHPC 基体中建立导电网络,显著改善 UHPC 基体的电学性能^[140]。Princigallo^[141]实验发现,随着石墨烯掺量的增加,UHPC 基体电阻率降低,然而石墨烯改性 UHPC 的体系更加复杂,在石墨烯掺量范围在($\leq 1\text{wt.}\%$)时未对 UHPC 表面电阻率有大改善。以往研究人员发现,在水泥基材料中,导电网络的建立遵循渗流阈值理论,具体而言,当石墨烯掺量较低时,石墨烯孤立分布,仅靠离子导电发挥作用;随着掺量继续增大达到渗流阈值时,石墨烯通过接触导电与量子隧穿效应构建导电网络^[142],但随石墨烯掺量继续增加,引发的团聚不利于导电网络的建立。Chen^[143]研究发现,随着石墨烯掺量的增加,UHPC 的体积电阻率降低,但石墨烯掺量超过 0.3% 后,UHPC 的体积电阻率逐渐稳定。Guo 等^[144]实验发现在 UHPC 中 GNP 掺量从 0%、0.01%、0.05%、增加到 0.1% 时,UHPC 的电阻率先从 $18.85\text{k}\Omega \cdot \text{m}$ 降低到 $6.26\text{k}\Omega \cdot \text{m}$,随后在 0.1% 掺量下增高。此外,有研究人员提出,石墨烯的均匀分散更有利于改善内部导电路径并降低整体电阻率。Rayed 等^[145]实验发现 GNP 改性 UHPC 在 0.1% 掺量时电阻率下降最大(-14%),并认为分散良好的 GNP,一方面会产生桥接效应,减少或转移裂纹开展路径,这导致了致密的微观结构,从而改善了导电路径并降低了电阻率;另一方面,均匀分散的 GNP 可以建立更多导电路径,进而降低 UHPC 的电阻率。

5.2 自感知性能

石墨烯的掺入改善了 UHPC 的导电性能和感知特性,使其能够通过电阻率的变化监测内部力和外部荷载引起的变形情况,从而使 UHPC 具备自感知性能,方便用来评估结构的健康和安全性,减少和避免潜在危害的发生^[41,146-148]。电阻率分数变化(Fraction Change in Resistivity,FCR)和应变系数

(Gauge Factor,GF)通常用于评估石墨烯增强水泥基复合材料的感知特性和应变灵敏度^[147,149]。Sun 等^[150]研究表明,石墨烯增强水泥基复合材料在不同载荷速率下呈现灵敏的 FCR 响应,使其在建筑中可以作为应变/损伤传感器使用。Song 等^[151]研究表明,掺有少层石墨烯(Few layer graphene,FLGs)不仅提升了 UHPC 的导电性能,还增强了其感知稳定性。随着 FLGs 掺量从 0.25wt.% 增加至 1.00wt.%,最小 FCR 值相对于空白组分别增加了 80.79%、69.54%、127.15%、58.28%。当石墨烯掺量为 0.75wt.% 时,在 40MPa 的循环荷载下可以获得稳定的 FCR 响应,同时表现出更加明显且噪声更小的压敏特性(1.00wt.% 掺量 FLGs 改性 UHPC 的 GF 值为 48,远高于传统的应变传感器的 GF 值(约为 2))。Guo 等^[144]研究发现掺入 0.05% 的 GNPs 后,UHPC 的 FCR 值约为 20%,几乎是不掺 GNPs 的 UHPC 的两倍,同时在循环荷载下 GNP 改性 UHPC 的 FCR 值与压应力呈线性关系,表现出优异的压敏特性,进一步验证了石墨烯对 UHPC 自感知性能的提升作用。

5.3 导热性能

大体积 UHPC 在浇筑过程中,由于水泥水化释放大热量,UHPC 内部温度梯度升高会导致热应力集中,从而增加开裂的风险。此外,当遭遇火灾或暴露在高温环境时,UHPC 结构孔隙内压力、裂缝开展和外层剥落严重危害着 UHPC 结构的稳定性,有必要采取措施来提高 UHPC 的导热性能^[152]。目前关于石墨烯改性 UHPC 导热性能的研究较少,以往研究表明^[153],石墨烯因其非凡的导热性($\sim 5300\text{ W/mK}$)可以提升石墨烯改性混凝土材料的导热性能。Li 等^[131]研究发现,MLG 降低了混凝土复合材料内部的温差和热应力,如图 11 所示,在浇筑成型后的 48 小时内,MLG 的掺入使其他位置的温度更接近内部位置的温度,0.25wt.% 和 0.5wt.% 的最大温差仅为 0.1℃ 和 0.2℃,而空白组的最大温差上升到 0.8℃。这种现象可能是由于以下原因:均匀分散的石墨烯能形成三维导热网络,通过提高整体导热系数、改善导热路径、填充孔隙的机制提升建筑结构在高温环境下的稳定性^[154]。Win 等^[155]研究发现,掺入 1.2wt.% 的石墨烯,在不影响

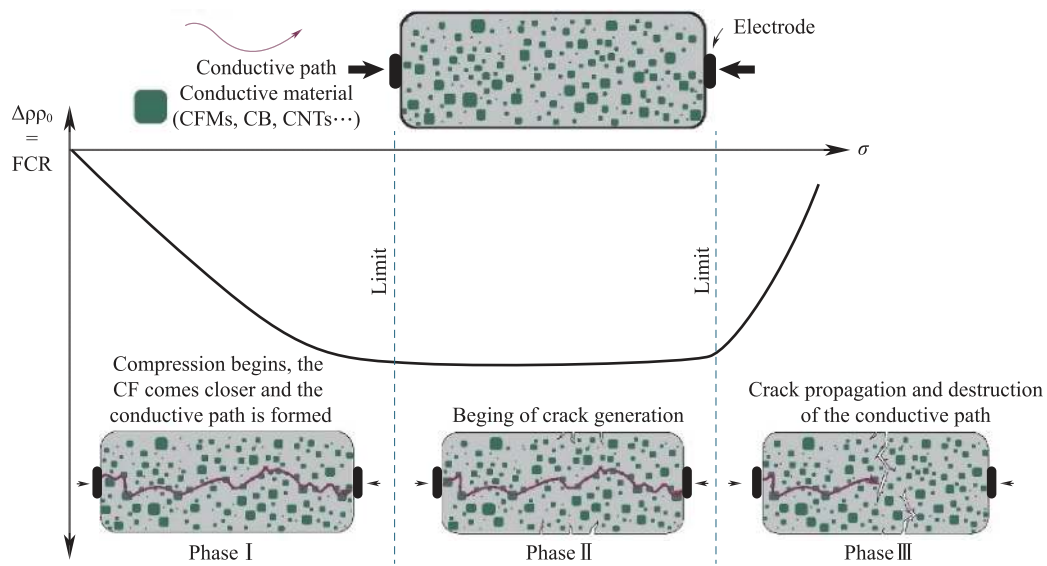


图 10 自感应结构的变化机制^[147,149]。第一阶段:随着受压荷载的增加,FCR 降低;

第二阶段:裂缝形成;第三阶段:裂缝扩展,传导路径中断

Fig. 10 Mechanism of evolution in self-sensing structures^[147,149]. Phase I: Decreases with increasing compressive load; Phase II: Crack initiation; Phase III: Disruption of conductive pathways due to crack propagation

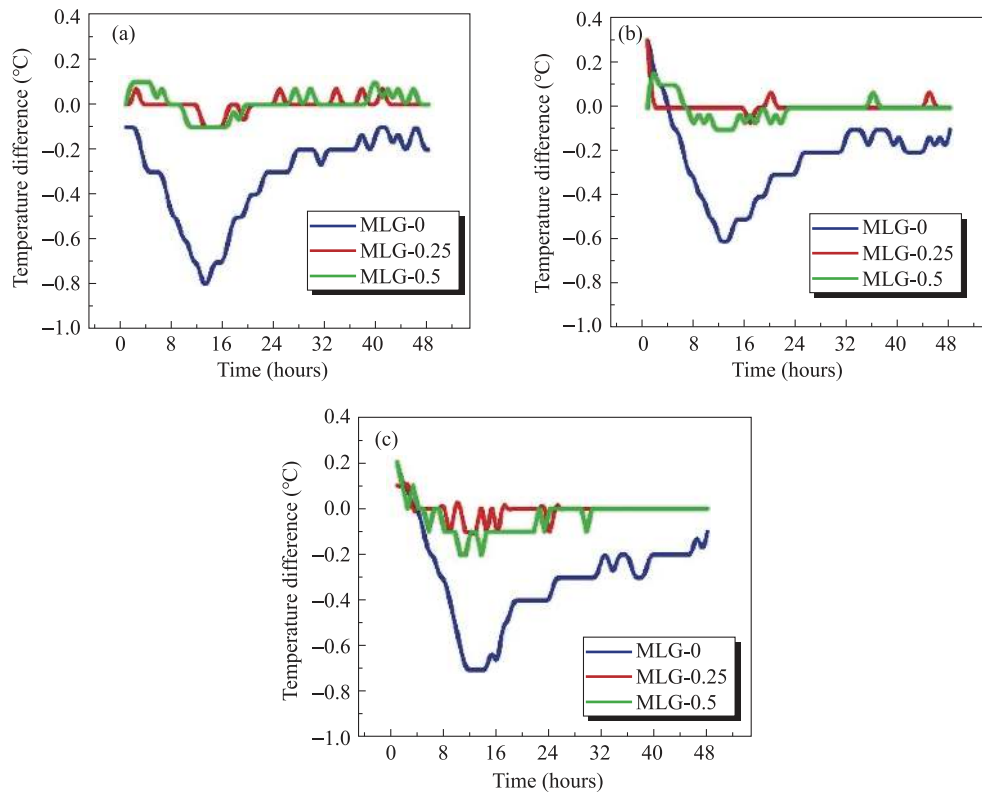


图 11 浇筑成型 48 h 后 MLG 增强 UHPC 试件 (a) 内部和外部上部位置;

(b) 内部和中间位置; (c) 内部和外部角落位置之间的温差曲线^[131]

Fig. 11 Temperature difference curves in MLG reinforced UHPC specimens 48 hours after casting:

(a) inner and upper outer positions; (b) inner and middle positions; (c) inner and corner positions^[131]

UHPC 抗压强度的情况下, UHPC 的导热系数提高了约 69%。此外, Rao 等^[156]的研究表明石墨烯的桥接效应和片层滑移的协同,一定程度提高了混凝土材料受高温热应力下的韧性。因此,可以认为石墨烯的掺入可以改善 UHPC 的导热性能和热稳定性。

5.4 智能特性

建筑材料智能化是未来建筑领域的重要研究方向,得益于石墨烯改性 UHPC 表现出的优异电学性能、自感知性能、导热性能,其在混凝土自加热^[149,157]、结构健康监测^[158-160]、能量的收集与转化^[161,162]和电磁屏蔽^[150,163]等领域展现出广阔的应用前景(图 12),从而显著提升建筑结构的舒适性、安全性、耐久性和可持续性^[164,165]。

在自加热方面,石墨烯改性 UHPC 通过施加特定电压,在结构低电阻部分产生焦耳热,并通过石墨烯和金属纤维建立的三维网络进行热传导,将热量从高温区域传递至低温区域,起到了融雪除冰、低温养护、住宅保暖的作用。Wang 等^[166]的研究表明,掺入 1.5wt. % 多层石墨烯(MLG)的 UHPC 电阻率为 $3.2\Omega \cdot \text{cm}$,在施加 72 V 电压后,2 小时内可融化 1cm 厚的积雪,3 小时内可融化 3cm 厚的积雪。Zheng 等^[167]则发现,掺入 GNP 的高强度混凝土(HSC)在 -20°C 下表现出优异的电热(ET)固化性能,有效提升了 GNP 复合 HSC 的早期强度。

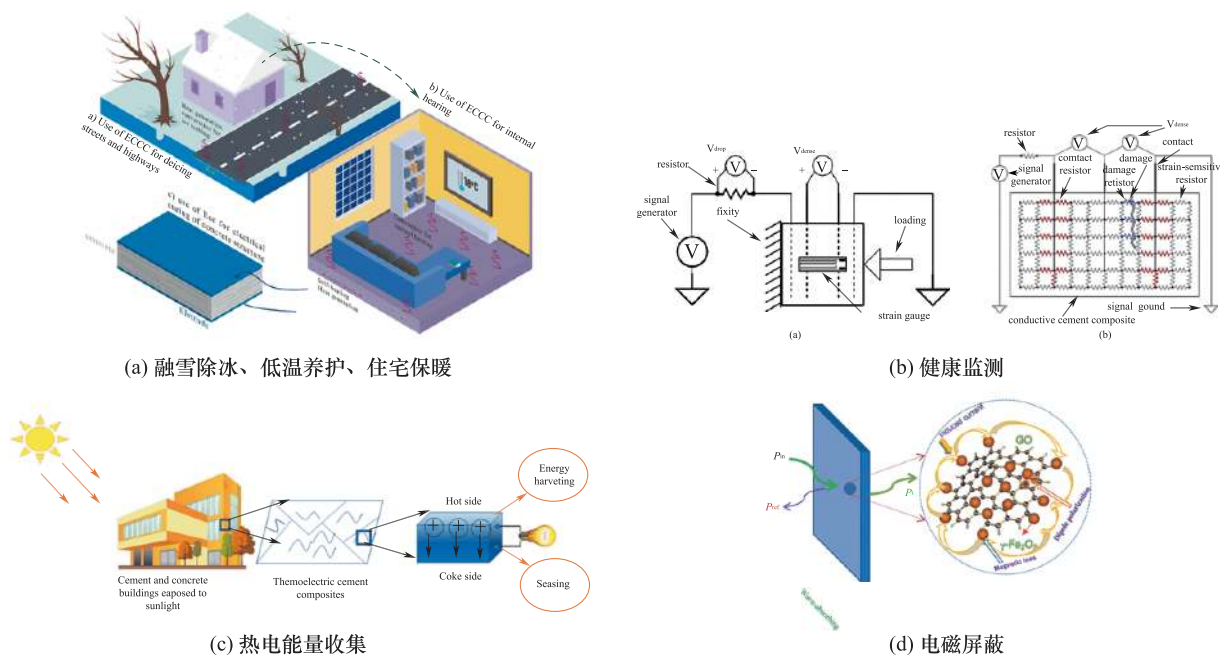


图 12 石墨烯改性 UHPC 智能化应用

Fig. 12 Smart applications of graphene-modified ultra-high-performance concrete

在结构健康监测方面,石墨烯复合 UHPC 可作为应力-应变/氯离子传感器。Downey 等^[168]建立并验证了一种电阻网格模型,用于识别、定位和量化结构中的裂缝。因此,结合电阻网格模型,石墨烯改性 UHPC 能通过电阻率的变化实时反映结构损伤及氯离子渗透情况。

在热能能量收集转化领域,热电转换的工作原理基于塞贝克效应(Seebeck effect)、佩尔捷效应(Peltier effect)和汤姆逊效应(Thomson effect),当材料内部载流子随温度变化移动时,可产生电势差

并伴随吸热或放热现象,从而实现能量的收集与转化^[169,170]。石墨烯的导电性和对温度梯度的响应使其成为理想的热电材料, Singh^[162]和 Ghosh 等^[171]表明,钢纤维和 GNP 的掺入对水泥基复合材料的热电性能有较好的增强效果,石墨烯改性 UHPC 的电学性能显著提升,使其也可作为热电材料,有望为能源转化利用及改善建筑能耗做出有价值的贡献。

在电磁屏蔽方面,石墨烯改性 UHPC 表现出优异的电磁波吸收性能。Sun 等^[150]的研究表明,掺入

10vol%石墨烯的水泥浆体在电磁干扰屏蔽效果和反射率方面分别达到 10.4dB 和 33dB,分别是空白组的 1.6 倍和 7 倍。Kuo 等人^[130]表明,掺入 MLG 和碳纤维的 UHPC 的电磁屏蔽能力显著提升,其中,MLG 的掺入对低频电磁干扰表现出更强的电磁屏蔽能力。Song 等^[163]则发现,掺入氧化石墨烯(GO)和磁性氧化铁的 UHPC 板材在 18GHz 频段的反射率达到 -21.13dB,可吸收 99%以上的电磁波,主要得益于 GO 的界面极化和磁性氧化铁的磁损耗效应。

6 结论

石墨烯已被证实可以从纳米尺度到宏观尺度对 UHPC 性能产生显著影响,对 UHPC 的电学性能、力学性能、耐久性以及多功能/智能性起到了良好的改性效果,有望实现石墨烯改性 UHPC 结构-功能一体化的目标。具体而言,石墨烯的掺入能够:(1)优化微观结构:通过促进水泥水化反应,石墨烯能够细化水化产物,优化 ITZ 和孔隙结构,从而提升基体的致密性和均匀性;(2)改善力学性能:研究表明,石墨烯的掺入显著提高了 UHPC 的抗压强度、抗弯强度和抗冲击性能;(3)提升耐久性:石墨烯改性 UHPC 优化的微观结构,增强了 UHPC 的抗渗透性和抗冻融性;(4)赋予多功能特性:石墨烯改善了 UHPC 的导电性能和压敏特性,进而使 UHPC 具备自感知能力,可用于结构健康监测。此外,石墨烯改性 UHPC 还展现出优异的导热性能和电磁屏蔽能力,为其在智能建筑和能源领域应用提供了可能。

7 面临的挑战和发展策略

石墨烯对 UHPC 的改性机理,一方面,依靠石墨烯自身优异的各项特性,另一方面,在 UHPC 内能促进水泥水化,优化 C-S-H 凝胶结构,提升基体致密性,具有较好的填充作用,改善 UHPC 内部界面过渡区和孔隙结构,构建三维导电/导热网络以及延缓裂缝开展的作用。然而,现有研究多基于传统水泥基复合材料体系进行机理解释,未能充分揭示 UHPC 多组分协同作用下的特殊规律。在 UHPC 体系中,石墨烯的掺入会受内部多种胶凝材料

以及纤维的综合影响,例如,其流变行为对石墨烯的分散效果、水泥水化程度、内部孔隙分布、纤维取向及分布等具有重要影响,进而关系凝结硬化后 UHPC 的各项性能好坏。因此,需要更为系统和科学的研究路径,来揭示不同组成成分对微观结构耦合作用与宏观性能的关联性,未来有望借助离散元模拟和机器学习等方式,深入分析石墨烯-纤维-胶凝基体界面行为的关联机制,定性定量研究石墨烯对 UHPC 的综合影响。此外,如何分散石墨烯是另一个主要挑战,石墨烯的掺量和分散效果对 UHPC 的影响显著,随石墨烯掺量增加积极改善 UHPC 各项性能的同时,作为一种大比表面积材料,石墨烯易发生团聚,UHPC 又会受到石墨烯团聚体造成的消极影响。目前已有研究通过新的思路来实现石墨烯的分散,一方面,增加对于分散效率的先验环节有助于对各种分散工艺的理解与优化;另一方面,调整分散思路,结合表面涂层以及内部掺入的方法,也可以更好的发挥石墨烯改善作用。

此外,石墨烯改性 UHPC 的规模化应用需平衡技术经济性与环境可持续性。据石墨烯产研报告表明,传统制备的石墨烯产品成本(100~500 美元/g)及碳排放强度(50~80kg CO₂/kg)较高。通过闪蒸焦耳法制备 FG 将废碳源转化,将石墨烯成本降至 10~20 美元/g,碳排放强度锐减至 5~10kg CO₂/kg,结合生物质衍生技术(如椰壳炭),可进一步减少 70%化石原料依赖,形成农业废弃物资源化利用模式。尽管初始材料成本较高,石墨烯改性 UHPC 展现出显著的全生命周期优势,理论服役寿命延长至 100~150 年(传统 UHPC 约 50~80 年),全生命周期维护成本大幅降低,同时可凭借其导电/自感知特性支持结构健康监测系统原位集成而减少运维支出。此外,材料性能提升可减少水泥用量,以及对工业副产品(如硅灰)的高效利用可间接降低碳足迹,减少生态负荷。最后,目前对于石墨烯改性 UHPC 的研究通常局限在实验室研究,急需促进工程应用以对其进行检验,还需要大力研究效果可控、成本优化的方案,为石墨烯在大规模及复杂环境下的材料应用提供新的可能。

综上所述,石墨烯改性 UHPC 具有安全耐用、多功能特性、低碳可持续的优势,具有广阔的应用前景和研究价值。随着科技不断进步,石墨烯改性

UHPC有望作为一种新型可持续的建筑工程材料,从而引发基础设施的变革。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Meyer C. The greening of the concrete industry[J]. Cement and concrete composites, 2009, 31(8): 601-605.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.010>.
- [2] Huang H, Ren X, Liu Z, et al. Development of low-carbon and cost-effective ultra-high performance concrete using carbonated recycled fine aggregate[J]. Construction and Building Materials, 2023, 399: 132575.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132575>.
- [3] Krystek M, Ciesielski A, Samorì P. Graphene-based cementitious composites; toward next-generation construction technologies[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(27): 2101887.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202101887>.
- [4] de Brito J, Kurda R. The past and future of sustainable concrete: A critical review and new strategies on cement-based materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 281: 123558.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123558>.
- [5] Barbhuiya S, Kanavaris F, Das B B, et al. Decarbonising cement and concrete production: Strategies, challenges and pathways for sustainable development[J]. Journal of Building Engineering, 2024: 108861.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2024.108861>.
- [6] Shi C, Wu Z, Xiao J, et al. A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design[J]. Construction and Building Materials, 2015, 101: 741-751.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.088>.
- [7] Du J, Meng W, Khayat K H, et al. New development of ultra-high-performance concrete (UHPC) [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224: 109220.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109220>.
- [8] Wang S, Wang B, Zhu H, et al. Ultra-high performance concrete: Mix design, raw materials and curing regimes- A review [J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105468.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105468>.
- [9] Sharma R, Jang J G, Bansal P P. A comprehensive review on effects of mineral admixtures and fibers on engineering properties of ultra-high-performance concrete [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 45: 103314.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103314>.
- [10] Zhou Z, Xie R, Qiao P, et al. On the modeling of tensile behavior of ultra-high performance fiber-reinforced concrete with freezing-thawing actions[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 174: 106983.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106983>.
- [11] Yoo D Y, Shin H O, Lee J Y, et al. Enhancing cracking resistance of ultra-high-performance concrete slabs using steel fibres [J]. Magazine of Concrete Research, 2015, 67(10): 487-495.
<https://doi.org/10.1680/mac.14.00116>.
- [12] Pyo S, Alkaysi M, El-Tawil S. Crack propagation speed in ultra high performance concrete (UHPC) [J]. Construction and Building Materials, 2016, 114: 109-118.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.148>.
- [13] Khodabandeh P, Azarhomayun F, Shekarchi M, et al. Experimental investigation of using Ultra-High-Performance Concrete coating for anti-corrosion protection of reinforced concrete induced by chloride ions [J]. Journal of Building Engineering, 2024, 97: 110743.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2024.110743>.
- [14] Akhnouk A K, Buckhalter C. Ultra-high-performance concrete: Constituents, mechanical properties, applications and current challenges [J]. Case Studies in Construction Materials, 2021, 15: e00559.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00559>.
- [15] Azmee N M, Shafiq N. Ultra-high performance concrete: From fundamental to applications [J]. Case Studies in Construction Materials, 2018, 9: e00197.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00197>.
- [16] Xue J, Briseghella B, Huang F, et al. Review of ultra-high performance concrete and its application in bridge engineering [J]. Construction and Building Materials, 2020, 260: 119844.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119844>.
- [17] Bae Y, Pyo S. Effect of steel fiber content on structural and electrical properties of ultra high performance concrete (UHPC) sleepers [J]. Engineering Structures, 2020, 222: 111131.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2020.111131>.
- [18] Fan J, Shao Y, Bandelt M J, et al. Sustainable reinforced concrete design: The role of ultra-high performance

- concrete (UHPC) in life-cycle structural performance and environmental impacts[J]. *Engineering Structures*, 2024, 316:118585.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2024.118585>.
- [19] Ding S, Wang X, Han B. New-generation cement-based nanocomposites[M]. Springer Singapore, 2023.
<https://doi.org/10.1007/978-981-99-2306-9>.
- [20] Wang J, Dong S, Zhou C, et al. Investigating pore structure of nano-engineered concrete with low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56:243-259.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05268-0>.
- [21] Yoo D Y, Oh T, Banthia N. Nanomaterials in ultra-high-performance concrete (UHPC)-A review[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 134:104730.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104730>.
- [22] Janavika K M, Thangaraj R P. Graphene and its application: A review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.446>.
- [23] Alateah A H. Graphene concrete: Recent advances in production methods, performance properties, environmental impact and economic viability[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2023, 19:e02653.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02653>.
- [24] Radman A, Joorabchi N. Property assessment of concretes with graphene oxide mixed cement [C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019, 652(1):012043.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/652/1/012043>.
- [25] Tong T, Fan Z, Liu Q, et al. Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro-and macro-properties of cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 106:102-114.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.092>.
- [26] Han B, Ding S, Wang J, et al. Graphene-Engineered Cementitious Composites[M]. Springer Singapore, 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-7078-6>.
- [27] Chen G, Yang M, Xu L, et al. Graphene Nanoplatelets Impact on Concrete in improving freeze-thaw resistance [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(17):3582.
<https://doi.org/10.3390/app9173582>.
- [28] Shah H A, Yuan Q, Photwichai N. Use of materials to lower the cost of ultra-high-performance concrete-A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 327:127045.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127045>.
- [29] Lv S, Ma Y, Qiu C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 49:121-127.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>.
- [30] Shamsaei E, de Souza F B, Yao X, et al. Graphene-based nanosheets for stronger and more durable concrete: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 183:642-660.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.201>.
- [31] Wang R, Sun R, Zhao L, et al. Investigation of the dispersion of reduced graphene oxide in cementitious composites under different mixing strategies[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 77:107447.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107447>.
- [32] Liu C, He X, Deng X, et al. Application of nanomaterials in ultra-high performance concrete: A review[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1):1427-1444.
<https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0107>.
- [33] Liu Y, Zhong X, Mohammadian H R. Role carbon nanomaterials in reinforcement of concrete and cement: A new perspective in civil engineering[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2023, 72:649-656.
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.04.025>.
- [34] Han B, Zheng Q, Sun S, et al. Enhancing mechanisms of multi-layer graphenes to cementitious composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 101:143-150.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.016>.
- [35] Li L, Wang B, Hubler M H. Carbon nanofibers (CNFs) dispersed in ultra-high performance concrete (UHPC): Mechanical property, workability and permeability investigation [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 131:104592.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104592>.
- [36] Li S, Zhang Y, Cheng C, et al. Surface-treated carbon nanotubes in cement composites: Dispersion, mechanical properties and microstructure[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 310:125262.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125262>.
- [37] Wu Z, Khayat K H, Shi C. Effect of nano-SiO₂ particles and curing time on development of fiber-matrix bond properties and microstructure of ultra-high strength

- concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 95: 247-256.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.031>.
- [38] Du J, Guo P, Meng W. Effect of water-based nanoclay and ambient temperature on rheological properties of UHPC pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 370:130733.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130733>.
- [39] Guo Y, Wang D, Ashour A, et al. Self-sensing ultra-high performance concrete: a review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2023, 35(3):032003.
<https://doi.org/10.1088/1361-6501/ad092d>.
- [40] Li J, Wu Z, Shi C, et al. Durability of ultra-high performance concrete-A review [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 255:119296.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119296>.
- [41] Han J, Pan J, Cai J, et al. A review on carbon-based self-sensing cementitious composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265:120764.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120764>.
- [42] Mbayachi V B, Ndayiragije E, Sammani T, et al. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review[J]. *Results in Chemistry*, 2021, 3:100163.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.
- [43] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano letters*, 2008, 8(3):902-907.
<https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
- [44] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid state communications*, 2008, 146 (9-10): 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>.
- [45] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultra-capacitors[J]. *Nano letters*, 2008, 8(10):3498-3502.
<https://doi.org/10.1021/nl802558y>.
- [46] Geim A K. Graphene: Status and Prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934):1530-1534.
<https://doi.org/10.1126/science.1158877>.
- [47] Li L, Zheng Q, Dong S, et al. The reinforcing effects and mechanisms of multi-layer graphenes on mechanical properties of reactive powder concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 251:118995.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118995>.
- [48] Devi S C, Khan R A. Effect of graphene oxide on mechanical and durability performance of concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 27:101007.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2019.101007>.
- [49] Qi G, Wang Q, Zhang R, et al. Effect of rGO/GNP on the electrical conductivity and piezoresistance of cement-based composite subjected to dynamic loading [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 368:130340.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130340>.
- [50] Souza F B D, Yao X, Lin J, et al. Effective strategies to realize high-performance graphene-reinforced cement composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 324:126636.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126636>.
- [51] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the american chemical society*, 1958, 80(6):1339-1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [52] Yu W, Sisi L, Haiyan Y, et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review[J]. *RSC advances*, 2020, 10(26):15328-15345.
<https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>.
- [53] Saafi M, Tang L, Fung J, et al. Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 67:292-299.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.011>.
- [54] Gholampour A, Valizadeh Kiamahalleh M, Tran D N H, et al. From graphene oxide to reduced graphene oxide: impact on the physiochemical and mechanical properties of graphene-cement composites[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(49):43275-43286.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b16736>.
- [55] Jyothimol P, Hazeena R, Issac M T, et al. Effect of reduced graphene oxide on the mechanical properties of concrete [C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2020, 491(1):012038.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/491/1/012038>.
- [56] Ismail F I, Shafiq N, Abbas Y M, et al. The behavior of graphene-nanoplatelets-based high-performance concrete under ambient curing[C]//Structures. Elsevier, 2023, 47:694-708.
<https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.11.086>.
- [57] Papanikolaou I, Arena N, Al-Tabbaa A. Graphene nanoplatelet reinforced concrete for self-sensing structures-A lifecycle assessment perspective[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240:118202.

- <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118202>.
- [58] Peyvandi A, Soroushian P, Balachandra A M, et al. Enhancement of the durability characteristics of concrete nanocomposite pipes with modified graphite nanoplatelets[J]. *Construction and building materials*, 2013, 47: 111-117.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.002>.
- [59] Ismail F I, Shafiq N, Abbas Y M, et al. Behavioral assessment of graphene nanoplatelets reinforced concrete beams by experimental, statistical, and analytical methods[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 17: e01676.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01676>.
- [60] Ren W, Cheng H M. The global growth of graphene [J]. *Nature nanotechnology*, 2014, 9(10): 726-730.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.229>.
- [61] Luong D X, Bets K V, Algozeeb W A, et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis[J]. *Nature*, 2020, 577(7792): 647-651.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-1938-0>.
- [62] Wang D, Ding S, Wang X, et al. Low-cost flash graphene from carbon black to reinforce cementitious composites for carbon footprint reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 156926.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156926>.
- [63] Barbhuiya N H, Kumar A, Singh A, et al. The future of flash graphene for the sustainable management of solid waste[J]. *ACS nano*, 2021, 15(10): 15461-15470.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c07571>.
- [64] Krystek M, Pakulski D, Patroniak V, et al. High-performance graphene-based cementitious composites[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(9): 1801195.
<https://doi.org/10.1002/advs.201801195>.
- [65] León V, Rodríguez A M, Prieto P, et al. Exfoliation of graphite with triazine derivatives under ball-milling conditions; preparation of few-layer graphene via selective noncovalent interactions [J]. *ACS nano*, 2014, 8(1): 563-571.
<https://doi.org/10.1021/nn405148t>.
- [66] Jing G, Feng H, Li Q, et al. Enhanced dispersion of graphene oxide in cement matrix with isolated-dispersion strategy[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(21): 10221-10228.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01230>.
- [67] Wang M, Wang R, Yao H, et al. Adsorption characteristics of graphene oxide nanosheets on cement[J]. *RSC advances*, 2016, 6(68): 63365-63372.
<https://doi.org/10.1039/C6RA10902K>.
- [68] Bai S, Jiang L, Xu N, et al. Enhancement of mechanical and electrical properties of graphene/cement composite due to improved dispersion of graphene by addition of silica fume [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 164: 433-441.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.176>.
- [69] Sesis A, Hodnett M, Memoli G, et al. Influence of acoustic cavitation on the controlled ultrasonic dispersion of carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(48): 15141-15150.
<https://doi.org/10.1021/jp410041y>.
- [70] Zhang W, He W, Jing X. Preparation of a stable graphene dispersion with high concentration by ultrasound [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(32): 10368-10373.
<https://doi.org/10.1021/jp1037443>.
- [71] Baig Z, Mamat O, Mustapha M, et al. Investigation of tip sonication effects on structural quality of graphene nanoplatelets (GNPs) for superior solvent dispersion [J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2018, 45: 133-149.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.007>.
- [72] Dong S, Wang Y, Ashour A, et al. Nano/micro-structures and mechanical properties of ultra-high performance concrete incorporating graphene with different lateral sizes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 106011.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106011>.
- [73] Jaramillo L J, Kalfat R. Fresh and hardened performance of concrete enhanced with graphene nanoplatelets (GNPs) [J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 75: 106945.
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106945>.
- [74] Shen X J, Liu Y, Xiao H M, et al. The reinforcing effect of graphene nanosheets on the cryogenic mechanical properties of epoxy resins[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(13): 1581-1587.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.021>.
- [75] Gao Y, Jing H W, Chen S J, et al. Influence of ultrasonication on the dispersion and enhancing effect of graphene oxide-carbon nanotube hybrid nanoreinforcement in cementitious composite[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 164: 45-53.

- <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.066>.
- [76] Li Q, He C, Zhou H, et al. Effects of polycarboxylate superplasticizer-modified graphene oxide on hydration characteristics and mechanical behavior of cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 272: 121904. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121904>.
- [77] Chuah S, Li W, Chen S J, et al. Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 161: 519-527. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.154>.
- [78] Salami B A, Mukhtar F, Ganiyu S A, et al. Graphene-based concrete: Synthesis strategies and reinforcement mechanisms in graphene-based cementitious composites(Part 1)[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 396: 132296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132296>.
- [79] Yan X, Zheng D, Yang H, et al. Study of optimizing graphene oxide dispersion and properties of the resulting cement mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 257: 119477. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119477>.
- [80] Peng H, Ge Y, Cai C S, et al. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cement-based composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 194: 102-109. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.234>.
- [81] Li W, Dong W, Guo Y, et al. Advances in multifunctional cementitious composites with conductive carbon nanomaterials for smart infrastructure[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 128: 104454. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104454>.
- [82] Sajjad U, Sheikh M N, Hadi M N S. Incorporation of graphene in slag-fly ash-based alkali-activated concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 322: 126417. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126417>.
- [83] Baig Z, Mamat O, Mustapha M, et al. An efficient approach to address issues of graphene nanoplatelets (GNPs) incorporation in aluminium powders and their compaction behaviour[J]. *Metals*, 2018, 8(2): 90. <https://doi.org/10.3390/met8020090>.
- [84] Fonseka I, Mohotti D, Wijesooriya K, et al. Influence of graphene oxide properties, superplasticiser type, and dispersion technique on mechanical performance of graphene oxide-added concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 428: 136415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136415>.
- [85] Wang S, Zhuge Y, Liu Y, et al. Effect of mechanochemistry on graphene dispersion and its application in improving the mechanical properties of engineered cementitious composites[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 95: 110251. <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.110251>.
- [86] Du H, Dai Pang S. Dispersion and stability of graphene nanoplatelet in water and its influence on cement composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 167: 403-413. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.046>.
- [87] Meng W, Khayat K H. Effect of graphite nanoplatelets and carbon nanofibers on rheology, hydration, shrinkage, mechanical properties, and microstructure of UH-PC[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 105: 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.001>.
- [88] Meng S, Ouyang X, Fu J, et al. The role of graphene/graphene oxide in cement hydration[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1): 768-778. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0055>.
- [89] Cui K, Chang J. Hydration, reinforcing mechanism, and macro performance of multi-layer graphene-modified cement composites[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 57: 104880. <https://doi.org/10.1016/j.job.2022.104880>.
- [90] Wang X, Dong S, Li Z, et al. Nanomechanical characteristics of interfacial transition zone in nano-engineered concrete[J]. *Engineering*, 2022, 17: 99-109. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.08.025>.
- [91] Jiang J, Qin J, Chu H. Improving mechanical properties and microstructure of ultra-high-performance lightweight concrete via graphene oxide [J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 80: 108038. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.108038>.
- [92] Campos R S, Maciel G F. Test protocol and rheological model influence on determining the rheological properties of cement pastes[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 44: 103206. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103206>.
- [93] Liu G, Cheng W, Chen L, et al. Rheological properties of fresh concrete and its application on shotcrete[J]. *Con-*

- struction and Building Materials, 2020, 243:118180.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118180>
- [94] Heirman G. Modelling and quantification of the effect of mineral additions on the rheology of fresh powder type self-compacting concrete[J]. Arenberg Doctoral School of Science, Engineering and Technology, 2011.
<https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/308701>.
- [95] Feys D, Verhoeven R, De Schutter G. Fresh self compacting concrete, a shear thickening material[J]. Cement and concrete research, 2008, 38(7):920-929.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.008>.
- [96] De Larrard F, Ferraris C F, Sedran T. Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material [J]. Materials and structures, 1998, 31(7):494-498.
<https://doi.org/10.1007/BF02480474>.
- [97] Roussel N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications[J]. Cement and concrete research, 2006, 36(10):1797-1806.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.025>.
- [98] Chen L, Ma G, Liu G, et al. Effect of pumping and spraying processes on the rheological properties and air content of wet-mix shotcrete with various admixtures [J]. Construction and Building Materials, 2019, 225:311-323.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.104>
- [99] Kovler K, Roussel N. Properties of fresh and hardened concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(7):775-792.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.009>.
- [100] Jiao D, Shi C, Yuan Q, et al. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review[J]. Cement and concrete composites, 2017, 83:146-159.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016>.
- [101] Bhojaraju C, Mousavi S S, Brial V, et al. Fresh and hardened properties of GGBS-contained cementitious composites using graphene and graphene oxide[J]. Construction and Building Materials, 2021, 300:123902.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123902>.
- [102] Wang J, Li H, Wang D, et al. Effect and mechanisms of type, content, and dispersion method of flash graphene on the rheological behaviors of fresh cement pastes[J]. Construction and Building Materials, 2024, 448:138231.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138231>.
- [103] Li H, Ding S, Zhang L, et al. Rheological behaviors of cement pastes with multi-layer graphene [J]. Construction and Building Materials, 2021, 269:121327.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121327>.
- [104] Hulagabali M M, Vesmawala G R, Patil Y D. Synthesis, characterization, and application of graphene oxide and reduced graphene oxide and its influence on rheology, microstructure, and mechanical strength of cement paste[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 71:106586.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2023.106586>.
- [105] Lamastra F R, Bavasso I, Bracciale M P, et al. Toward clima-resilient ultra-high performance concrete (UH-PC): A survey on high-strength mortars engineered with extra-low dosage graphene-based materials (GBMs) [J]. Ceramics International, 2023, 49(23):38482-38498.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.179>.
- [106] Ismail F I, Abbas Y M, Shafiq N, et al. Investigation of the impact of graphene nanoplatelets (GnP) on the bond stress of high-performance concrete using pull-out testing[J]. Materials, 2021, 14(22):7054.
<https://doi.org/10.3390/ma14227054>.
- [107] Wang Y, Chen S, Qiu L, et al. Experimental study on the slump-flow underwater for anti-washout concrete [J]. Construction and Building Materials, 2023, 365:130026.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130026>.
- [108] Su Z, Li C, Jiang G, et al. Rheology and thixotropy of cement pastes containing polyacrylamide[J]. Geofluids, 2022, 2022(1):1029984.
<https://doi.org/10.1155/2022/1029984>.
- [109] Yun K K, Choi P, Yeon J H. Correlating rheological properties to the pumpability and shootability of wet-mix shotcrete mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2015, 98:884-891.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.09.004>.
- [110] Jayatilakage R, Rajeev P, Sanjayan J G. Yield stress criteria to assess the buildability of 3D concrete printing [J]. Construction and Building Materials, 2020, 240:117989.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117989>.
- [111] Arunothayan A R, Nematollahi B, Khayat K H, et al. Rheological characterization of ultra-high performance concrete for 3D printing [J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 136:104854.

- <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104854>.
- [112] Regalla S, Senthil Kumar N. Influence of graphene oxide in the hydration mechanism by reinforcing mechanical strength and microstructural Characterization of ultra-high-performance concrete(UHPC)[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2024, 46(1):170-187.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2281528>.
- [113] Yeke L, Yu Z. Effect of graphene oxide on mechanical properties of UHPC and analysis of micro-control mechanism[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(9):095001.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac2015>.
- [114] Wu Y Y, Zhang J, Liu C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets on physical properties of ultra-high-performance concrete with high volume supplementary cementitious materials [J]. *Materials*, 2020, 13(8):1929.
<https://doi.org/10.3390/ma13081929>.
- [115] Huang H, Teng L, Gao X, et al. Effect of carbon nanotube and graphite nanoplatelet on composition, structure, and nano-mechanical properties of CSH in UHPC [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 154:106713.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106713>.
- [116] Luo Q, Wu Y Y, Qiu W, et al. Improving flexural strength of UHPC with sustainably synthesized graphene oxide[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1):754-767.
<https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0050>.
- [117] Ho V D, Gholampour A, Losic D, et al. Enhancing the performance and environmental impact of alkali-activated binder-based composites containing graphene oxide and industrial by-products[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 284:122811.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122811>.
- [118] Jiang Z, Sevim O, Ozbulut O E. Mechanical properties of graphene nanoplatelets-reinforced concrete prepared with different dispersion techniques[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 303:124472.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124472>.
- [119] Liu Y, Jia M, Song C, et al. Enhancing ultra-early strength of sulphaaluminate cement-based materials by incorporating graphene oxide[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1):17-27.
<https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0002>.
- [120] Cheng S, Chen K, Wu Q, et al. Influence of industrial-grade graphene oxide on macro and micro properties of ultra-high performance concrete incorporating recycled fine aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 417:135427. 135427.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135427>.
- [121] Mao K, Yu J, Yang B, et al. Mechanical properties of graphene oxide modified ultra-high-performance concrete containing coarse aggregate[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 86:108754.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2024.108754>.
- [122] Wang X, Zheng Q, Dong S, et al. Interfacial characteristics of nano-engineered concrete composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 259:119803.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119803>.
- [123] Gao Y, Cheng Z, Yu J, et al. Mechanical performance enhancement of UHPC via ITZ improvement using graphene oxide-coated steel fibers [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2025, 157:105931.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2025.105931>.
- [124] Wang X, Ding S, Qiu L, et al. Improving bond of fiber-reinforced polymer bars with concrete through incorporating nanomaterials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 239:109960.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109960>.
- [125] Li X, Korayem A H, Li C, et al. Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste; A study of dispersion and compressive strength[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123:327-335.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.022>.
- [126] Wang J, Dong S, Yu X, et al. Mechanical properties of graphene-reinforced reactive powder concrete at different strain rates[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(8):3369-3387.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04246-5>.
- [127] Dong S, Zhang W, Wang D, et al. Bending toughness and calculation model of ultrahigh-performance concrete with hybrid micro-and nanofillers[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2021, 33(8):04021201.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003811](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003811).
- [128] Noh H W, Kim D J. Effects of combined nanoparticles on dynamic strength of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 96:110508.

- <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110508>.
- [129] Yu L, Bai S, Guan X. Effect of graphene oxide on microstructure and micromechanical property of ultra-high performance concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 138:104964.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104964>.
- [130] Kuo C Y, Tsai Y K, Nieh J Y, et al. An Experimental Study on Electromagnetic Shielding Effectiveness and Impact Resistance of UHPC for Protective Facilities [J]. *Key Engineering Materials*, 2024, 983:87-95.
<https://doi.org/10.4028/p-OIA9sO>.
- [131] Li L, Zheng Q, Han B, et al. Fatigue behaviors of graphene reinforcing concrete composites under compression [J]. *International Journal of Fatigue*, 2021, 151:106354.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106354>.
- [132] Foray-Thevenin G, Vigier G, Vassoille R, et al. Characterization of cement paste by dynamic mechanical thermo-analysis: Part I: Operative conditions[J]. *Materials characterization*, 2006, 56(2):129-137.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.10.007>.
- [133] Wang J, Wang X, Ding S, et al. Micro-nano scale pore structure and fractal dimension of ultra-high performance cementitious composites modified with nanofillers [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 141:105129.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105129>.
- [134] Esmaeili J, Romouzi V, Kasaei J, et al. An investigation of durability and the mechanical properties of ultra-high performance concrete(UHPC) modified with economical graphene oxide nano-sheets[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 80:107908.
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107908>.
- [135] Chu H, Zhang Y, Wang F, et al. Effect of graphene oxide on mechanical properties and durability of ultra-high-performance concrete prepared from recycled sand[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9):1718.
<https://doi.org/10.3390/nano10091718>.
- [136] Qureshi T, Wang G, Mukherjee S, et al. Graphene-based anti-corrosive coating on steel for reinforced concrete infrastructure applications: Challenges and potential[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 351:128947.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128947>.
- [137] Zeng H, Lai Y, Qu S, et al. Exploring the effect of graphene oxide on freeze-thaw durability of air-entrained mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 324:126708.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126708>.
- [138] Shah S A, Tantray M A, Banday J M. Enhancing concrete's durability with graphene nano platelets insights on its freeze-thaw performance[J]. *World Journal of Engineering*, 2024.
<https://doi.org/10.1108/WJE-08-2023-0302>.
- [139] He T, Xie W, Wang F, et al. A Study on the Mechanism by Which Graphene Oxide Affects the Macroscopic Properties and Microstructure of Abrasion-Resistant Ultra-High-Performance Concrete (UHPC) [J]. *Coatings*, 2024, 14(12):1482.
<https://doi.org/10.3390/coatings14121482>.
- [140] Tziviloglou E, Metaxa Z S, Maistros G, et al. Electrochemical impedance as an assessment tool for the investigation of the physical and mechanical properties of graphene-based cementitious nanocomposites [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(19):2652.
<https://doi.org/10.3390/nano13192652>.
- [141] Principallo A. Surface electrical properties of UHP-FRC with graphene[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 98:111057.
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.111057>.
- [142] Qin H, Ding S, Ashour A, et al. Revolutionizing infrastructure: The evolving landscape of electricity-based multifunctional concrete from concept to practice[J]. *Progress in Materials Science*, 2024:101310.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101310>.
- [143] Chen R. Preparation, property determination and bridge health monitoring applications of self-sensing cement nanocomposites [J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2023, 66:891-900.
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.10.061>.
- [144] Guo L, Wu J, Wang H. Mechanical and perceptual characterization of ultra-high-performance cement-based composites with silane-treated graphene nanoplatelets [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 240:117926.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117926>.
- [145] Alyousef R, Fawad M, Farooq F, et al. Predicting the properties of concrete incorporating graphene nano platelets by experimental and machine learning approaches[J]. *Case studies in construction materials*,

- 2024,20:e03018.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03018>.
- [146] Jiang X, Lu D, Yin B, et al. Advancing carbon nanomaterials-engineered self-sensing cement composites for structural health monitoring: A state-of-the-art review [J]. *Journal of Building Engineering*, 2024;109129.
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.109129>.
- [147] Han B, Ding S, Yu X. Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review[J]. *Measurement*, 2015, 59: 110-128.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2014.09.048>.
- [148] Wang Y, Zhang L, Han B, et al. Advances in self-sensing cement-based composites containing nano materials for smart civil infrastructures[J]. *Measurement*, 2024, 230:114514.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.114514>.
- [149] Prudente I N R, dos Santos H C, Fonseca J L, et al. Graphene family (GFM)s, carbon nanotubes (CNTs) and carbon black (CB) on smart materials for civil construction: Self-cleaning, self-sensing and self-heating [J]. *Journal of Building Engineering*, 2024;110175.
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110175>.
- [150] Sun S, Ding S, Han B, et al. Multi-layer graphene-engineered cementitious composites with multifunctionality/intelligence[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 129:221-232.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.063>.
- [151] Song F, Chen Q, Jiang Z, et al. Piezoresistive properties of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete incorporating few-layer graphene[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 305:124362.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124362>.
- [152] Cui X, Sun S, Han B, et al. Mechanical, thermal and electromagnetic properties of nanographite platelets modified cementitious composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 93: 49-58.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.11.017>.
- [153] Chen C, Liu X, Liu Z, et al. Developing heat-conductive concrete with graphite-modified recycled aggregates[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 284:111721.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111721>.
- [154] Iqbal H W, Khushnood R A, Baloch W L, et al. Influence of graphite nano/micro platelets on the residual performance of high strength concrete exposed to elevated temperature[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 253:119029.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119029>.
- [155] Win T T, Raengthon N, Prasittisopin L. Advanced cement composites: Investigating the role of graphene quantum dots in improving thermal and mechanical performance [J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 96:110556.
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110556>.
- [156] Rao P T, Prakash J, Alexander R, et al. Role of graphene oxide infusion in concrete to elevate strength and fire performance in construction concrete[J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 147:111269.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111269>.
- [157] Dong S, Ouyang X, Yoo D Y, et al. Influence of early thermal curing regimes on properties of ultra-high performance concrete: A review[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024;110494.
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110494>.
- [158] Tian Q, Zhou J, Hou J, et al. Building the future: Smart concrete as a key element in next-generation construction[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 429:136364.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136364>.
- [159] Le J L, Du H, Dai Pang S. Use of 2D Graphene Nanoplatelets (GNP) in cement composites for structural health evaluation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 67:555-563.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.005>.
- [160] Jin M, Jiang L, Lu M, et al. Monitoring chloride ion penetration in concrete structure based on the conductivity of graphene/cement composite[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 136:394-404.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.054>.
- [161] Wang X, Dong S, Ashour A, et al. Energy-harvesting concrete for smart and sustainable infrastructures[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56:16243-16277.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06322-1>.
- [162] Singh V P, Kumar M, Srivastava R S, et al. Thermoelectric energy harvesting using cement-based composites: A review [J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21:100714.
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100714>.
- [163] Song X, Lu Y, Song D, et al. Electromagnetic absorption and corresponding mechanism of graphene oxide/

- γ -Fe₂O₃-UHPC composite sheet[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(8): 5924-5937.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-07773-1>.
- [164] Dong S, Zhang W, Wang X, et al. New-generation pavement empowered by smart and multifunctional concretes: A review[J]. *Construction and Building materials*, 2023, 402:132980.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132980>
- [165] Panesar D, Qureshi T. Graphene-cement composites: the next generation of construction materials[C]// SMIRT. 2022, 26:10-15.
<https://doi.org/10.1680/jgrma.21.00038>
- [166] Wang X, Liu X, Wu Y, et al. Road use and electrothermal performance of graphene-conductive asphalt-recycled pervious concrete under severe cold environment[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 400:132829.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132829>.
- [167] Zhou Z, Zhang B, Wang M, et al. Early-age performance of graphene-nanoplatelet-modified high-strength concrete cured by electric thermal curing in severe cold regions[J]. *Buildings*, 2022, 12(2):86.
<https://doi.org/10.3390/buildings12020086>.
- [168] Downey A, D'Alessandro A, Baquera M, et al. Damage detection, localization and quantification in conductive smart concrete structures using a resistor mesh model[J]. *Engineering Structures*, 2017, 148:924-935.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2017.07.022>.
- [169] Lamastra F R, Montesperelli G, Galvanetto E, et al. An insight into durability, electrical properties and thermal behavior of cementitious materials engineered with graphene oxide: does the oxidation degree matter? [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(4):726.
<https://doi.org/10.3390/nano13040726>.
- [170] Wang Z, Wang Z, Ning M, et al. Electro-thermal properties and Seebeck effect of conductive mortar and its use in self-heating and self-sensing system[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(12):8685-8693.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.202>.
- [171] Ghosh S, Harish S, Rocky K A, et al. Graphene enhanced thermoelectric properties of cement based composites for building energy harvesting[J]. *Energy and Buildings*, 2019, 202:109419.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.109419>.

A Review of Graphene-Modified Ultra-High-Performance Concrete

LI Zihao¹, YU Feng², LI Hongyan³,
WANG Xinyue^{4,*}, HAN Baoguo^{5,*}

(1. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

4. School of Civil Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

5. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Graphene, as a two-dimensional nanocarbon material, exhibits excellent mechanical properties, along with outstanding electrical and thermal conductivity, low density, and superior chemical and thermal stability. Its incorporation into ultra-high performance concrete (UHPC) offers significant potential for developing structurally and functionally integrated UHPC with enhanced mechanical strength, durability, and multifunctional or smart capabilities. This review systematically summarizes recent advances in graphene-modified UHPC research. It begins with an overview of different types of graphene materials and their dispersion techniques, followed by a detailed analysis of their effects on the early-stage physicochemical properties of UHPC (e.g., hydration behavior, rheological properties, and workability) and its hardened-state performance (e.g., static and dynamic mechanical properties, durability, and multifunctional/smart functionalities). Finally, the current challenges and strategic directions for further development of graphene-modified UHPC are critically discussed. This comprehensive review aims to accelerate research progress in graphene-modified UHPC and provide valuable insights for sustainable development of ultra-high-performance concrete materials.

Keywords: Graphene; ultra-high-performance concrete; dispersion; rheological properties; mechanical properties; multifunctional and smart properties

DOI: 10.48014/ems.20250317001

Citation: LI Zihao, YU Feng, LI Hongyan, et al. A review of graphene-modified ultra-high-performance concrete[J]. *Engineering Materials and Structures* 2025, 4(2): 5-29.

Copyright © 2025 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



超高性能混凝土热学性能研究综述

史 尧¹, 丁硕旋¹, 王丹娜², 李林威³, 韩宝国^{1,*}

(1. 大连理工大学建设工程学院, 大连 116024; 2. 浙江水利水电学院建筑工程学院, 杭州 310018;
3. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘要:超高性能混凝土(Ultra-high performance concrete, 简称 UHPC)作为一种新型水泥基复合材料, 主要由硅酸盐水泥、硅灰、石英砂、钢纤维及高效减水剂配制成, 通过极低水胶比、高胶凝材料用量和纤维增强实现超高力学性能与耐久性。目前, 对 UHPC 的研究主要集中在力学性能与耐久性, 但是, UHPC 的原材料特点、制备加工以及工程应用与其自身的热学性能是密切相关的, 因此, 研究 UHPC 热学性能是非常必要的。在此背景下, 本文系统综述了 UHPC 的热学性能研究进展, 首先探讨了 UHPC 原材料特点、制备加工及 UHPC 的力学性能与耐久性; 其次, 围绕导热性、热容、热扩散性能、热膨胀性能及耐火性能等方面进行了总结分析; 最后, 讨论了有关 UHPC 热学性能目前的研究挑战以及未来的研究方向, 以期推动 UHPC 热学性能的深入研究, 并为混凝土的可持续发展提供指导。

关键词:超高性能混凝土; 热学性能; 导热性; 热容; 热扩散性能; 热膨胀性能; 耐火性能

DOI:10.48014/ems.20250518001

引用格式:史尧, 丁硕旋, 王丹娜, 等. 超高性能混凝土热学性能研究综述[J]. 工程材料与结构, 2025, 4(2): 30-46.

1 引言

超高性能混凝土(Ultra-high performance concrete, 简称 UHPC)是一种通过优化材料组成与微观结构设计的革命性建筑材料, 其主要由硅酸盐水泥、硅灰、石英砂、钢纤维、高效减水剂等材料按精确配比制备而成^[1-3]。

从材料组成来看, UHPC 采用极低的水胶比以实现微观结构的致密化, 其胶凝材料体系以高掺量硅酸盐水泥为核心, 辅以活性硅灰、石英砂等微细掺合料。这种配比设计虽能赋予 UHPC 卓越的力学性能, 但也导致显著的水化放热效应。这种高热

释放特性在早期硬化阶段易引发温度梯度裂缝, 尤其在大体积构件中表现更为突出。此外, 水胶比作为 UHPC 的关键参数, 其极低值可以减少毛细孔隙, 使 UHPC 的结构更加密实, 但致密的结构会限制散热通道, 可能加剧内部温升。热工计算表明, UHPC 内部温升速率可达 $5\sim 8^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, 是普通混凝土的 2~3 倍。作为 UHPC 必要的增强相, 钢纤维的掺入会进一步复杂化 UHPC 的热学行为, 其体积掺量通常为 $2\%\sim 5\%$ ^[4], 且其导热系数远高于 UHPC 基体材料, 导致 UHPC 的整体热扩散系数提高, 有利于 UHPC 的热传导, 但热容则因钢纤维的低比热特性而降低。

* 通讯作者 Corresponding author: 韩宝国, hanbaoguo@dlut.edu.cn

收稿日期: 2025-05-18; 录用日期: 2025-05-20; 发表日期: 2025-06-28

基金项目: 本项研究得到了国家自然科学基金项目(资助号: 52578268, 52308236, 52368031)、全国建材行业重大科技攻关“揭榜挂帅”项目(资助号: 2023JBGS10-02)、辽宁省自然联合基金(资助号: 2023-BSBA-077)和中央高校基本科研业务费(资助号: DUT24GJ202)的资助。

UHPC在制备的过程中,为平衡水化热控制与性能需求(即充分发挥材料组成的活性形成化学键合),常采用复杂的温度养护制度:初期标准养护促进早期强度,后期热养护($60\sim 90^{\circ}\text{C}$ 蒸汽养护)加速未水化颗粒以及水化产物与低活性骨料石英砂的反应^[5,6]。这种工艺可使水化程度从常温养护的75%提升至90%以上,但同时需严格控制升温速率($\leq 15^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$)以避免热冲击损伤。热养护促进了UHPC中水泥水化反应及生成物硅酸钙化合物中结合水比例的提高,形成了更致密的微观结构,但是这种致密化过程减少了热量传递的通道,从而影响了UHPC的热扩散率等热性能参数。因此,UHPC在制备过程会伴随复杂的热学行为,这些热学行为将显著影响其服役性能。

工程应用中,UHPC在环境温度的作用下,由于材料内部温度梯度及组分间热膨胀系数差异,极易产生显著的热应力累积。当热应力超过材料抗拉强度阈值时,将引发微裂纹萌生与扩展^[7],严重时可导致宏观开裂甚至结构失效,这一现象在极端气候区域表现尤为突出。以我国西藏高原地区为例,其特殊的地理环境导致昼夜温差常超过 30°C ,季节性温度波动幅度可达 50°C 以上,剧烈的周期性温度交变使结构承受持续的热冲击作用。在此工况下,UHPC内部温度场呈现显著的非线性分布特征,材料各向异性热膨胀行为与边界约束条件共同作用,形成复杂的多轴约束应力场体系。值得注意的是,在夏季强太阳辐射条件下,UHPC构件上下表面形成的显著温度梯度可能引发梯度型热变形,导致构件发生翘曲开裂等二次损伤。此外,对于由UHPC制成的液化天然气(LNG)储罐在充排作业过程中,UHPC结构需承受 -161.5°C 超低温至常温的冻融循环作用;若遭遇火灾等突发情况,将面临从超低温经常温至高温的连续温度跃迁,这对UHPC材料的抗热震性能及温度梯度适应性提出了严苛要求^[8]。

从上述介绍来看,无论从UHPC的材料组成角度、制备加工以及服役过程中,热学性能的影响始终贯穿其中,因此对UHPC的热学性能进行研究极为必要。目前,已有一些学者对UHPC的热学性能开展了研究,主要集中在导热系数、比热容、热扩散系数、热膨胀系数和耐火性等热学性能参数。

在此基础上,本文对UHPC的热学性能研究进行了总结,系统综述了UHPC热学性能的进展,首先探讨了UHPC的基本原理和主要特征,然后对UHPC的热学性能参数(如导热系数、比热容、热扩散系数、热膨胀系数和耐火性等)进行了总结,最后,讨论了UHPC热学性能面临的研究挑战与未来研究方向。该综述有助于推动UHPC的热学性能的深入研究,并为UHPC的设计、制备与应用提供指导。

2 UHPC的基本原理和主要特征

UHPC的原材料组成以多尺度协同优化为核心理念,通过高活性胶凝材料、超细颗粒级配及功能性增强组分的精准匹配实现其性能突破。(1)高活性胶凝材料:包括硅灰、纳米二氧化硅、偏高岭土、矿渣微粉、粉煤灰微珠等。这些材料的特点是颗粒细小,比表面积大,因此反应活性高,能够填充水泥颗粒之间的空隙,形成更密实的结构,同时参与水化反应,生成更多的水化产物,如C-S-H凝胶,从而提高强度和耐久性。采用大用量高活性凝胶材料会带来显著的早期水化放热效应,可能引起开裂,研究表明,当胶凝材料用量达到 $800\sim 1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,水化热峰值可高达 $80\sim 100^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-3}$,远超普通混凝土^[9,10],因此需要控制养护条件。为缓解该问题,UHPC配方常引入粉煤灰、矿渣粉等矿物掺合料,通过温峰削减效应将水化热降低15%~30%,同时维持后期强度发展^[11-13]。(2)超细颗粒级配:骨料采用粒径严格分级的石英砂($0.1\sim 0.6\text{mm}$),形成致密堆积结构,最大粒径控制在亚毫米级以消除薄弱界面,同时借助聚羧酸系高效减水剂将水胶比降至 $0.14\sim 0.22$,确保高流动性下的自密实成型,但同时也限制了散热通道,对于高温服役下的UHPC易引起爆裂。(3)功能性增强组分:作为关键的增强相,钢纤维体积掺量通常为2%~5%^[4],通过纤维桥接效应抑制裂纹扩展,使材料兼具超高抗压强度与韧性,但钢纤维的导热系数($45\sim 60\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)远高于基体材料($1\sim 3\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),导致UHPC整体热扩散系数提升30%~50%^[14],从而增加UHPC的热扩散系数,有利于UHPC的热传导,使UHPC内部各处温度越易达

到均匀,而热容则因钢纤维的低比热特性降低。

UHPC在制备过程中,通常需要进行热养护,其主要原因在于:(1)在高温下,UHPC中的高活性掺合料,会与水化产物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应,生成更多的C-S-H凝胶,这不仅填充了微观孔隙,还大幅提升了基体的密实度和强度^[15,16]。(2)UHPC的水胶比极低,常温下水泥颗粒的水化反应可能因水分不足而缓慢或不充分。热养护(如80—90℃蒸汽养护)能显著加速水化反应速率,使水泥在短时间内充分水化,C-S-H凝胶数量增加,从而快速提高早期强度^[17,18]。(3)热养护能促进未水化水泥颗粒以及水化产物与低活性材料(如掺合料)的进一步反应,形成化学键并减少内部孔隙和微裂纹。高温条件下,胶凝材料流动性增强,更易均匀填充空隙,形成高度致密的微观结构,从而提升抗压强度和耐久性^[19]。(4)在热养护过程中,基体的快速硬化与致密化能改善纤维与基体的机械咬合和化学黏结,确保纤维有效传递应力,充分发挥增强增韧作用^[20]。(5)UHPC因极低水胶比易产生显著的自收缩。热养护通过加速早期水化反应,使收缩在受控环境下完成,减少后期开裂风险,同时高温条件可能提高材料塑性,缓解内部应力^[21,22]。所以,UHPC通过热养护后,UHPC形成高度致密的微观结构,但这种致密的结构易在高温下易因蒸汽压积聚发生爆裂。

UHPC的力学性能与耐久性的研究已形成完整体系,在力学性能方面,UHPC的抗压强度通过优化骨料级配、降低水胶比及掺入钢纤维显著提升,可达210MPa以上,且动态抗拉强度随应变率增大而增强,钢纤维的增韧作用有效耗散冲击能量^[23,24];抗折强度受纤维类型和掺量影响显著,端钩形钢纤维提升效果最佳,其抗折强度可达12MPa以上,但纤维掺量过高可能导致流动性下降^[25,26];收缩与徐变方面,硫酸盐水泥改性和矿物掺合料的引入可减少自收缩,而高温蒸汽养护虽提升早期强度,却可能增加长期收缩风险^[27];抗疲劳性能满足高周次循环加载需求^[28]。耐久性方面,UHPC因微观结构致密,孔隙率低,表现出优异的抗碳化性能(高水泥用量下28天碳化深度为0)^[29,30]和抗氯离子渗透性(氯离子扩散系数低至 $10^{-9}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 量级)^[31];抗冻融性方面,300次冻融循环后质量损

失小于1%,弯曲强度保留率显著高于普通混凝土^[32];吸水性方面,较普通混凝土降低80%以上^[33]。综上可知,UHPC目前的研究主要集中在力学性能和耐久性领域,但热学性能的研究相对薄弱。

3 UHPC的热学性能研究进展

3.1 导热系数

UHPC的导热系数,是表征材料导热能力的核心物理量,其定义为:在单位温度梯度作用下,单位时间内通过单位面积和单位厚度材料传递的热量,该参数反映了UHPC内部热量传导的效率。UHPC的导热系数受纤维掺量、骨料类型、孔隙结构及水化产物相变等微观特征影响显著,其量化表征需通过稳态法或瞬态法实验测定,并需结合材料实际服役环境下的多场耦合效应进行综合评估。因此,系统梳理UHPC导热系数的研究进展,可为极端热工况下UHPC构件的热工设计提供科学支撑。

Bolina^[34,35]等人采用闪蒸法(又称闪光法)来测量UHPC的导热系数,实验装置如图1所示。他们的研究表明,随着温度升高,UHPC中的水分减少,因此在高温下导热系数降低,表1给出了该方法测得的UHPC导热系数的结果。UHPC随温度变化的导热系数受火灾中水分含量变化的影响^[36]。当温度超过100℃时,自由水开始蒸发,有时会导致剥落;当UHPC温度达到约300℃时,来自C-S-H凝胶的吸附水和部分化学结合水开始蒸发;UHPC温度进一步升至400℃时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解,转化为氧化钙和水,增加了UHPC的含水量;温度继续升高至500℃以上,导致C-S-H分解,UHPC及其骨料进一步恶化。

Kodur等^[37]采用热盘TPS 2500s热常数分析仪来测量UHPC的导热系数,该方法在多功能性、精度、材料适应性方面表现突出,但其高成本、样品尺寸限制和比热测量精度可能成为测试的制约因素。图2为采用该方法测得的UHPC导热系数的结果,从该图可见,UHPC导热系数随温度的变化可分为四个阶段:第一阶段,导热系数在100℃之前急剧下降,这主要是由于UHPC中自由水蒸发导致的水分损失;第二阶段,即100℃~300℃之间,剩余

的自由水、吸附水以及 C-S-H 凝胶中的层间水和部分化学结合水蒸发,导致导热系数持续下降;第三阶段,从 300℃~500℃,导热系数略有变化,主要原因是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解为氧化钙和水,随着水分的增

加,导致导热系数略有上升^[38,39];第四阶段,在 500℃~700℃ 的温度范围内,由于 C-S-H 分解的第二阶段释放出少量强结合的水分,导致导热系数轻微下降^[40]。

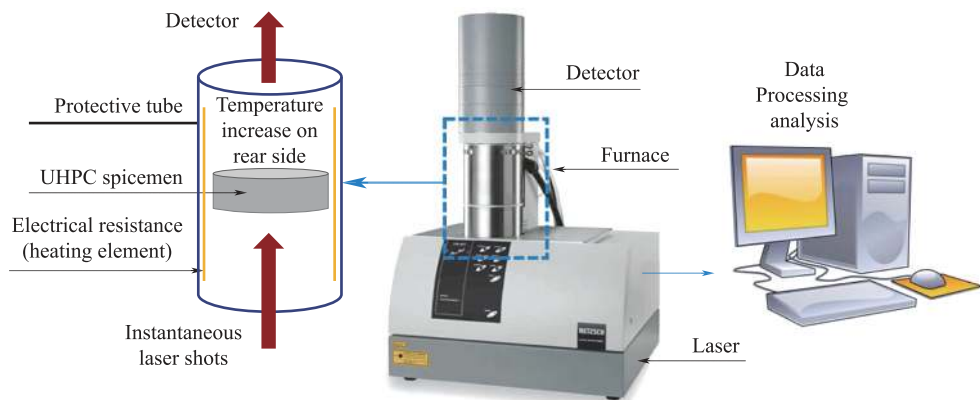


图 1 闪蒸法测试导热系数和比热容装置^[34]

Fig. 1 The flash evaporation method tests the thermal conductivity and specific heat capacity device

表 1 UHPC 的导热系数^[34]

Table 1 Thermal conductivity of UHPC

Temperature(℃)	25	100	200	300	400	500	600
Thermal conductivity($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	2.00	1.83	1.64	1.24	1.20	1.10	1.00

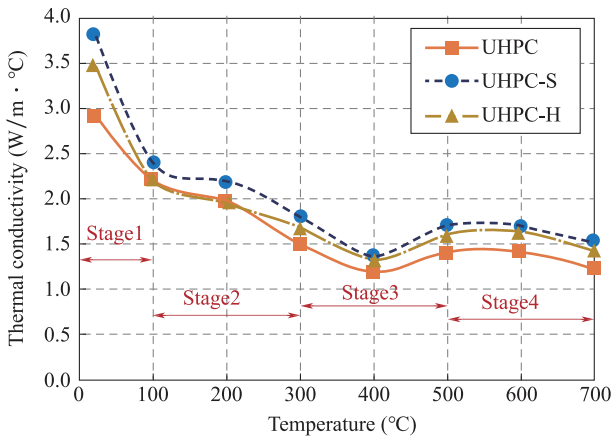


图 2 UHPC 导热系数随温度的变化^[37]

Fig. 2 The thermal conductivity of UHPC varying with temperature

Xue 等^[41]采用小规模法瞬态平面源(TPS)^[42,43]测定粗骨料 UHPC(CA-UHPC)的导热系数。他们的研究表明,在钢纤维含量固定在 2% 时,当粗骨料含量较高时,UHPC 的导热系数增大;在粗骨料含量在 20% 时,钢纤维可以提高导热系数,但当钢纤维含量从 0 增加到 3% 时,这种提升是微乎其

微的,这一点在其他文献中也有报道^[44]。Yang 等^[45]采用瞬态平面源(TPS)测量系统评估 UHPC 的导热系数,其研究结果表明,UHPC 导热系数与单位重量特性有关,随着 UHPC 单位重量的减少,其整体导热系数也随之降低,且 UHPC 的导热系数在 300℃~500℃ 范围内逐渐降低。图 3 给出了热循环前后 UHPC 的微观结构,聚丙烯(PP)纤维的存在将水泥浆中的颗粒连接起来,PP 纤维在约 160℃ 的温度下熔化,在 UHPC 基质中形成一些空隙,这一现象导致 UHPC 的导热性降低。Jung 等^[46]采用 TPS 法测定碳纳米管含量对 UHPC 导热系数的影响,结果表明,随着碳纳米管的加入,导热系数逐渐增加。

此外,王丹娜^[47]对镀镍碳纳米管(Ni-MWCNTs)复合超高性能水泥基材料(UHPCC),采用准稳态法来测量其导热系数,实验装置如图 4 所示。该研究的结果表明 UHPCC 的导热系数与 Ni-MWCNTs 的掺量呈正相关,随着 Ni-MWCNTs 的掺量从 0.25wt. % 增加至 0.50wt. %,UHPCC 的导热系数明显增大,且掺有不同长径比 Ni-MWCNTs 的 UHPCC 的导热系数相比对照组可提高约 3.8%~32.5%。

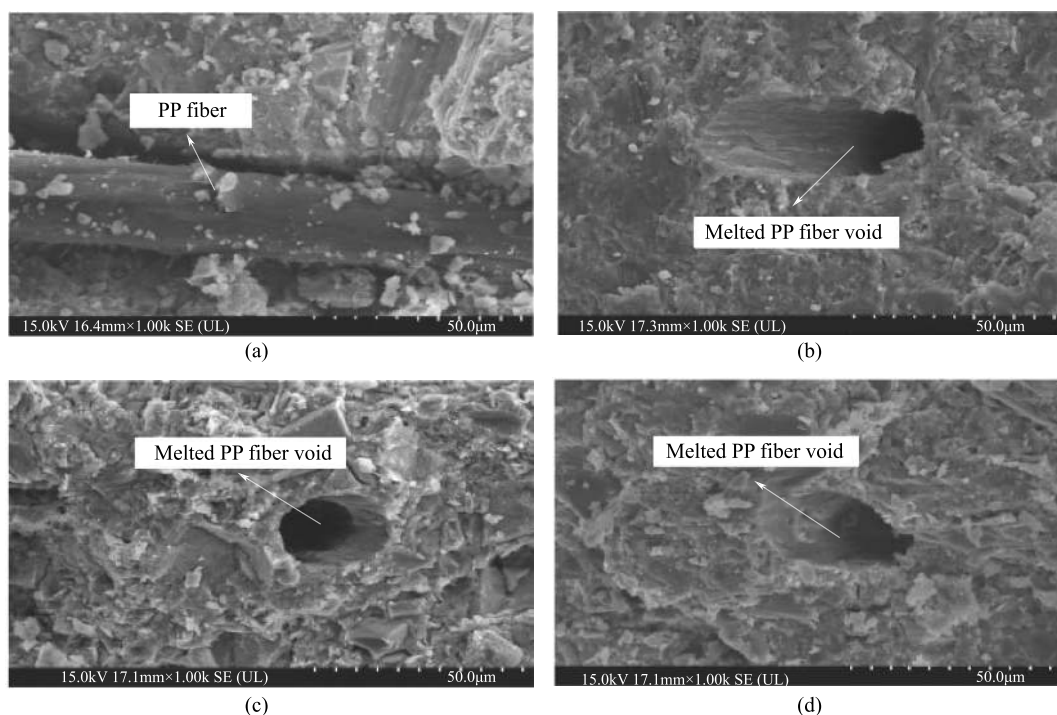


图3 不同温度热循环前后 UHPC 的 SEM 分析:(a)热循环前的 SEM 图像;
(b)300℃时的 SEM 图像;(c)400℃时的 SEM 图像;(d)500℃时的 SEM 图像^[45]

Fig. 3 SEM analysis of the UHPC before and after thermal cycling at different temperatures: (a)SEM image before thermal cycling; (b)SEM image at 300℃; (c)SEM image at 400℃; (d)SEM image at 500℃

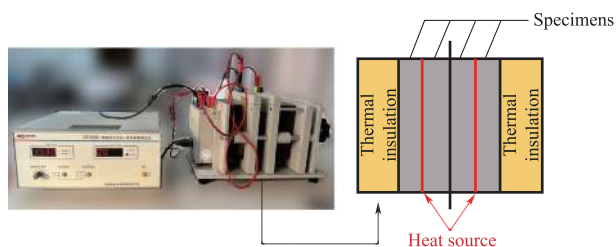


图4 准稳态法测试导热系数和比热容实验装置^[47]

Fig. 4 Testing apparatus for thermal conductivity and specific heat capacity using the steady-state method

3.2 比热容

比热容是表征材料热力学性质的核心参数,其定义为:单位质量的 UHPC 在温度升高或降低 1℃时所吸收或释放的热量,该参数反映了材料对

热能的储存能力。UHPC 的比热容受材料组成(如硅灰掺量、纤维类型)、孔隙结构及测试温度范围等因素影响,在热工设计、火灾响应模拟等工程场景中作为关键输入参数,用于评估结构在极端热环境下的能量耗散与温度场演化规律。因此,系统梳理 UHPC 比热容的研究现状,可为提升 UHPC 结构在复杂热环境下的热安全性能提供科学支撑。

Bolina 等^[34,35]创新性地运用了基于瞬态热响应的闪蒸技术来测量 UHPC 的比热容,他们的研究表明,由于 UHPC 中水泥浆和骨料在加热过程中发生的化学和物理变化,比热容随温度升高而变高,表 2 给出了该方法测得的 UHPC 比热容的结果。

表 2 UHPC 的比热容^[34]

Table 2 Specific heat capacity of UHPC

Temperature(℃)	25	100	200	300	400	500	600
Specific heat capacity(J · kg ⁻¹ · K ⁻¹)	1009	1229	1230	1232	1269	1280	1310

基于瞬态平面热源技术,Kodur 等^[37]研究人员使用 TPS 2500s 热常数分析仪来测量 UHPC 的比热容,测试结果如图 5 所示。类似于导热系数,UHPC 的比热容变化受水分变化引起的微观结构变化影响,大致可以分为四个阶段:第一阶段,比热容在 100℃ 左右因自由水蒸发而增加;第二阶段,即 100℃~300℃ 范围内,由于剩余自由水以及吸附和结合水的蒸发,比热容进一步增加;第三阶段,即 300℃~500℃ 范围内,因为 UHPC 中存在的所有水

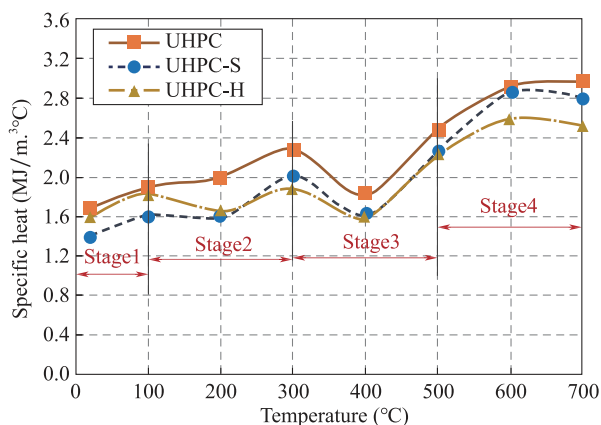
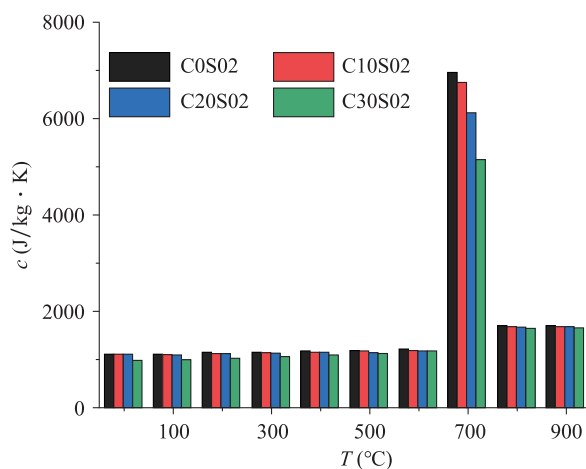
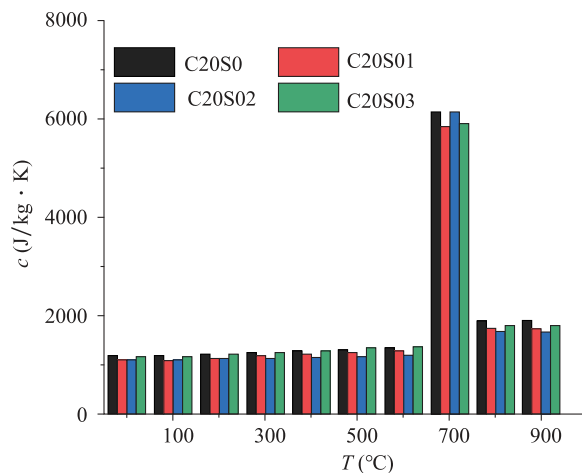


图 5 UHPC 比热随温度的变化^[37]

Fig. 5 The specific heat of UHPC varying with temperature



(a) Specific heat capacity with coarse aggregate content



(b) Specific heat capacity with steel fiber content

图 6 不同含量粗骨料/钢纤维 UHPC 的比热容^[41]

Fig. 6 The specific heat capacity of UHPC with different contents of coarse aggregates/steel fibers

Jung 等^[46]采用 TPS 法测定碳纳米管含量对 UHPC 比热容的影响,随着碳纳米管的加入,UHPC 的比热容减小。王丹娜^[46]基于 ASTM E1225 标准搭建准稳态热流法测试 Ni-MWCNTs 复合

完全蒸发导致水分减少,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解释放 UHPC 中的化学结合水导致水分增加,这两种作用相互抵消;第四阶段,即 500℃~700℃ 范围内,由于 C-S-H 凝胶分解释放水分子和 UHPC 内部微观结构显著恶化,比热容先增加后趋于稳定,超过 600℃ 后,微裂纹和宏观裂纹的发展增加了 UHPC 的孔隙率,导致高温下的比热容降低。

Xue 等^[41]使用差示扫描量热法(DSC)方法来测量粗骨料 UHPC(CA-UHPC)的比热容,结果如图 6 所示。图 6(a)为钢纤维含量为固定 2% 时,比热容则与粗骨料的体积比呈负相关,粗骨料含量的增加导致水合物含量减少,分解反应吸收的热量减少,因此比热降低;图 6(b)为粗骨料含量为固定 20% 时,钢纤维含量对比热容的影响不显著。综合看图 6 时,比热容从室温到 600℃ 时几乎不变,在 600℃~700℃ 之间急剧上升,然后在 700℃~800℃ 之间急剧下降。当温度从 700℃ 升至 900℃,内部水化物分解速率在 700℃ 时达到峰值,分解过程吸收了热量,使得比热急剧上升至图 6(a)和图 6(b)中的峰值。其中 C10S02 表示混合物中粗骨料(C10)占 10%,钢纤维(S02)占 2%,以此类推。

UHPC 的比热容,实验装置如图 4 所示。研究表明 UHPC 的比热容于 Ni-MWCNTs 的掺量呈负相关,掺加不同长径比 Ni-MWCNTs 的 UHPC 的比热容均低于未掺加 Ni-MWCNTs 的 UHPC,其

降低程度约为 1.5%~19.5%。

3.3 热扩散系数

UHPC 的热扩散系数是表征材料热传导速率的关键热物性参数,其定义为:在温度梯度作用下,材料内部热量传递的速率与材料热容和密度的综合反映,该参数反映了材料对温度变化的响应速度。UHPC 的热扩散系数受纤维取向、骨料热匹配性、孔隙结构及水化产物相变等微观特征影响显著,并在热工设计、火灾响应模拟及极端热环境下的结构安全评估中作为核心输入参数,用于预测 UHPC 构件在瞬态热冲击下的温度梯度演化与热应力累积规律。因此,系统梳理 UHPC 热扩散系数的研究现状,为提升 UHPC 结构在复杂热环境下的热安全性能与服役可靠性提供理论支撑。

热扩散率可通过式(1)计算得到:

$$\kappa = \frac{K}{c\rho} \quad (1)$$

式中: κ 为热扩散率, K 为导热系数, c 为比热容, ρ 为 UHPC 的密度。

由式(1)可知,在测量 UHPC 的热扩散系数时,需先得到 UHPC 的导热系数和比热容,然后由式(1)计算可得测试试件的热扩散系数。

Bolina 等^[34,35]依据 ASTM E1461-13^[48]标准中的激光闪射法来获得 UHPC 的热扩散系数,该方法可用于测量各种固体材料的热扩散系数。根据 ASTM E1461-13 的规定,对尺寸为 12.7mm×2.5mm 的 UHPC 圆柱体进行测试,实验装置如图 1 所示。根据导热系数和比热容的结果,可得到 UHPC 的热扩散系数随着温度的升高,热扩散系数降低。

Jung 等^[46]采用 TPS 法得到碳纳米管含量对 UHPC 导热系数和比热容的研究结果,然后根据式(1)得到 UHPC 的热扩散系数。该方法所得到的 UHPC 热扩散系数的结果如图 7 所示。由图 7 可见,UHPC 的热扩散率在碳纳米管含量在 0.5wt.% 时达到最大,在超过 0.5wt.% 的碳纳米管含量时,由于流动性降低导致孔隙率增加,使得 UHPC 的热扩散系数有所下降。

王丹娜^[46]通过准稳态法得到 Ni-MWCNTs 复合 UHPCC 的导热系数和比热容,然后通过式(1)

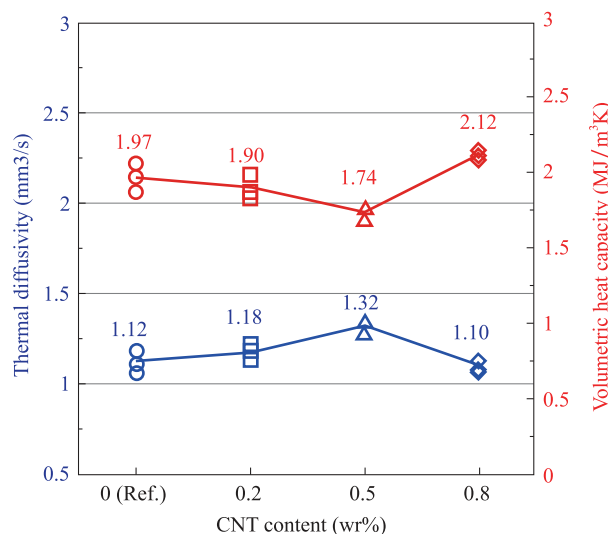


图 7 UHPC 体积比热容和热扩散率与 CNT 含量的关系^[46]

Fig. 7 Volumetric heat capacity and thermal diffusivity of UHPC with respect to CNT content

得到 UHPCC 的热扩散系数。研究表明 Ni-MWCNTs 的掺加有利于提高 UHPCC 的导热系数、降低比热容,同时,Ni-MWCNTs 的掺加有助于提高 UHPCC 的热扩散率,且 0.50wt.% 掺量的 Ni-MWCNTs 对 UHPCC 的热扩散率的改性效果大于 0.25wt.% 的掺量,掺加 0.50wt.% 不同长径比的 Ni-MWCNTs 复合 UHPCC 的热扩散率相比于对照 UHPCC 可提高约 39.0%~54.0%。

Dong 等^[49]通过有限元模拟,研究了不锈钢丝(SSWs)UHPC 桥墩帽构件(3m×2m×1m)的内部热应力场,从而得到了 SSWs 对 UHPC 热扩散率的影响。图 8 给出了 SSWs-UHPC 在 11h 的温度场模拟结果。从图 8 可见,构件核心位置的温度高于上表面位置的温度,从而导致温度梯度的形成,同时 SSWs 的加入使高温区面积减小,低温区面积增大,这表明温度分布的均匀性得到了改善,这一现象可归因于 SSWs 的加入可以使 UHPC 的热扩散率增加,从而能够更高效地平衡 UHPC 内部温度。

3.4 热膨胀系数

UHPC 的热膨胀系数是表征材料因温度变化产生尺寸变形的关键热物性参数,其定义为:在温度梯度作用下,材料单位长度或体积的相对变化量,单位为 $\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ^[50,51],反映材料受热膨

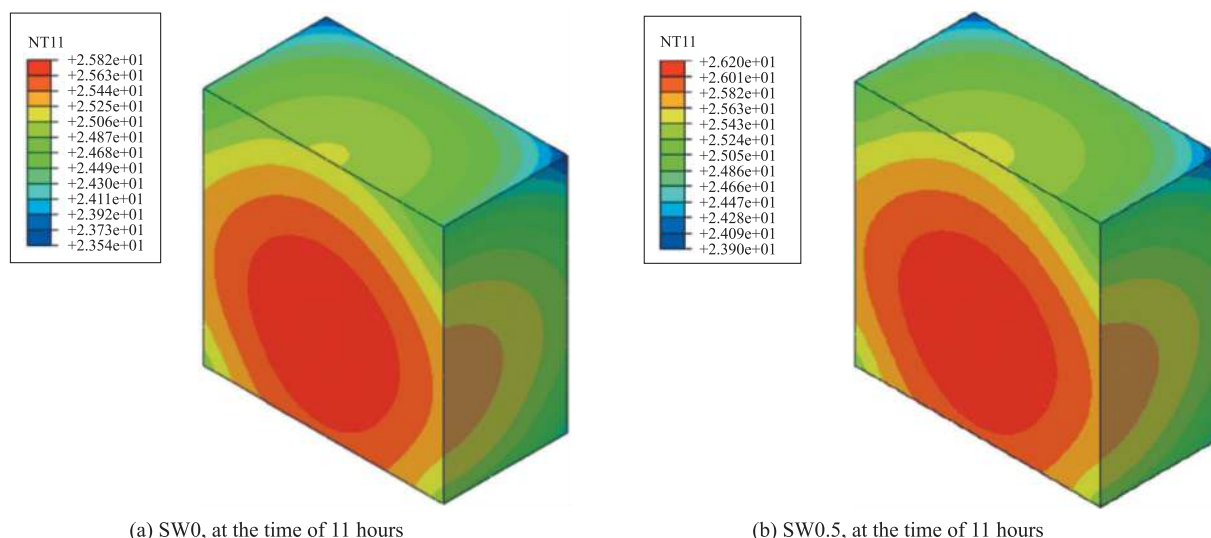
图 8 SSWs-UHPC 桥墩帽的内部温度场^[49]

Fig. 8 The internal temperature field of SSWs-UHPC pier caps

胀或冷却收缩的程度。该参数受材料组成(如水泥基体含量、纤维类型与掺量)、微观结构(孔隙率、水化产物相变)及环境条件(湿度)的共同影响。热膨胀系数作为量化材料热尺寸效应的关键参数,直接决定了 UHPC 构件在温度循环作用下的开裂风险与变形协调性^[52-55]。因此,系统梳理 UHPC 热膨胀系数的研究现状,为提升 UHPC 结构在复杂热环境下的服役寿命与耐久性能提供理论支撑。

多位学者对 UHPC 热膨胀系数进行了实验测量^[56-61],他们的研究表明,UHPC 的热膨胀系数在最初几小时(通常是前 24h)内会下降,达到局部最小值,随后趋于稳定^[62-64];此外,当 UHPC 采用更低的水灰比制备时,其热膨胀行为更为复杂,原因是自干燥导致多孔基体内部湿度降低,UHPC 的热膨胀系数可能会在达到局部最小值后,使热膨胀系数再次增加^[65]。

Li 等^[66]使用温度应力测试机(TSTM)来测试 UHPC 的热膨胀系数,他们的研究表明两种水灰比 UHPC 的热膨胀系数均呈上升趋势,这与之前在^[67,68]中报道的结果非常吻合。热膨胀系数的增加可能是由于 UHPC 水泥浆体因自干燥导致的水分含量减少所致^[69-71]。

Zahabizadeh 等^[72]实验装置使用一个内径为 154mm、高 300mm 的圆柱形聚氯乙烯模具来测量 UHPC 的热膨胀系数。图 9 为采用该方法测得的

UHPC 热膨胀系数的结果,从该图可见,UHPC 在早期阶段的热膨胀系数随时间显著变化。由于自由水在初凝前对热膨胀系数值的主导影响,所以 UHPC 获得了较高的初始热膨胀系数值,和 Li 等^[66]的结果一致。随后,从较高的初始热膨胀系数值下降到局部最小值,自由水在水化过程中消耗以及骨料和水泥浆体较低的热膨胀系数值是导致 UHPC 热膨胀系数下降的原因。

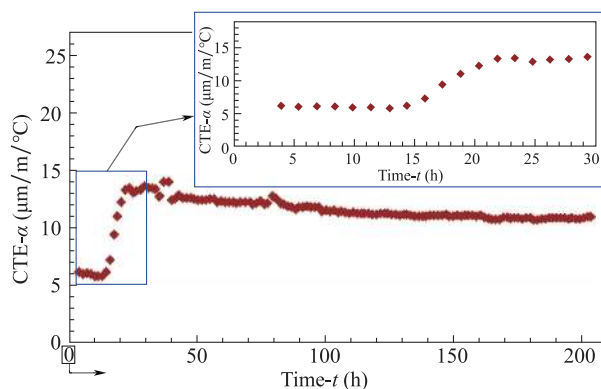
图 9 UHPC 热膨胀系数随时间的变化^[72]

Fig. 9 The variation of coefficient of thermal expansion of UHPC over time

Paul 等^[73]将光纤布拉格光栅(FBG)传感器嵌入 UHPC 试件中测试其热膨胀系数。使用光纤传感器,克服了传统技术如应变片或振动线圈测量 UHPC 热膨胀系数时固有的困难,与测量相关的误差值通常低至 $\pm 0.04 \mu\epsilon \cdot K^{-1}$,比使用长度比较

器的标准传统测试预期值低一个数量级。表 3 给出了采用该方法测得的 UHPC 热膨胀系数的结果。

表 3 不同加热速率下 UHPC 的热膨胀系数^[73]

Table 3 The coefficient of thermal expansion of UHPC at different heating rates

Heating rate($K \cdot min^{-1}$)	0.2	0.4	0.7	1.1
CTE($\cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$)	—	11.76 ± 0.04	12.33 ± 0.04	9.93 ± 0.07

Kodur 等^[37]利用热机械分析仪来测量 UHPC 的热膨胀率,图 10 为采用该方法测得的 UHPC 热膨胀系数的结果,从该图可见,UHPC 热膨胀率随时间的变化可分为 4 个阶段:第一阶段,即 $20^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 范围内,由于 UHPC 中水泥浆和组成骨料的高热膨胀,热膨胀率以显著的速度增加^[74];第二阶段,即 $100^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ 范围内,热膨胀率在以略低的速度增加,这是由于 UHPC 中自由水、吸附水和结合水的蒸发所致,加热导致的水分流失促进了 UHPC 的热收缩而非热膨胀;第三阶段,即 $300^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 范围内,UHPC 的热膨胀率继续随温度升高而增加,由于 C-S-H 层中剩余水分的蒸发以及 $Ca(OH)_2$ 解离释放的水分, $400^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ 之间的增长速度较慢,当温度超过 $500^{\circ}C$ 时,由于 UHPC 中天然砂的石英相变以及水泥浆体的热膨胀共同作用,热膨胀率会急剧上升^[75];第四阶段,即 $600^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 之间,热膨胀率最初下降,随后热膨胀率再次上升,初期

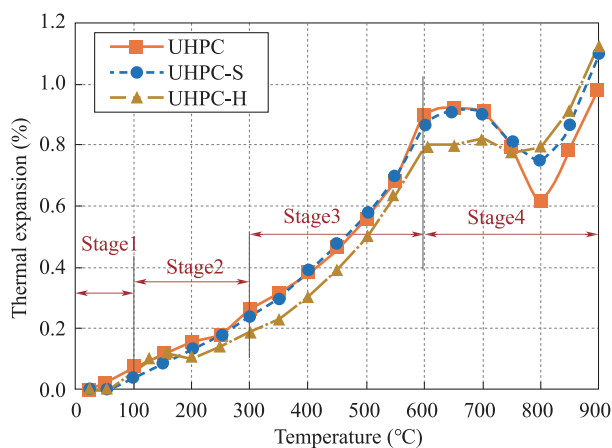


图 10 UHPC 热膨胀率随温度的变化^[37]

Fig. 10 The thermal expansion of UHPC varying with temperature

热膨胀率的减少表明体积变化或收缩为负值,这可归因于 UHPC 中水化产物释放出化学结合水,超过 $800^{\circ}C$ 后,随着 UHPC 软化和试样中宏观裂缝的发展,热膨胀率再次增加^[76]。

3.5 耐火性

UHPC 的耐火性是指材料在高温或火灾环境下保持其结构完整性、力学性能及功能性的综合抗劣化能力。具体表现为:在热冲击或持续高温作用下,UHPC 需具备低热导率以延缓温度梯度传递、高比热容以吸收热能、适宜的热膨胀系数以减少热应力集中,同时其基体需保持化学稳定性以避免高温相变或分解。UHPC 的耐火性通常通过标准火灾试验评估,关键指标包括抗爆裂性、抗剥落等,其优异表现源于低孔隙率、纤维增韧及矿物掺合料的热惰性效应,使其在核电安全壳、高层建筑防火屏障等极端热工况工程中具有显著优势。因此,系统梳理 UHPC 耐火性的研究现状,为提升 UHPC 结构在复杂热灾害环境下的耐火性能提供理论依据。

目前,国内外对 UHPC 耐火性的研究主要集中在抗剥落和抗爆裂等方面。UHPC 因掺入硅灰形成低毛细孔隙率、孤立孔隙和致密微观结构,虽具备高强度特性,却显著削弱了其耐火性能^[77,78]。高密实度与不良热膨胀效应导致温度梯度下内部应力剧增,使 UHPC 在高温下不仅强度衰减速率快于传统混凝土,且对火灾剥落高度敏感^[79-82]。Liu 等^[83]系统揭示了 UHPC 的三种剥落机制:(1)热湿性剥落:由封闭孔隙蒸汽压力积聚引发;(2)热机械性剥落:源于温度梯度与约束热膨胀的耦合应力(可能叠加外部荷载作用)或水泥浆体-骨料界面高温脱层;(3)热化学性剥落:则发生于高温暴露后冷却阶段,因环境湿度触发氧化钙复水化反应导致膨胀破坏。研究表明,UHPC 梁的耐火极限仅为传统混凝土梁的 50%,Kodur 等^[84]的试验进一步证实,相较于普通混凝土和高强混凝土,UHPC 梁在火灾中表现出更严重的剥落损伤与更低的耐火性。值得关注的是,掺入聚丙烯纤维、钢纤维、钢渣或釉面空心珠(GHBs)等可通过形成熔融通道释放蒸汽压力、缓解内部应力集中,从而有效抑制剥落并提升 UHPC 结构的整体耐火性^[85-87]。图 11 给出了 UHPC 在不同温度下的微观结构,该图说明了 GHBs

被包裹在水泥壳中,当暴露于高温时,GHBs 内部的水分与水泥发生二次水化反应,从而增强 UHPC 内部微观结构组件的强度。当 GHBs 壳因热应力受损时,最初存在于水泥基质中的高蒸汽压会流入 GHBs 颗粒内的低压空间,促进高蒸汽压的释放,减少对微观结构施加的内应力,从而最大限度地减少

损害。此外,UHPC 中均匀分布的聚丙烯(PP)纤维在高温下会发生热膨胀并产生径向扩展裂缝。这些扩展裂缝和 UHPC 内部空隙形成了三维网状裂隙空间,有效地连接了高温后产生的空隙,提高了 UHPC 中孔隙水释放的效率,显著提升了 UHPC 的耐高温性能。

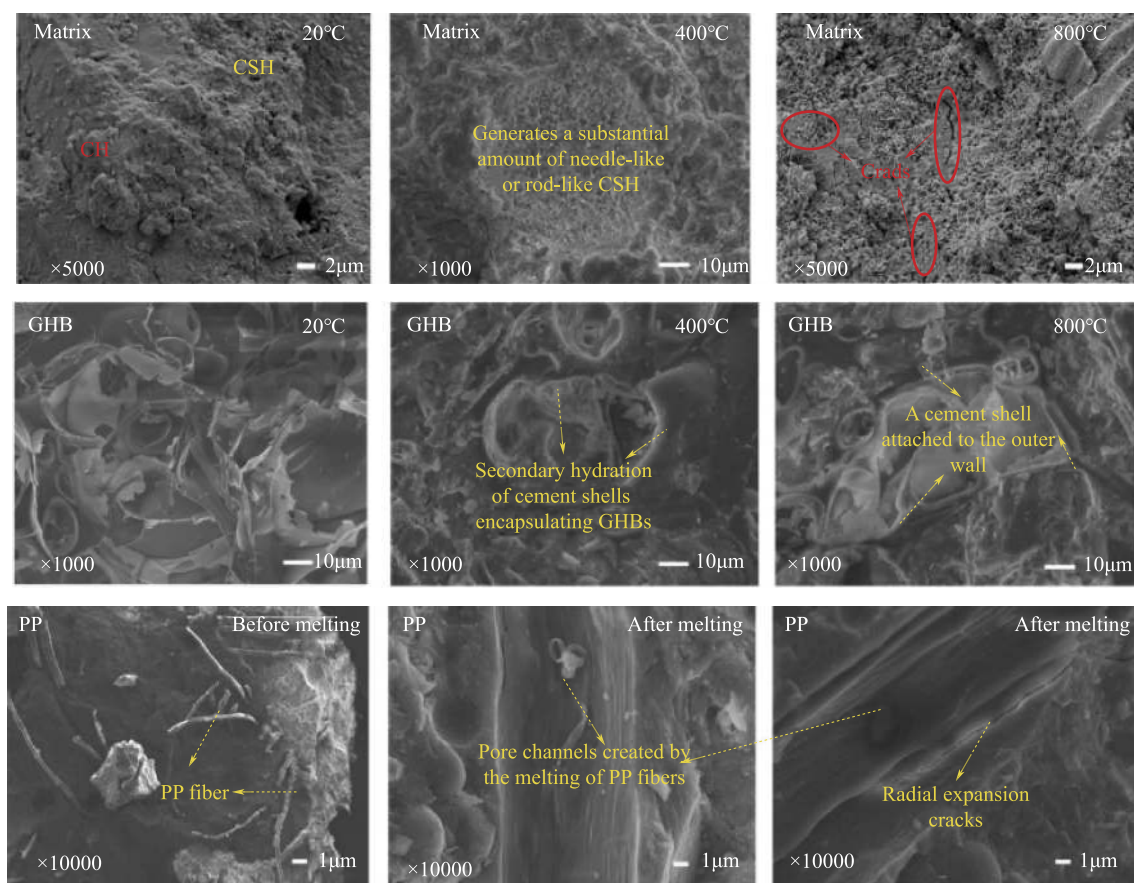


图 11 不同温度暴露后的 UHPC 显微结构^[87]

Fig. 11 The microstructure of UHPC after different temperature exposures

4 目前挑战与未来研究方向

UHPC 因其超高的性能,在土木、水利、交通、能源、海工、国防等基础设施的建设与改造中已有广泛应用。但由于 UHPC 是一种多组成、多尺度和多相的复合材料,其制备和应用中伴随着复杂的热学问题,对 UHPC 热学性能的充分理解,有助于其合理设计与制备、性能调控以及服役安全和寿命提升。目前,UHPC 的研究多集中与力学与耐久性能,热学性能的开展不够充分,面临许多研究挑战,因此,有必要深入开展 UHPC 的相关热学性能,指

出其未来的研究方向,更好推动 UHPC 的发展与应用。

4.1 目前挑战

目前 UHPC 热学性能的挑战主要集中在材料特性复杂性与测试方法局限性、高温环境下的性能演变机制不明、多尺度耦合效应的解析难度、长期热-力-环境耦合作用下的耐久性评估不足和智能化监测与调控技术的局限性等方面,以下为 UHPC 热学性能挑战的具体内容。

(1) 材料特性复杂性与测试方法局限性

UHPC 的致密微观结构(如低孔隙率、纳米级

孔隙分布)和纤维增强特性导致其热传导机制复杂,现有热学性能测试方法(如稳态法、瞬态热线法)难以精准捕捉材料内部热响应规律。此外,纤维类型(钢纤维、碳纤维等)与掺量的差异会显著影响热膨胀系数与导热性,但缺乏统一测试标准。

(2)高温环境下的性能演变机制不明

UHPC 在高温下可能发生水分蒸发、相变(如 C-S-H 凝胶脱水)和微裂纹扩展,这些过程如何动态影响热学性能(如比热容、热扩散系数)尚未达成共识。例如,高温下水分迁移路径与热传导路径的耦合作用机制尚不明确,导致热学性能预测模型精度不足。

(3)多尺度耦合效应的解析难度

UHPC 的热学性能受微观(胶凝材料水化产物、纤维-基体界面)、细观(骨料分布、孔隙结构)和宏观(构件尺寸、边界条件)多尺度因素共同影响。现有研究多聚焦单一尺度,缺乏跨尺度关联模型,难以准确预测实际工程中的热响应行为。

(4)长期热-力-环境耦合作用下的耐久性评估不足

UHPC 在极端温差、冻融循环或火灾等场景中,热学性能与力学性能的耦合退化机制尚未完全揭示。例如,热膨胀不匹配可能引发界面开裂,进而降低结构耐久性,但缺乏长期性能监测数据与失效准则。

(5)智能化监测与调控技术的局限性

智能化监测系统需同时捕捉温度、应变、湿度等多参数变化,但当前技术难以实现多物理场的高精度同步监测。智能化热管理不仅需要监测,还需具备主动调控能力。然而,针对 UHPC 的主动调控技术尚处于实验室阶段,实际应用中面临调控效率低、能耗高、与材料兼容性差等问题。

4.2 未来研究方向

针对上述 UHPC 热学性能目前所面临的挑战,本文针对其指出了对应的未来研究方向,有助于推动 UHPC 热学性能的深入发展。

(1)多模态耦合测试技术与标准化体系构建

开发结合显微 CT、拉曼光谱与红外热成像的同步测试装置,实现纳米级孔隙结构、纤维分布与热响应的动态关联分析。同时推动 UHPC 热学性

能测试方法与评价标准的国际化(如 ISO/ASTM),为工程应用提供技术支撑。

(2)高温相变模拟

设计同步辐射 X 射线衍射与热重分析联用系统,实时追踪 C-S-H 凝胶脱水、钙矾石分解等相变过程,结合数字图像相关(DIC)技术量化微裂纹扩展对热传导路径的扰动。

(3)跨尺度关联实验

通过控制骨料级配、纤维分布等细观参数,验证跨尺度模型预测精度,结合数字孪生技术,建立“微观结构→细观组构→宏观性能”的定量映射关系。

(4)多因素耦合加速试验与失效准则

开发热-力-湿-化学多场耦合加速老化装置,模拟火灾(高温急冷)、冻融循环及盐蚀环境,结合光纤光栅传感器实时监测应变与温度场分布。同时建立考虑热膨胀不匹配、界面脱粘与基体损伤的粘弹性-粘塑性本构模型,引入 Weibull 分布描述随机缺陷演化,预测 UHPC 在极端温差下的剩余寿命。

(5)智能化与绿色低碳

研究钢纤维(镀铜钢纤维或不锈钢钢纤维)对 UHPC 内部温度分布的影响,发展具有热扩散自调节和温度变形自感知的 UHPC 复合材料。研究 UHPC 电性能、自加热性能和蓄热性能,用于开发电蓄热和建筑供暖的复合材料,使其可以实现主动温度控制和间歇性可再生能源的现场利用,以减少建筑采暖的能源消耗和碳排放。

5 结论

UHPC 凭借其多组分协同优化体系,通过极低水胶比、高活性胶凝材料及钢纤维增强,展现出卓越的力学性能与耐久性。同时 UHPC 的原材料特点,制备加工与工程应用与其自身的热学性能是密切相关的,因此对 UHPC 进行热学性能的研究是十分必要的。UHPC 的热学性能研究表明,导热系数随温度升高呈阶段性下降,自由水蒸发、C-S-H 凝胶脱水及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解为主要影响因素;比热容受水分变化引起的微观结构变化影响,随温度的升高呈阶段性升高;热扩散系数受导热系数与比热容共同调控,钢纤维与碳纳米管可显著提升其数值;热

膨胀系数在早期因自干燥效应呈现复杂变化,纤维与骨料的协同作用可缓解热应力累积;纤维的掺入可有效抑制剥落并提升 UHPC 结构的整体耐火性。因此,深入开展 UHPC 的热学性能研究,有助于更好推动该材料的发展与应用。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] J. Kim, W. Lim. Prediction of compressive strength and elastic modulus for ultra-high-performance concrete[J]. Construction and Building Materials, 2023, 363: 129883. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129883>
- [2] X. Zhao, L. Cai, X. Ji, et al. Mechanical properties of polyethylene fiber reinforced ultra high performance concrete[J]. Materials, 2022, 15(24): 8734. <https://doi.org/10.3390/ma15248734>
- [3] Y. Zhu, H. Hussein, A. Kumar, et al. A review: material and structural properties of uhpc at elevated temperatures or fire conditions[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 123: 104212. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104212>
- [4] S. Kang, Y. Lee, Y. Park, et al. Tensile fracture properties of an ultra high performance fiber reinforced concrete with steel fiber[J]. Composite Structures, 2010, 92(1): 61-71. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.06.012>
- [5] 徐翔波, 于泳, 金祖权, 等. 养护制度对超高性能混凝土微观结构和力学性能影响的研究综述[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(9): 2856-2870. <https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2021.09.001>
- [6] 朱从香, 杨鼎宜, 王群, 等. 养护制度对 UHPC 力学性能的影响研究[J]. 混凝土, 2020, 10: 43-46. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-3550.2020.10.010>
- [7] S. Dong, X. Wang, B. Han, et al. Stainless steel wires-engineered multifunctional ultra-high performance concrete [M]. Taylor and Francis, 2023, 7: 209-213. <https://doi.org/10.1201/9781003276357>
- [8] B. He, O. Onuaguluchi, N. Banthia, et al. Failure mechanism of steel fiber pullout in uhpc affected by alternating cryogenic and elevated variation[J]. Cement and Concrete Composites, 2024, 149: 105518. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105518>
- [9] 王德辉, 史才军, 吴林妹. 超高性能混凝土在中国的研究和应用[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(01): 141-149. <https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2016.01.026>
- [10] P. Zhang, E. Wang, Y. Xia, et al. Hydration, microstructure and mechanical properties of the research progress of ultra-high-performance concrete[J]. Hans Journal of Civil Engineering, 2018, 07(02): 194-204. <https://doi.org/10.12677/hjce.2018.72024>
- [11] 赵雅明, 张振, 王畔, 等. 矿物掺合料对 UHPC 性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(9): 3170-3175. <https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2022.09.028>
- [12] 郑琨鹏, 葛好升, 李正川, 等. 常用矿物掺合料对超高性能混凝土性能的影响[J]. 混凝土世界, 2022(4): 42-52. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-7011.2022.04.011>
- [13] 卫煜. 固废基超细矿物掺合料制备 UHPC 及性能研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2012. <https://doi.org/10.27050/d.cnki.gglgc.2021.000572>
- [14] 朱德, 韩阳, 段君峰, 等. 高温后钢纤维加强混凝土有效导热系数计算方法[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(5): 1510-1519. <https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2021.05.009>
- [15] 崔建明. 超高性能混凝土中的掺合料应用研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(6): 132-134. <https://doi.org/10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2022.06.039>
- [16] 王青沙. 矿物掺合料对超高性能混凝土性能影响试验研究[J]. 混凝土, 2025(2): 188-192. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-3550.2025.02.035>
- [17] 钟维军, 金权, 贺智敏, 等. 养护对超高性能混凝土强度和显微硬度的影响[J]. 混凝土, 2021(8): 33-37. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-3550.2021.08.008>
- [18] 杨峻一, 刘艳, 黄俊强, 等. UHPC 养护温度对力学性能的影响[J]. 城市道桥与防洪, 2024(4): 271-273. <https://doi.org/10.16799/j.cnki.csdqyfh.2024.04.063>
- [19] 罗遥凌, 杨文, 谢昱昊, 等. 养护温度对 UHPC 水化及力学性能影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(2): 431-438. <https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2021.02.009>
- [20] 袁晟, 颜东煌, 袁明, 等. 养护方式和早龄期对钢纤维-UHPC 基体界面黏结性能的影响[J]. 长安大学学报, 2022, 42(6): 133-142. <https://doi.org/10.19721/j.cnki.1671-8879.2022.06.013>
- [21] 侯庆刚, 乔大玮, 胡凤娇, 等. 养护温度对 UHPC 力学性能的影响[J]. 山东交通学院学报, 2024, 32(2): 42-46, 59. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-0032.2024.02.006>
- [22] 吴守荣. 电热养护水泥基材料强度发展促进机制研究

- [D]. 北京:中国矿业大学,2020.
<https://doi.org/10.27623/d.cnki.gzkyu.2020.002235>
- [23] C. Krämer, M. Schauerte, T. Müller, et al. Application of reinforced three-phase-foams in uhpc foam concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 131: 746-757.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.027>
- [24] H. Yazıcı, H. Yigiter, A. Karabulut, et al. Utilization of fly ash and ground granulated blast furnace slag as an alternative silica source in reactive powder concrete[J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2401-2407.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.005>
- [25] 张鑫. 钢纤维掺量对超高性能混凝土强度的影响分析 [J]. *吉林水利*, 2025, 34(2): 25-29.
<https://doi.org/10.15920/j.cnki.22-1179/tv.2025.02.005>
- [26] 刘倩文. 纤维对混凝土受拉力学性能及渗透性能的影响[D]. 大连:大连理工大学,2021.
<https://doi.org/10.26991/d.cnki.gdllu.2021.001574>
- [27] Z. Shi, Q. Su, F. Kavoura, et al. Uniaxial tensile response and tensile constitutive model of ultra-high performance concrete containing coarse aggregate[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 136: 104878.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104878>
- [28] K. Wille, A. E. Naaman, S. El-Tawil, et al. Ultra-high performance concrete and fiber reinforced concrete: achieving strength and ductility without heat curing[J]. *Materials and Structures*, 2012, 45(3): 309-324.
<https://doi.org/10.1617/s11527-011-9767-0>
- [29] J. Du, W. Meng, K. H. Khayat, et al. New development of ultra-high-performance concrete[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109220.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109220>
- [30] D. Yoo, N. Bantia, Mechanical properties of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete: a review[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 73: 267-280.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.08.001>
- [31] D. Wang, C. Shi, Z. Wu, et al. A review on ultra high performance concrete: part II. hydration, microstructure and properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 96: 368-377.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.095>
- [32] D. Fan, W. Tian, R. Yu. Incorporation of liquid phase into solid particle packing model for precise design of low water/binder cement-based composites; modeling and experiments[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 242: 110070.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110070>
- [33] G. Peng, J. Wu, C. Shi, et al. Effect of thermal curing regimes on the mechanical properties, and durability of uhpc: a state-of-the-art review [J]. *Structures*, 2025, 74: 108667.
<https://doi.org/10.1016/j.istruc.2025.108667>
- [34] F. L. Bolina, G. Poletto, H. Carvalho. Proposition of parametric data for uhpc at high temperatures[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 76: 107-222.
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107222>
- [35] F. L. Bolina, B. D. Lago, E. D. Rodríguez. Effects of thermal properties on temperature field of uhpc structures under fire conditions[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 411: 134-254.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134254>
- [36] Bazant, Z. P., M. F. Kaplan. Concrete at high temperatures: material properties and mathematical models [C]. *Civil and Environmental Engineering*, 1996.
- [37] V. Kodur, S. Banerji, S. Roya. Effect of temperature on thermal properties of ultra high-performance concrete[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2020, 32(8): 04020210.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003286](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003286)
- [38] V. Kodur, W. Khaliq. Effect of temperature on thermal properties of different types of high-strength concrete [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011, 23(6): 793-801.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000225](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000225)
- [39] C. Laneyrie, A. Beaucour, M. F. Green, et al. Influence of recycled coarse aggregates on normal and high performance concrete subjected to elevated temperatures [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 111: 368-378.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.056>
- [40] Harmathy, T. Z. Thermal properties of concrete at elevated temperatures [J]. *Journal of Materials*, 1970, 5(1): 47-74.
<https://doi.org/10.4224/40001475>
- [41] C. Xue, M. Yu, H. Xu, et al. Experimental study on thermal performance of ultra-high performance concrete with coarse aggregates at high temperature[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 314: 125585.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125585>
- [42] T. Log, S. E. Gustafsson. Transient plane source tech-

- nique for measuring thermal transport properties of building materials[J]. *Fire and Materials*, 1995, 19(1): 43-49.
<https://doi.org/10.1002/fam.810190107>
- [43] D. Bentz, M. Peltz, A. Dur'an-Herrera, et al. Thermal properties of high-volume fly ash mortars and concretes[J]. *Journal of Building Physics*, 2011, 34(3): 263-275.
<https://doi.org/10.1177/1744259110376613>
- [44] V. K. R. Kodur, M. Sultan. Thermal properties of high strength concrete at elevated temperatures: canmet/aci/jci international conference on recent advances in concrete technology[C]. Tokushima, Japan, 1998: 467-480.
- [45] I. Yang, J. Park. Mechanical and thermal properties of uhpc exposed to high-temperature thermal cycling[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019: 9723693.
<https://doi.org/10.1155/2019/9723693>
- [46] M. Jung, J. Park, S. Hong, et al. The critical incorporation concentration of dispersed carbon nanotubes for tailoring multifunctional properties of ultra-high performance concrete[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 17: 3361-3370.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.103>
- [47] 王丹娜. 镀镍碳纳米管复合超高性能水泥基材料的性能及构效关系研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2024: 141-154.
<https://doi.org/10.26991/d.cnki.gdllu.2024.000548>
- [48] ASTM E1461-13, Standard test method for thermal diffusivity by the flash method[C]. American Society for Testing and Materials, 2022.
- [49] S. Dong, X. Wang, H. Xu, et al. Incorporating super-fine stainless wires to control thermal cracking of concrete structures caused by heat of hydration[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 271: 121896.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121896>
- [50] X. Zhang, Z. Liu, F. Wang. Autogenous shrinkage behavior of ultra-high performance concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 226: 459-468.
- [51] ASTM C531, Standard test method for linear shrinkage and coefficient of thermal expansion of chemical-resistant mortars, grouts, monolithic surfacing's, and polymer concretes[D]. ASTM International, 2012.
- [52] O. Bjontegaard, T. A. Hammer, E. J. Sellevold. On the measurement of free deformation of early age cement paste and concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26(5): 427-435.
[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00065-9)
- [53] G. L. Crawford, J. M. Gudimettla, J. Tanesi. Interlaboratory study on measuring coefficient of thermal expansion of concrete[J]. *Journal of the Transportation Research Board*, 2010, 2164: 58-65.
- [54] S. Siddiqui, D. W. Fowler. A systematic optimization technique for the coefficient of thermal expansion of portland cement concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 88: 204-211.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.008>
- [55] G. C. Siang. Determination of coefficient of thermal expansion of 20MPa mass concrete using granite aggregate[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 217.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/217/1/012009>
- [56] J. Heum, S. Choi, M. C. Won. In situ measurement of coefficient of thermal expansion in hardening concrete and its effect on thermal stress development[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 38: 306-315.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.111>
- [57] T. Ji, B. Zhang, Y. Zhuang, et al. Effect of lightweight aggregate on early-age autogenous shrinkage of concrete[J]. *ACI Materials Journal*, 2015, 112: 355-364.
<https://doi.org/10.14359/51687229>
- [58] H. Kada, M. Lachemi, N. Petrov, et al. Determination of the coefficient of thermal expansion of high-performance concrete from initial setting[J]. *Materials and Structures*, 2002, 35: 35-41.
<https://doi.org/10.1007/BF02482088>
- [59] L. Myers, J. M. Gudimettla, G. L. Crawford, et al. Impacts of variability in coefficient of thermal expansion on predicted concrete pavement performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 93: 711-719.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.058>
- [60] I. Maruyama, A. Teramoto. Impact of time-dependant thermal expansion coefficient on the early-age volume changes in cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(4): 380-391.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.003>
- [61] E. J. Sellevold, O. Bjontegaard. Coefficient of thermal expansion of cement paste and concrete; mechanism of moisture interaction[J]. *Materials and Structures*, 2006, 39: 809-815.

- <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9086-z>
- [62] O. Bjøntegaard, E. J. Sellevold. Interaction between thermal dilation and autogenous deformation in high performance concrete[J]. *Materials and Structures*, 2001,34:266-272.
<https://doi.org/10.1007/BF02482205>
- [63] D. Cusson, T. J. Hoogeveen. Measuring early-age coefficient of thermal expansion in high-performance concrete[C]. International RILEM conference on volume changes of hardening concrete: testing and mitigation. Lyngby, Denmark, 2006.
- [64] B. Delsaute. New approach for monitoring and modeling of the creep and shrinkage behaviour of cement pastes, mortar and concretes since setting time[C]. Université Libre de Bruxelles, BATir, Belgium, 2016.
- [65] T. R. Naik, R. N. Kraus, R. Kumar. Influence of types of coarse aggregates on the coefficient of thermal expansion of concrete[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011, 23(4):467-472.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000198](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000198)
- [66] L. Li, V. Dao, P. Lura. Autogenous deformation and coefficient of thermal expansion of early-age concrete: initial outcomes of a study using a newly-developed temperature stress testing machine[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 119:103997.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103997>
- [67] Ø. Bjøntegaard. Basis for and practical approaches to stress calculations and crack risk estimation in hardening concrete structures-state of the art[C]. COIN Project, SINTEF Building and Infrastructure, 2011.
- [68] E. J. Sellevold, Ø. Bjøntegaard. Coefficient of thermal expansion of cement paste and concrete: mechanisms of moisture interaction [J]. *Materials and Structures*, 2006, 39:809-815.
<https://doi.org/10.1617/s11527-006-9086-z>
- [69] Z. C. Grasley, D. A. Lange. Thermal dilation and internal relative humidity of hardened cement paste[J]. *Materials And Structures*, 2007, 40:311-317.
<https://doi.org/10.1617/s11527-006-9108-x>
- [70] M. Wyrzykowski, P. Lura. Controlling the coefficient of thermal expansion of cementitious materials-a new application for superabsorbent polymers[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 35:49-58.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.010>
- [71] H. Qin, J. Yang, K. Yan, et al. Experimental research on the spalling behaviour of ultra-high performance concrete under fire conditions[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 303:124464.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124464>
- [72] B. Zahabizadeh, A. Edalat-Behbahani, et al. A new test setup for measuring early age coefficient of thermal expansion of concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 98:14-28.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.01.014>
- [73] P. Childs, A. C. L. Wong, N. Gowripalan, et al. Measurement of the coefficient of thermal expansion of ultra-high strength cementitious composites using fibre optic sensors [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(5):789-795.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.02.015>
- [74] V. Kodur. Properties of concrete at elevated temperatures[J]. *Isrn Civil Engineering*, 2014, 2014:1-15.
<https://doi.org/10.1155/2014/468510>
- [75] Carpenter, M. A. , E. K. Salje, et al. Calibration of excess thermodynamic properties and elastic constant variations associated with the alpha(-)beta phase transition in quartz[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83(1-2):2-22.
<https://doi.org/10.2138/am-1998-1-201>
- [76] Y. Fu, Y. Wong, C. Poon, et al. Experimental study of micro/macro crack development and stress-strain relations of cement-based composite materials at elevated temperatures [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(5):789-797.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.029>
- [77] Y. Du, H. Qi, S. Huang, et al. Experimental study on the spalling behaviour of ultra-high strength concrete in fire[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 258:120334. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120334>
- [78] L. Missemmer, E. Ouedraogo, Y. Malecot, et al. Fire spalling of ultra-high performance concrete: from a global analysis to microstructure investigations [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 115:207-219.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.005>
- [79] Y. Li. Effect of post-fire curing and silica fume on permeability of ultra-high performance concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 290:123175. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123175>
- [80] Y. Li, D. Zhang. Effect of lateral restraint and inclusion

- of polypropylene and steel fibers on spalling behavior, pore pressure, and thermal stress in ultra-high-performance concrete at elevated temperature [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 271:121879.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121879>
- [81] A. Gil, S. Banerji, V. Kodur. Factors influencing pore pressure measurements in concrete during heating and its influence on fire-induced spalling [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 142:105228.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105228>
- [82] H. Ye, N. Feng, Y. Ling-hu, et al. Research on fire resistance of ultra-high-performance concrete [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 2012:1-7.
<https://doi.org/10.1155/2012/530948>
- [83] J. Liu, K. H. Tan, Y. Yao. A new perspective on nature of fire-induced spalling in concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 184:581-590.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.204>
- [84] V. Kodur, S. Banerji. Modeling the fire-induced spalling in concrete structures incorporating hydro-thermo-mechanical stresses [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 117:103902.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103902>
- [85] A. Lau, M. Anson. Effect of high temperatures on high performance steel fiber reinforced concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(9):1698-1707.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.024>
- [86] X. Liang, C. Wu, Y. Su, et al. Development of ultra-high performance concrete with high fire resistance [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 179:400-412.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.241>
- [87] Z. Jin, H. Tian, B. Liang, et al. Exploring the synthesis effects of glazed hollow beads and polypropylene fibers on the strength retention of ultra-high performance concrete after fire exposure using x-ray computed tomography [J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2024, 21:e3782.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03782>

A Review of Thermal Properties of Ultra-High Performance Concrete

SHI Yao¹, DING Shuoxuan¹, WANG Danna²,
LI Linwei³, HAN Baoguo^{1, *}

(1. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Water Resources and Electric Power, Hangzhou 310018, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Ultra-high performance concrete (UHPC), as a novel cement-based composite material, is primarily composed of Portland cement, silica fume, quartz sand, steel fibers, and high-range water-reducing admixtures. This material achieves exceptional mechanical properties and durability through an ultra-low water-to-binder ratio, high cementitious material content, and fiber reinforcement. Current research on UHPC primarily focuses on its mechanical properties and durability. However, the characteristics of raw materials, preparation and processing, and engineering applications of UHPC are intrinsically linked to its thermal properties, making the investigation of UHPC's thermal properties critically important. In this background, this paper systematically reviews the research progress on the thermal properties of UHPC. It first explores the characteristics of UHPC raw materials, preparation and processing, mechanical properties, and durability of UHPC. Secondly, a comprehensive analysis is conducted on its thermal conductivity, heat capacity, thermal diffusivity performance, thermal expansion performance, and fire resistance performance. Finally, the paper discusses current research challenges and future directions regarding the thermal properties of UHPC, aiming to promote in-depth studies in this field and provide guidance for the sustainable development of concrete.

Keywords: Ultra-high performance concrete; thermal properties; thermal conductivity; heat capacity; thermal diffusion performance; thermal expansion performance; fire resistance performance

DOI: 10.48014/ems.20250518001

Citation: SHI Yao, DING Shuoxuan, WANG Danna, et al. A review of thermal properties of ultra-high performance concrete[J]. Engineering Materials and Structures 2025, 4(2): 30-46.

Copyright © 2025 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



大风高温天气下施工机场水泥混凝土道面的 表面抗裂性及养护措施研究

葛红斌^{1,2}

(1. 厦门翔业集团, 厦门 361000; 2. 福建兆翔机场建设有限公司, 厦门 361000)

摘要: 机场水泥混凝土道面在大风和高温条件下施工时易产生表面收缩裂缝。基于此, 本文采用室内试验模拟大风环境以及夏季高温环境, 研究养护方法对混凝土早期收缩及抗裂性的影响规律与机制, 并通过现场试验验证了不同养护方法在工程实际中的适用性。室内试验结果表明, 混凝土在大风条件下比高温条件下更容易产生裂缝。室内和现场试验表明使用传统的土工布、单纯喷涂养生剂或仅使用节水保湿养生膜难以保证混凝土表面无裂纹, 其中采用复合土工布养生膜的抗裂效果最优。此外, 掺加高分子吸水树脂可实现混凝土内养护, 因而可作为补充养护措施进一步提高混凝土在大风高温天气下的抗裂性能。

关键词: 机场道面; 水泥混凝土; 表面裂缝; 养护措施

DOI: 10.48014/ems.20220727001

引用格式: 葛红斌. 大风高温天气下施工机场水泥混凝土道面的表面抗裂性及养护措施研究[J]. 工程材料与结构, 2022, 1(2): 24-34.

0 引言

表面裂缝是机场水泥混凝土道面的主要病害之一, 这种裂缝产生的原因与材料和施工工艺有密切关系。混凝土水灰比不合适或者砂石级配不科学、振捣不均匀不密实容易产生表面裂缝, 施工过程中风力过大或温度过高也会产生表面裂缝。早期收缩变形与早期开裂密切相关, 混凝土收缩包括终凝前水化反应产生的塑性收缩, 终凝后水化作用引起的化学收缩, 混凝土温度下降冷缩导致的温度收缩, 干燥环境下水分散失导致的干燥收缩, 以及混凝土表面结晶体与空气接触缓慢反应导致的碳化收缩等五种, 单纯的收缩不会产生裂缝, 当收缩变形受到限制产生应力, 当应力超出混凝土抗拉强度时开裂。早期收缩变形最主要是干燥收缩和温度收缩。

F. J. Ulm 等^[1]提出化学-热-力学的耦合模型, 从材料学和结构力学角度分析了导致早龄期混凝土开裂的原因, M. Kalimur. Rahman 等^[2]采用非线性有限元应力模型研究了随时间变化的混凝土失水图, 朱伯芳^[3]对大体积混凝土温度应力和温度控制做了大量研究, 蒋正武等^[4]建立了混凝土干燥效应引起的自收缩常规模型, 万在龙等^[5]提出了一种预测混凝土早期开裂的分析模型, 乐建新^[6]及李小燕等^[7]对机场道面开裂机理和控制技术做了研究。国内工程应用方面, 民航和公路行业规范^[8,9]对混凝土早龄期裂缝控制和施工条件做出了规定, 但由于工程属地气候条件各异, 相关规定尚不能全部涵盖工程实际的各类情况。张戎令等^[10]、黄峰^[11]及齐红军^[12]对西北地区大风干旱大温差气候下不同养护方式对混凝土抗裂性能的影响做了部分研究, 但南方滨海地区大风湿润高温气候条件下的道面

* 通讯作者 Corresponding author: 葛红斌, 717130177@qq.com

收稿日期: 2022-07-28; 录用日期: 2022-09-15; 发表日期: 2022-12-28

抗裂性及养护措施的试验研究几乎空白。

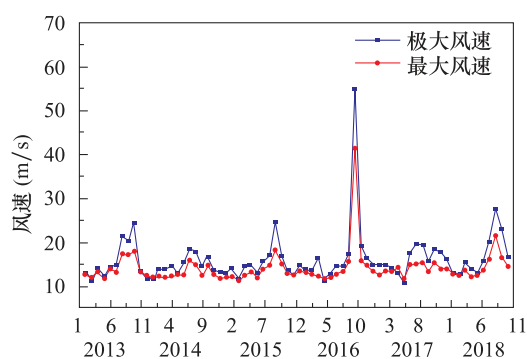
《民用机场水泥混凝土面层施工技术规范(MH 5006—2015)》^[8]指出,机场水泥混凝土面层宜避免在4级($v=5.5\text{m/s}$)以上风力及干热风天中施工,风力为4级时宜采用喷洒养生剂并加盖养护材料的方法养生,风力达到5级($v=8.0\text{m/s}$)及以上或现场气温高于 35°C 时应停止施工。规范做出上述规定是依据以往机场工程实施经验教训,但3~5级风力和 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ 高温天气下施工不可避免,由于机场跑道施工对道面的表面质量和性能要求十分严格,检查验收时若发现明显表面裂缝,须对整块板凿除重新施工,因此南方滨海地区大风湿润高温气候条件对机场水泥混凝土道面抗裂性能的影响、施工措施及养护方式选择有必要做进一步研究。

1 工程概况

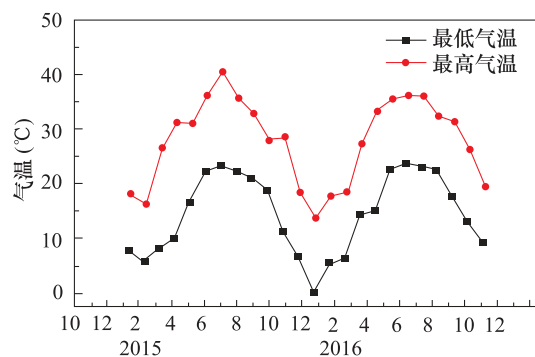
厦门新机场是新建填海机场,飞行区等级为4F,本期建设二条远距平行跑道、配套滑行道和机坪等。新机场地处厦门市翔安区大嶝岛,属亚热带海洋性季风气候,温暖湿润(图1),相对湿度常年 $55\%\sim 85\%$,年平均相对湿度 75% 左右,年平均气温 22.8°C ,夏季气温较高,平均值 30.5°C ,年平均风速 3.2m/s ,风速小于 3m/s 天数占比 45.84% , $3\sim 5\text{m/s}$ 占比 34.16% , $5\sim 7\text{m/s}$ 占比 8.62% ,大于 7m/s 占比 1.36% ,故大嶝岛3~5级风速天数占比高达 42.78% 左右。由于其复杂的海洋环境的限制,特别是在夏季施工的时候,伴随大风的高温环境下,水泥混凝土道面施工的抗大风高温开裂措施选用,关系到机场跑道的耐久性以及摩擦性能等重要性能。

2 外养护试验

混凝土养护是整个混凝土工程中耗时最长、对混凝土质量影响最大的一项工作,选择合适的养护方式对于混凝土的强度增长、耐久性和成本均有重要的影响。外养护方式一般有喷雾、洒水、带模供水、蒸汽、喷洒养护剂、覆膜养护等多种方式,机场道面最常见的是覆盖土工布洒水养护,近年来喷洒养生剂和覆盖养生膜等新型养护措施在部分机场工程中得到了少量应用。



(a) 2013.01—2018.10厦门地区风速测试



(b) 2015—2016厦门地区温度

图1 厦门地区风速和气温

Fig. 1 Wind speed and air temperature in Xiamen

2.1 室内试验

为研究滨海大风及夏季高温环境下的混凝土早期收缩及抗裂性,在室内环境模拟条件下进行混凝土早期抗裂的普通试验(图2)、喷洒覆膜养护试验(图3)。

2.1.1 试件制备

试件尺寸为 $800\text{mm}\times 600\text{mm}\times 100\text{mm}$ 混凝土平面薄板,试件参照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)中的早期抗裂试验方法制备,采用钢制模具,模具内设置7根裂缝诱导器。

(1)普通开裂试验的试件4组,每组2个试件,模拟不同风速和不同温度环境,试验工况见表1。

(2)喷洒覆膜养护试验试件4组,每组2个试件,在同一环境条件,采用机场工程最适合的土工布、养生剂和养生膜三种自然养护方式,并设置不使用任何养护材料的空白对照组,试验工况见表2。

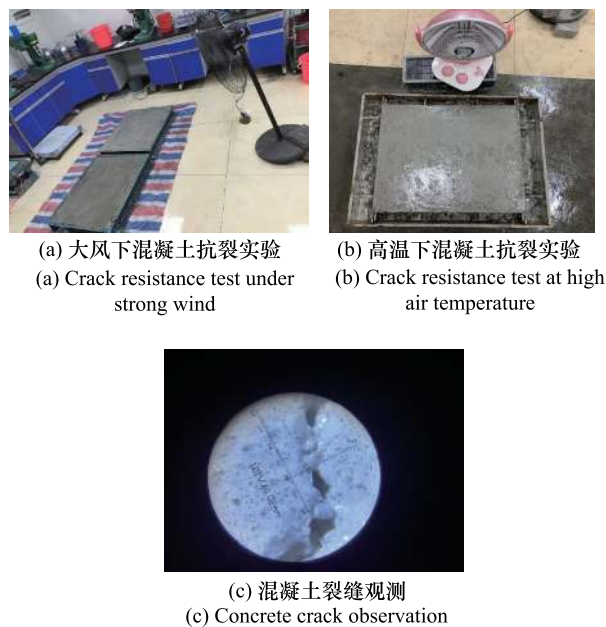


图 2 混凝土抗裂性实验
Fig. 2 Concrete crack resistance test

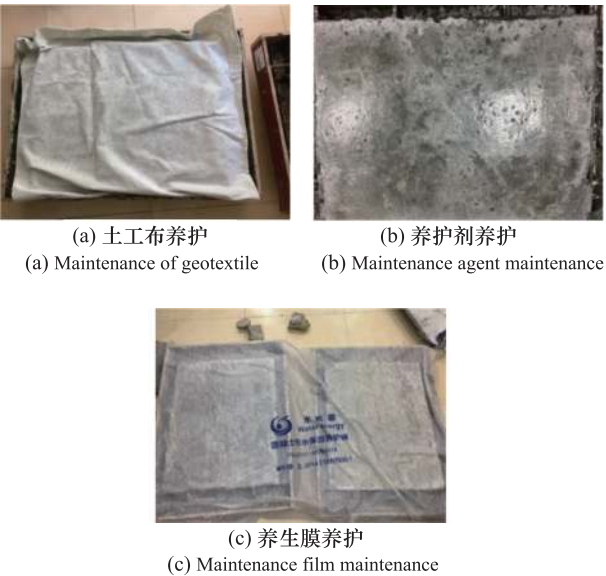


图 3 不同养护方式抗裂性试验
Fig. 3 Crack resistance test of different curing methods

表 1 不同环境下混凝土开裂实验
Table 1 Concrete cracking test under different environments

编号	风速 (m/s)	温度 (℃)	湿度 (%RH)	平均蒸发率 (kg · m ⁻² · h ⁻¹)
L-1	0	常温 20℃	60	0.03
L-2	0	高温 35℃	60	0.29
L-3	2.5	高温 35℃	60	0.33
L-4	5.0	高温 35℃	60	0.41

表 2 不同外养护材料的混凝土开裂试验
Table 2 Concrete cracking test with different external curing materials

编号	养护材料	风速 (m/s)	风力 (级)	温度 (℃)	湿度 (%RH)
P-1	空白组	5.5	4	25	60
P-2	土工布	5.5	4	25	60
P-3	养生剂	5.5	4	25	60
P-4	养生膜	5.5	4	25	60

2.1.2 试验方法

(1)试验在模拟环境下进行,采用工业风扇模拟大风环境,风扇的风速可调,记录混凝土表面中心正上方 0.1m 处风速;采用取暖器加热模拟高温环境,记录混凝土表面以上 0.5m 处温度和相对湿度,记录混凝土表面温度。

(2)混凝土浇筑至模具内以后,立即摊平至表面比边框略高,采用平板振捣器振捣,防止过振或欠振,振捣后应抹平压光,保证骨料不外露。

(3)试件成型 30min 后,立即调节风扇位置和风速,应使风向平行于试件表面和裂缝诱导器。

(4)试验时间从混凝土搅拌加水开始计算,应在(24h±0.5h)测读裂缝,裂缝长度用钢直尺测量,取裂缝两端直线距离,当一个刀口有两条裂缝时,可将两条裂缝长度相加,折算成一条裂缝,裂缝宽度采用 100 倍数读显微镜测量,测量每条裂缝最大宽度。

(5)每组分别以 2 个试件的平均开裂面积(单位面积上的裂缝数目或单位面积上总开裂面积)的算术平均值作为该组试件平均开裂面积(单位面积上的裂缝数目或单位面积上的总开裂面积)的测定值。

(6)喷洒覆膜养护试验中,养生剂组在混凝土抹平压光表面无水时,及时均匀喷洒 3 遍养生剂,30min 后成膜,全程不洒水。空白对照组和土工布组在终凝后(约 6h)洒水养护、覆盖土工布,以后每隔 6h 定时洒水保持表面湿润,养生膜组在第一次洒水后立即铺贴养生膜,以后不再洒水。24h 后观察平板实验中混凝土的早期裂缝情况,评价三种养护方式对于混凝土早期抗裂性的影响。

2.2 现场试验

2.2.1 试件制备

厦门新机场进行了现场试验段研究(图4),现场建设混凝土搅拌站,按照设计配合比生产混凝土。试验段板块为89块,面积2040m²,设计24种工况组合,其中大风高温环境下施工现场试验相关板块19块。单块试验板宽5m,板长4.5m,板厚28cm,水泥混凝土板与水稳基层设土工布隔离层,水稳基层0.4m,山皮石垫层0.5m。养护材料分为土工布、节水保湿养生膜、养生复合土工膜三种工况,试验工况和试验结果见表6。

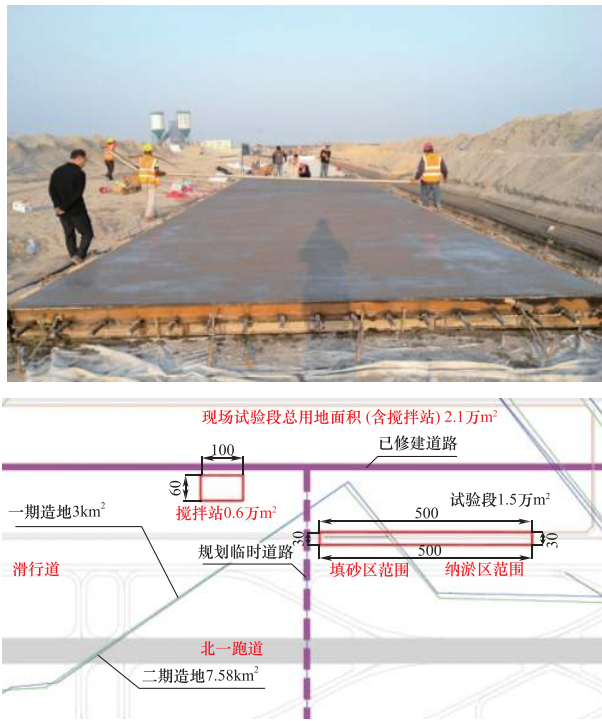


图4 厦门新机场现场研究试验段

Fig. 4 Xiamen new airport field research test section

2.2.2 试验方法

水泥混凝土道面浇筑采用机械摊铺、排式振捣施工,采用滚筒提浆、人工做面和拉毛。施工现场测定并记录现场环境参数,试验段9、10、12为正常风况,试验段11和12模拟大风工况,由于施工现场风速3~4m/s,采用工业风筒,顺风向开启,最靠近的试验段实时风力稳定在7m/s左右,远离风筒的试验段实时风速稳定在5.5m/s左右。混凝土道面浇筑施工完成后按各分组要求进行养护作业,7天后观察道面裂缝,测量裂缝宽度和长度。

2.3 结果与讨论

2.3.1 普通开裂试验

普通开裂试验结果见表3,提高风速或是升高温度都会导致混凝土单位总开裂面积上升,大风高温下的混凝土早期开裂情况最为严重。风速为5.0m/s高温环境条件下,混凝土的单位总开裂面积为150.93mm²/m²,常温无风下的单位总开裂面积仅为36.99mm²/m²。风速加大会提高表面水分蒸发速率,温度升高会加快混凝土的水化速率、升高水化相体积。风速加大与温度的上升同时作用,蒸发速率与水化速率同时提高,混凝土表面失水更快。在失水作用下毛细孔与胶凝孔发展为较大毛细管压力,在混凝土内部复杂的毛细管体系作用下,混凝土内部颗粒产生收缩力,导致混凝土裂缝的出现。L-1与L-2相比,虽然两个工况的蒸发率相差较大,但是单位总开裂面积却相差不大,因为高温下混凝土的抗拉强度增长快,可以抵消一部分的毛细压力。

表3 混凝土早期开裂观测结果

Table 3 Observation results of concrete early cracking

编号	开裂数量	最大宽度(mm)	平均开裂面积(mm ²)	单位总开裂面积(mm ² /m ²)	总开裂长度(cm)
L-1	3	0.23	5.92	36.99	19.6
L-2	3	0.25	6.79	42.43	22.7
L-3	4	0.27	10.62	88.43	40.1
L-4	5	0.30	14.49	150.93	58.4

试验证明大风对于混凝土的早期抗裂影响要大于高温。表面水分蒸发率与温度、湿度和风力有

关,单纯控制风力是不够的,现场蒸发率可作为混凝土早期开裂的控制指标。在实际工程环境中要

注意监测现场温湿度、风速以及蒸发率等参数,若施工现场环境较恶劣,建议通过搭设挡风棚、遮阳棚等相应措施以保证道面混凝土的质量,超过规范限值,应予停工。

针对实验结果,引入裂缝降低系数,以空白组作为对比混凝土,对养护材料的抗裂性能作用进行评价:

$$\eta = \frac{A1 - A2}{A1} \tag{1}$$

式中: η 为裂缝降低系数,A1 为空白组试件的单位总开裂面积,A2 为养护条件下试件的单位总开裂面积。 η 越接近 1,说明养护方式对于抗裂的贡献越大。

根据计算出的 η ,可以参照表 4 对混凝土裂缝进行评级。

表 4 混凝土裂缝降低系数和防裂效能等级对照表

Table 4 Comparison table of concrete crack reduction coefficient and crack prevention efficiency grade

防裂效能等级	评定标准
一级	$\eta \geq 0.85$
二级	$0.70 \leq \eta < 0.85$
三级	$0.50 \leq \eta < 0.70$

表 5 不同外养护条件下混凝土早期开裂结果

Table 5 Concrete early cracking results under different external curing conditions

养护材料	开裂数量	最大宽度 (mm)	平均开裂面积 (mm ²)	单位总开裂面积 (mm ² /m ²)	总开裂长度 (cm)	裂缝降低系数	抗裂等级
空白组	5	0.34	5.01	52.19	22.1	—	—
土工布	1	0.08	3.32	6.92	8.3	0.867	一级
养生剂	2	0.14	2.3	9.58	7.6	0.816	二级
养生膜	1	0.08	1.4	2.92	3.5	0.944	一级

2.3.3 现场试验

现场试验结果(表 6)表明,在大风和高温天气下,合理选择养护方式,可以避免产生表面裂缝。同时证明了单纯采用节水保湿养生膜并不可靠,由于没有覆盖隔热,高温天气下仍然可能产生裂缝,

2.3.2 喷洒覆膜养护试验

不同外养护材料下混凝土早期开裂结果见表 5。可以看出,空白组混凝土单位总开裂面积达到 52.19mm²/m²,裂缝条数也是最多。采用养护材料的混凝土抗裂性能较自然养护有很大的提升,三种养护材料中,节水养生膜养护下,混凝土单位总开裂面积仅为 2.92mm²/m²,较土工布与养生剂分别下降了 57.80%和 69.52%。养生剂与土工布的单位总开裂面积仅分别为 9.58mm²、6.92mm²。与空白组对比,三种养护材料中,节水养生膜的裂缝降低系数 0.944 为最大,其次为土工布 0.867,再次为养生剂 0.816。试验发现,土工布的防裂性能与喷洒养生剂相当,部分指标甚至优于养生剂,由于土工布具有保温隔热作用,这是养生剂无法实现的,因此土工布仍然可以作为低成本养护措施的首选。节水养生膜是一种新型养护材料,它不仅能够抑制混凝土表面水分的蒸发,其存储在养生膜内部的水分会根据混凝土湿度的变化进行及时的水分补给,达到内外湿度的平衡,是一种“动态”的养护材料,其效果也是最好的。

养生复合土工膜是保湿膜和土工布的复合体,实践证明效果良好。正常天气下施工,采用土工布养护方式可以达到要求,在大风高温不利天气条件下施工,应采用养生复合土工膜或节水保湿膜加覆盖土工布方式,定时洒水降低表面温度。

表 6 现场养护试验混凝土早期开裂情况

Table 6 Concrete early cracking in field curing test

试验段	面板编号	外加剂	风力	大气环境	养护方式	裂缝情况
试验段⑨	57 #、59 #、61 #、63 #	聚羧酸高效减水剂	正常风况 3.4~5.4m/s	21℃ 65.5%RH	土工布	57 #板出现 4 条干缩裂缝。63 #板出现 3 条干缩裂缝

续表

试验段	面板编号	外加剂	风力	大气环境	养护方式	裂缝情况
试验段⑩	60 #、62 #、64 #	无	正常风况 0.8m/s	35.2℃ 56.3%RH	土工布	未发现
试验段⑪	65 #、67 #、69 #、 71 #	无	大风工况 5.5m/s	33.5℃ 53.7%RH	节水保湿 养生膜	67 #板出现 2 条干缩裂缝和 1 条 横向塑性裂缝
试验段⑫	66 #、68 #、70 #、 72 #	无	大风工况 5.5m/s	33.5℃ 53.7%RH	养生复合 土工膜	未发现
试验段⑬	73 #、75 #、77 #、 79 #	无	正常风况 0.5m/s	36.2℃ 55.8%RH	土工布	未发现

3 内养护试验

内养护技术是一种新兴的养护方式,指在混凝土内部加入具有吸水能力的材料,当混凝土内部湿度下降的时候释放储存的富余水分,从而保持混凝土内部较高的湿度。目前使用的内养护材料主要有高分子吸水树脂(SAP)和多孔轻骨料(LWA)。高分子吸水性树脂 SAP 是一种三维网状结构^[13],其中分布着许多的离子基因,当水分子进入这些结构后会产生氢键,从而使水分被牢牢锁在网状结构之中。由于网状结构的特殊弹性,SAP 能够吸收自身几十倍、几百倍甚至上千倍的离子水,吸水后在外表上呈现出胶凝状态,而且在外压力作用下,水也不容易从中挤出,故具有高吸水性、高吸水倍率和保水性好的优点。

3.1 SAP 配合比试验研究

SAP 作为抗裂外加剂,施工配合比主要指标为 SAP 的粒径、掺量、附加水胶比。

3.1.1 不同粒径试验

不同粒径的 SAP 吸收水分的能力存在差别,SAP 吸水能力随粒径增大而加强。采用 30 目($600\mu\text{m}$)~180 目($83\mu\text{m}$)粒径的 SAP(掺量 0.3%,附加水灰比为 0.02)进行早期水化热的影响实验,实验结果见图 5,三组的放热峰值出现的时间随着目数的增大而增大,峰值也逐渐增大,实验表明 30~60 目的 SAP 总体的水化速率最低。

3.1.2 不同掺量试验

选取 30~60 目 SAP,引入水倍率为 20 倍

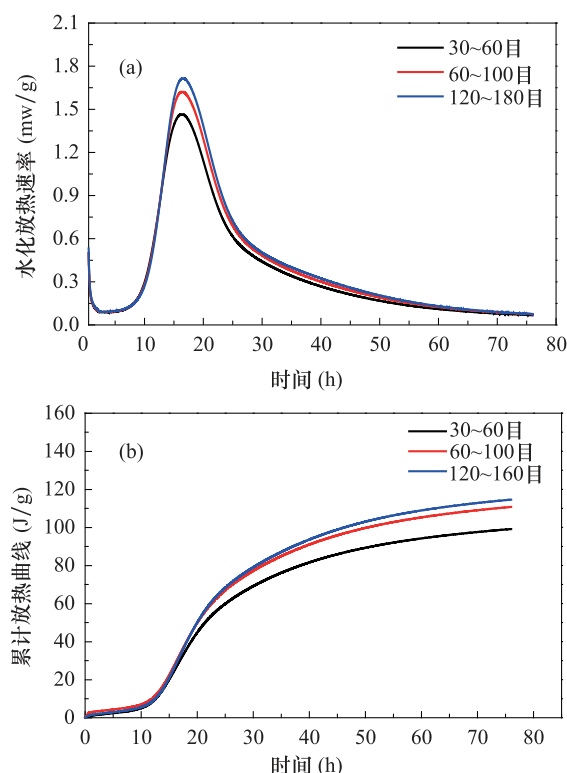


图 5 不同粒径的水化放热时程曲线(a)和累计放热曲线(b)

Fig. 5 Heat release time history curve and cumulative heat release curve of hydration with different particle sizes

引水量,掺量为 0.1%、0.2%、0.3%,实验结果见图 6。早期水化累计放热量和水化速率均随着 SAP 掺量的增大呈现先减小后增大的规律,SAP 掺量为 0.2% 的水泥水化累计放热量为最小。

对 SAP 混凝土进行性能测试,设计配合比按表 7,测试结果见图 7 和表 8。可见掺量增大,坍落度减小、维勃稠度增大,混凝土抗折强度降低。由图 8 可以看出,混凝土的早期收缩速率较大,随着时间的推进,逐渐减缓。

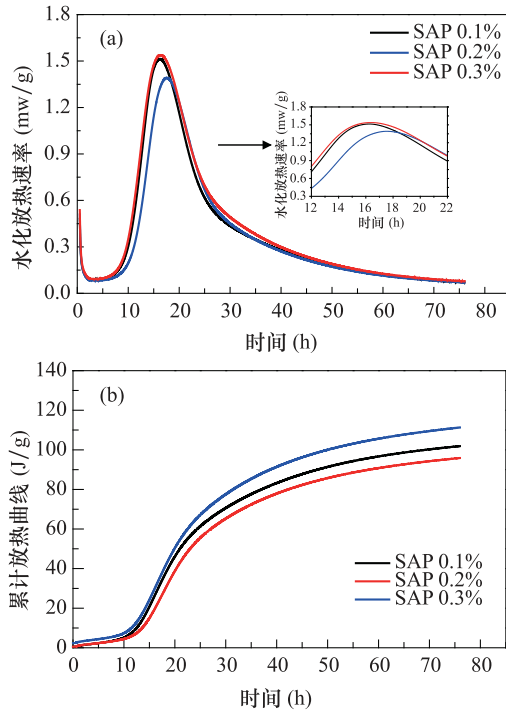


图 6 不同掺量的水化放热时程曲线(a)和累计放热曲线(b)

Fig. 6 Time history curve and cumulative heat release curve of hydration with different mixing amounts

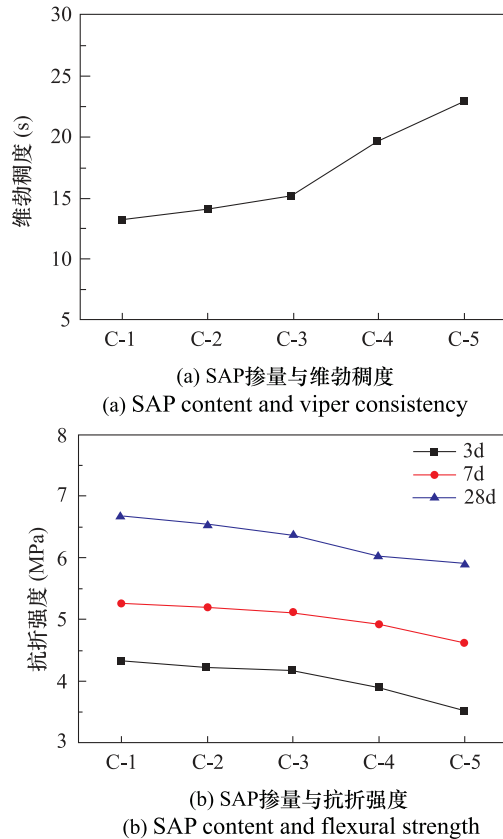


图 7 SAP 掺量与混凝土性能

Fig. 7 Mixing amount of SAP and concrete performance

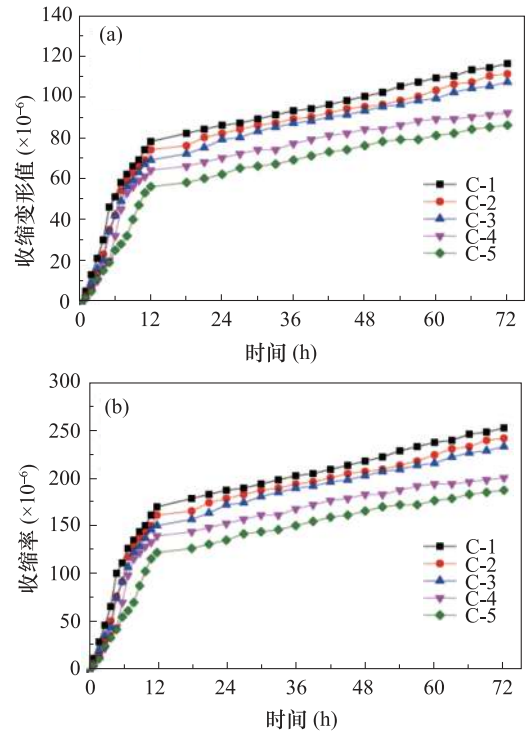


图 8 不同掺量的混凝土收缩变形值(a)和收缩率(b)

Fig. 8 Shrinkage deformation value and shrinkage rate of concrete with different mixing amounts

掺量大的 SAP 对于混凝土早期收缩的抑制效果较好^[14]。SAP 的掺量越大,吸收的水分越多,存储在自身的水分也更多,在水化反应后期,补充缺失水分的能力也越大;较高的 SAP 掺量,在混凝土中分布较为广泛,释水补充的有效面积也越大,相对于低掺量混凝土,其能养护的范围更广,养护的效果也越好,但是高掺量的 SAP 会造成混凝土的强度下降。

弹强比是目前评价混凝土抗裂性能中使用比较广泛的指标,弹强比越小,混凝土抗裂性越好。以弹强比理论为基础,采用混凝土弯拉强度代替抗压强度,并考虑早期混凝土的收缩效应,得出混凝土早期抗裂系数 K 和抗裂性比较系数 K/K_0 。

$$K = \frac{E \times \epsilon}{ft} \quad (2)$$

式中: K 为混凝土抗裂系数; E 为混凝土龄期(t)的弹性模量, GPa; ϵ 为混凝土龄期(t)的收缩变形率, $\times 10^{-6}$; ft 为混凝土龄期(t)的抗折强度, MPa; K_0 为基准混凝土的 K 值。

对不同 SAP 掺量下的混凝土抗裂性进行评价, 计算早期抗裂系数见表 9。在固定 0.02 的附加水灰比下,同时考虑混凝土抗折强度降低不超过 10% 的条件,SAP 掺量为 0.2%的混凝土早期抗裂性系

数最小,为 924.948,不掺 SAP 的混凝土早期抗裂系数最大,为 1101.52。掺入 SAP 可以提高混凝土的早期抗裂性,且 SAP 掺量为 0.2%时,混凝土的早期抗裂性能达到最佳。

表 7 混凝土试验配合比
Table7 Concrete test mix proportion

编号	水胶比	附加水胶比	SAP 掺量(占胶凝材料%)	外加剂
C-1	0.4	0.02	0	1%
C-2			0.05	
C-3			0.1	
C-4			0.2	
C-5			0.3	

表 8 不同掺量 SAP 内养护新拌混凝土工作性能测试结果
Table 8 Working performance test results of fresh concrete cured in SAP with different mixing amounts

编号	坍落度(mm)	含气量(%)	维勃稠度(s)	抗折强度(MPa)		
				3d	7d	28d
C-1	54	3.7	13.2	4.32	5.26	6.68
C-2	49	3.8	14.1	4.22	5.19	6.52
C-3	38	3.6	15.2	4.16	5.12	6.38
C-4	26	3.5	19.7	3.90	4.92	6.01
C-5	11	3.7	22.9	3.50	4.62	5.89

表 9 不同 SAP 掺量的混凝土早期抗裂系数
Table 9 Concrete early crack resistance coefficient with different mixing amounts of SAP

编号	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
E(GPa)	18.79	18.47	18.19	17.92	17.65
K	1101.52	1061.018	1022.182	924.948	949.620
K/K0	1	0.963	0.928	0.840	0.862

3.1.3 不同引水量试验

内养护引入水量关乎 SAP 内养护的效果好坏, 对于养护效果有着重要的影响。采用的基准水灰比为 0.4,根据 Powers 体积模型^[15],水泥浆体中的水分成三类:毛细孔水(自由水)、胶凝水以及化学结合水,水泥浆体中只有自由水能不受约束地提供与水泥水化,物理结合水在自由水耗尽时也会有阻碍地提供一些水分。因此,理论上说,当水灰比超过 0.42 时,水泥浆体内仍存在自由水。但是当水灰比低于 0.42 的条件下,自由水完全耗尽,物理结合水并不能完全提供水化反应所需的用水量,以便

维持内部湿度的稳定。内部湿度降至某一值时,水化反应也随即停止。计算得出水灰比为 0.4 时,附加水胶比为 0.02。根据计算得出的理论附加水胶比,研究不同附加水灰比(0、0.02、0.04)对于 SAP 内养护的影响。

SAP 的掺入方法主要有干掺和湿掺,干掺就是将干燥的 SAP 与材料进行搅拌后在加入试验用水,湿掺则是将 SAP 在水中吸水后在加入材料中。由于 SAP 吸水后会团聚在一起形成胶凝状态,加入混凝土中拌和不易分散,本试验采用干掺,先加入干燥的 SAP,待与材料充分混匀后,再加入试验需要的用水进行拌和。根据表 10 配合比,混凝土的性能

测试结果如图 9 所示。

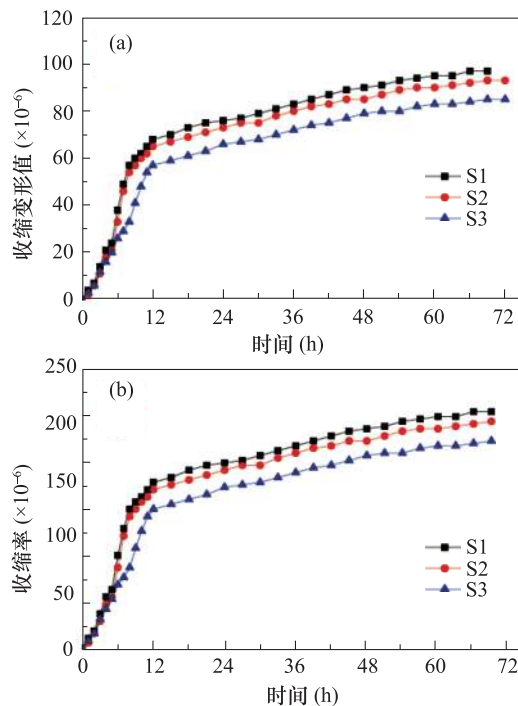


图 9 不同附加水胶比的混凝土收缩变形值(a)及收缩率(b)
Fig. 9 Shrinkage deformation value and shrinkage rate of concrete with different additional water-binder ratios

引入内养护水的混凝土,随着内养护水量的增加,SAP 的吸水量增大,存储在 SAP 内部的水分增加,当水化反应和水分的蒸发造成混凝土内部相对湿度减小时,SAP 将会释放水分,保持内部湿度平衡,防止因毛细管压的增大而出现混凝土裂缝。附加水胶比的增大在一定程度上有助于加强混凝土的减缩作用,但引水量过高将会造成毛细孔的增多,反而会增长混凝土 28d 的收缩^[16]。

掺量与附加水灰比的增大,能提高混凝土的减少收缩的效果,但由于混凝土的强度与 SAP 掺量、与附加水胶均呈负相关的关系,为保证混凝土强度,应选择合适 SAP 掺量与附加水胶比。计算不同附加水胶比下混凝土早期抗裂系数,当 SAP 掺量为 0.2% 时,附加水胶比为 0.04 的混凝土早期抗裂系数最小,为 866.762(表 11)。随着附加水灰比的增大混凝土早期收缩系数减小,早期抗裂性提高,但水灰比增大对于混凝土的强度以及耐久性造成的负面影响较大,因此附加水胶比 0.02 是较为合适的选择。

表 10 混凝土试验配合比

Table 10 Concrete test mix proportion

编号	水胶比	附加水胶比	SAP 掺量 (占胶凝材料%)	外加剂
S1			0	0.2
S2	0.40		0.02	0.2
S3			0.04	0.2

表 11 不同附加水胶比下混凝土早期抗裂系数

Table 11 Early crack resistance coefficient of concrete under different additional water-binder ratios

编号	S1	S2	S3
E(GPa)	18.09	17.82	17.29
K	942.476	919.786	866.762
K/K0	1	0.976	0.920

3.2 SAP 混凝土微观形貌分析

采用 SEM 扫描电镜对 SAP 混凝土微观形貌进行观测,SAP 在失水后容易形成近乎小球的小孔(图 10a),经过 28d 龄期,SAP 周围包裹着较多的层状 Ca(OH)₂ 以及针状的 Aft 等水化产物(图 10b),这说明 SAP 可以释放储存在自身内部的水分,保持周围试件的湿度,促进水化反应的持续进行。随着 SAP 掺量的增大,混凝土中释水残留孔的数量增多(图 10c、10d)。

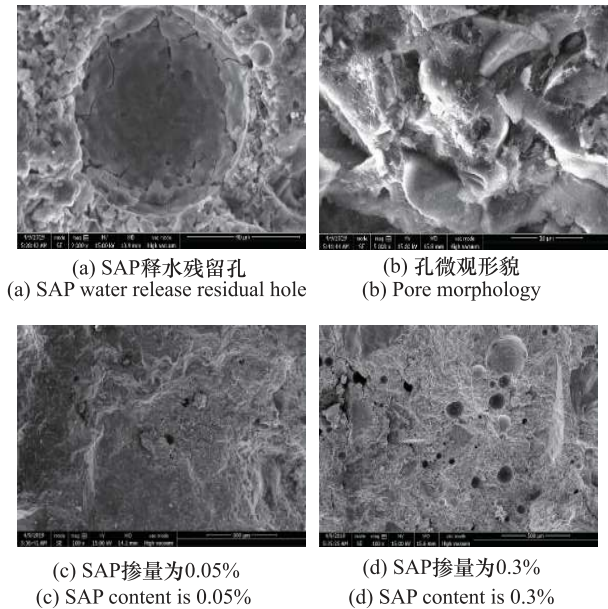


图 10 SAP 混凝土 28d 微观形貌

Fig. 10 28d micro morphology of SAP concrete

4 结论

(1)当混凝土表面的风力过大或温度过高时,水分过快蒸发,混凝土结构产生紧缩,容易形成表面裂缝,大风对于混凝土的早期抗裂影响要大于高温。

(2)养护方式对于提高混凝土早期抗裂性能十分重要,室内实验比较土工布、养护剂和养生膜三种养护材料,节水养生膜养护下的混凝土单位总开裂面积较土工布与养护剂分别下降了 57.80% 和 69.52%,性能突出。现场试验表明,单纯采用节水保湿养生膜并不可靠,由于没有覆盖隔热,高温天气下仍然可能产生裂缝,养生复合土工膜是保湿膜和土工布的复合体,实践证明效果最好。

(3)混凝土施工掺入 SAP,能明显降低混凝土早期自收缩的发展,对提高道面表面抗裂性带来有利影响。SAP 可以降低水化反应的速率,对水化反应具有一定的抑制作用,水化反应速率随着掺量的增加,呈现先减小后增大的规律。但随着 SAP 掺量的增加,混凝土的强度都有一定的下降,而且掺量越多,这种下降的幅度越大;随着附加水胶比的增大,混凝土的强度虽下降,但和易性得到改善,早期抗裂性得到提高。

(4)养护措施推荐养生复合土工膜或节水保湿膜加覆盖土工布,定时洒水。为进一步提升水泥混凝土抗裂性能,可联合内养护方式,在混凝土内掺入 SAP,推荐采用 30~60 目 SAP,掺量为 0.2%,附加水胶比为 0.02。

致谢:福州大学胡昌斌教授为本研究提供试验帮助,在此予以致谢。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Franz-Josef Ulm, Olivier Coussy. Modeling of thermo-chemo-mechanical couplings of concrete at early ages [J]. Journal of Engineering Mechanics, 1995, 121(7): 785-794.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(1995\)121:7\(785\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(1995)121:7(785))
- [2] Rahman M K, Baluch M H, Al-Gadhib A H. Modeling of shrinkage and creep stresses in concrete repair[J]. ACI Materials Journal, 1999, 96(5): 542-551.
- [3] 朱伯芳. 大体积混凝土温度应力与温度控制[M]. 北京: 中国电力出版社, 1999.
- [4] 蒋正武, 孙振平, 王培铭. 水泥浆体中自身相对湿度变化与自收缩的研究[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(4): 345-349.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2003.04.002>
- [5] 万在龙, 袁勇. 混凝土早期温度和收缩变形的数值模拟[C]. 第十届全国工程设计计算机应用学术论文集. 2000: 350-353.
- [6] 乐建新. 机场水泥混凝土道面开裂机理理论研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2008.
<https://doi.org/10.7666/d.d053167>
- [7] 李小燕, 高培伟. 机场道面开裂机理及控制技术的研究[J]. 江苏建材, 2006(02): 46-48.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-5538.2006.02.018>
- [8] 中国民用航空局. 民用机场水泥混凝土面层施工技术规范[S]. 中国民用航空局, 2015.
- [9] 中国交通运输部. 公路水泥混凝土路面设计规范[S]. 中国交通运输部, 2011.
- [10] 张戎令, 万通, 康健, 等. 干旱气候下不同养护方式对混凝土抗裂性能的影响[J]. 长江科学院院报, 2019, 36(09): 146-149, 160.
<https://doi.org/10.3969/10.11988/ckyyb.20180200>
- [11] 黄峰. 大风干旱大温差地区高性能混凝土养护工艺[C]. 第二十届全国桥梁学术会议论文集(下册), 2012: 207-211.
- [12] 齐红军. 强风大温差戈壁地区高性能混凝土施工技术[J]. 铁道工程学报, 2016, 33(01): 97-101.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-2106.2016.01.019>
- [13] 杨进. 高吸水树脂内养护混凝土的微观结构与性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [14] 周航. 自密实自养护混凝土研制及性能试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [15] Powers T C, Brownyard T L. Studies of the physical properties hardened portland cement paste[J]. Journal Proceeding of American Concrete Institute, 1946, 43(9): 101-132.
<https://doi.org/10.14359/15302>
- [16] 钟佩华. 高吸水性树脂(SAP)对高强混凝土自收缩性能的影响及作用机理[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.

Investigation on Surface Crack Resistance and Curing Measures of Airport Cement Concrete Pavement during Construction in Strong Wind and High Temperature Weather

GE Hongbin^{1,2}

(1. Xiamen Iport Group, Xiamen 361000, China; 2. Panport Airport Construction, Xiamen 361000, China)

Abstract: The airport cement concrete pavement is prone to surface shrinkage cracks during construction under strong wind and high temperature conditions. Based on this, in this paper, the influence effects and mechanisms of curing methods on early shrinkage and crack resistance of concrete were investigated through indoor tests to simulate strong wind environment and high temperature environment in summer, and the applicability of different curing methods in engineering practice was verified by on-site experiments. The indoor experiment results demonstrated that the concrete was more prone to cracks under strong wind than under high temperature. The indoor and on-site experimental results showed that it was difficult to ensure a crack-free concrete surface by employing traditional geotextile, simply spraying curing agent or using only water-saving moisturizing curing film, among them, utilizing composite geotextile curing film has the best anti crack effect. In addition, incorporating polymer water absorbent resin enables the concrete to be cured internally, so it can be used as a supplementary curing measure to further improve the crack resistance of concrete in strong wind and high temperature weather.

Keywords: Airport pavement; cement concrete; surface cracks; maintenance methods

DOI: 10.48014/ems.20220727001

Citation: GE Hongbin. Investigation on surface crack resistance and curing measures of airport cement concrete pavement during construction in strong wind and high temperature weather[J]. Engineering Materials and Structures, 2022, 1(2): 24-34.

Copyright © 2022 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



预应力型钢混凝土框架恢复力特性研究

姜小琴¹, 刘嘉琪^{2,*}, 王 琨²

(1. 扬州市市政设施管理中心, 扬州 225000;
2. 扬州大学建筑科学与工程学院, 扬州 225000)

摘要:在合理选用材料本构模型的基础上, 分别使用 ABAQUS 和 OpenSEES 有限元软件, 构建了单榀预应力型钢混凝土框架数值模型, 并进行了单调和滞回受力全过程数值分析, 分析了该类型框架结构的滞回特征。通过参数分析, 确定了影响此类框架滞回特性的主要参数, 并由此建立了恢复力模型。研究结果显示: 通过 ABAQUS 软件构建的数值模型可以直观反映框架的破坏形态和应力分布, 模拟峰值荷载为 191kN, 与试验误差为 10%; 通过 OPENSEES 有限元软件构建的数值模型能够从宏观反映框架的耗能能力, 模拟峰值荷载为 186kN, 与试验误差为 12%; 轴压比和长细比都是预应力型钢混凝土构件的敏感性参数, 试件的承载能力随着设计轴压比的增大而增大, 随着长细比的增大而降低, 但过小的长细比导致试件破坏较快, 不利于试件的延性; 预应力作用对滞回曲线的延性影响并不明显; 根据截面力学性能、构件几何参数, 通过线性回归手段构建的恢复力模型可以良好拟合该类型框架的滞回特性。

关键词:预应力; 型钢混凝土; 组合框架; 有限元分析; 恢复力模型

DOI:10.48014/ems.20231207001

引用格式:姜小琴, 刘嘉琪, 王琨. 预应力型钢混凝土框架恢复力特性研究[J]. 工程材料与结构, 2024, 3(1): 14-24.

0 引言

预应力型钢混凝土构件相比于普通钢筋混凝土构件具备抗震性能高、荷载承受能力强的优势, 在实际施工中获得了广泛的使用, 特别是超大跨度和套建增层框架构件中^[1-4]。恢复力模型作为描述结构或构件在荷载作用下结构力与结构变形关系的一种数学模型, 能较全面的体现其抗震性能, 被国内外学者广泛研究。

目前, 薛伟辰等^[5]建立了预应力钢骨混凝土梁关于弯矩与转角参数的恢复力模型; 葛继平^[6]通过回归分析的手段构建了由方钢管混凝土柱与钢梁组成的半刚性节点的弯矩-转角恢复力模型; 张继

承^[7]建立了 T 型钢管混凝土框架的恢复力模型; 胡立黎^[8]分析得出了钢筋混凝土深梁填充钢框架的三折线恢复力模型。可以看出, 国内外学者对于恢复力模型的研究较为充分, 主要涵盖了梁、柱、框架。但对于本文提出的新型型钢混凝土框架结构恢复力模型的研究还较为匮乏。

因此, 本文将建立单榀预应力型钢混凝土框架有限元模型, 与先前所做实验加以对比。利用 ABAQUS 软件中三维实体单元所构建的模型, 探讨了其破坏形态与应力分布。通过用 OpenSEES 软件中纤维梁、柱单元所构建的模型进行参数分析, 以探讨预应力型钢混凝土框架的抗震特性, 并利用理论分析出此类单榀组合框架的荷载-位移恢

* 通讯作者 Corresponding author: 刘嘉琪, lpjinqaz@163.com

收稿日期: 2023-12-07; 录用日期: 2024-01-08; 发表日期: 2024-03-28

基金项目: 本项研究得到了国家自然科学基金项目预制预应力桁架式钢骨砼框架承载性能研究(资助号 51578478)的资助。

复力模型,并与数据计算结果比较,为结构弹塑性动力分析的简化提供了帮助。

1 试验概况

文献^[9,10]进行了框架抗震性能试验。试件尺寸及配筋如图 1 所示。框架梁内置焊接 H 型钢尺寸为 HN130mm×50mm×4mm×8mm, 预应力钢筋直径为 12.7mm, 居中布置。为方便预应力筋的居中布置, 焊接 H 型钢腹板偏置于一侧。柱内配置焊接 H 型钢的尺寸为 HN130mm×110mm×4mm×10mm。梁柱内纵筋均采用 HRB400 钢筋, 焊接 H 型钢所采用的钢板强度等级均为 Q235 级, 箍筋强

度等级均为 HPB235。试件采用现场浇注,实测混凝土立方体抗压强度为 $f_{cu} = 41.0\text{MPa}$,棱柱体抗压强度为 $f_c = 27.21\text{MPa}$,实测直径为 14mm、12mm 和 6mm 的钢筋的屈服强度 f_y 分别为 398MPa、487MPa 和 305MPa,实测厚度为 4mm、8mm、10mm 的钢板的屈服强度 f_a 分别为 360MPa、295MPa 和 336MPa。

试验加载方案如图 2 所示。两个竖向集中荷载均作用于框架梁上,大小为 40kN,并在加载过程中保持恒定。之后,水平低周往复荷载沿框架梁轴线施加。加载制度为力位移混合控制加载,如图 3 所示。

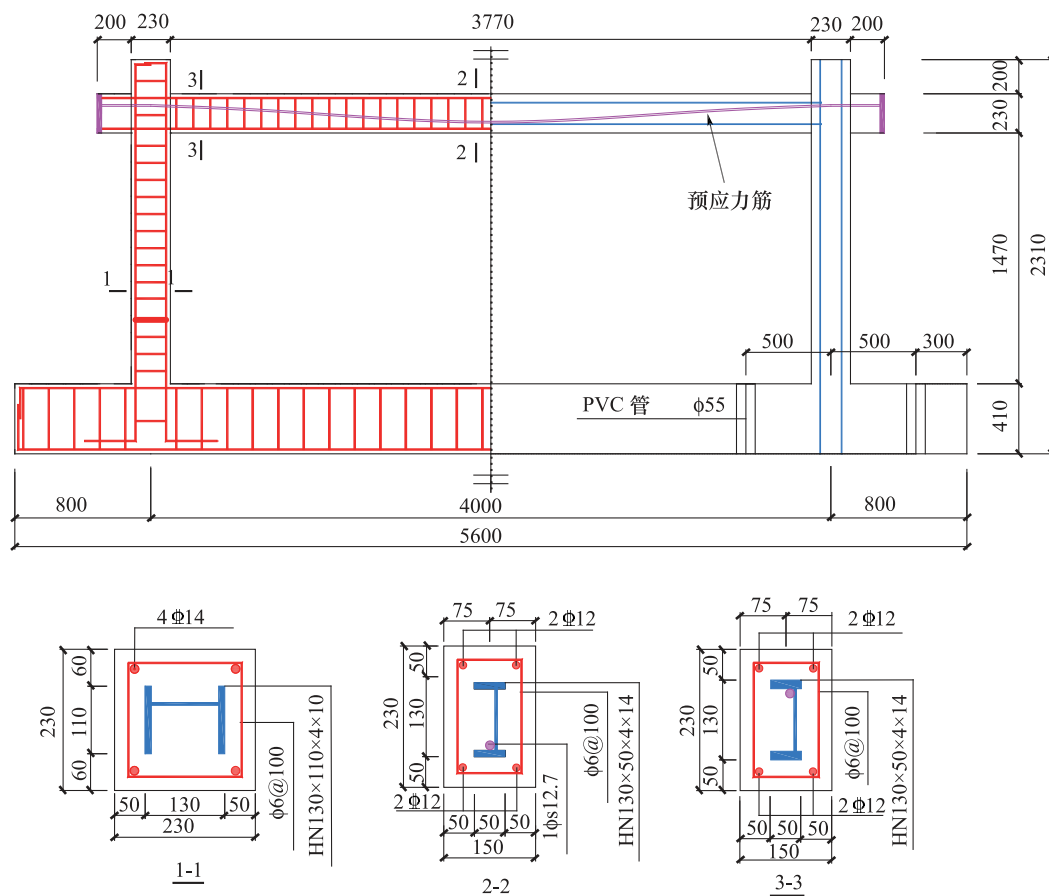


图 1 预应力型钢混凝土框架具体参数示意图 (mm)

Fig. 1 Schematic diagram of the specific parameters of the prestressed steel and concrete frame(mm)

2 有限元模拟

为充分研究该类型框架在水平荷载下的抗震性能,本文通过 ABAQUS 软件建立数值模型,并开展细致的力学性能分析。

2.1 有限元模型的建立

2.1.1 材料本构关系

本文将预应力型钢混凝土框架梁柱截面的混凝土分为箍筋约束区和保护层两个部分,如图4所示。

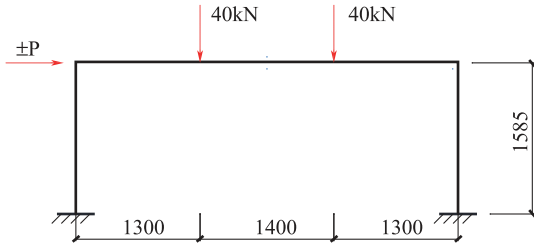


图2 加载受力简图

Fig. 2 Schematic diagram of loading scheme

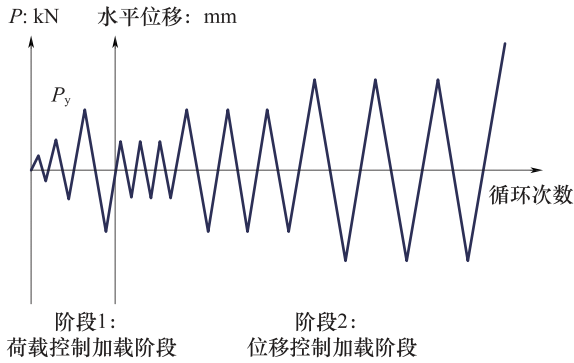


图3 加载制度示意图

Fig. 3 Schematic diagram of loading regime

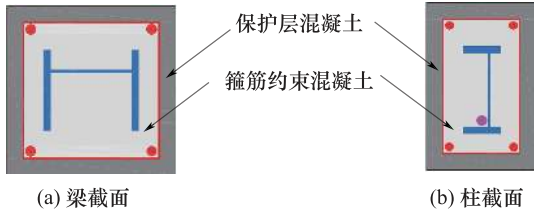


图4 梁柱截面划分

Fig. 4 Section division of beam and column

在模拟中,对于约束混凝土的本构关系,采用韩林海^[1]提出的模型,按式(1)~式(6)计算。

$$\sigma_c = \begin{cases} \sigma_{c0} \frac{k(\epsilon_c/\epsilon_{c0})}{k-1+(\epsilon_c/\epsilon_{c0})^k} & \epsilon_c \leq \epsilon_{c0} \\ \sigma_{c0} - E_{des}(\epsilon_c - \epsilon_{c0}) & \epsilon_c > \epsilon_{c0} \end{cases} \quad (1)$$

$$k = \frac{E_c}{E_c - \left(\frac{\sigma_{c0}}{\epsilon_{c0}}\right)} \quad (2)$$

$$E_{des} = \frac{0.15\sigma_{c0}}{\epsilon_{0.85} - \epsilon_{c0}} \quad (3)$$

$$\sigma_{c0} = f'_c \quad (4)$$

$$\epsilon_{c0} = 0.00245 + 0.0122f \frac{\rho_h f_{yh}}{f'_c} \quad (5)$$

$$\epsilon_{0.85} = 0.225\rho_v \sqrt{\frac{B_c}{s}} + \epsilon_{c0} \quad (6)$$

式中, f'_c 为混凝土圆柱体抗压强度, ϵ_{c0} 为峰值压应变, ρ_h 为体积配箍率, f_{yh} 为箍筋屈服强度, s 为箍筋间距, B_c 为箍筋所圈范围内部混凝土的宽度。

对于其余混凝土部分,其本构关系采用 GB 50010—2010 中双参数本构模型^[12],按式(7)、(8)计算。

$$\sigma_c = \begin{cases} f_c \left[\alpha_a \frac{\epsilon_c}{\epsilon_{c0}} + (3-2\alpha_a) \left(\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{c0}} \right)^2 + (\alpha_a - 2) \left(\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{c0}} \right)^3 \right] & \epsilon_c < \epsilon_{c0} \\ f_c \frac{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{c0}}}{\alpha_d \left(\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{c0}} - 1 \right)^2 + \frac{\epsilon_c}{\epsilon_{c0}}} & \epsilon_c \geq \epsilon_{c0} \end{cases} \quad (7)$$

$$\sigma_t = \begin{cases} f_t \left[1.2 \frac{\epsilon_t}{\epsilon_{t0}} - 0.2 \left(\frac{\epsilon_t}{\epsilon_{t0}} \right)^6 \right] & \epsilon_t < \epsilon_{t0} \\ f_t \frac{\frac{\epsilon_t}{\epsilon_{t0}}}{\alpha_t \left(\frac{\epsilon_t}{\epsilon_{t0}} - 1 \right)^{1.7} + \frac{\epsilon_t}{\epsilon_{t0}}} & \epsilon_t \geq \epsilon_{t0} \end{cases} \quad (8)$$

式中, f_c 为混凝土抗压强度, α_a 、 α_d 为受压本构曲线上、下降段参数, f_{t0} 为混凝土抗拉强度, ϵ_{t0} 为 f_t 相应的混凝土峰值拉应变, α_t 为单轴受拉下降段参数。

在混凝土应力达到抗压或抗拉强度之前,不考虑其损伤。在达到抗压或抗拉强度之后的下降段,混凝土损伤指标 d 按公式(9)计算^[13]。

$$d = 1 - \frac{\sigma}{f} \quad (9)$$

式中, f 为抗压或抗拉强度, σ 为混凝土受压或受拉应力。

梁柱内 H 型钢、纵筋和箍筋的单轴应力-应变关系均按式(10)计算。预应力筋部分采用郑文忠^[14]提出的本构关系模型,按式(11)计算。

$$\sigma_s = \begin{cases} f_y & \epsilon_y \leq \epsilon_s \\ E_s \epsilon_s & \epsilon'_y < \epsilon_s < \epsilon_y \\ f'_y & \epsilon_s \leq \epsilon'_y \end{cases} \quad (10)$$

$$\sigma_p = \begin{cases} E_{p1} \epsilon_p & \epsilon_p \leq \epsilon_{p1} \\ f_{p1} + E_{p2}(\epsilon_p - \epsilon_{p1}) & \epsilon_{p1} < \epsilon_p < \epsilon_{p2} \\ f_{p1} + E_{p3}(\epsilon_p - \epsilon_{p2}) & \epsilon_{p2} \leq \epsilon_p < \epsilon_{p3} \end{cases} \quad (11)$$

式中, f_y 、 f'_y 分别为抗拉和抗压屈服强度, E_s 为钢材的弹性模量, ϵ_y 、 ϵ'_y 分别为抗拉和抗压屈服应变;

E_{p1} 、 E_{p2} 分别为弹性和非弹性阶段的刚度, E_{p3} 为屈服刚度, f_{p1} 、 ϵ_{p1} , f_{p2} 、 ϵ_{p2} , f_{p3} 、 ϵ_{p3} 分别为预应力筋比例极限点、屈服点、破坏极限点的应力应变。

2.1.2 单元类型与接触

根据文献[9,10]的试件实际尺寸,本文建立了的数值模型如图5所示。有限元模型主要包含型钢骨架、钢筋骨架、预应力筋及混凝土框架4个部件。

由于试验结果未发现梁端和柱底塑性铰区发生粘结滑移破坏,表明型钢和钢筋骨架与混凝土粘结可靠。因此,在有限元模型建立中,采用内置区域约束模拟型钢骨架、钢筋骨架、预应力筋与混凝土的相互作用。为避免局压破坏,在混凝土梁上设置了两个钢性垫板,采用绑定约束。

2.1.3 荷载及边界条件

为避免局压破坏,梁上竖向集中荷载施加在钢性垫板上,水平荷载沿梁框架柱的轴线方向施加,采用位移控制。框架柱底面施加固接约束。ABAQUS 计算模型的边界条件如图5所示。

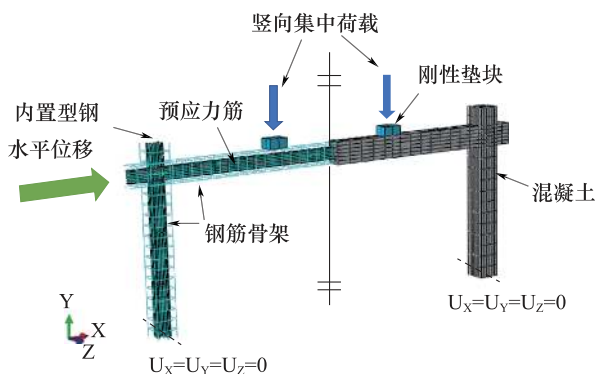


图5 有限元模型受力情况

Fig.5 The force of the finite element model

2.2 数值计算结果

经过大量试算,有限元模型在低周往复荷载下无法收敛,而滞回计算结果和试验差别很大,在此仅给出单向加载的模拟结果。

2.2.1 有限元模拟与试验结果对比

图6为预应力型钢混凝土框架 ABAQUS 有限元模拟与试验结果对比,可见,模拟所得的骨架曲线峰值荷载(191kN)略小于试验所得的峰值荷载(207kN),误差为10%。

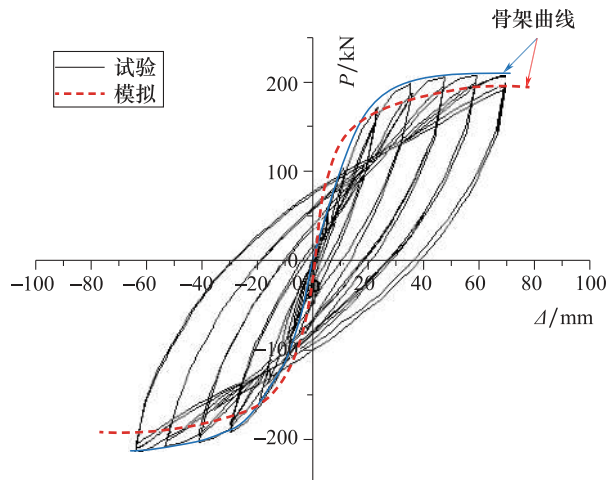


图6 模拟与试验骨架曲线比较

Fig.6 Comparison of calculation and test skeleton curve

2.2.2 破坏形态

图6给出了预应力型钢混凝土框架破坏时混凝土应变及型钢和钢筋的应力分布。从图7(a)和图7(b)可以看出,在水平向右单调加载作用下,框架梁左端上部和右端下部的混凝土应变均超过0.0033,即混凝土被压碎。从图7(c)和图7(d)可以看出,梁两端和柱底部的受拉型钢翼缘和纵筋均超过了相应的屈服强度,表明框架梁两端和柱底均出现了塑性铰。前述破坏现象与试验一致。此外,通过有限元分析还可以发现,预应力筋在梁右上端部也达到了屈服强度。

3 基于纤维梁柱单元的滞回性能分析

由于使用 ABAQUS 进行滞回模拟时,计算收敛困难、滞回曲线不理想,另外,考虑分析参数时会造成模型修改幅度很大,所以,本节将通过 OpenSEES 抗震分析平台对预应力型钢混凝土框架进行低周往复荷载模拟分析。

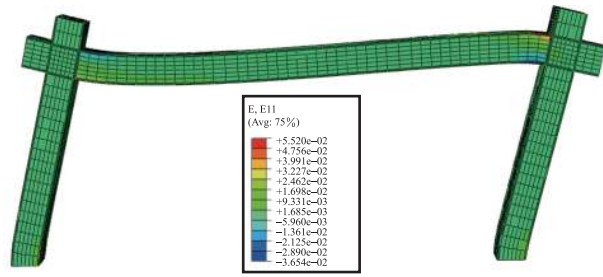
3.1 预应力作用

本文将预应力分成二个阶段施加,并运用等效原理^[15]建立了预应力框架的有限元数值模型。如图8所示。

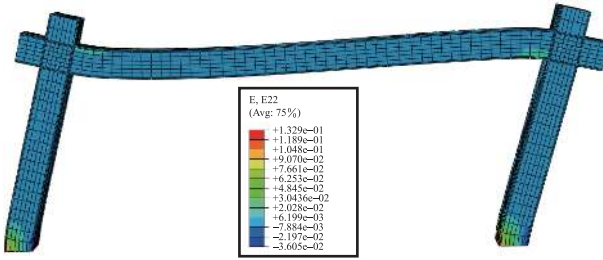
3.2 材料本构关系

3.2.1 混凝土

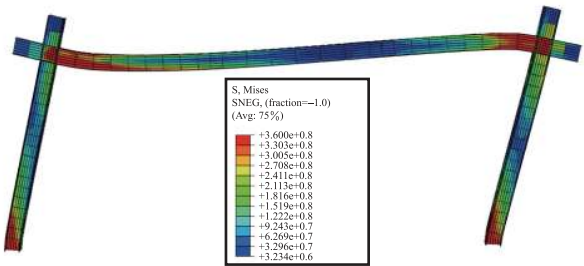
梁柱混凝土采用 OpenSEES 提供的 Con-



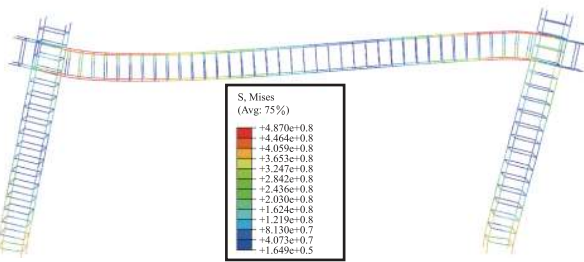
(a) X方向混凝土应变



(b) Y方向混凝土应变



(c) 型钢骨架应力



(d) 钢筋骨架应力



(e) 预应力筋应力

图 7 PSRCF 应变及应力分布

Fig. 7 Strain and stress distribution of PSRCF

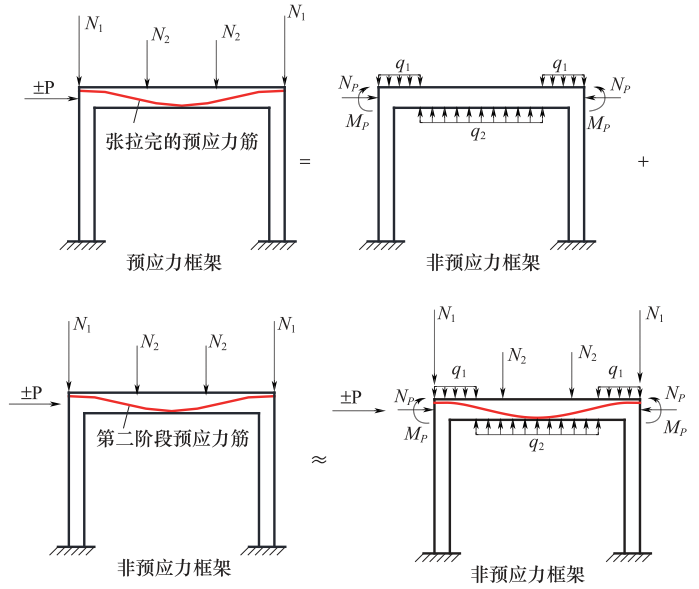


图 8 预应力作用简化示意图

Fig. 8 Simplified diagram of prestressing effect

crete01 模型,该模型不考虑混凝土受拉的影响,其单轴受压应力-应变($\sigma_c - \epsilon_c$)关系为 Scott 修正的 Kent-Park 模型^[16-17],详见公式(12)。式中, f_c 为混凝土圆柱体抗压强度,K是约束的影响考虑强度增加的系数, ϵ_0 为峰值应变, ϵ_u 为极限压应变。此外,该模型的滞回规则采用了 Karsan-Jirsa 提供的滞回关系^[17]。

$$\sigma_c = \begin{cases} K f_c [2(\epsilon_c/\epsilon_0) - (\epsilon_c/\epsilon_0)^2] & 0 \leq \epsilon_c \leq \epsilon_0 \\ K f_c [1 - Z(\epsilon_c - 0.002K)] & \epsilon_0 < \epsilon_c \leq \epsilon_{20} \\ 0.2\sigma_c & \epsilon_c > \epsilon_{20} \end{cases} \quad (12)$$

3.2.2 型钢和钢筋

型钢翼缘和腹板以及纵向钢筋的本构关系采用 OpenSEES 提供的 steel02 模型,该模型即双线性随动强化模型。

3.2.3 预应力筋

预应力两阶段原理指出,预应力筋第一阶段(从张拉到有效预应力的建立)是用于产生等效荷载的;第二阶段(在等效预应力建立以后)中预应力筋高于有效预应力的富余强度像普通钢筋一样用于提供抗力。因此,第二阶段预应力筋可采用 OpenSEES 提供的 Elastic Perfectly Plastic Material 模型,其应力-应变($\sigma_p - \epsilon_p$)关系见式(13)。式中

$f_{p0.2}$ 为条件屈服强度, σ_{pe} 为预应力筋的有效预应力, E_p 为初始刚度, ϵ_{p0} 为第二阶段预应力筋条件屈服应变, 按 $\epsilon_{p0} = (f_{p0.2} - \sigma_{pe}) / E_p$ 计算。

$$\sigma_p = \begin{cases} E_p \epsilon_p & 0 \leq \epsilon_p \leq \epsilon_{p0} \\ f_{p0.2} - \sigma_{pe} & \epsilon_p > \epsilon_{p0} \end{cases} \quad (13)$$

3.3 模型的建立

依据 3.1 节的简化方法, 本文基于 Open SEES 抗震分析平台建立了采用纤维梁柱单元的单榀预应力型钢混凝土框架的数值分析模型, 如图 9(a) 所示。该模型中, 框架梁采用集中塑性铰模型, 按照预应力等效荷载分布、竖向荷载位置和跨中划分为六个单元, 单元节点分别设置在梁端、跨中、预应力筋反弯点和竖向集中荷载作用点。框架柱采用集中塑性铰模型, 每根柱划分为 1 个单元。框架柱底与基础刚性连接, 柱顶竖向集中力 N_1 作用在节点 3 和 4 上, 梁上集中荷载 N_2 施加在节点 5 和 6 上, 水平往复荷载 P 作用在框架梁左端的节点 3 处。

为简化分析仅将梁、柱截面划分未箍筋约束的混凝土核心区和保护层, 如图 9(b) 所示, 并分别采用约束和非约束混凝土模型。

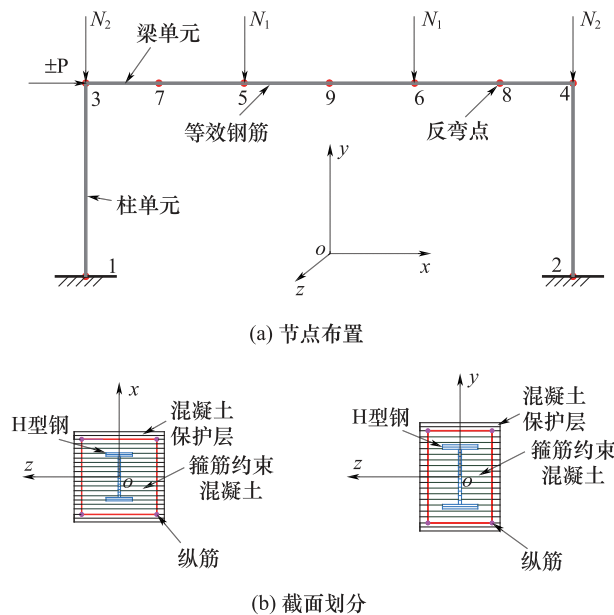


图 9 PSRCF 杆系有限元模型

Fig. 9 Finite element model of PSRCF

3.4 计算结果对比

数值计算和实验滞回曲线如图 10 所示。模拟

结果和试验结果在峰值荷载、极限位移和滞回曲线形状等方面总体吻合。

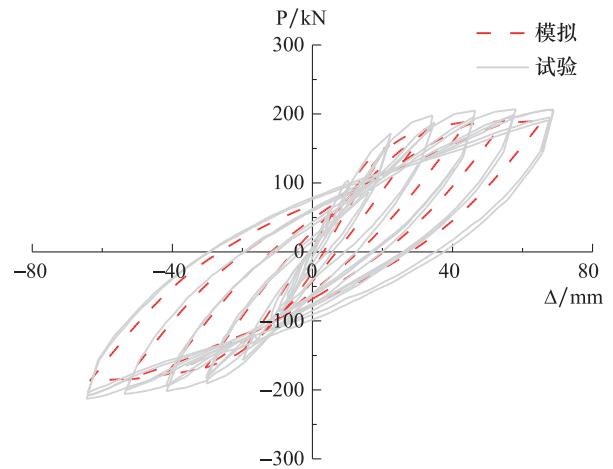


图 10 有限元模拟结果

Fig. 10 Results of finite element simulation

4 滞回性能参数分析

为进一步探讨预应力型钢混凝土框架的受力性能, 本文对柱长细比 β 、轴压比 n_0 、混凝土强度 f_c 、预应力度 λ 等参数开展了参数分析。

4.1 长细比

由图 11(a) 至图 11(d) 可见, 由于柱长细比的增加, 峰值荷载呈现下降的态势, 具体而言, 长细比为 12 的试件峰值荷载为 144.51kN, 而长细比为 6 的试件峰值荷载为 311.97kN, 但是较小的长细比破坏较快, 长细比较大的试件延性较好。根据图 11(f) 中的结果, 在相同位移条件下, 滞回环面积随着长细比增加而减少。此外, 通过观察图 11(g), 我们能够知道割线刚度 K 和长细比之间存在联系, 具体来说, 在相同位置下, 割线刚度随着柱长细比的增加而减少, 刚度退化效应也显得更为突出。另外, 柱长细较小的框架在较小位移时显示出更明显的刚度退化效应, 但由于位移的增加, 不同长细比的框架刚度退化也逐步趋于一致。综上所述, 我们可得出如下结论: 框架的滞回特性受柱长细比的影响, 柱长细比的提高会减少框架的峰值荷载, 从而增加相应的位移。与此同时, 框架的长细比增大会减少了其耗能能力和割线刚度, 尤其在较小位移时刚度退化效果表现得更为明显。但是, 在较大的位

移下,不同长细比的框架的刚度退化趋势也逐步趋于一致。

4.2 设计轴压比

通过图 12(a),可看出由于轴压比的提高,骨架曲线的峰值荷载先增加后降低。另外,超出 0.5

的轴压比使得框架的极限位移明显减少,框架的延性也明显降低。根据图 12(b),在加载位移较小的情况下,不同轴压比下的框架的滞回曲线体积比较接近。图 12(c)中显示了割线刚度 K 和轴压比之间的联系关系。割线刚度随着移动的增加而减少。

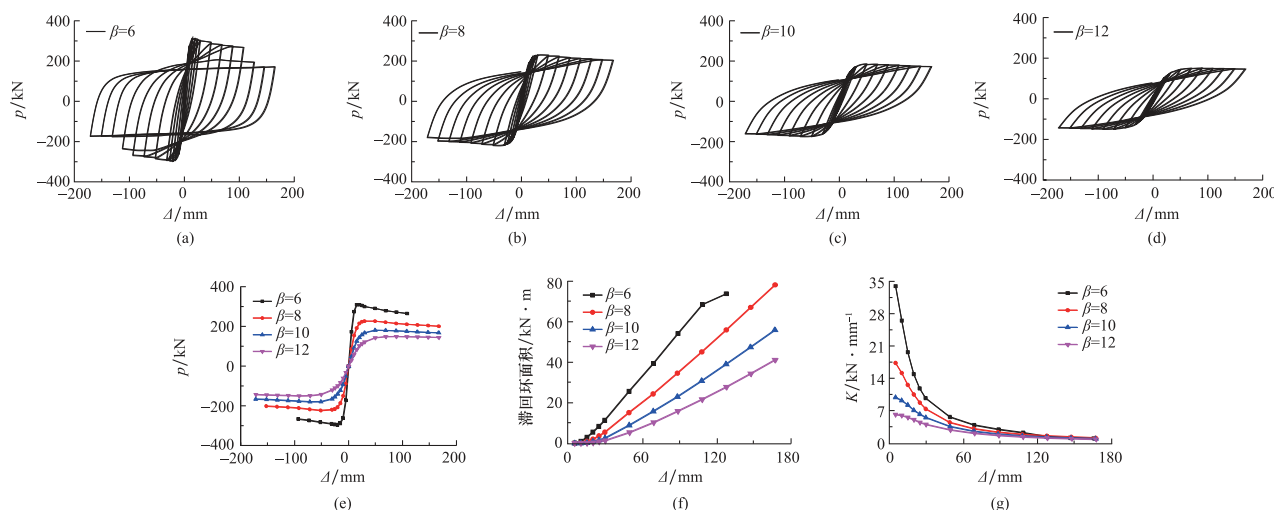


图 11 长细比对滞回曲线性能的影响

Fig. 11 Effect of length to slenderness ratio on hysteresis curve performance

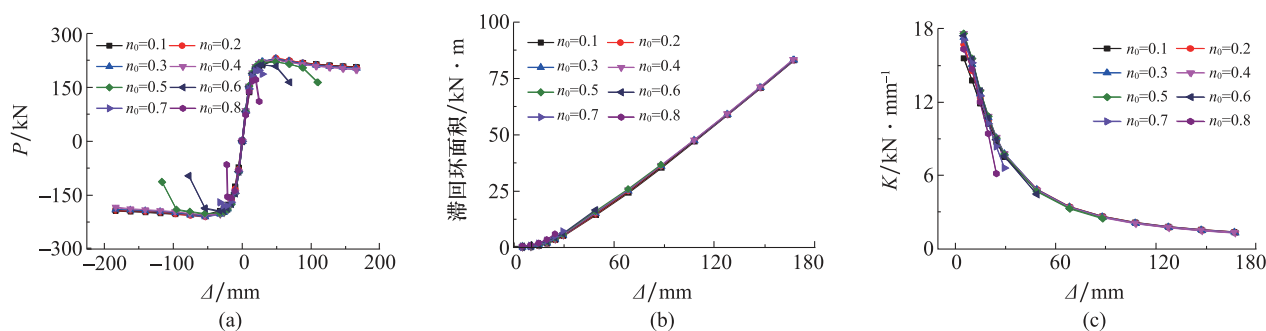


图 12 轴压比对滞回曲线性能的影响

Fig. 12 Effect of axial compressive ratio on hysteresis performance

4.3 立方体混凝土强度

通过图 13 的结果,可得出:首先,在立方体混凝土强度增加的前提下,骨架曲线的初始刚度也相应增加,并且峰值荷载也呈现明显增加的态势,混凝土强度为 50MPa 时,峰值荷载为 279kN,而混凝土强度为 30MPa 时,峰值荷载为 245kN,提高混凝土等级能够提高承载能力约为 13.5%。其次,在到达峰值荷载后的下降段,各试件的骨架曲线下降幅度相对接近。另外,在同样的位移处,强度更高的混

凝土试件所对应的滞回环面积很大,这也说明了其拥有良好的耗能能力。此外,当移动较小时,硬度更高的混凝土试件所对应的割线刚度也较大。

4.4 预应力度

预应力度 λ 是消压弯矩 M_0 与按短期效应组合计算的弯矩 M_s 的比值^[18],即 $\lambda = M_0/M$ 。由于梁内有型钢的存在,预应力作用对框架滞回曲线的影响不显著。由图 14 可以看出,预应力度对结构的延性几乎没有影响。

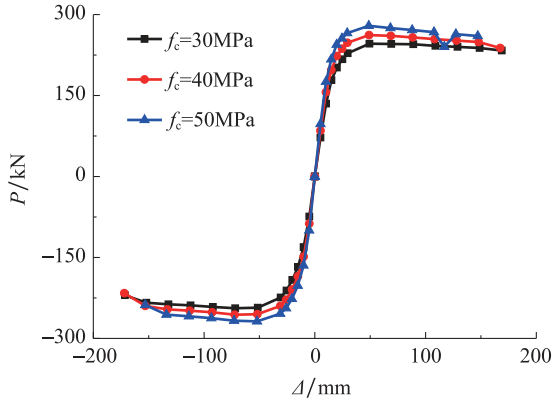


图 13 混凝土强度对骨架曲线的影响

Fig. 13 Influence of concrete strength on skeleton curves

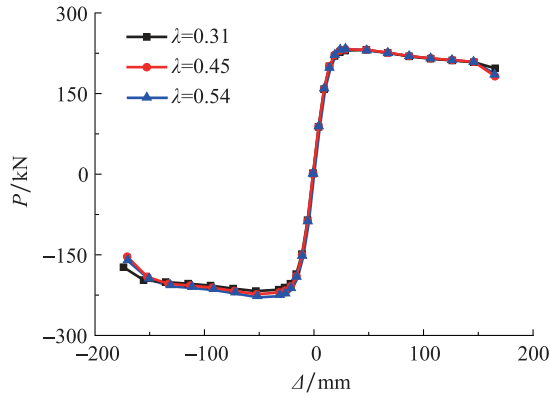


图 14 预应力度对骨架曲线的影响

Fig. 14 Influence of prestress level on skeleton curves

5 水平荷载-位移恢复力模型

本文基于大量参数分析,回归出了单榀预应力型钢混凝土框架的水平荷载-位移($P-\Delta$)恢复力模型,该模型适用于单榀预应力型钢混凝土框架结构。

5.1 恢复力模型的建立

图 15 为所建立的恢复力模型,图中 Y 和 M 表示屈服点和峰值点,数字表示恢复力模型在正、反向加卸载过程中的发展顺序^[19]。

恢复力模型需确定屈服刚度 K_y 、水平屈服荷载 P_y 、水平峰值荷载 P_m 、峰值点位移 Δ_m 、下降段刚度 K_d 等参数。通过前述分析可知,预应力度对骨架曲线影响不大,因此为简化分析,本文将轴压比 n_0 和长细比 β 作为建立恢复力模型的主要因素。

根据梁柱截面力学性能等参数,通过线性回归

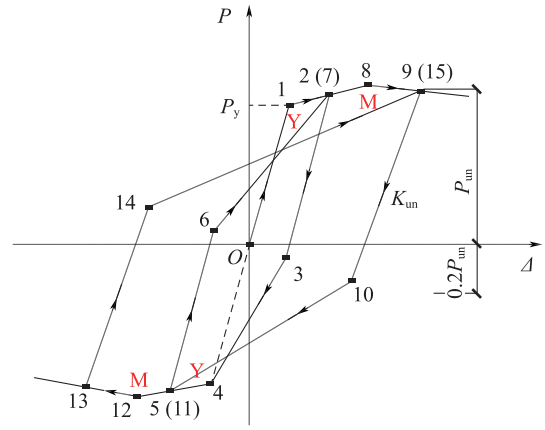
图 15 $P-\Delta$ 恢复力模型示意图

Fig. 15 Schematic diagram of the resilience model

建立框架初始刚度 K_y 的表达式,见式(14)。其中, K_e 为框架的侧向刚度,可按式(15)、(16)计算。

$$K_y = (1.412 + 0.396n_0 - 0.043\beta - 0.691n_0^2 + 0.066n_0\beta)K_e \quad (14)$$

$$K_e = \frac{3EI_c}{L_2^3} \cdot \frac{12 + 36k}{3(4 + 3k)} \quad (15)$$

$$k = \frac{EI_b/0.5L_1}{EI_c/L_2} \quad (16)$$

式中, EI_c 为柱截面刚度, EI_b 为梁截面刚度, L_1 为梁长度, L_2 为柱高度。

经回归,水平屈服荷载 P_y 可按式(17)计算。其中, M_{bu1} 、 M_{bu2} 、 M_{cu1} 和 M_{cu2} 分别为梁柱截的抗弯承载力。

$$P_y = (1.35 - 1.17n_0 - 0.0181\beta + 1.66n_0^2 + 0.044n_0\beta) \cdot \frac{M_{bu1} + M_{bu2} + M_{cu1} + M_{cu2}}{L_2 - 0.5H_b} \quad (17)$$

经分析峰值荷载 P_m 、峰值荷载 P_m 对应的位移 Δ_m 、下降段刚度 K_d 的表达式为可按式(18)、(19)计算。

$$P_m = (1.39 - 1.02n_0 - 0.0071\beta + 1.62n_0^2 + 0.033n_0\beta) \cdot \frac{M_{bu1} + M_{bu2} + M_{cu1} + M_{cu2}}{L_2 - 0.5H_b} \quad (18)$$

$$\Delta_m = (-2.692 + 4.314n_0 + 0.997\beta - 4.788n_0^2 - 0.171n_0\beta + 0.05\beta^2) \frac{P_y}{K_y} \quad (19)$$

$$K_d = (0.516n_0^2 - 0.169n_0 + 0.0242)K_e \quad (20)$$

当水平荷载未达到屈服荷载 P_y 前, 卸载刚度采用屈服刚度, 即 $K_{un} = K_y$ 。当水平荷载超过正向或负向的屈服荷载 P_y , 卸载刚度 K_{un} 按式 (21) 计算。

$$K_{un} = 0.925 \left(\frac{\Delta_{un}}{\Delta_y} \right)^{-0.162} K_y \quad (21)$$

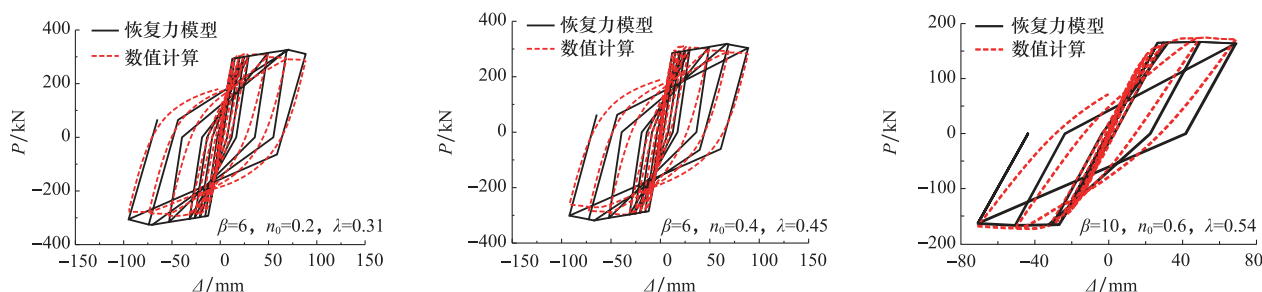


图 16 数值计算与恢复力模型对比

Fig. 16 Comparison of numerical calculation and restoring force model

6 结论

通过数值模拟的手段对预应力型钢混凝土组合框架进行了抗震性能方面的研究并且推导恢复力模型关系曲线, 得到如下结论:

(1) 通过 ABAQUS 建立的数值模型在单调加载下的骨架曲线与试验骨架曲线较为接近, 能合理反映试验结果;

(2) 通过 OpenSEES 所建立的有限元模型在低周往复加载作用下荷载位移曲线与试验曲线较为接近。导出滞回环面积饱满;

(3) 柱长细比和轴压比对滞回曲线结果有重要影响, 柱长细比增加, 延性增加; 轴压比增加, 预应力及非预应力型钢混凝土框架位移延性变小, 表明其变形能力降低。

(4) 本文通过理论分析所推导的恢复力模型关系与有限元模拟结果较为相近, 可为工程实际应用做参考。

利益冲突: 作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

[1] Xueyu Xiong, Gangfeng Yao, Xiaozu Su, Experimental and numerical studies on seismic behavior of bonded and unbonded prestressed steel reinforced concrete frame

5.2 恢复力模型验证

图 16 为恢复力模型验证结果, 可见, 数值计算滞回曲线与滞回模型较为接近, 表明恢复力模型可靠。

beam[J]. Engineering Structures, 2018, 167: 567-581.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2018.04.024>

- [2] Xueyu Xiong, Gangfeng Yao, Studies on the static behaviors of unbonded prestressed steel reinforced low strength concrete rectangular frame beams[J]. Engineering Structures, 2018, 171: 982-991.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2018.02.007>
- [3] Kun Wang, Shenfeng Yuan, Dafu Cao, Wenzhong Zheng. Experimental and numerical investigation on frame structure composed of steel reinforced concrete beam and angle-steel concrete column under dynamic loading [J]. International Journal of Civil Engineering, 2015, 13 (2): 137-147.
<https://doi.org/10.22068/ijce.13.2.137>
- [4] Lou T, Lopes S M R, Lopes A V. Numerical modeling of externally prestressed steel-concrete composite beams [J]. Constr Steel Res, 2016; 121: 229-36.
<https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2016.02.008>
- [5] 薛伟辰, 杨枫, 苏旭霖, 等. 预应力钢骨混凝土梁低周反复荷载试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39 (8): 1185-1190.
<https://doi.org/10.3321/j.issn:0367-6234.2007.08.002>
- [6] 葛继平, 宗周红, 杨强跃. 方钢管混凝土柱与钢梁半刚性连接节点的恢复力本构模型[J]. 地震工程与工程振动, 2005(06): 81-87.
<https://doi.org/10.13197/j.eeev.2005.06.014>
- [7] 张继承, 周灵姣, 吕行, 等. T 形钢管混凝土柱-钢梁平面框架抗震性能研究[J]. 建筑结构学报, 2017, 38(03):

- 76-83.
<https://doi.org/10.14006/j.jzjgxb.2017.03.008>
- [8] 胡立黎,郑宏,肖峰. 钢筋混凝土深梁填充钢框架的恢复力模型[J]. 土木工程学报, 2010, 43(9): 49-54.
<https://doi.org/10.15951/j.tmgcxb.2010.09.011>
- [9] 傅传国,李玉莹,孙晓波,等. 预应力及非预应力型钢混凝土框架受力及抗震性能试验研究[J]. 建筑结构学报, 2012, 31(8): 15-21.
<https://doi.org/10.14006/j.jzjgxb.2010.08.004>
- [10] 顾钊. 预应力型钢混凝土框架力学性能非线性分析[D]. 扬州:扬州大学, 2020.
<https://doi.org/10.27441/d.cnki.gyzdu.2019.000900>
- [11] 韩林海. 钢管混凝土结构-理论与实践(第二版)[M]. 北京:科学出版社, 2007.
- [12] 中华人民共和国建设部. GB50010-2010. 混凝土结构设计规范[S]. 北京:中国建筑工程工业出版社, 2014: 206-208.
- [13] T. Yu, J. Teng, Y. Wong, et al. Finite element modeling of confined concrete-II: Plastic-damage model[J]. Engineering Structures, 2010, 32(3): 680-691.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2009.11.013>
- [14] 郑文忠,侯晓萌,闫凯. 预应力混凝土高温性能及抗火设计[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2012.
- [15] 郑文忠,王英. 预应力混凝土房屋结构设计统一方法与实例[M]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社, 1998.
- [16] Park R, Priestley M J N, Gill W D. Ductility of square-confined concrete columns[J]. Journal of the Structural Division, 1982, 108(4): 929-950.
[https://doi.org/10.1016/0022-1694\(82\)90165-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(82)90165-2)
- [17] Scott B D, Park R, Priestley M J N. Stress-strain behavior of concrete confined by overlapping hoops at low and high strain rates[C]//Proceedings of ACI Journal, [S. l.]: ACI, 1982, 79: 13-27.
[https://doi.org/10.1016/0378-7788\(82\)90060-3](https://doi.org/10.1016/0378-7788(82)90060-3)
- [18] 王琨,袁沈峰,曹大富,等. 型钢混凝土梁-角钢混凝土柱框架恢复力模型特性研究[J]. 北京理工大学学报, 2014, 34(10): 1012-1017+1023.
<https://doi.org/10.15918/j.tbit1001-0645.2014.10.005>
- [19] Kun Wang, Xiao-Feng Lu, Shen-Feng Yuan, Da-Fu Cao, Zai-Xian Chen. Analysis on hysteretic behavior of composite frames with concrete-encased CFST columns[J]. Journal of Constructional Steel Research, 2017, 135: 176-186.
<https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2017.03.011>

Research on Restoring Force Model Characteristics of Prestressed Steel Reinforced Concrete Frames

JIANG Xiaoqin¹, LIU Jiaqi^{2,*}, WANG Kun²

(1. Yangzhou Municipal Government, Facility Management Center, Yangzhou 225000, China

2. Yangzhou University, College of Architectural Science and Engineering, Yangzhou 225000, China)

Abstract: On the basis of reasonable selection of material constitutive model, the numerical model of single-bay prestressed section steel-concrete frame was constructed by using ABAQUS and Open SEES finite element software, respectively, and numerical analyses of the whole process of monotonic and hysteretic force were carried out, and the hysteretic characteristics of this type of frame structure were analyzed. The main parameters affecting the hysteresis characteristics of this type of frame were determined through parametric analysis, and the restoring force model was established as a result. The results show that: the numerical model constructed by ABAQUS software can intuitively reflect the damage morphology and stress distribution of the frame, and the simulated peak load is 191kN, with an error of 10% from the test; the numerical model constructed by OPENSEES finite element software can macroscopically reflect the energy-consuming capacity of the frame, and the simulated peak load is 186kN, with an error of 12% from the test; both the axial compression ratio and the length to slenderness ratio are sensitive parameters of prestressed steel and concrete members, the load capacity of the specimen increases with the increase of the design axial compression ratio, and decreases with the increase of the length and slenderness ratio, but too small length and slenderness ratio leads to the destruction of the specimen faster, which is not conducive to the ductility of the specimen; the prestressing effect on the ductility of the hysteresis curve is not obvious; according to the mechanical properties of the section, the geometrical parameters of the member, the restoring force constructed by means of linear regression can be a good fit for this type of frame.

Keywords: Prestress; steel reinforce concrete; composite frame; finite element analysis; restoring force model

DOI: 10.48014/ems.20231207001

Citation: JIANG Xiaoqin, LIU Jiaqi, WANG Kun. Research on restoring force model characteristics of prestressed steel reinforced concrete frames [J]. Engineering Materials and Structures 2024, 3(1): 14-24.

Copyright © 2024 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



主动封存 CO₂ 的 FRP 筋海水海砂混凝土 梁正截面受弯承载力计算方法

郭冰冰^{1,2,*}, 路鹏超¹, 于琦³, 王艳², 牛荻涛^{1,2}

- (1. 西安建筑科技大学土木工程学院, 西安 150010;
2. 西安建筑科技大学绿色建筑全国重点实验室, 西安 150010;
3. 青岛青建新型材料集团, 青岛 266041)

摘要:随着我国“海洋强国”战略的全面实施, FRP 增强海水海砂混凝土 (FRP-SSC) 结构能够缓解淡水和河砂等自然资源的日渐枯竭, 具有显著的就地取材优势, 将有广阔的应用前景。而碳化养护 FRP-SSC 结构, 可实现 CO₂ 高附加值利用与主动封存, 且可以降低 SSC 内部碱性环境对 FRP 筋长期耐久性的不利影响。本文提出将 FRP-SSC 梁截面分为碳化区和非碳化区两种力学性能不同的混凝土, 根据梁截面的内力平衡和变形协调, 建立封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁正截面抗弯承载力的计算方法, 并结合有限元数值模型, 研究碳化深度对 FRP-SSC 梁抗弯承载力的影响规律。结果表明, 对于受压破坏 (较理想破坏模式) 的 FRP-SSC 梁, CO₂ 封存可提高该破坏模式下承载力的 7.75%; 鉴于当配筋率从 0.74% 增加到 1.12%, 理想破坏模式下其承载力仅提高 16.7%, 所以 CO₂ 封存在一定情况下可显著提升正截面受弯承载性能。当 FRP-SSC 梁发生受拉破坏时, CO₂ 封存对其抗弯承载力影响较小。

关键词: FRP 筋海水海砂混凝土结构; CO₂ 封存; 受弯承载性能; 理论计算

DOI: 10.48014/ems.20231224001

引用格式: 郭冰冰, 路鹏超, 于琦, 等. 主动封存 CO₂ 的 FRP 筋海水海砂混凝土梁正截面受弯承载力计算方法[J]. 工程材料与结构, 2024, 3(2): 25-37.

1 引言

在土木工程领域, 混凝土结构是最主要的结构形式之一, 而淡水和河砂为混凝土用量较大的两种原材料。随着基础设施大规模的建造, 混凝土材料的使用导致淡水、河砂资源日渐匮乏^[1-3]。对于沿海城市建设、海洋和岛礁等工程, 所用的淡水、河砂须从内陆远距离运输至沿海, 大幅增加建造成本。为此, 部分国家和地区已采用海水海砂混凝土 (Sea-water Sea-sand Concrete, SSC) 进行基础设施的建造, 如香港机场、中东填海工程和新加坡城市的扩

张工程^[4-7]。SSC 的使用可充分发挥原材料就地取材的优势, 降低淡水和河砂等自然资源的消耗。

然而, 海水、海砂材料中含有大量的 Cl⁻, 易诱发钢筋锈蚀, 严重降低混凝土结构的耐久性^[8-10]。海水和海砂材料的淡化处理技术^[11-14], 可以降低其中 Cl⁻ 含量, 但高成本制约了其广泛应用。纤维复合材料 (Fiber Reinforced Polymer, FRP) 筋是以纤维材料为增强体、聚合物树脂为基体, 通过浸润、固化等工序制作而成的新型复合材料筋^[15-17]。FRP 筋比强度大, 且兼具优异的耐腐蚀性能^[18, 19]。研究表明, 将 FRP 筋浸泡在海水溶液中 2 万小时后, 其

* 通讯作者 Corresponding author: 郭冰冰, guobingbing212@163.com

收稿日期: 2023-12-24; 录用日期: 2024-01-21; 发表日期: 2024-06-28

力学性能无明显变化^[20]。因此,FRP 筋海水海砂混凝土(FRP-SSC)结构可避免传统结构中由钢筋锈蚀引发的耐久性问题。

混凝土内部为高碱性环境,其孔隙液 pH 值可达 13 以上,易诱发 FRP 筋损伤。Kim 等^[21]将 GFRP 筋置于水溶液、盐溶液和 pH 为 13 的碱溶液中,发现 GFRP 筋在碱溶液环境下拉伸强度损失最明显,30 天强度损失率可达 24%;Chen 等^[22]研究了 GFRP 筋浸泡于不同溶液下的耐久性,得出 GFRP 筋在 pH 为 13.6 普通混凝土孔隙液下的退化最为严重,可达 36%~50%。究其原因,OH⁻会诱发纤维与基体界面脱粘及纤维分子结构破坏等内在微观损伤,所以相对于中性环境,碱性环境下 FRP 筋性能退化最为明显^[23]。

采用高浓度 CO₂ 气体养护新浇筑的水泥基材料,CO₂ 能够与水泥熟料及水泥的水化产物发生反应,生成稳定的碳酸钙晶体,可实现其永久封存^[24,25,29,30]。Liu 等^[31]发现碳化养护可使混凝土早龄期抗压强度提 20%~100%,28 天强度提升 5%~20%。曾海马等^[32]研究了 4h、12h 和 24h 碳化养护后的大掺量钢渣砂浆,发现碳化时间的延长有助于提升混凝土试件抗压强度。张丰^[33]等发现碳化时间越长,试件碳化深度越大,混凝土强度提升越高。Xian 等^[26]研究了早期碳化后再持续水养的混凝土试件抗氯离子侵蚀能力,发现碳化养护后,混凝土表层更加密实,显著提升其抗侵蚀能力,延缓钢筋发生腐蚀的时间节点。总之,经过碳化养护处理后的混凝土的力学性能和耐久性都能得到提升^[26-30]。在此基础上,本课题组提出碳化养护 FRP 筋海水海砂混凝土(FRP-SSC)结构实现 CO₂ 主动封存^[29,30],同时降低混凝土 pH 值,消除混凝土高碱性环境对 FRP 筋长期性能的不利影响。此外,由于不存在钢筋锈蚀的问题,相较于传统混凝土结构,FRP-SSC 结构可大幅提升 CO₂ 封存量。

考虑到梁为结构中重要且常见的受力构件,主动封存 CO₂ 会导致混凝土力学性能发生改变,进而影响 FRP-SSC 梁受弯承载性能。为了消除混凝土高碱性环境对 FRP 筋长期性能的不利影响以及提升 CO₂ 封存量,FRP-SSC 梁的碳化深度须大于保护层厚度,如图 1 所示。外层碳化区混凝土和内层非碳化区混凝土的力学性能有明显差别^[29-30],进而

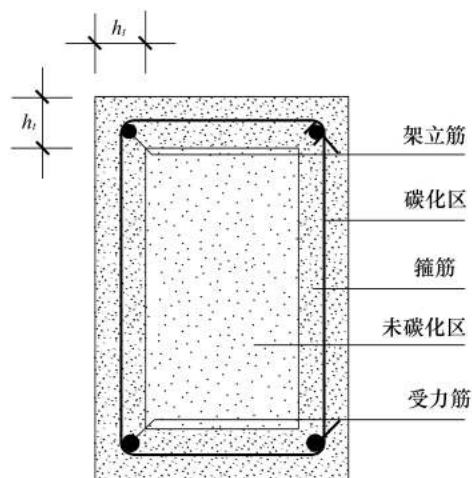


图 1 主动封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁截面

示意图(图中 h_i 表示碳化深度)

Fig. 1 Section diagram of FRP-SSC beams with active CO₂ storage(h_i is the depth of carbonation)

导致其受弯承载性能的计算方法与以往的 FRP-SSC 梁有着本质的区别。因此,本文旨在建立主动封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁正截面受弯承载性能的计算方法。

2 理论计算方法

2.1 基本假定

本文建立的主动封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁正截面抗弯承载力遵循规范 GB 50608—2020 的基本假定^[34]:

(1)混凝土梁截面应变分布符合平截面假定,且混凝土与 FRP 筋之间存在着良好的粘结,能够保证二者协同工作;

(2)忽略受拉区混凝土的抗拉作用;

(3)受压区混凝土的应力-应变曲线应按现行《混凝土结构设计规范》(GB 50010—2010)的有关规定^[35]取值;

(4)由于 FRP 筋的低弹性模量,对梁的抗弯承载力影响较小,因此不考虑 FRP 筋的抗压作用。

(5)FRP 筋为线弹性材料,应力应变关系按下式(1)取得:

$$\sigma_f = E_f \epsilon_f \leq f_{fu} \quad (1)$$

其中, f_{fu} 为 FRP 筋极限抗拉强度, σ_f 为 FRP 筋应力, ϵ_f 为 FRP 筋应变, E_f 为 FRP 筋弹性模量。

(6)为简化计算,假设碳化在梁的角部区域为单向碳化。

2.2 FRP-SSC 梁受弯的破坏模式

国内外关于 FRP-SSC 受弯性能的试验结果表明,FRP-SSC 梁正截面受弯破坏模式有三种:受拉破坏(即 FRP 筋拉断破坏)、受压破坏(即混凝土压

碎破坏)和平衡破坏(FRP 筋拉断同时混凝土压碎破坏)^[36-38]。虽然三种破坏模式均为脆性破坏^[39],但当发生受压破坏时梁具有一定的变形,为较理想的破坏模式^[40]。

平衡破坏为受压和受拉破坏的界限破坏形态,所对应的配筋率即为平衡配筋率。平衡破坏时梁截面应力应变分布如图 2 所示。

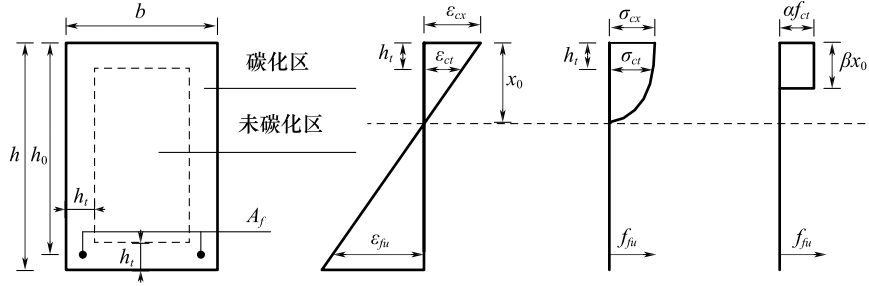


图 2 平衡破坏模式下截面应力应变分布图

Fig. 2 Stress-strain distribution of cross section under equilibrium failure mode

根据梁的变形协调条件,混凝土受压区高度 x_0 和碳化区边缘混凝土应变 ϵ_{ct} ,可通过式(2)和(3)计算:

$$x_0 = \frac{\epsilon_{cu}}{\epsilon_{cu} + \epsilon_{fu}} h_0 \quad (2)$$

$$\epsilon_{ct} = \left(1 - \frac{h_t}{x_0}\right) \epsilon_{cu} \quad (3)$$

式中: h_0 为截面有效高度, ϵ_{fu} 为 FRP 筋极限应变, ϵ_{cu} 为混凝土受压极限应变。

根据受压区力和力矩的等效条件得等式(4)和(5):

$$b \int_0^{x_0} \sigma_{ct}(x) dx - (b - 2h_t) \int_0^{x_0-h_t} [\sigma_{ct}(x) - \sigma_c(x)] dx = \alpha f_{ct} b \beta x_0 \quad (4)$$

$$h \int_0^{x_0} x \sigma_{ct}(x) dx - (b - 2h_t) \int_0^{x_0-h_t} x [\sigma_{ct}(x) - \sigma_c(x)] dx = \alpha f_{ct} b \beta x_0 \left(x_0 - \frac{\beta x_0}{2}\right) \quad (5)$$

式中: $\sigma_{ct}(x)$ 为封存区混凝土应力; $\sigma_c(x)$ 为未封存区混凝土应力, b 为梁截面宽度。

联立等式(4)和式(5),可计算得等效矩形应力图形系数 α 和 β 。进而由梁截面力平衡关系计算出平衡配筋率 $\rho_{ef,b}$:

$$\rho_{ef,b} = \frac{\alpha f_{ct} \beta x_0}{f_{fu} h_0} \quad (6)$$

式中: f_{fu} 为 FRP 筋极限抗拉强度, f_{ct} 碳化区混凝土抗压强度设计值。

理论上,对于破坏模式的判断取决于配筋率 ρ_{ef} ,通过下式计算得出:

$$\rho_{ef} = \frac{A_{sf}}{b h_0} \quad (7)$$

式中: A_{sf} 为梁受拉区 FRP 筋截面面积。

表 1 破坏模式与配筋率的关系^[41]

Table 1 Relationship between failure mode and reinforcement ratio

配筋率	破坏模式
$\rho_{ef} \leq \rho_{ef,b}$	受拉破坏
$\rho_{ef,b} < \rho_{ef} \leq 1.5\rho_{ef,b}$	受拉或受压破坏
$\rho_{ef} > 1.5\rho_{ef,b}$	受压破坏

当配筋率大于平衡配筋率时,为受压破坏;反之,为受拉破坏。然而,实际的破坏模式可能会受到混凝土材料不均匀性的影响,与理论判断结果可能有所不同。因此,采用彭飞等^[41]提出的表 1 所示的判断方法。

2.3 抗弯承载力计算的基本公式

2.3.1 受拉破坏

当 $\rho_{ef} \leq \rho_{ef,b}$ 时,即发生受拉破坏。受拉破坏

梁截面的应力应变分布如图3所示,此时FRP筋达到极限应变 ϵ_{fu} ,受压区混凝土未达到极限应变。因此,假定受压区边缘混凝土应变为 ϵ_{cx} 。根据梁变形协调条件,混凝土受压区高度 x_0 和碳化区边缘混凝土应变 ϵ_{ct} 可通过式(8)和(9)计算:

$$x_0 = \frac{\epsilon_{cx}}{\epsilon_{cx} + \epsilon_{fu}} h_0 \quad (8)$$

$$\epsilon_{ct} = \left(1 - \frac{h_t}{x_0}\right) \epsilon_{cx} \quad (9)$$

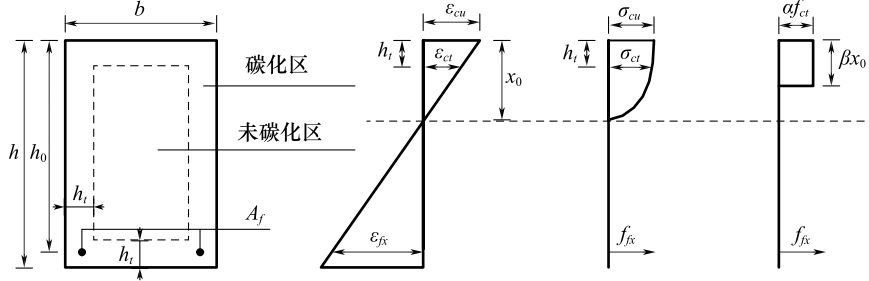


图3 受拉破坏模式下截面应力应变分布图

Fig. 3 Stress-strain distribution of cross section under tensile failure mode

利用计算得到的 x_0 和 ϵ_{ct} ,通过联立等式(4)和式(5),得到 α 和 β 的值。

需要注意,当受压区高度 x_0 小于碳化深度 h_t 时,则按等式(4)和(5)左侧第二项为零,计算 α 和 β 值。

理论计算时,混凝土应力应变关系采用混凝土结构设计规范 GB 50010—2010^[35]中规定:

$$\sigma_c(x) = \begin{cases} f_c \left[1 - \left(1 - \frac{x\epsilon_c}{x_0\epsilon_0} \right)^2 \right] & \epsilon_c \leq \epsilon_0 \\ f_c & \epsilon_0 < \epsilon_c \leq \epsilon_{cu} \end{cases} \quad (10)$$

式中, x 为距中和轴的距离。

根据内力平衡,即:

$$\xi_1 = \frac{f_{fu} A_f}{\alpha f_{ct} b h_0} \quad (11)$$

可计算出相对受压区高度,记为 ξ_1 。

根据变形协调,即:

$$\xi_2 = \frac{\beta x_0}{h_0} = \frac{\beta \epsilon_{cx}}{\epsilon_{fu} + \epsilon_{cx}} \quad (12)$$

亦可计算出相对受压区高度,记为 ξ_2 。

本质上, $\xi_1 = \xi_2$ 。然而,公式(3)中 ϵ_{cx} 并非为受压区混凝土真实的应变值,所以 $\xi_1 \neq \xi_2$ 。因此,需将假设的 ϵ_{cx} 值增大0.001,根据 $|(\xi_1 - \xi_2)|/\xi_1$ 值的变化趋势,按照 $|(\xi_1 - \xi_2)|/\xi_1$ 值变小的原则不断更新混凝土的应变值,如图4所示,直至满足 $|(\xi_1 - \xi_2)|/\xi_1 \leq 0.0001$,认为 ξ_1 等于 ξ_2 ,终止计算,此时得到混凝土的真实应变值。

根据弯矩平衡条件,受拉破坏时抗弯承载力可通过下列公式计算:

$$M_u = f_{fu} A_f \left(h_0 - \frac{\beta x_0}{2} \right) \quad (13)$$

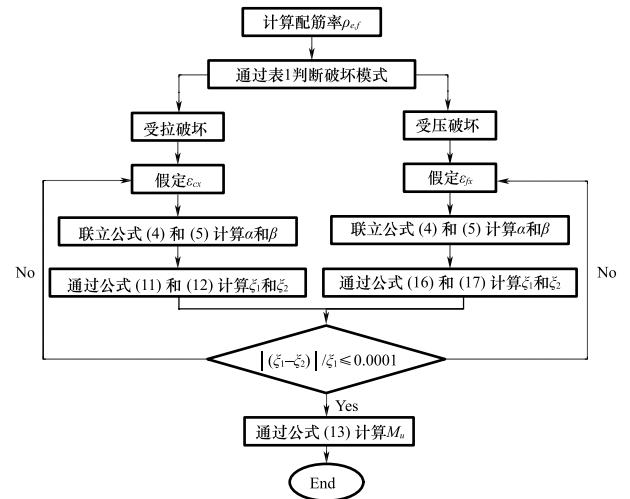


图4 计算流程图

Fig. 4 Calculation flow chart

2.3.2 受压破坏

当 $\rho_{ef} > 1.5\rho_{ef,b}$ 时,发生受压破坏,受拉破坏梁截面应力应变分布如图5所示,混凝土达到极限应变 ϵ_{cu} ,FRP筋未达到极限应变,假定其应变为 ϵ_{fx} 。根据梁变形协调条件,混凝土受压区高度 x_0 和碳化区边缘混凝土应变 ϵ_{ct} ,可由下式计算得到:

$$x_0 = \frac{\epsilon_{cu}}{\epsilon_{fx} + \epsilon_{cu}} h_0 \quad (14)$$

$$\epsilon_{ct} = \left(1 - \frac{h_t}{x_0}\right) \epsilon_{cu} \quad (15)$$

利用计算出的 x_0 和 ϵ_{ct} , 通过式(4)和(5)计算得到 α 和 β 值。

根据内力平衡, 即:

$$\xi_1 = \frac{\epsilon_{fx} E_f A_f}{\alpha f_{ct} h_0 b} \quad (16)$$

可计算出相对受压区高度, 记为 ξ_1 。

根据变形协调, 即:

$$\xi_2 = \frac{\beta x_0}{h_0} = \frac{\beta \epsilon_{cu}}{\epsilon_{fx} + \epsilon_{cu}} \quad (17)$$

可计算出相对受压区高度, 记为 ξ_2 。

若 ξ_1 和 ξ_2 不满足 $|\xi_1 - \xi_2| / \xi_2 \leq 0.0001$, 则可按 2.3.1 节所述方法假设 FRP 筋应变 ϵ_{fx} , 按图 4 所示流程图计算, 得 FRP 筋真实应变值, 然后根据公式(13)计算承载力。

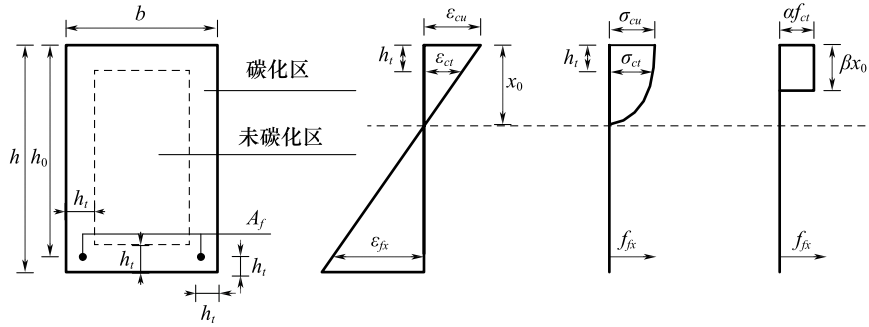


图 5 受压破坏模式下截面应力应变分布图

Fig. 5 Stress-strain distribution of cross section under compression failure mode

2.4 正截面受弯承载力计算方法

(1)通过公式(7)计算配筋率, 并根据表 1 判断 FRP-SSC 梁破坏模式。

(2)当发生受拉破坏时, 首先假定受压区边缘混凝土应变值 ϵ_{cx} , 根据变形协调, 计算出 x_0 和 ϵ_{ct} ; 然后联立受压区力和力矩等效条件计算 α 、 β ; 根据内力平衡条件和协调条件, 通过图 4 所示流程图迭代运算, 计算出相对受压区高度 ξ 。

(3)当发生受压破坏时, 首先假定 FRP 筋应变值 ϵ_{fx} , 计算出 x_0 和 ϵ_{ct} ; 然后计算 α 、 β 值; 通过图 4 所示流程图, 计算出相对受压区高度 ξ 。

(4)根据计算出的 α 、 β 、 ξ , 通过公式(13)计算出受弯承载力。

3 有限元模型

本文通过有限元软件 ABAQUS 建立主动封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁有限元模型, 并模拟位移加载控制下梁的抗弯承载性能试验, 将其数值模拟结果与理论计算结果进行对比分析。

3.1 模型简述

为了更准确验证模型有效性, 本文从 3 篇不同

文献中分别选择了 GFRP 筋海水海砂混凝土梁^[42]、GFRP 筋混凝土梁^[43] 和 BFRP 筋海水海砂混凝土梁^[44], 共计 6 根梁, 其截面尺寸及配筋如图 6 所示, 采用如图 7 所示加载方式。

利用有限元软件 ABAQUS, 建立如图 8 所示的 FRP-SSC 梁有限元模型。在支撑处和加载点处布置刚性垫块, 避免应力集中现象的发生, 且假定刚性垫块与混凝土梁间不发生位移, 采用 Tie 约束连接。梁端设置为简支边界条件, 梁端支座约束设置在垫块底面, 加载点设置在上端垫块顶面节点处。混凝土和刚性垫块采用 C3RD8 实体单元, GFRP 筋采用 T3D2 桁架单元进行模拟分析。假设 FRP 筋与混凝土之间粘结良好, 因此采用 Embedded 命令将 FRP 筋骨架嵌入到 SSC 梁中。考虑到计算精度与计算效率, 沿梁纵向的网格单元尺寸为 40 mm, 沿梁横向的网格单元尺寸为 20 mm。

图 9 为封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁有限元模型, CO₂ 封存会改变混凝土力学性能, 因此封存区与未封存区混凝土需要单独建模。虽然混凝土碳化是一个由表及里的过程^[27], 但是碳化并不会对封存区与未封存区混凝土之间的变形协调关系产生影响, 因此封存区与未封存区的混凝土采用 Tie 约束连接。

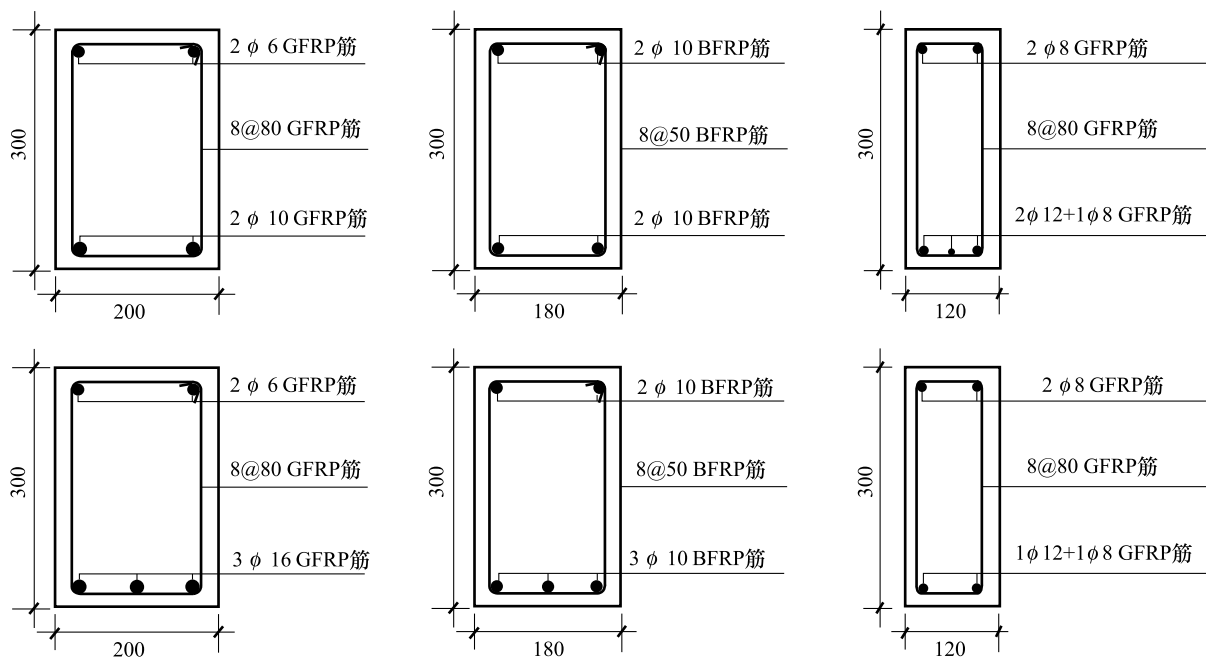


图 6 模型验证梁截面示意图

Fig. 6 Diagram of beam section for model validation

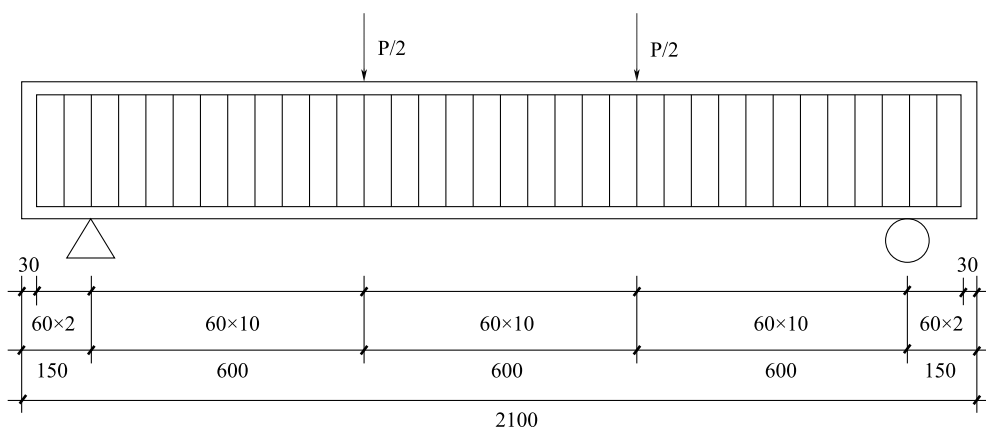


图 7 梁尺寸及加载方式示意图

Fig. 7 Diagram of beam size and loading mode

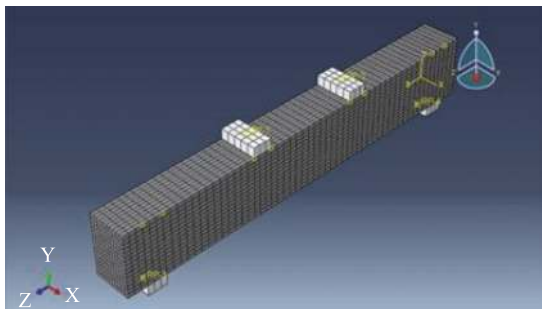
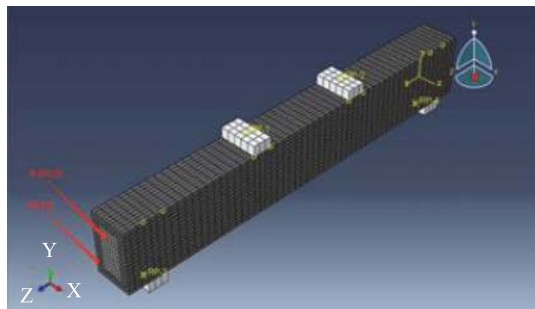


图 8 FRP-SSC 梁有限元模型

Fig. 8 Finite element model of FRP-SSC beam

图 9 主动封存 CO_2 的 FRP-SSC 梁有限元模型Fig. 9 Finite element model of FRP-SSC beam with active CO_2 storage

为进一步研究主动封存 CO₂ 对梁承载性能的影响,本文在验证有限元模型有效性的基础上,通过建立封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁有限元模型,开展不同配筋率(0.29%、0.74%、1.12%)的 GFRP

筋海水海砂混凝土梁在不同碳化深度(20mm、40mm、60mm)下承载性能变化规律的数值研究,具体梁截面尺寸及配筋情况如图 10 所示。

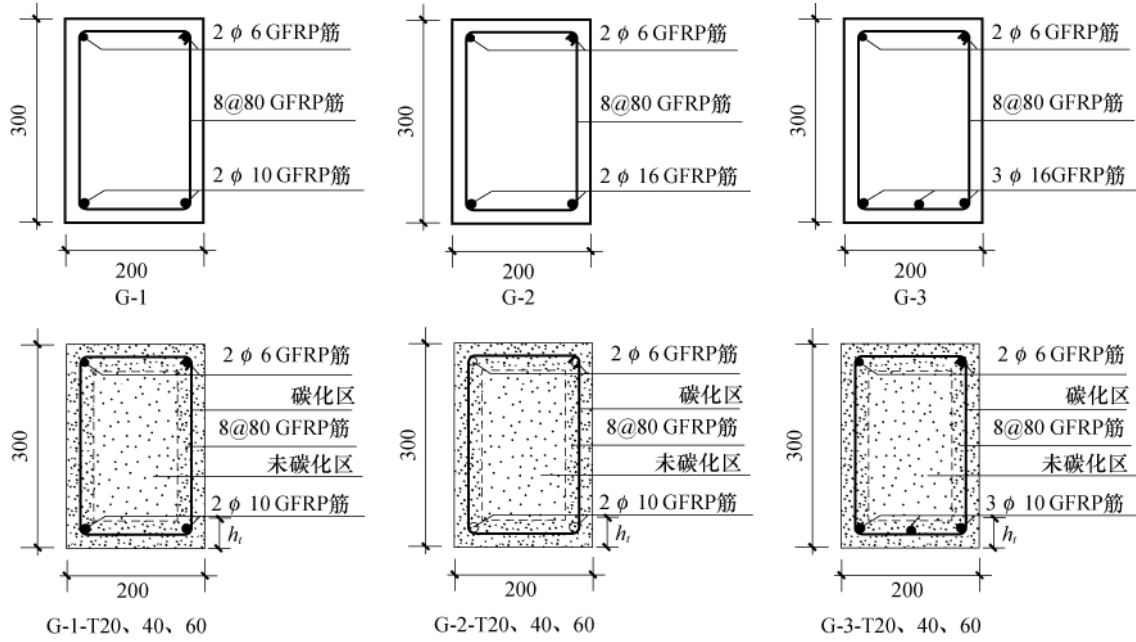


图 10 梁截面示意图(图中 T 表示碳化深度,G-1-T20 表示碳化 20mm 后的 G-1 截面梁)

Fig. 10 Beam section diagram(T in the figure indicates the depth of carbonation, and G-1-T20 indicates the G-1 beam after 20mm carbonization)

3.2 本构关系

研究表明,海水海砂混凝土应力-应变关系与普通混凝土相似^[42,45],因此有限元模型采用普通混凝土的本构模型。课题组前期的研究表明,封存 CO₂ 海水海砂混凝土 28 天抗压强度可提升 25%~46%^[29-30]。考虑到 CO₂ 封存对长期强度提升幅值的降低,因此封存 CO₂ 混凝土采用较高强度等级混凝土的本构模型,即封存 CO₂ 的 C30 混凝土采用 C35 等级混凝土的本构关系。

采用规范^[35]中混凝土单轴受拉和受压应力-应变曲线关系,见下式:

$$\sigma = (1 - d_t) E_c \epsilon \quad (18)$$

$$d_t = \begin{cases} 1 - \frac{f_{t,r}}{E_c \epsilon_{t,r}} (1.2 - 0.2x^5) & x \leq 1 \\ 1 - \frac{f_{t,r}}{E_c \epsilon_{t,r} \alpha_t (x - 1)^{1.7} + x} & x > 1 \end{cases} \quad (19)$$

$$x = \frac{\epsilon}{\epsilon_{t,r}} \quad (20)$$

$$\sigma = (1 - d_c) E_c \epsilon \quad (21)$$

$$d_c = \begin{cases} 1 - \frac{f_{c,r} n}{E_c \epsilon_{c,r} (n - 1 + x^n)} & x \leq 1 \\ 1 - \frac{f_{c,r}}{E_c \epsilon_{c,r} \alpha_c (x - 1)^2 + x} & x > 1 \end{cases} \quad (22)$$

$$n = \frac{E_c \epsilon_{c,r}}{E_c \epsilon_{c,r} - f_{c,r}} \quad x = \frac{\epsilon}{\epsilon_{t,r}} \quad (23)$$

式中, α_t 和 α_c 为混凝土单轴受拉和受压应力-应变曲线下降段参数值, $f_{t,r}$ 和 $f_{c,r}$ 为混凝土的单轴抗拉和抗压强度代表值, $\epsilon_{t,r}$ 和 $\epsilon_{c,r}$ 为与峰值拉和压应变, d_t 和 d_c 混凝土单轴受拉和受压损伤演变参数, E_c 为混凝土弹性模量。

对于 FRP 筋的本构模型,采用公式(1)所示的应力-应变关系进行模拟。

4 结果与分析

4.1 理论计算

图 11 给出了不同碳化深度和不同截面类型下 FRP-SSC 梁抗弯承载力的理论计算结果。对于受拉破坏的 G-1 截面 FRP-SSC 梁,封存 CO_2 对梁受弯承载力提升较小,不超过 1%,这主要由于未发挥封存 CO_2 对混凝土抗压强度提升的效果。需要注意,当碳化深度由 40mm 增加至 60mm,抗弯承载力未提升,这主要是 40mm 的碳化深度已超过混凝土受压区高度,碳化深度的增加将不会对承载性能产生影响。

G-2 和 G-3 截面的 FRP-SSC 梁发生受压破坏,可充分发挥封存 CO_2 对混凝土抗压强度的提升效果。因此,封存 CO_2 对 G-2 和 G-3 截面 FRP-SSC 梁承载能力的提升效果远大于对 G-1 截面 FRP-SSC 梁。此外,随着碳化深度的增加,G-2 和 G-3 截面 FRP-SSC 梁承载能力出现升高,然而升高的幅值逐渐降低。

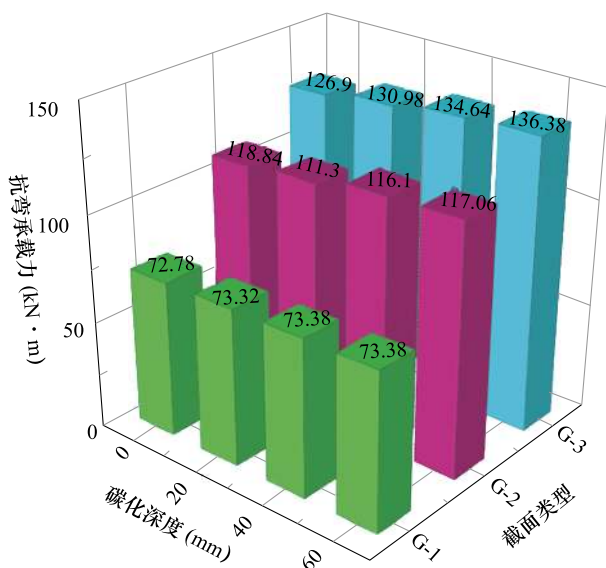


图 11 抗弯承载力理论计算结果

Fig. 11 Theoretical calculation results of Flexural capacity

结合图 12 中碳化和未碳化的混凝土应力应变关系曲线,可知随着应变的减小,碳化和未碳化混凝土应力差值不断减小。FRP-SSC 梁受弯

时,混凝土的压应力沿梁高方向逐渐减小,将越来越小于其极限抗压强度,即需要混凝土所提供的抗力逐渐减小。因此,随着碳化深度的增加,封存 CO_2 对 FRP-SSC 梁抗弯承载力的提升效果逐渐降低。

FRP-SSC 梁受压破坏为理想破坏模式,配筋率由 0.74%(G-2)增加至 1.12%(G-3)时,抗弯承载力由 $108.84\text{kN}\cdot\text{m}$ 提升至 $126.9\text{kN}\cdot\text{m}$,承载力仅提升了 16.6%。而 G-2 截面的 FRP-SSC 梁在碳化深度为 60mm 时,抗弯承载力由 $108.84\text{kN}\cdot\text{m}$ 提升至 $117.06\text{kN}\cdot\text{m}$,承载力提升了 7.75%。因此,封存 CO_2 对于理想破坏模式下的 FRP-SSC 梁受弯承载性能有较为可观的提升。

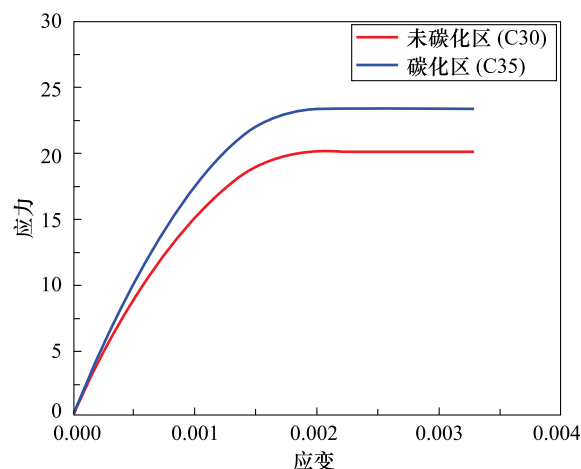


图 12 理论计算混凝土应力-应变曲线

Fig. 12 Stress-strain curve of concrete in theoretical calculation

4.2 数值计算

本文采用文献中普通 FRP-SSC 试验梁开展有限元分析,表 2 给出了极限荷载的有限元模拟结果和试验结果,模拟的极限荷载值与试验结果偏差较小。图 13 给出了荷载-挠度曲线的对比结果,曲线变化趋势相近。因此,本文所建立的 ABAQUS 有限元模型较为合理,进而采用该有限元模型进行封存 CO_2 的 FRP-SSC 梁受弯承载性能分析。

不同碳化深度、不同配筋率梁的抗弯承载力的有限元数值模拟结果如图 14 所示。将图 12 中理论结果与有限元模拟结果进行对比分析,发现二者仅有 5%左右偏差。

表 2 极限荷载模拟结果

Table 2 Ultimate load simulation results

截面	破坏模式	$P_{u,exp}$ (kN)	$P_{u,mu}$ (kN)	$P_{u,mu}$ (kN) / $P_{u,exp}$ (kN)
G-50-1	受拉破坏	103.97 ^[42]	119.893	1.15
G-30-2	受压破坏	236.26 ^[42]	225.812	0.96
A-25-3	受压破坏	75.2 ^[43]	73.49	0.98
A-45-1	受拉破坏	55.8 ^[43]	54.48	0.98
B-2-10-300	受拉破坏	144.67 ^[44]	129.96	0.90
B-3-10-300	受压破坏	196.33 ^[44]	152.616	0.78

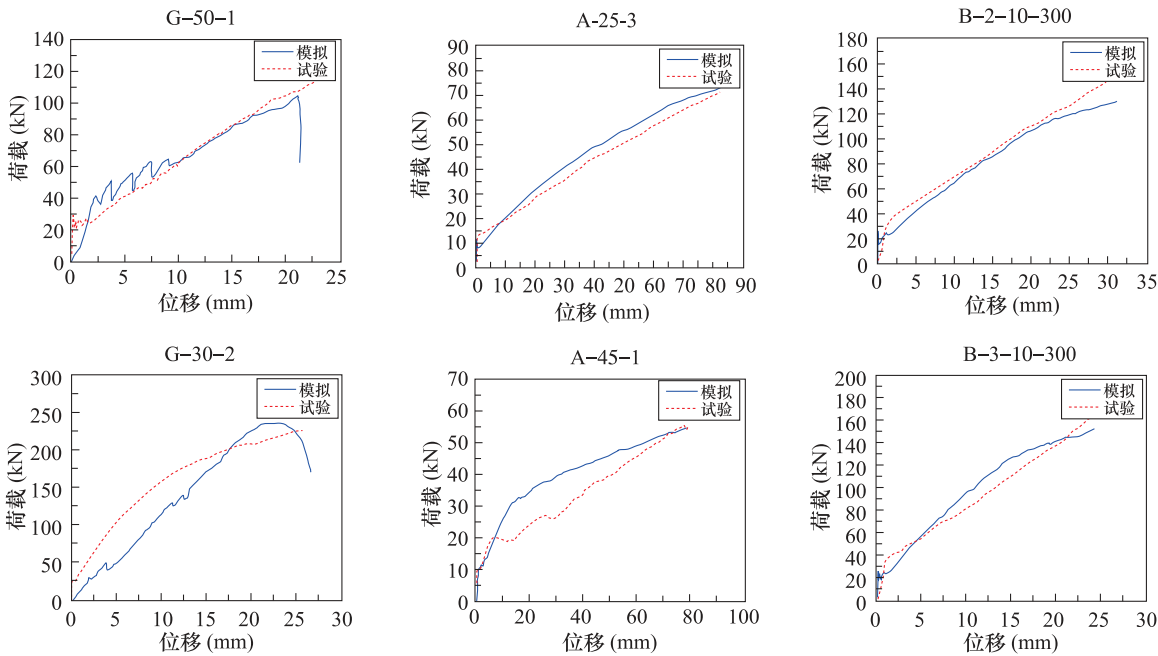


图 13 模拟与试验拟合结果

Fig. 13 The simulation and test fit results

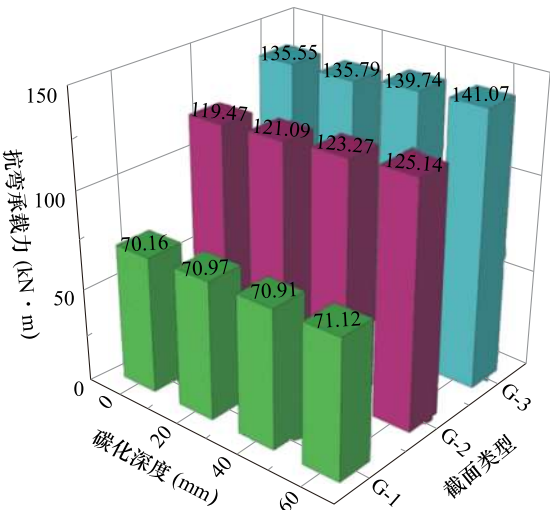


图 14 抗弯承载力有限元模拟结果

Fig. 14 Finite element simulation results of Flexural capacity

图 15 和图 16 给出 G-1 和 G-2 截面下封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁塑性应变云图,跨中截面处的塑性应变值最大。由于 G-1 和 G-2 截面的 FRP-SSC 梁分别发生受拉和受压破坏,G-2 截面的 FRP-SSC 梁塑性应变最大值远大于 G-1 截面的 FRP-SSC 梁。所以,在 G-1 截面 FRP-SSC 梁,跨中受压区混凝土远未达到其极限抗压强度值,无法发挥 CO₂ 对混凝土抗压强度的提升作用。相反,对于受拉破坏的 G-2 截面 FRP-SSC 梁,混凝土被压碎,则充分发挥了封存 CO₂ 对混凝土抗压强度的提升作用。

5 结论

针对封存 CO₂ 的 FRP-SSC 梁,本文提出将梁截面分为碳化区和非碳化区两种力学性能不同的

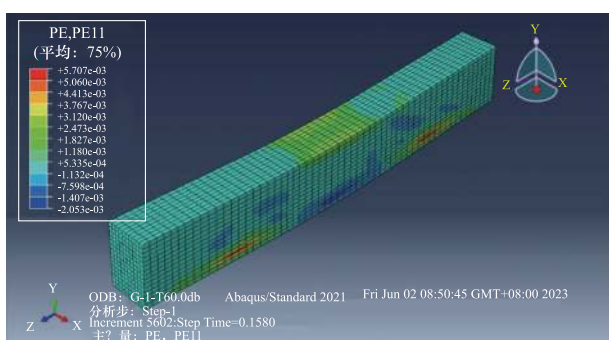


图 15 G-1-T60 塑性应变云图

Fig. 15 Plastic strain cloud image of G-1-T60

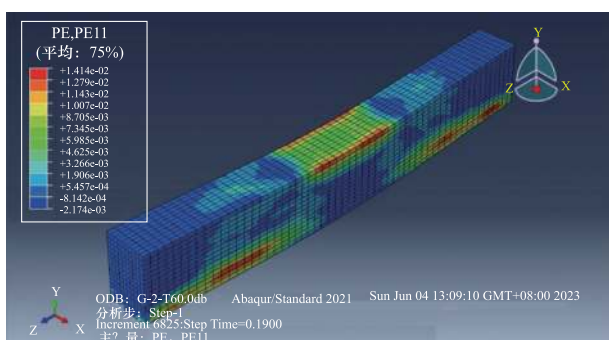


图 16 G-2-T60 塑性应变云图

Fig. 16 Plastic strain cloud image of G-2-T60

混凝土,通过迭代受压区混凝土应变值 E_{cx} (受拉破坏)或 FRP 筋应变值 ϵ_{fx} (受压破坏),更新等效矩形应力图形系数 α 、 β 值,简化了梁截面受力平衡方程,从而建立了封存 CO_2 的 FRP-SSC 梁受弯承载力计算方法。理论计算结果与有限元数值结果吻合较好,本文建立的理论公式可准确计算出封存 CO_2 的 FRP-SSC 梁承载力。

结果表明,封存 CO_2 对受拉破坏的 FRP-SSC 梁承载性能影响较小;对于受压破坏的 FRP-SSC 梁, CO_2 封存可提高该破坏模式下承载力的 7.75%,提升较为可观。然而,封存 CO_2 对 FRP-SSC 梁受弯承载性能的提升幅值存在上限,当 FRP-SSC 梁截面碳化深度大于受压区高度时,增加碳化深度将不会改变梁的抗弯承载能力。

受限干试验条件,目前尚未有混凝土构件的大型碳化养护室,本文未能开展封存 CO_2 的 FRP-SSC 梁的受弯承载性能的试验研究。此外,本文虽然提出了通过碳化养护 FRP-SSC 结构进行 CO_2 主动封存,但仅局限于梁的研究,后续还需要开展

FRP-SSC 板、柱等相关研究。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] 关国浩,王学志,贺晶晶. 海水海砂混凝土研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(05): 1483-1493.
<https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-1625.2022.5.gsytb202205001>
- [2] Monteiro P J M, Miller S A, Horvath A. Towards sustainable concrete[J]. Nature Materials, 2017, 16(7): 698-699.
<https://doi.org/10.1038/nmat4930>
- [3] Shaikh, Ahmed F U. Mechanical and durability properties of fly ash geopolymer concrete containing recycled coarse aggregates[J]. International Journal of Sustainable Built Environment, 2016, 5(2): 277-287.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.ijsbe.2016.05.009>
- [4] Bazli M, Zhao X L, Jafari A, et al. Mechanical properties of pultruded GFRP profiles under seawater sea sand concrete environment coupled with UV radiation and moisture[J]. Construction and Building Materials, 2020(20): 258.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120369>
- [5] None. Sand, rarer than one thinks[J]. Environmental Development, 2014, 11: 208-218.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.envdev.2014.04.001>
- [6] Engelsen C J, Sloot H A V D, Petkovic G. Long-term leaching from recycled concrete aggregates applied as sub-base material in road construction[J]. Science of The Total Environment, 2017, 587(1): 94-101.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.052>
- [7] C D P A, C S A Y B, C K C, et al. Study of the influence of seawater and sea sand on the mechanical and microstructural properties of concrete[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 42: 103006.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103006>
- [8] 张成琳,刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(01): 69-77.
<https://dx.doi.org/10.11896/cldb.20100075>
- [9] 李薛忠,吴庆,王刚,等. 海水海砂混凝土中钢筋锈蚀的电化学特征[J]. 混凝土, 2020(7): 5.
<https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1002-3550.2020.0>
- [10] Xiao J, Qiang C, Nanni A, et al. Use of sea-sand and seawater in concrete construction: Current status and

- future opportunities[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 155(nov. 30): 1101-1111.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.130>
- [11] 郑智颖,李凤臣,李倩,等. 海水淡化技术应用研究及发展现状[J]. *科学通报*, 2016, 61(21): 2344-2370.
<https://dx.doi.org/10.1360/N972015-00829>
- [12] 王慧,沈建锋,张岗,等. 海岛反渗透海水淡化技术发展现状与研究前景[J]. *广州化工*, 2013, 41(11): 3.
<https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.100>
- [13] 周昱程. 海砂, 淡化海砂对混凝土力学和耐久性能的影响综述[J]. *混凝土与水泥制品*, 2023(3): 24-28.
<https://dx.doi.org/10.19761/j.1000-4637.2>
- [14] 李秀琳. 关于海砂的淡化处理方法分析[J]. *福建建材*, 2020(5): 29-30, 42.
- [15] 董志强, 吴刚. FRP 筋增强混凝土结构耐久性性能研究进展[J]. *土木工程学报*, 2019, 52(10): 1-19.
<https://dx.doi.org/10.15951/j.tmgxcb.2019.10.001>
- [16] Teng J, Zhang S, Xiao Q, et al. Performance enhancement of bridges and other structures through the use of fibre-reinforced polymer(FRP) composites; some recent Hong Kong research [C]. In A. Chen, D. M. Frangopol & X. Ruan (Eds.), *Bridge Maintenance, Safety, Management and Life Extension-Proceedings of the 7th International Conference of Bridge Maintenance, Safety and Management, IABMAS 2014* (pp. 73-81). Leiden, the Netherlands: Taylor and Francis/CRC Press/Balkema.
- [17] Dong Z, Wu G, Zhao X L, et al. Durability test on the flexural performance of seawater sea-sand concrete beams completely reinforced with FRP bars[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 19 (20): 671-682.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.166>
- [18] Yongmin Y, Zhaoheng L, Tongsheng Z, et al. Bond-Slip Behavior of Basalt Fiber Reinforced Polymer Bar in Concrete Subjected to Simulated Marine Environment; Effects of BFRP Bar Size, Corrosion Age, and Concrete Strength[J]. *International Journal of Polymer Science* (2017-3-26), 2017: 1-9.
<https://dx.doi.org/10.1155/2017/5156189>
- [19] Li C, Gao D, Wang Y, et al. Effect of high temperature on the bond performance between basalt fibre reinforced polymer(BFRP) bars and concrete[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 141(15): 44-51.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.125>
- [20] H. A. T. M. Saadatmanesh, Environmental effects on mechanical properties of wet lay-up fiber-reinforced polymer[J]. *ACI Mater. J.*, 2010(3): 267-274.
<https://doi.org/10.14359/51663755>
- [21] A H Y K, A Y H P, A Y J Y, et al. Short-term durability test for GFRP rods under various environmental conditions[J]. *Composite Structures*, 2008, 83 (1): 37-47.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2007.03.005>
- [22] Chen Y, Davalos J F, Ray I, et al. Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures[J]. *Composite Structures*, 2007, 78(1): 101-111.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.08.015>
- [23] Robert M, Benmokrane B. Combined effects of saline solution and moist concrete on long-term durability of GFRP reinforcing bars[J]. *Construction & Building Materials*, 2013, 38(JAN.): 274-284.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.021>
- [24] Hepburn C, Adlen E, Boddington J, et al. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 11.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6>
- [25] 李林坤, 刘琦, 黄天勇, 等. 基于水泥基材料的 CO₂ 矿化封存利用技术综述[J]. *材料导报*, 2022, 36(19): 82-90.
<https://dx.doi.org/10.11896/cldb.20100295>
- [26] Xian X, Zhang D, Lin H. Ambient pressure carbonation curing of reinforced concrete for CO₂ utilization and corrosion resistance [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 56: 101861.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101861>
- [27] 史才军, 邹庆焱, 何富强. 二氧化碳养护混凝土的动力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(07): 1179-1184.
<https://dx.doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.2010.07.031>
- [28] 邵一心, MONKMAN Sean, TRAN Stanley. 混凝土基本组分吸收二氧化碳的能力(英文)[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(9): 1645-1651.
[https://dx.doi.org/2010.38\(09\):1645-1651](https://dx.doi.org/2010.38(09):1645-1651)
- [29] Guo B, Chu G, Yu R, et al. Effects of sufficient carbonation on the strength and microstructure of CO₂-cured concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 76.
<https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107311>
- [30] Guo B, Yu R, Wang J, et al. Three-fold benefits of using CO₂ to cure seawater sea sand concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 401: 132868.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132868>

- [31] Liu Z, Meng W. Fundamental understanding of carbonation curing and durability of carbonation-cured cement-based composites: A review[J]. Journal of CO₂ utilization, 2021, 44: 101428.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101428>
- [32] 曾海马, 刘志超, 王发洲. 碳化养护对大掺量钢渣砂浆的力学性能及显微结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1801-1807.
<https://dx.doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20200200>
- [33] 张丰, 莫立武, 邓敏. 碳化养护对钢渣混凝土强度和体积稳定性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 640-646.
<https://dx.doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.2016.05.03>
- [34] 纤维增强复合材料工程应用技术标准. GB 50608-2020.
- [35] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土结构设计规范: GB 50010—2010[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- [36] 薛伟辰, 郑乔文, 杨雨. FRP 筋混凝土梁正截面抗弯承载力设计研究[J]. 工程力学, 2009, 26(01): 79-85.
- [37] Xue W, Peng F, Zheng Q. Design Equations for Flexural Capacity of Concrete Beams Reinforced with Glass Fiber-Reinforced Polymer Bars[J]. JOURNAL OF COMPOSITES FOR CONSTRUCTION, 2016, 20(3): 11.
[https://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)CC.1943-5614.0000630](https://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000630)
- [38] Choi K K, Urgessa G, Taha M M R, et al. Quasi-Balanced Failure Approach for Evaluating Moment Capacity of FRP Under reinforced Concrete Beams [J]. Journal of Composites for Construction, 2008, 12(3): 236-245.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0268\(2008\)12:3\(236\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0268(2008)12:3(236))
- [39] 尹世平, 华云涛, 徐世烺. FRP 配筋混凝土结构研究进展及其应用[J]. 建筑结构学报, 2021, 42(01): 134-150.
<https://dx.doi.org/10.14006/j.jzjgxb.2019.0349>
- [40] 欧进萍, 王勃, 何政. CFRP 加筋混凝土梁的力学性能试验与分析[J]. 土木工程学报, 2005(12): 8-12.
<https://dx.doi.org/10.3321/j.issn.1000-131X.2005.12.002>
- [41] 彭飞, 薛伟辰. FRP 筋混凝土 T 形和矩形截面梁抗弯承载力计算方法[J]. 工程力学, 2022, 39(02): 76-84.
<https://dx.doi.org/10.6052/j.issn.1000-4750.2020.12.0002>
- [42] 常福财. GFRP 筋海砂混凝土梁受弯性能试验研究[D]. 长春: 吉林建筑大学, 2021.
<https://dx.doi.org/10.13905/j.cnki.dwjz.2021.05.018>
- [43] Adam M A, Said M, Mahmoud A A, et al. Analytical and experimental flexural behavior of concrete beams reinforced with glass fiber reinforced polymers bars [J]. Construction and Building Materials, 2015, 84: 13.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.057>
- [44] Hua Y, Yin S, Feng L. Bearing behavior and service ability evaluation of seawater sea-sand concrete beams reinforced with BFRP bars[J]. Construction and Building Materials, 2020, 243: 13.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118294>
- [45] 赵嘉玮. FRP 筋海水海砂混凝土梁的受弯性能研究和理论分析[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2015.
<https://dx.doi.org/10.7666/d.D781735>

Calculation for Bearing Capacity of FRP-SSC Beams in Positive Section with Active CO₂ Storage

GUO Bingbing^{1,2}, LU Pengchao¹, YU Qi³, WANG Yan², NIU Ditao^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 150010, China;

2. State Key Laboratory of Green Building, Xi'an University of
Architecture and Technology, Xi'an 150010, China;

3. Qingdao Qingjian New Material Group Co. LTD, Qingdao 266041, China)

Abstract: With the comprehensive implementation of the China's "Maritime Power" strategy, the utilization of FRP reinforced seawater-sea sand concrete (FRP-SSC) structures presents significant potential in alleviating the depletion of natural resources such as freshwater and river sand. The noteworthy advantage lies in its ability to locally sourced materials, thus offering substantial application prospects. Carbonation curing for FRP-reinforced seawater-sea sand concrete (FRP-SSC) structures on the other hand, can achieve high-added-value utilization and active storage of CO₂, and reduce the adverse impact of the alkaline environment inside the SSC on the long-term durability of FRP bars. In this paper, it is proposed to divide the section of FRP-SSC beams into two kinds of concrete with different mechanical properties, carbonated and non-carbonated zones. According to the internal force balance and deformation coordination of the beam section, a calculation method for the flexural capacity of FRP-SSC beams with active CO₂ storage is established. Finite element numerical model also is employed. Then, the influence law of carbonation depth on the flexural capacity of FRP-SSC beams is discussed. The results show that for FRP-SSC beams subjected to compression failure (more ideal mode of damage), CO₂ storage can increase the flexural capacity by 7.75%. Considering that the flexural capacity in the ideal mode of damage is increased only by 16.7% when the reinforcement ratio increases from 0.74% to 1.12%, CO₂ storage shows a considerable improvement in the flexural capacity of FRP-SSC beams under certain circumstances. When FRP-SSC beams undergo tensile damage, CO₂ storage has less effect on their flexural capacity.

Keywords: FRP-reinforced Seawater-sea Sand Concrete (FRP-SSC) structure; CO₂ storage; Flexural capacity; Theoretical calculation

DOI: 10.48014/ems.20231224001

Citation: GUO Bingbing, LU Pengchao, YU Qi, et al. Calculation for bearing capacity of FRP-SSC beams in positive section with active CO₂ storage[J]. Engineering Materials and Structures, 2024, 3(2): 25-37.

Copyright © 2024 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



不同淤泥掺量和活化方式下泡沫混凝土的性能探究

杨佳澎, 李志鹏*

(天津大学 建筑工程学院, 天津 300072)

摘要:淤泥作为一种城市固废,因其含有一定的火山灰活性,常被用作辅助胶凝材料。同时,过氧化氢能够和淤泥中的部分成分如碳酸盐发生反应,固化淤泥的同时生成气体,能够在泡沫混凝土中起到发泡作用。本研究将淤泥应用于泡沫混凝土改性,探究了不同活化方式和掺量下淤泥改性泡沫混凝土的性能。本研究评估了淤泥改性泡沫混凝土的抗压强度、吸水率和孔隙率,并利用 TOPSIS 法对其进行评价,以获得合适的淤泥掺量和活化方式。试验结果表明,淤泥改性泡沫混凝土的抗压强度随着淤泥掺量的增加而下降。煅烧和球磨均能有效提升抗压强度,且煅烧的提升效果更为明显。吸水率随淤泥掺量的提高和活化方式的增加而略有上升,从 32% 提升至 37%。伴随着活化方式从仅球磨到“两磨一烧”,淤泥改性泡沫混凝土的机械性能得到了提升,但发泡效果发生了下降。综合考虑抗压强度、吸水率强度和发泡效果,10% 淤泥掺量下,煅烧后不经球磨的淤泥平衡了淤泥对强度和孔隙的影响,获得了最佳的综合性能。

关键词:泡沫混凝土;淤泥活化;过氧化氢;TOPSIS;孔隙率

DOI:10.48014/ems.20240718001

引用格式:杨佳澎,李志鹏. 不同淤泥掺量和活化方式下泡沫混凝土的性能探究[J]. 工程材料与结构, 2024, 3(3): 38-45.

随着全球对环境保护和可持续发展的关注不断增加,建筑行业面临着减少碳排放和降低资源消耗的双重挑战。传统水泥生产过程中产生的大量二氧化碳是温室气体的重要来源之一,因此,探索和开发替代性建筑材料成为了当前研究的热点^[1]。在此背景下,淤泥作为一种新型辅助胶凝材料,因其在降低水泥用量、减少碳排放方面的潜力得到了广泛关注^[2]。

淤泥,作为一种广泛存在的城市固体废弃物,具有丰富的资源储量和多样的化学成分。据估算,目前全国每年大约有 50 亿吨泥沙进入江河,其中淤积到水库的大约有 16 亿吨^[3]。通过科学合理的处理和利用,淤泥不仅可以替代部分水泥,从而降低水泥的用量,减少碳排放,还能将废弃资源加以再利用,实现资源的循环利用和环境的可持续发展。淤泥中的多

样化成分为其在发泡过程中的反应提供了丰富的化学基础^[4,5]。在合适的条件下,淤泥中的部分碳酸盐可以与过氧化氢发生反应,产生二氧化碳等气体,从而在混凝土中形成均匀分布的气泡结构^[6-8]。

发泡方式依据不同的发泡原理可分为物理发泡、化学发泡。物理发泡是通过发泡机生产气泡,再将气泡通入正在进行搅拌的水泥中。由于物理发泡是从外界发泡再将泡沫打入浆体中,在制备的过程中会导致泡沫的破灭消散以及泡沫位置的分布不均,与实际生产有差异。化学发泡是直接发发泡剂混合在浆体中,在搅拌过程中发泡剂自身分解产生气体。与此同时,淤泥作为一种成分复杂的辅助胶凝材料,其成分中的部分碳酸盐会与过氧化氢发生反应,进而提升发泡效果^[9-11],故本实验采用过

* 通讯作者 Corresponding author: 杨佳澎, Aatrox_Y4396@163.com

收稿日期: 2024-07-18; 录用日期: 2024-08-09; 发表日期: 2024-09-28

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(21JCZDJC00410; 22JCYBJC00620)

氧化氢作为化学发泡剂。

在淤泥改性泡沫混凝土的制备过程中,淤泥的活化方式是一个关键参数。通过调控淤泥的不同活化方式,可以有效控制其发泡程度,进而影响混凝土的各项性能。本研究中,我们系统地探讨了不同活化方式和掺量下淤泥改性泡沫混凝土的性能变化。通过一系列试验和测试,分析了淤泥的活化方式和掺量对混凝土抗压强度、吸水率、孔隙率等性能的影响。由于淤泥内的部分碳酸盐可以与过氧化氢发生反应,进而提升发泡效果,但这些成分可能伴随着煅烧发生分解,而仅球磨不进行煅烧又会导致强度下降。如何平衡发泡效果和强度是本文主要的研究对象^[12]。

本研究验证了淤泥在泡沫混凝土中的可行性,为进一步开发低碳环保的建筑材料提供了新的思路和方法。为实际工程应用中优化淤泥改性泡沫混凝土的配比设计提供了理论基础。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

试验中水泥为辽宁抚顺生产的普通硅酸盐水泥,强度为 PO 42.5,化学组成详见表 1。

试验所用过氧化氢为河南省百汇德有限公司生产的浓度 30% 的过氧化氢。

淤泥产自河北省保定市安新白洋淀。淤泥直接由白洋淀挖掘获得,未经任何处理保持原状直接运输,活化处理方式由试验室统一进行。

为保证发泡效果,本文选择硬脂酸钠作为稳泡剂。所用的硬脂酸钠为济南斯维尔实验器材有限公司生产的分析纯硬脂酸钠。

1.2 试验方法

1.2.1 淤泥活化处理

首先,对淤泥进行为期一天的自然晾晒初步

干燥。初步晾晒后,将块状淤泥放入 101-2EBS 型电热鼓风干燥箱中彻底干燥。干燥的淤泥块取出后,进行球磨处理,使用北京中科路达试验仪器有限公司生产的 SM500×500 型号水泥试验磨进行 5 分钟球磨,制备成第一种“仅球磨的淤泥”(B)。

接着,取“仅球磨的淤泥”,在 SX2-12-10 型箱式电阻炉中进行高温煅烧处理。煅烧温度为 800℃,高温炉升至对应温度后,保持 1 小时后自动断电,待降温至常温后取出淤泥,制备成第二种“球磨后煅烧的淤泥”(BC)。

最后,取“球磨后煅烧的淤泥”再次进行 5 分钟的球磨作业,制备成第三种“煅烧后球磨的淤泥”(BCB)^[13]。

1.2.2 抗压强度测试

抗压强度试验采用 YAW-300C 多功能压缩试验仪,将尺寸为 100mm×100mm×100mm 的试块置于试验机夹板中心处,试验加载速率为 2.4kN/s。

1.2.3 吸水率测试

首先将待测试件在干燥箱内烘干 48 小时,然后静置冷却至室温,并测量其初始质量。接着,将试件放入水温为 20℃ 的盛水容器中,确保水浴过程中温差不超过 5℃。加水至试件高度的 1/3,保持 24 小时后,再加水至试件高度的 2/3,再保持 24 小时。最后,水位应高出试件 30mm,并保持 24 小时。取出试件,将其表面水分擦干后,测量其质量变化。吸水率技术公式为:

$$W = \frac{(B - G)}{G} \times 100\% \tag{1}$$

式中,W 为吸水率,G 为试件干燥后的重量,以千克为单位,B 为试件饱水以后的重量,以千克为单位。

表 1 原材料各成分的质量分数(%)

Table 1 Weight percentage of each component in the raw materials(%)

Chemical composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Cement	20.85	4.44	63.52	3.32	2.85	2.21	0	0.61	2.01
Sludge	58.92	18.71	6.21	7.14	3.68	0.21	2.77	1.12	0.36

1.2.4 孔隙结构测试

为了探究泡沫混凝土不同位置的孔隙率,将尺寸为 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的试块进行了切片,获得 4 块厚度为 25mm 的试块。取中间两块进行编号,并将其按顺序置于干燥箱内烘干 48 小时,对截面进行拍照。每种配合比有两块试块,三种断面,利用图像分析软件 image J 进行图片分析。其中 25、50、75 表示切片距离试块底部的距离分别为 25mm、50mm、75mm。

1.2.5 TOPSIS 多目标优化分析

TOPSIS (Technique for Order Preference by Similarity to an Ideal Solution) 方法是一种多准则决策分析方法,它通过比较各个方案与理想解和负理想解的距离来进行排序。TOPSIS 方法的基本思想是选择一个最接近理想解且最远离负理想解的方案。本文使用的具体操作步骤如下^[14-15]。

首先根据实验数据构建决策矩阵,并将决策矩阵向量 x_{ij} 归一化:

$$r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{k=1}^m (x_{ik})^2}} \quad (2)$$

接着根据各指标的重要性赋予不同的权重 w_j , 本文根据熵权法构建加权标准化决策矩阵 v_{ij} :

$$v_{ij} = w_j \cdot r_{ij} \quad (3)$$

随后确定理想解和负理想解,并根据分别计算每个方案与理想解 d_i^+ 和负理想解 d_i^- 的欧氏距离:

$$d_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^+)^2} \quad (4)$$

$$d_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^-)^2} \quad (5)$$

最终计算各方案相对理想解的接近度 C_i^* , 根据对各方案进行排序,值越大,方案越优。

$$C_i^* = \frac{d_i^-}{d_i^+ + d_i^-} \quad (6)$$

2 配合比设计

配合比如表 2 所示,其中淤泥掺量为 10%~30%,水灰比为 0.5,过氧化氢掺量为胶凝材料质量分数的 4%,硬脂酸钠掺量为胶凝材料质量分数的 0.15%。淤泥活化方式根据球磨(Ball milling)和煅烧(Calcination)分为三种,分别为仅一次球磨(B),

球磨后仅煅烧(BC),两磨一烧(BCB)。其中 B1, B2, B3 分别代表淤泥掺量为 10%, 20%, 30%, BC、BCB 同理。

表 2 配合比设计 (%)

Table 2 Mix design (%)

Cement	Sludge	Water	H ₂ O ₂	Sodium Stearate
90	10	50	4	0.15
80	20	50	4	0.15
70	30	50	4	0.15

3 结果与讨论

3.1 抗压强度

对比相同活化方式下,不同淤泥掺量下的抗压强度,可以发现随着淤泥掺量的增加,抗压强度降低。但随着淤泥活化方式由仅球磨(B)变为“两磨一烧”(BCB),这种下降幅度逐渐降低。这是由于其火山灰活性提升,抗压强度随之提高,能够更好地取代水泥。在相同淤泥掺量、不同活化方式的情况下,高温煅烧大幅提升了淤泥改性泡沫混凝土的抗压强度,球磨同样对抗压强度有所提高,同时随着淤泥掺量增加,球磨的提升效果越明显。这是由于球磨能够提升淤泥颗粒的比表面积,促进水化产物沉淀的成核位点的形成,同时由于淤泥和水泥颗粒大小不同,能够更好地发挥级配效应。同时,参与反应的淤泥颗粒比表面积提升加速了早期反应的速率,进而提升泡沫混凝土的抗压强度^[16,17]。

3.2 吸水率

如图 2 所示,淤泥改性泡沫混凝土的吸水率主要在 32%~37%之间,变化幅度较小。随着淤泥掺量的增加和活化方式的简化,其吸水率呈升高趋势。可以看到经过“两磨一烧”的 BCB 组吸水率几乎不随淤泥掺量增加变化,而省去最后一步球磨的 BC 组吸水率明显升高。这是由于球磨打散了一部分烧结导致的成块淤泥,使得淤泥的颗粒更加圆润均匀,能够更好地发生反应,减少了大孔的形成,进而提升了吸水率。而未经煅烧的淤泥中部分碳酸盐与过氧化氢发生氧化反应,使得气泡生成更剧烈,增加了气孔的数量和大小,同样提升了

吸水率^[18]。

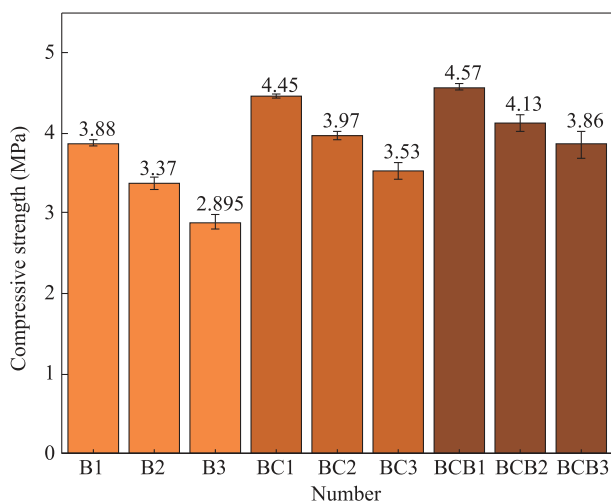


图1 抗压强度测试结果

Fig. 1 Experimental results of compressive strength testing

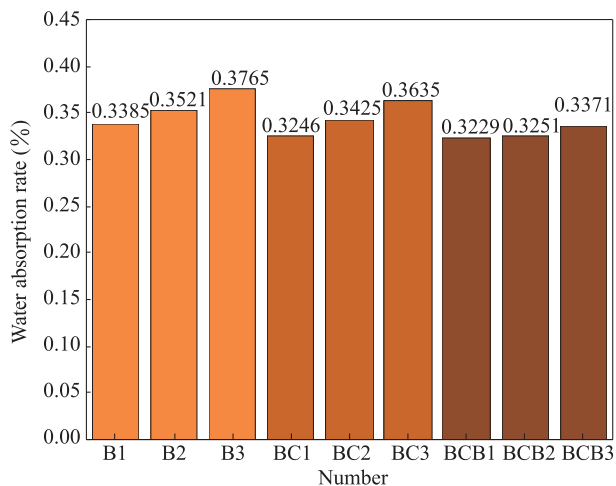


图2 吸水率测试结果

Fig. 2 Experimental results of water absorption testing

3.3 孔隙结构

本文通过 Image J 分析了泡沫混凝土内部孔隙率的变化,其孔隙率测试结果如图 3 所示,Image J 处理后图片如图 4 所示。孔隙率测试结果与抗压强度和吸水率趋势相符,即更多的淤泥掺量和更简易的活化方式会导致孔隙率的增加。观察不同高度的孔隙率变化,可以发现除淤泥掺量在 10% 的试块,其余试块孔隙率由大到小排序一般为距离试块底部 50mm、75mm、25mm。但在淤泥掺量为 10% 的试块中,无论何种活化方式,50mm 处的孔隙率都

会发生骤降至最低。在一般情况下,底部由于重力作用,可能导致气泡被挤压孔隙率较低。同时上部由于气泡密度较低上升发生逸散会损失一部分孔隙率,而中心处由于处于二者之间,其孔隙率较大。由于骤降现象并不受活化方式影响,仅发生在 10% 淤泥掺量情况下,推测可能是淤泥和水泥混合不均,同时二者在接触过氧化氢时发泡的速率和程度不同,导致浆体中心处生产气体较少^[19,20]。

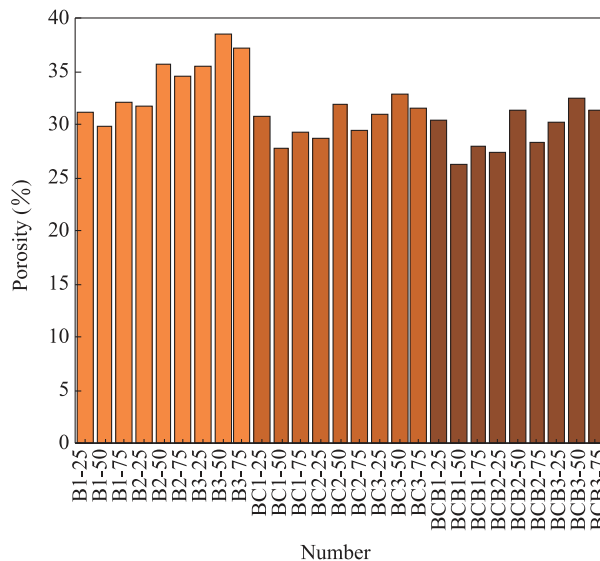


图3 孔隙率测试结果

Fig. 3 Experimental results of porosity testing

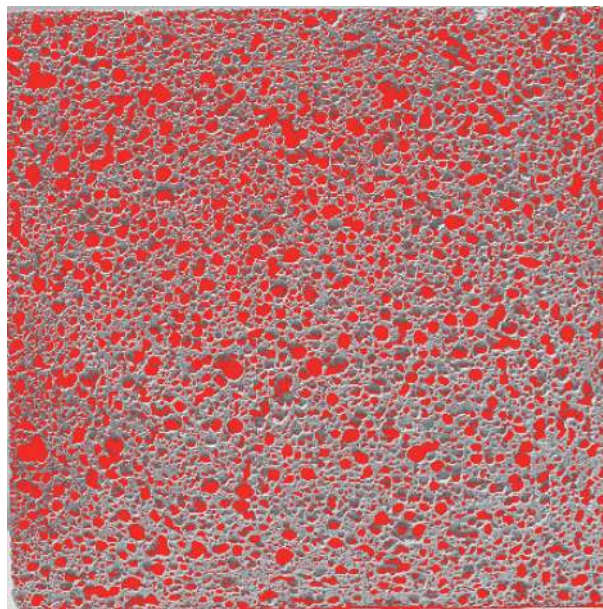


图4 Image J 处理

Fig. 4 Image J processing

表 3 测试结果数据
Table 3 Test result data

Number	Compressive strength(MPa)	water absorption(%)	Porosity-25mm(%)	Porosity-50mm(%)	Porosity-75mm(%)
B1	3.88	33.85	31.15	29.91	32.17
B2	3.37	35.21	31.78	35.75	34.53
B3	2.895	37.65	35.54	38.56	37.13
BC1	4.45	32.46	30.81	27.75	29.24
BC2	3.97	34.25	28.71	32.01	29.45
BC3	3.53	36.35	31.01	32.92	31.59
BCB1	4.57	32.29	30.5	26.35	28.03
BCB2	4.13	32.51	27.45	31.42	28.3
BCB3	3.86	33.71	30.25	32.54	31.37

3.4 TOPSIS 法多目标优化

采用熵权法进行权重赋值,对不同配合比下的泡沫混凝土进行 TOPSIS 法多目标优化。其中泡沫混凝土以高强度,多孔隙为正向指标,以高吸水率为负向指标。其中,熵权法计算结果如表 4 所示,各指标权重如图 5 所示。将熵权法的权重进行代入,进行评价指标方向处理后,得到如表 5 所示各个性能的信息熵、信息效用值及权重。

表 4 熵权法计算结果
Table 4 Entropy weighting method calculation results

	Information entropy value	Information utility value	Weighting (%)
Compressive Strength	0.916	0.084	24.944
Water absorption test	0.832	0.168	49.731
Porosity	0.915	0.085	25.325

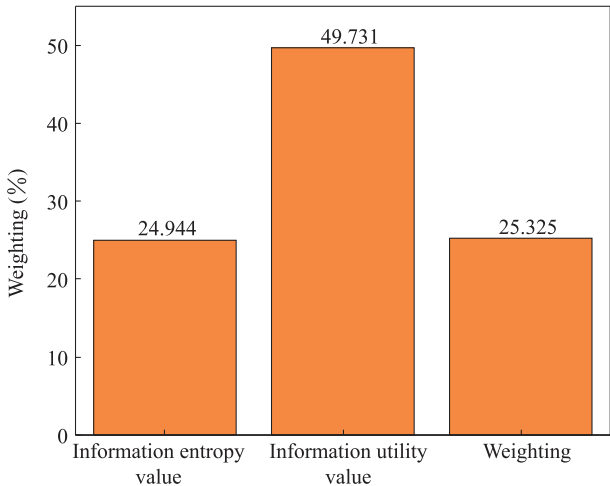


图 5 各指标权重

Fig. 5 Weight of each indicator

表 5 TOPSIS 评价法计算结果

Table 5 TOPSIS evaluation method calculation results

Number	Distance to positive ideal solution	Distance tonegative ideal solution	Comprehensive score index	Ranking
B1	0.543919	0.51330818	0.48552306	6
B2	0.51323847	0.53286496	0.50938076	2
B3	0.70900338	0.70520508	0.49865709	5
BC1	0.6282799	0.67714349	0.51871561	1
BC2	0.61931167	0.47401079	0.43355077	8
BC3	0.64671281	0.36308915	0.35956471	9
BCB1	0.70520508	0.70900338	0.50134291	4
BCB2	0.65747172	0.61011786	0.48132129	7
BCB3	0.52086357	0.53038989	0.50453093	3

根据 TOPSIS 法计算的结果(图 6),最优解为第 4 种配合比,即 10% 掺量下,煅烧后不经球磨的淤泥。其中排名二、三的配合比分别为第 2 和第 9 种配合比,分别为 20% 掺量下的仅球磨淤泥(B)和 30% 掺量下的“两磨一烧”淤泥(BCB)。这表明不同活化方式下的淤泥的最优掺量不同,即经过“两磨一烧”的淤泥能够在保证强度的情况下增加水泥的取代率,而仅球磨的淤泥可以在较低掺量下起到更高掺量下“两磨一烧”淤泥的发泡效果。正因如此,本文将淤泥与发泡混凝土结合,由于淤泥本身的性质,“两磨一烧”的活化会导致其强度上升发泡效果的下降。活化本身需要消耗能源,但活化可以提升淤泥的掺量,而增加淤泥掺量能够减少水泥用量,起到减碳的目的。本文综合考虑了其机械性能和发泡效果,选择合适的活化方式和掺量,最大程度

上发挥了淤泥改性泡沫混凝土的性能。

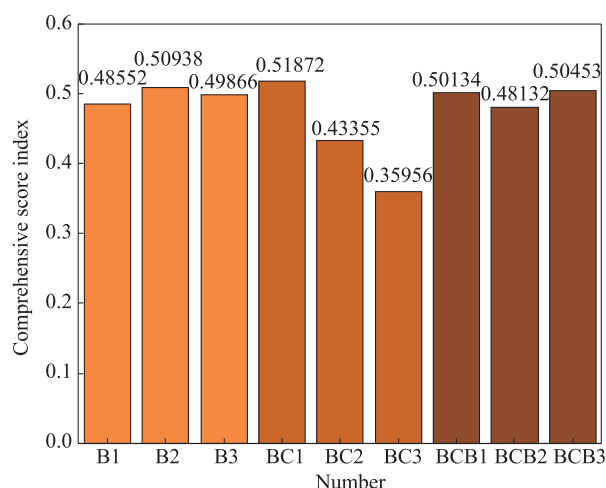


图6 TOPSIS 综合评价指标

Fig. 6 TOPSIS comprehensive evaluation index

4 结论

本文研究了不同活化方式和掺量下淤泥改性泡沫混凝土的性能,对淤泥改性泡沫混凝土的机械性能和发泡效果进行了探究,主要结论如下:

(1)淤泥改性泡沫混凝土的抗压强度随着淤泥掺量的增加而下降,煅烧相较于球磨对于抗压强度的提升较为明显。淤泥掺量越高,球磨对于抗压强度的提升越明显。

(2)淤泥改性泡沫混凝土的吸水率受掺量影响较小,受活化方式影响较大。这可能与不同活化方式所产生的气孔大小和含量有关。

(3)伴随着活化方式从仅球磨到“两磨一烧”,淤泥改性泡沫混凝土的机械性能得到了提升,但发泡效果发生了下降。在本文中,10%煅烧后不经球磨的淤泥平衡了淤泥对强度和孔隙的影响,获得了最佳的综合性能。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

[1] XU J-H, FLEITER T, FAN Y, et al. CO₂ emissions reduction potential in China's cement industry compared to IEA's Cement Technology Roadmap up to 2050 [J]. Applied Energy, 2014, 130: 592-602.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.03.004>

[2] HALLIDAY J E, JONES M R, DYER T D, et al. Potential use of UK sewage sludge ash in cement-based concrete [J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers Waste and Resource Management, 2012, 165 (2): 5766.
<https://doi.org/10.1680/warm.2012.165.2.57>

[3] 杨会臣, 王培. 湖库疏浚技术及淤积物资源化利用技术进展[J]. 中国水能及电气化, 2021(08): 39-42.
<https://doi.org/10.16617/j.cnki.115543/TK.2021.08.10>

[4] 徐杨. 城市河道淤泥特性及其资源化利用技术研究[D]. 南京: 南京大学, 2020.
<https://doi.org/10.27235/d.cnki.gnjju.2015.000027>

[5] 赵笛, 朱先杰, 侯志强, 等. 疏浚淤泥有机质含量及其对固化淤泥强度的影响[J]. 河南科学, 2019, 37(10): 1634-9.

[6] 邓琪丰, 刘卫东, 韩云婷. 发泡剂对淤泥固化性能的影响研究[J]. 新型建筑材料, 2022, 49(07): 138-43.

[7] 欧阳鹏. 双氧水发泡泡沫混凝土性能的研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2014.

[8] 李秀. 发泡剂的制备与泡沫混凝土的性能研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2015.

[9] 王旭. 浅层淤泥质土固化剂研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
<https://doi.org/10.27461/d.cnki.gzjdx.2018.000115>

[10] 周颀, 谭彬, 李玉平, 等. 双氧水的发泡及其在制造轻混凝土中的应用[J]. 四川建材, 2020, 46(02): 4-5.

[11] 胡峰, 贾兴文. 催化剂在双氧水发泡超轻泡沫混凝土中的应用研究[J]. 建筑砌块与砌块建筑, 2015(05): 41-44.

[12] 倪亚玲, 崔敬轩, 何捷, 等. 河湖淤泥性能及建材化利用研究[J]. 武汉理工大学学报, 2022, 44(06): 6-13.

[13] 吴文鑫, 吕通. 烧结底泥-水泥混凝土性能提升机制研究[J]. 人民长江: 1-7. [2024-11-09]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1202.TV.20240617.1622.006.html>.

[14] SHIH H-S, SHYUR H-J, LEE E S. An extension of TOPSIS for group decision making [J]. Mathematical and Computer Modelling, 2007, 45(7): 801-13.
<https://doi.org/10.1016/j.mcm.2006.03.023>

[15] 于敏, 王鹏. 基于全生命周期评估与多目标优化的再生混凝土应用研究[J]. 工程管理学报, 2022, 36(06): 54-59.
<https://doi.org/10.13991/j.cnki.jem.2022.06.010>

[16] FYTILI D, ZABANIOTOU A. Utilization of sewage

- sludge in EU application of old and new methods—A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(1): 116-40.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014>
- [17] CHEN Z, POON C S. Comparative studies on the effects of sewage sludge ash and fly ash on cement hydration and properties of cement mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 154: 791-803.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.003>
- [18] 陈士博. 泡沫混凝土孔结构测试与图像分析法应用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2023.
- [19] 齐玮. 泡沫混凝土物理力学性能与孔隙特征的研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2017.
- [20] 宋强, 邹颖杰, 张鹏, 等. 泡沫混凝土气泡性能与基体材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(02): 706-724.
<https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20230495>

Research on the Performance of Foam Concrete with Different Sludge Contents and Activation Methods

YANG Jiapeng, LI Zhipeng*

(School of Civil Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Sludge, a type of urban solid waste, is commonly used as an auxiliary cementitious material due to its inherent volcanic ash activity. Furthermore, hydrogen peroxide can react with certain components in the sludge, such as carbonates, solidifying the sludge while generating gas, which can act as a foaming agent in foam concrete. This study explores the performance of sludge-modified foam concrete under different activation methods and sludge content. The compressive strength, water absorption, and porosity of the modified sludge foam concrete are evaluated, and the TOPSIS method is employed for assessment to determine the appropriate sludge content and activation method. The experimental results indicate that increasing the sludge content and simplifying the activation method result in decreased compressive strength but improved foaming effect of the modified sludge foam concrete. Calcination has a significant impact on compressive strength, while grinding has a more pronounced effect on water absorption. Taking into account compressive strength, water absorption, and foaming effect, this study concludes that sludge with a 10% content, subjected to a single calcination process, can maximize the performance of the modified sludge foam concrete.

Keywords: Foam concrete; sludge activation; hydrogen peroxide; TOPSIS; porosity

DOI: 10.48014/ems.20240718001

Citation: YANG Jiapeng, LI Zhipeng. Research on the performance of foam concrete with different sludge contents and activation methods[J]. Engineering Materials and Structures 2024, 3(3):38-45.

Copyright © 2024 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



基于磁感应链的钢筋混凝土应力状态检测方法研究

张志建, 张奔牛*

(重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074)

摘要:钢筋混凝土结构的应力状态是评估其安全性能与健康状况的核心指标。传统应力检测方法存在局限性,如仅能测量相对应力、难以深入材料内部探测,或在役结构预应力无法直接测量。针对现有技术的不足,本文提出了一种基于磁感应链的新型钢筋混凝土应力状态检测方法。该方法通过在混凝土表面布置外加磁场装置与霍尔传感器,利用磁场渗透磁化内部钢筋并形成磁感应链,结合远程磁场测量技术监测磁场变化,实现对钢筋应力状态的实时、非破坏性检测。通过建立力磁耦合关系的数学模型,解析磁感应强度变化与应力之间的关联,从而量化评估结构应力状态。进一步地,通过实验结构与待测结构的磁感应强度对比标定法,可间接推导在役结构中的预应力水平。研究结果表明,该方法具有灵敏度高、可靠性强、易于数字化输出等优势,能够有效克服传统方法的材料分散性问题,直观展示钢筋在不同应力状态下的变化,为实时、准确的结构检测提供了新途径。

关键词:磁感应链;钢筋混凝土;应力状态检测;预应力;力磁耦合;非破坏性检测

DOI:10.48014/ems.20250513001

引用格式:张志建,张奔牛. 基于磁感应链的钢筋混凝土应力状态检测方法研究[J]. 工程材料与结构,2025,4(2):47-53.

1 引言

混凝土的应力状态是评估结构健康状况和安全性能的核心指标。它不仅直接关系到结构的稳定性,还对预防潜在的损坏具有不可忽视的作用。传统的应力监测方法主要依赖于应变传感器的间接测量,这种方法往往受限于材料的本构关系,难以实现精确的应力推断^[1]。在现有的结构监测手段中,如何提高监测传感技术的适用性、降低成本,并实现大规模布置,已成为当前研究和工程实践中的重要挑战^[2]。

目前,混凝土应力检测方法多种多样,主要依赖于对应变值的直接测量,并通过相应换算获取应力值。常用的传感器技术包括微波传感器、纳米材

料传感器、电阻应变计以及光纤光栅应变计等。然而,这些方法在实际应用中均存在一定局限性。例如电阻应变计主要适用于混凝土表面应变的测量,难以深入材料内部进行探测。光纤光栅应变计作为一种新型传感技术,具有高灵敏度、宽测量频带和强动态响应性等优点,然而它对施工环境的要求较高,需要在混凝土结构内预埋或粘贴光纤光栅^[3-6]。更为关键的是,现有的混凝土应力传感技术和监测方法在进行量测前均需进行数据归零操作,且主要测量的是混凝土的相对应力变化,而非绝对应力值。这使得准确判断混凝土结构自身的真实受力情况变得异常困难。因此,混凝土应力监测领域急需一种新型的、能够克服上述问题的监测技术和方法^[7-9]。

本研究提出了一种基于磁感应链的钢筋混凝

* 通讯作者 Corresponding author: 张奔牛, benniuozhang@cqjtu.edu.cn

收稿日期:2025-05-13; 录用日期:2025-06-03; 发表日期:2025-06-28

土应力状态监测技术。该技术核心在于利用外加磁场通过混凝土加载至钢筋上,形成磁感应链,并在外部混凝土表面测量磁场变化,以检测钢筋混凝土结构的应力状态。当钢筋受到外部荷载作用产生应力变化或损伤时,其内部的磁畴结构会相应调整,导致周围磁场分布的变化^[10,11]。通过在结构外部布置精密的磁感应元件,能够捕捉到这些细微的磁场波动,并将其转化为可量化的电信号。结合先进的信号处理技术与数据分析算法,即可实现对结构应力状态的精准识别与量化评估。更重要的是,磁感应链测量技术不仅能测到相对应力状态还能测到绝对应力状态。将参考结构在施加外力过程中的磁感应强度变化数据与待测结构中已经存在的预应力状态下的磁感应强度数据进行对比,利用两者间磁感应强度差异量的计算,可以推导出待测结构中的预应力水平^[12,13]。

2 磁感应链传导原理

在钢筋材料内部,当受到外加磁场的作用时,材料内部的原子磁矩会重新排列,形成所谓的磁化

效应,如图 1 所示。这种磁化效应通过感应作用在材料内部逐级传递,形成链式传导。具体来说,外加磁场使得材料内部的原子磁矩(即每个原子的微小磁场)趋向于与外磁场方向一致,从而在原子间形成链式排列的磁矩链,即磁链。这种磁链的形成是材料整体磁化过程的基础,也是材料表现出宏观磁性的原因^[14]。

对于钢筋混凝土结构,混凝土的应力状态通常与钢筋的受力情况密切相关。钢筋作为铁磁性材料,其受力状态(如拉伸、压缩、弯曲等)会影响其内部的磁畴结构和磁链传导,进而改变表面磁强幅。这种变化可以通过霍尔传感器来检测,从而间接反映钢筋的受力状态和结合力变化。当钢筋混凝土结构受到外加应力时,钢筋作为主要的承载部件会首先响应,如图 2 所示。外加应力会改变钢筋内部的应力分布和应变状态,进而影响其磁畴结构和磁链传导。具体来说,应力集中或应变较大的区域会导致磁畴的重新排列和磁链的局部变化,从而改变钢筋的表面磁强幅^[15,16]。

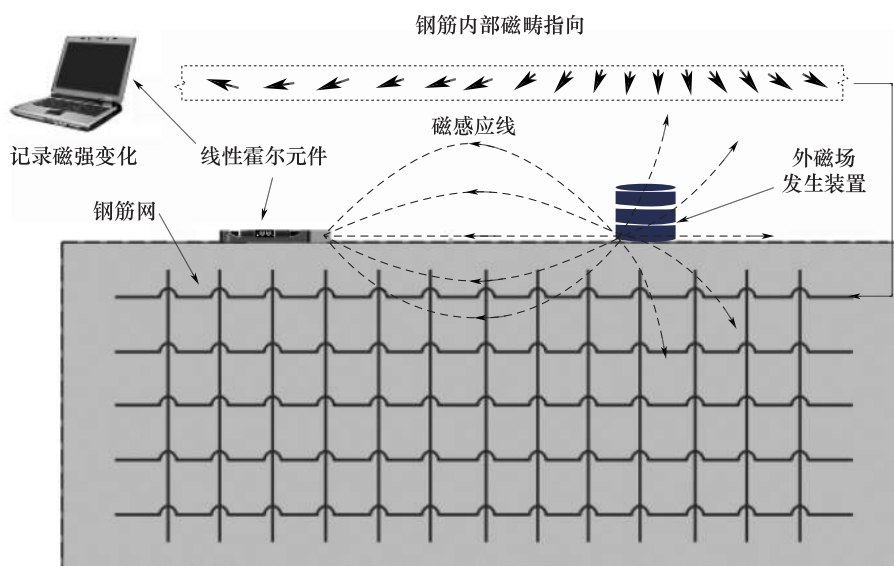


图 1 无荷载状态图

Fig. 1 Unloaded state diagram

3 钢筋混凝土磁链传导与磁化过程

由于应力会改变钢筋内部的磁畴结构和磁链传导,我们可以假设存在一个应力相关的系数

$m(\sigma)$, 它表示应力 σ 对磁化强度 M 的影响。因此,磁化强度可以表示为:

$$M = \chi B_0 + m(\sigma) \quad (1)$$

式中, χ 是材料磁化率, B_0 是外加磁场强度,为了

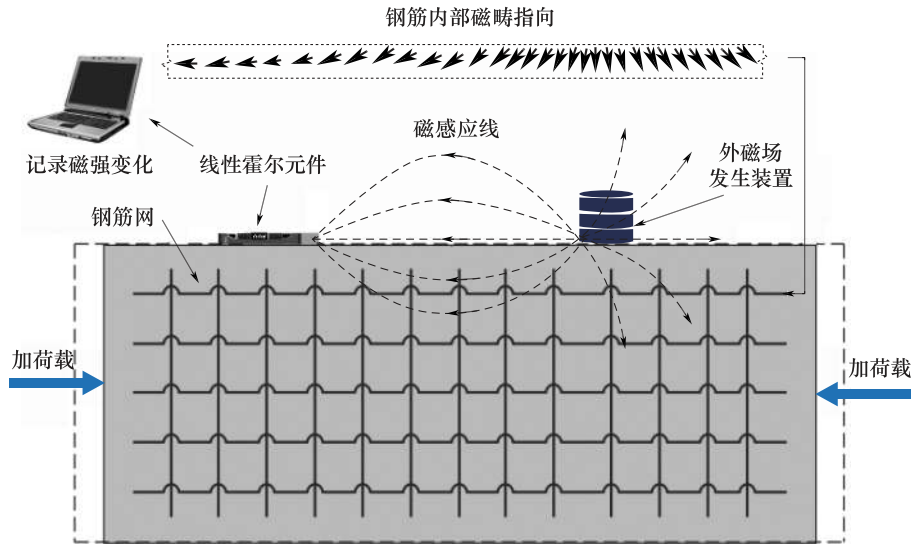


图2 加载状态图

Fig. 2 Load state diagram

简化,我们假设 $m(\sigma)$ 与应力 σ 成线性关系(这在实际中可能是一个近似):

$$m(\sigma) = k'\sigma \quad (2)$$

式中, k' 是一个常数,表示应力对磁化强度的影响程度。

将 $m(\sigma)$ 代入 M 的表达式,得到:

$$M = \chi B_0 + k'\sigma \quad (3)$$

再代入 $B_I = \mu_0(H + M)$, H 是测出的磁场强度,得到:

$$\begin{aligned} B_I &= \mu_0(\mu_0 B_0 + \chi B_0 + k'\sigma) \\ &= (1 + \chi\mu_0)B_0 + \mu_0 k'\sigma \end{aligned} \quad (4)$$

令 $k = 1 + \chi\mu_0$ 和 $b = \mu_0 k'$, 则:

$$B_I = kB_0 + b\sigma \quad (5)$$

或者,如果我们想将 B_I 表示为 B_0 的函数,并考虑应力的影响,可以写为:

$$\begin{aligned} B_I &= \left(k + \frac{b\sigma}{B_0}\right) B_0 \\ &= (k_m + b_m(\sigma)) B_0 \end{aligned} \quad (6)$$

式中, $k_m = k$ 是与材料本身性质相关的常数,而

$b_m(\sigma) = \frac{b\sigma}{B_0}$ 是与应力相关的系数。

4 在役钢筋混凝土结构预应力检测方法

本研究提出的磁感应链传导原理还能应用到在役钢筋混凝土结构预应力的检测,其核心思路是

通过建立磁感应强度与钢筋应力状态的耦合关系,实现对预应力水平的非破坏性定量评估。具体检测流程包含以下四个关键步骤:

首先针对待测钢筋混凝土结构的几何参数(如钢筋直径、间距、保护层厚度)、材料属性(混凝土强度等级、钢筋材质)及设计参数,制作与原结构完全一致或等比例的参考试件。在无应力状态下,利用高性能钕磁铁构建的外加磁场发生装置,在试件表面布置霍尔传感器阵列,对钢筋位置进行网格化磁感应强度测量,记录各测点的初始磁感应强度分布作为基准值。此步骤通过消除结构差异导致的磁特性偏差,为后续应力分析提供统一的参考基准。

采用分级加载方式对参考试件施加轴向拉力,模拟预应力加载过程。加载设备需具备位移-力双控功能,确保外力以 0.1kN 级差均匀递增。在每级荷载下,同步采集霍尔传感器阵列的磁感应强度数据,建立荷载-磁感应强度变化量(ΔB)的映射关系。此过程重点观测钢筋屈服前弹性阶段的磁特性响应规律,获取磁导率随应力变化的敏感区间。

将参考结构在施加外力过程中的磁感应强度变化数据与待测结构中已经存在的预应力状态下的磁感应强度数据进行对比。找到一个特定的外加应力值,使得在这个应力水平下,参考结构的磁感应强度与待测结构的预应力状态下的磁感应强度相匹配。

当找到匹配点后,记录此时的外加应力值。由于参考结构与待测结构在钢筋布置和材料属性上相同,且磁感应强度的变化与钢筋内部的应力状态密切相关,因此可以认为这个外加应力值就是待测结构中预应力的大小。通过以上步骤,我们可以利用磁强的大小来标定预应力的水平,实现对待测结构中预应力水平的测量。

5 实验研究

5.1 实验过程

现场试验装置布置如图 3 所示,主要包含以下核心组件:外磁场发生装置(采用 N35 磁铁,剩磁:约 1170~1220mT)、线性霍尔传感器(灵敏度达

0.1mT)、压力传感器(量程 0~500kN)、液压千斤顶、磁强采集仪及多功能静态应变测试系统。试验选用尺寸为 150mm×150mm×300mm 的 C40 钢筋混凝土长方体试块,钢筋配置为双层双向 Φ12@150mm,保护层厚度 25mm。

试验前处理阶段,采用高精度打磨机对试块表面进行平整化处理,确保粗糙度 $Ra \leq 3.2 \mu m$ 。在混凝土表面布置应变花阵列,并通过环氧树脂胶层进行粘结固定。为消除加载过程中仪器位移引起的测量误差,霍尔传感器采用非接触式安装方式,通过高精度定位支架保持与混凝土表面 $5 \pm 0.5 mm$ 的恒定间隙,利用激光测距仪实时监测安装误差。数据采集系统采用同步触发模式,确保力、应变、磁感应强度三组数据的采集时间偏差 $\leq 1 \mu s$ 。

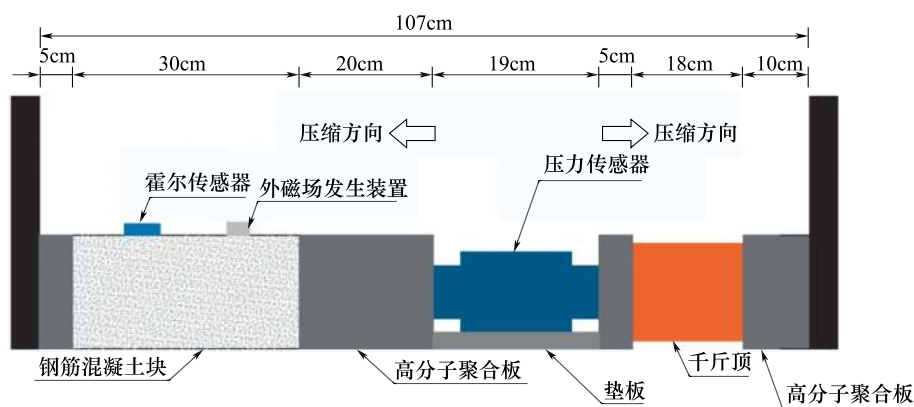


图 3 实验布置图

Fig. 3 Experimental layout diagram

加载制度设计为分级循环加载,以 20kN 为加载刻度,在 0~100kN 范围内进行五次往复加载循环。具体步骤为:0→20kN→40kN→60kN→80kN→100kN→0kN,加载速率控制在 2kN/s,保持加载时间 30s。加载过程中,液压千斤顶通过力-位移双闭环控制系统实现精确加载,压力传感器实时反馈荷载值,应变测试系统同步记录试块表面应变分布,磁强采集仪以 1kHz 采样率记录霍尔传感器阵列的磁感应强度数据。所有数据通过采集仪进行实时显示与存储。

为验证磁感应链的独立性,设置对照试验组:采用相同尺寸的 C40 素混凝土试块(无钢筋配置),在相同加载条件下(20kN 刻度,五次循环)进行对比测试。试验结果表明:素混凝土试块在加载过程

中,各测点的磁感应强度波动范围 $\leq \pm 0.3 mT$,远小于钢筋混凝土试块的磁响应幅值($\geq 50 mT$),且五次循环的磁感应强度标准差 $\leq 0.1 mT$ 。该结果证实:

- ① 磁感应链对混凝土试块无显著响应特性;
- ② 钢筋的存在是磁感应强度变化的主导因素;
- ③ 非接触式霍尔传感器安装方式可有效隔离混凝土变形对磁测的干扰。

5.2 实验数据分析

由图 4 所示的实验数据,验证了钢筋混凝土结构的力学特性与其磁特性之间存在着紧密且强烈的关联性。这一发现证实了理论假设。在实验过程中,外加磁场装置成功地渗透至混凝土内部,有

效磁化了钢筋并形成了清晰的磁感应链。随着对钢筋混凝土试块施加不同等级的荷载,我们观察到磁感应链的磁通量数据发生了显著的变化,这些变化与钢筋混凝土内部的应力状态呈现出高度的一致性。

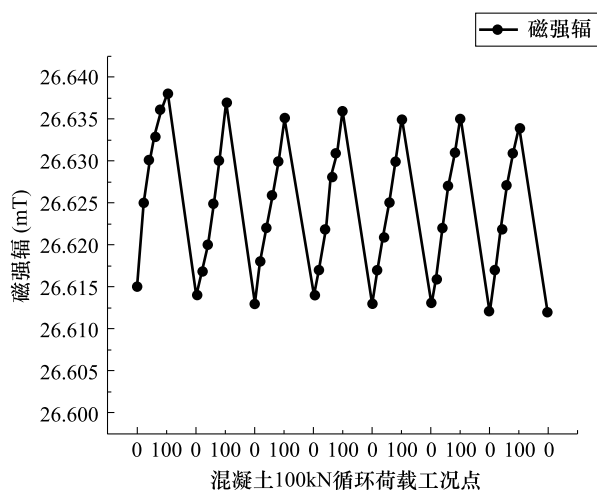


图4 钢筋混凝土循环加载实验数据

Fig. 4 Experimental data on cyclic loading of reinforced concrete

由图5所示的实验数据,所展现出的力磁耦合关系尤为明显,它揭示了钢筋应力变化与磁感应强度变化之间的内在联系。具体而言,随着钢筋所受应力的增加,其周围的磁感应强度也随之发生相应的变化,这种变化呈现出一种线性的趋势。通过对磁通量数据与钢筋混凝土应力进行分析,发现两者之间存在着显著的线性关系,这一发现进一步增强了我们对力磁耦合效应的理解,并为后续的数学建模和数据分析提供了有力的支持。

研究所采用的基于磁感应链的检测方法不仅具有高度的灵敏性和准确性,而且实现了对钢筋混凝土结构应力状态的非破坏性检测。通过在外部混凝土表面测量磁场变化,能够有效地捕捉到钢筋内部应力状态的变化,从而实现对钢筋混凝土结构应力和预应力的精准测量。

6 结论

本研究建立了基于磁感应链的钢筋混凝土预应力检测理论框架,通过多尺度力-磁耦合分析实现了应力状态的定量表征。主要结论及成果如下:

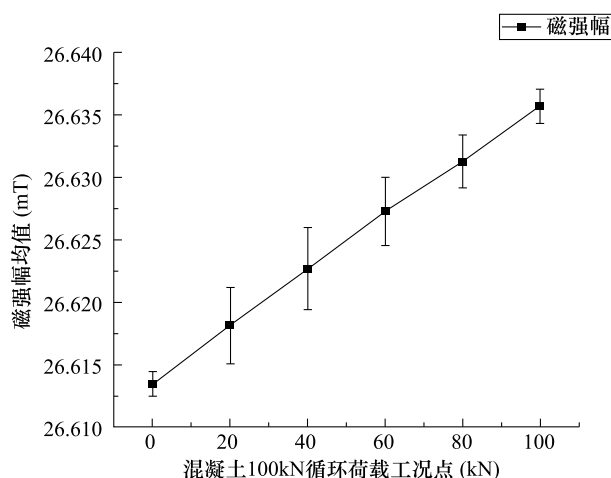


图5 钢筋混凝土循环加载误差分析

Fig. 5 Error analysis of cyclic loading of reinforced concrete

(1)研究铁磁性材料(如钢筋)在受到外加磁场作用时,其内部磁畴结构和磁链传导的变化机理。分析外加磁场对材料内部原子磁矩的排列影响,以及磁链效应的形成和传播过程。

(2)基于磁畴理论和磁相互作用原理,推导磁链效应的数学模型。分析磁链在材料内部逐层传递的特性,以及层间磁相互作用对磁感应强度变化的影响。

(3)研究钢筋混凝土结构中应力状态与磁感应强度之间的定量关系。通过实验测量不同应力状态下的磁感应强度变化,建立应力与磁感应强度的对应关系。基于磁链效应理论和应力与磁感应强度的关系,构建力磁耦合关系的数学模型。

(4)将参考结构在施加外力过程中的磁感应强度变化数据与待测结构中已经存在的预应力状态下的磁感应强度数据进行对比,利用两者间磁感应强度差异量的计算,可以推导出待测结构中的预应力水平。

综上所述,本文研究的基于磁感应链的钢筋混凝土应力状态(预应力)检测方法,具有灵敏度高、可靠性强、易于数字化输出、能解决材料分散性问题等优点。该方法为桥梁锚固区等关键部位的预应力监测提供了新的技术方法。后续研究将重点解决复杂电磁环境下的信号降噪问题,进一步完善工程实用化检测体系。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] 庄晨旭,张劲泉,蒋含莞. 混凝土应力检测技术研究综述[J]. 公路交通科技,2016,3(3):43-49.
https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-0268.2016.03.008
- [2] 马惠香,周建庭,赵瑞强,等. 基于金属磁记忆技术的钢筋应力无损检测试验[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2018(3):1-6.
https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7775.2018.03.017
- [3] 王柏生,沈旭凯,林湘祁. 开槽法测试混凝土工作应力的试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版),2010(9):1-6.
- [4] 朱鸿鹄,殷建华,靳伟,等. 基于光纤光栅传感技术的地基基础健康监测研究[J]. 土木工程学报,2010,43(6):109-115.
- [5] 张旭苹,周广南,王浩然,等. 基于分布式光纤声场传感的预应力钢管混凝土管断丝监测研究进展[J]. Acta Optica Sinica,2024,44(1):0106006-0106006-12.
https://doi.org/10.3788/AOS231405
- [6] 马宝龙,朱新民,张石磊. 基于 YOLOX 的分布式 PCCP 断丝自动监测方法研究[J]. China Rural Water & Hydropower,2024(3):190-197.
https://doi.org/10.12396/znsd.231016
- [7] 周建庭,张森华,张洪. 磁测法在桥梁隐蔽病害检测中的研究进展[J]. 土木工程学报,2021(11):1-10.
- [8] Zhang Y, Zhang H, Tong K, et al. A Key Contribution for Concrete Durability: Harnessing Force-Magnetic Coupling for Stress State Detection in Reinforced Concrete Beams[J]. Structural Control and Health Monitoring,2024,2024(1):6162571.
- [9] Frankowski P K, Majzner P, M?? 健 ka M, et al. Magnetic Non-Destructive Evaluation of Reinforced Concrete Structures—Methodology, System, and Identification Results[J]. Applied Sciences,2024,14(24):11695.
https://doi.org/10.3390/app142411695
- [10] Frankowski P K, Chady T. Impact of magnetization on the evaluation of reinforced concrete structures using DC magnetic methods[J]. Materials,2022,15(3):857.
- [11] Zhang J, Liu C, Sun M, et al. An innovative corrosion evaluation technique for reinforced concrete structures using magnetic sensors[J]. Construction and Building Materials,2017,135:68-75.
https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.157
- [12] Davis A M, Mirsayar M M, Hartl D J. A novel structural health monitoring approach in concrete structures using embedded magnetic shape memory alloy components[J]. Construction and Building Materials,2021,311:125212.
- [13] Gaydecki P, Fernandes B, Quek S, et al. Inductive and magnetic field inspection systems for rebar visualization and corrosion estimation in reinforced and prestressed concrete[J]. Nondestructive Testing and Evaluation,2007,22(4):255-298.
https://doi.org/10.1080/10589750701362616
- [14] Zhang H, Wang Y, Chen Q, et al. Distributed stress measurement in steel plates based on remnant magnetization and magnetoelastic effect[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement,2023,72:1-10.
- [15] Thiruvengadam V, Singh B B, Kojima T, et al. Magnetization reversal, damping properties and magnetic anisotropy of l1-ordered feni thin films[J]. Applied Physics Letters,2019,115(20):202402.
https://doi.org/10.1063/1.5126324
- [16] Ghanepour M, Amini M M, Rezaifar O. Numerical investigation on the impact of alternating magnetic fields on the mechanical properties of concrete with various silica sand and ferrosilicon compositions[J]. Results in Engineering,2024,24:103631.

Research on Stress State Detection Method of Reinforced Concrete Based on Magnetic Induction Chain

ZHANG Zhijian, ZHANG Benniu^{*}

(School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The stress state of reinforced concrete structures is a core indicator for evaluating their safety performance and health status. Traditional stress detection methods have limitations, such as being able to measure only relative stress, being difficult to detect deep inside materials, or being unable to directly measure the prestress of in-service structures. In view of the deficiencies of the existing technology, this paper proposes a new method for detecting the stress state of reinforced concrete based on magnetic induction chain. This method uses an external magnetic field device and Hall sensors on the concrete surface to penetrate and magnetize the internal steel bars using magnetic fields, forming a magnetic induction chain. Combined with remote magnetic field measurement technology, it monitors magnetic field changes to achieve real-time, non-destructive detection of the stress state of the steel bars. By establishing a mathematical model of the force-magnetic coupling relationship, the correlation between changes in magnetic induction intensity and stress is analyzed, allowing for quantitative assessment of the structural stress state. Furthermore, the prestress level in the in-service structure can be indirectly deduced by comparing the magnetic induction intensity between the experimental structure and the structure to be tested using a calibration method. The research results show that this method has the advantages of high sensitivity, strong reliability, and easy digital output, and can effectively overcome the material dispersion problem of traditional methods, visually display the changes of steel bars under different stress states, and provide a new approach for real-time and accurate structural detection.

Keywords: Magnetic induction chain; reinforced concrete; stress state detection; prestress; force magnetic coupling; non-destructive testing

DOI: 10.48014/ems.20250513001

Citation: ZHANG Zhijian, ZHANG Benniu. Research on stress state detection method of reinforced concrete based on magnetic induction chain[J]. Engineering Materials and Structures 2025, 4(2): 47-53.

Copyright © 2025 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



《Self-Sensing Concrete in Smart Structures》书评

刘志强

(中交公路规划设计院有限公司, 北京 100010)

摘要:《Self-Sensing Concrete in Smart Structures》是自感知混凝土及其智能结构领域的首部英文专著(由 Elsevier 出版),其包含 3 个部分共 11 章,其中第一部分详细地介绍了自感知混凝土的结构、组成、制备、测试方法、感知性能、感知机理及其智能结构;第二部分给出了作者从 2000 年至 2014 年在自感知混凝土与智能结构领域的系统研究结果,包括自感知碳纤维复合混凝土、自感知镍粉复合混凝土以及自感知碳纳米管复合混凝土;第三部分讨论了自感知混凝土与智能结构发展的未来挑战与对策。该著作不仅对自感知混凝土基本原理与基于自感知混凝土的智能结构工程应用研究案例进行了全面介绍,也展示了具有代表性的自感知混凝土及其智能结构的系列创新研究结果,同时也为自感知混凝土及其智能结构的未来研究与应用进行了规划与部署。该著作可为混凝土材料与结构以及智能材料与结构领域的科研和工程技术人员提供指导和参考。

关键词:混凝土;自感知;智能;结构;书评

DOI:10.48014/ems.20230424002

引用格式:刘志强.《Self-sensing Concrete in Smart Structures》书评[J]. 工程材料与结构,2023,2(1):15-17.

《Self-Sensing Concrete in Smart Structures》^[1](《自感知混凝土及其智能结构》)是大连理工大学(Dalian University of Technology)的 Baoguo Han(韩宝国)教授、New York Institute of Technology 的 Xun Yu 教授以及大连理工大学(Dalian University of Technology)和哈尔滨工业大学(Harbin Institute of Technology)的 Jinping Ou(欧进萍)教授撰写的自感知混凝土及其智能结构领域的首部英文专著。该著作由世界学术出版业巨头爱思唯尔(Elsevier)印刷和电子同步出版。

混凝土材料与结构应用量大面广,是承载人类文明的基石以及促进人类社会进步和发展的重要物质基础。混凝土材料性脆易裂且离散性大,加之混凝土结构服役环境复杂、缺乏有效的实时在线状态评估以及及时维护与修补,应用传统混凝土建造的工程结构的安全性/可靠性/耐久性/韧性/可持

续性(如低资源和能源消耗、低环境足迹等)面临挑战,本征自感知混凝土材料的出现为应对上述挑战提供了新的解决途径^[2]。本征自感知混凝土是采用传统混凝土材料复合导电或半导体填料制备而成的仿生智能材料,填料在混凝土内部形成的“神经系统”可使其具备原位感知荷载/应力、变形/应变或损伤(如裂纹和疲劳等)的能力,同时还可提升混凝土的力学性能和耐久性。相比于用于智能感知结构的外设传感器(如应变片、光纤、压电陶瓷等),自感知混凝土具有灵敏度高、服役寿命长(与结构同寿命)、造价低、易维护、信号采集简单方便等优点,而且其应用形式灵活,可采用嵌入式、涂层式、一体式等形式。因而,自感知混凝土不仅在建筑、道路、桥梁、隧道、核电站等基础设施的健康监测,而且在公路、铁路和机场等基础设施的交通探测,同时在军事警戒等方面具有广阔的应用前景。自

通讯作者 Corresponding author: 刘志强, liuzhiqiang@vip.163.com

收稿日期:2023-03-24; 录用日期:2023-03-27; 发表日期:2023-3-28

感知混凝土可赋予基础设施数字化特征,应用其有助于更高效地理解/调控/设计混凝土材料与结构的性能,提升基础设施的安全性/舒适性/韧性/功能性/智能性,延长基础设施服役寿命以减少基础设施建设对混凝土材料的相对需求,从而推动混凝土材料与结构的智能化与可持续发展。

自感知混凝土从 20 世纪 90 年代初出现便得到学术界和工程界的广泛关注,大量的科学研究成果不断涌现,一些工程应用设想也不断被提出。为了推动自感知混凝土及其智能结构的发展,韩宝国教授、Xun Yu 教授以及欧进萍教授在十余年科学研究的基础上,纳入世界范围内的研究成果,撰写了著作《Self-Sensing Concrete in Smart Structures》^[1]。该著作包括 3 个部分共 11 章,其中第一部分详细地介绍了自感知混凝土的结构(Structures of self-sensing concrete),主要包括自感知混凝土的宏观和微观结构特征(第一章);自感知混凝土的组成(Compositions of self-sensing concrete),主要包括制备自感知混凝土的填料和基体材料,特别介绍了已用于制备自感知混凝土的填料的种类以及优缺点(第二章);自感知混凝土的制备(Processing of self-sensing concrete),主要包括自感知混凝土成型和养护,特别介绍了自感知混凝土的搅拌以及填料的分散(第三章);自感知混凝土的测试方法和感知信号(Measurement and sensing signal of self-sensing concrete),主要包括自感知混凝土感知信号的采集与传输方法,特别介绍了电阻信号的测试方法(第四章);自感知混凝土的感知性能(Sensing properties of self-sensing concrete),主要包括自感知混凝土在不同荷载作用下的感知性能(第五章);自感知混凝土的感知机理(Sensing mechanisms of self-sensing concrete),主要包括自感知混凝土的导电机理和荷载作用下的电阻变化机制(第六章);自感知混凝土的结构应用(Applications of self-sensing concrete),主要包括自感知混凝土的结构应用形式以及面向不同应用的基于自感知混凝土的智能结构的设计与实现(第七章);第二部分给出了作者从 2000 年至 2014 年在自感知混凝土与智能结构领域的系统研究结果,包括自感知碳纤维复合混凝土

(Carbon-fiber-based Self-sensing concrete),主要包括自感知碳纤维复合混凝土的感知信号测试、感知性能优化以及嵌入式智能结构健康监测系统(第八章);自感知镍粉复合混凝土(Nickel-powder-based self-sensing concrete),主要包括自感知镍粉复合混凝土的感知性能、机理和模型,以及嵌入式智能交通探测系统(第九章);自感知碳纳米管复合混凝土(Carbon-nanotube-based self-sensing concrete with),主要包括自感知碳纳米管复合混凝土的分散制备、信号采集与处理、以及整体式智能交通探测系统(第十章);第三部分讨论了自感知混凝土及其智能结构发展的未来挑战与对策(Challenges for self-sensing concrete),主要包括自感知混凝土及其智能结构研究与应用中亟待解决的问题及其设计-制备-机理-性能-应用每个环节上的具体应对措施与总体发展路线图(第十一章)。

该著作题材新颖,是智能材料与结构领域的重要分支、混凝土材料与结构领域的前沿方向;内容系统丰富,不仅对自感知混凝土基本原理与基于自感知混凝土的智能结构工程应用研究案例进行了全面介绍,也展示了具有代表性的自感知混凝土及其智能结构的系列创新研究结果,同时也为自感知混凝土及其智能结构的未来研究与应用进行了规划与部署。该著作既可以作为土木工程材料与结构专业研究生的教材,也可以作为相关科研人员、工程师、设计师的参考书;对于其他专业的学者或者工程人员,希望该书也能让他们了解材料、土木、交通、传感等学科的交叉发展并得到参考或启发。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Han B, Yu X, Ou J. Self-sensing concrete in smart structures[M]. Amsterdam: Elsevier, 2014.
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-14456-X>
- [2] 王欣悦, 丁思齐, 董素芬, 等. 混凝土可持续发展: 应对碳排放引起气候变化危机[J]. 工程材料与结构, 2022, 1(1): 1-14.
<https://doi.org/10.48014/ems.20220728001>

Book Review of Self-Sensing Concrete in Smart Structures

LIU Zhiqiang

(CCCC Highway Consultants Co. ,Ltd. ,Beijing 100010,China)

Abstract: Self-Sensing Concrete in Smart Structures, published by Elsevier, is the first English monograph in the field of self-sensing concrete and its smart structures. The monograph contains 11 chapters in 3 parts. The first part describes in detail the structure, composition, preparations, testing methods, sensing properties, sensing mechanisms, and smart structures of self-sensing concrete. The second part gives the results of the authors' systematic research in the field of self-sensing concrete materials and smart structures from 2000 to 2014, including the self-sensing concrete with carbon fiber, nickel powder, and carbon nanotubes. The third part discusses the future challenges and countermeasures for the development of self-sensing concrete and its smart structures. The monograph not only provides a comprehensive introduction to the basic principles of self-sensing concrete and the research cases of self-sensing concrete-based smart structures applications, but also presents a series of representative innovative researches results of self-sensing concrete and its smart structures, as well as plans and deploys the future research and applications of self-sensing concrete and its smart structures. This monograph can provide guidance and reference for scientific researchers and engineers in the field of concrete materials and structures as well as smart materials and structures.

Keywords: Concrete; self-sensing; smart; structures; book review

DOI: 10.48014/ems.20230424002

Citation: LIU Zhiqiang. Book review of Self-Sensing Concrete in Smart Structures[J]. Engineering Materials and Structures, 2023, 2(1): 15-17.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co. , Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



《Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures》书评

刘 威

(中国五洲工程设计集团有限公司, 北京 100053)

摘要:《Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures》是智能与多功能混凝土领域的第一部英文专著(由 Springer 出版集团出版), 全书共包含 3 个部分共 24 章, 其中第一部分介绍了智能与多功能混凝土的定义、分类、起源与哲学依据; 第二部分详细介绍了 22 种具体的智能与多功能混凝土, 包括定义、分类、原理、性能与应用; 第三部分讨论了面向可持续基础设施的智能与多功能混凝土未来面临的挑战与应对策略。该著作不仅梳理了智能与多功能混凝土的历史发展脉络, 而且从“熵”角度阐述了智能与多功能混凝土出现的哲学依据, 同时全面介绍了二十余种智能与多功能混凝土以及已有雏形或正快速发展的新型智能与多功能混凝土, 最后对面向可持续基础设施的智能与多功能混凝土面临的挑战进行了系统分析并提出了应对策略与发展框架。该著作可作为土木工程专业特别是混凝土材料与结构方向学生的学习教材, 也可对智能与多功能混凝土领域的研究者和工程师提供指导和参考。

关键词:混凝土; 智能; 多功能; 可持续基础设施; 书评

DOI:10.48014/ems.20230511001

引用格式:刘威.《Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures》书评[J]. 工程材料与结构, 2023, 2(2): 26-29.

《Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures》^[1](《面向可持续基础设施的智能与多功能混凝土》)是大连理工大学(Dalian University of Technology)的韩宝国(Baoguo Han)教授、大连理工大学(Dalian University of Technology)的张立卿(Liqing Zhang)博士以及大连理工大学(Dalian University of Technology)和哈尔滨工业大学(Harbin Institute of Technology)的欧进萍(Jinping Ou)教授共同撰写的智能与多功能混凝土领域的第一部英文专著。该著作由全球第一大科技图书出版集团 Springer“纸电同步”出版发行。

传统工程材料性能单一且既有性能提升趋缓,

而材料的制备/加工资源-能源依赖性、制备/加工成本以及回收利用难度不断提高, 材料性能的充分挖掘或拓展(比如智能化、多功能化、结构-功能一体化, 功能-智能一体化)已成为材料可持续发展的一个重要方向。混凝土是世界用量最大的传统工程材料, 其已被应用建造了大量基础设施。混凝土主要被用作结构材料, 其优异的力学和耐久性能是基础设施安全可靠服役的保障。但随着基础设施的巨型化、服役环境的多因素耦合和严酷化、使用空间的拓展(如极寒、极热、极干等极端环境、地外等)、建造与环境的协调性(避免资源、能源过度应用、减少环境污染)要求不断提高以及人类生存环境要求不断提升, 传统混凝土已无法很好满足基础

设施建造/服役过程中的安全性、耐久性、舒适性、智能性、韧性、可持续性(低全寿命成本、低资源消耗、低能源消耗、低环境足迹,特别是低碳排放等)以及优异加工性等多方面的要求,促使其逐步由高强、高性能向智能(即类似生物一样可以对环境具有一定响应能力,比如自感知、自修复、自调整等)与多功能(电、热、声、光等)方向发展。混凝土的智能或功能特性主要通过组成设计、特殊制备工艺、引入功能组分或改变混凝土微观结构等来实现。

尽管一些特定种类的智能与多功能混凝土出现在 40~50 年前,但是智能与多功能混凝土真正概念的提出是在 20 世纪 80 年代末期。随后,智能与多功能混凝土的研究与应用得到了快速发展,智能与多功能混凝土的内涵与外延也在不断扩展,新型智能与多功能混凝土不断出现。为了促进智能与多功能混凝土的进一步发展并推动混凝土建造基础设施的可持续发展,韩宝国教授、张立卿博士以及欧进萍教授在二十余年研究的基础上,吸纳全球该领域的核心科研成果和典型工程应用实例,撰写了著作《Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures》^[1]。该著作涵盖了智能与多功能混凝土的理论、技术以及应用,具体包括其设计、制备与加工、测试与表征、性能与调控、机理与模型、在基础设施建造中的应用以及未来发展等。该著作的具体架构如下:第一部分对智能与多功能混凝土进行了总体介绍(General introduction to the smart and multifunctional concrete)(第一章),包括定义、分类以及起源,同时从“熵”的角度阐述了智能与多功能混凝土出现的哲学基础;第二部分介绍了二十二种特定种类的智能与多功能混凝土,包括自密实混凝土(也称自流平混凝土, Self-compacting concrete)(第二章)、自膨胀混凝土(Self-expanding concrete)(第三章)、自养护混凝土(Self-curing concrete)(第四章)、自成型混凝土(即 3D 打印混凝土, Self-shaping concrete)(第五章)、自感知混凝土(Self-sensing concrete)(第六章)、自修复混凝土(Self-healing concrete)(第七章)、自调整混凝土(Self-adjusting concrete)(第八章)、自阻尼混凝土(Damping concrete)(第九章)、抗爆裂混凝土(Anti-spalling concrete)(第十章)、耐磨混凝土

(Wear resisting concrete)(第十一章)、飞机拦阻混凝土(Aircraft arresting concrete)(第十二章)、导电混凝土(Electrically conductive concrete)(第十三章)、电热混凝土(也称自加热混凝土, Electrothermal concrete)(第十四章)、透光混凝土(Light-transmitting concrete)(第十五章)、发光混凝土(Light-emitting concrete)(第十六章)、光催化混凝土(Photocatalytic concrete)(第十七章)、电磁波屏蔽/吸收混凝土(Electromagnetic wave shielding/absorbing concrete)(第十八章)、防辐射混凝土(Radiation shielding concrete)(第十九章)、疏水/超疏水混凝土(Hydrophobic/superhydrophobic concrete)(第二十章)、透水混凝土(Permeable concrete)(第二十一章)、水下不分散混凝土(Nondispersible underwater concrete)(第二十二章)、储能混凝土(Energy harvesting concrete)(第二十三章);第三部分讨论了智能与多功能混凝土后续发展的挑战与相应部署(Future challenges for continued development and deployment of smart and multifunctional concrete)(第二十四章)。

智能与多功能混凝土是智能与多功能材料及结构领域的重要分支,是混凝土材料与结构领域的前沿方向,热点的选题加上作者在该领域多年的研究沉淀,使该著作具有独特的先进性和深入浅出的新鲜感。著作中不仅系统梳理了智能与多功能混凝土的发展脉络,还从“熵”角度阐述了智能与多功能混凝土出现的哲学依据,更全面介绍了二十余种有了一定研究成果和应用的智能与多功能混凝土,以及处于雏形阶段和正在快速发展中的新种类,内容详实而极具参考价值。著作最后一部分对智能与多功能混凝土应用在可持续基础设施中面临的挑战进行了系统分析,具有前瞻性地提出了应对策略并建立了发展框架,帮助读者拓宽思路提升格局。

该著作不仅可以作为土木工程学科特别是混凝土领域的研究生或本科生教材,而且也可以为相关科研人员、工程师、设计师提供参考。对于其他相关领域(如金属基、陶瓷基、高分子基智能与多功能材料)的研究者和工程技术人员,该著作也具有很好的参考价值。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Han B, Zhang L, Ou J. Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures [M]. Berlin: Springer, 2017.
<https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9>
- [2] 王欣悦, 丁思齐, 董素芬, 等. 混凝土可持续发展: 应对碳排放引起气候变化危机[J]. 工程材料与结构, 2022, 1(1): 1-14.
<https://doi.org/10.48014/ems.20220728001>

Book Review of *Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures*

LIU Wei

(China Wuzhou Engineering Group Corporation Ltd. ,Beijing 100053,China)

Abstract: *Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures*, published by Springer Group, is the first English monograph in the field of smart and multifunctional concrete, which contains 24 chapters organized into 3 parts. The first part introduces the definition, classification, origin, and philosophical basis of smart and multifunctional concrete. The second part describes 22 specific types of smart and multifunctional concrete in detail, including their definitions, classifications, principles, performances, and applications. The third part discusses the current challenges and strategies of smart and multifunctional concrete towards sustainable infrastructures. This monograph not only summarizes the historical development of smart and multifunctional concrete, but also elaborates on the philosophical basis for the emergence of smart and multifunctional concrete from the perspective of “entropy”. At the same time, it comprehensively introduces more than 20 types of smart and multifunctional concrete, as well as new types of smart and multifunctional concrete that have already been prototyped or are undergoing rapid development. Finally, the challenges of smart and multifunctional concrete towards sustainable infrastructure are systematically analysed, and corresponding strategies and development frameworks are proposed. This monograph can be used as a learning material for students majoring in civil engineering, especially in the field of concrete materials and structures, as well as a guidance and reference for researchers and engineers in the field of smart and multifunctional concrete.

Keywords: Concrete; smart; multifunctional; sustainable infrastructures; book review

DOI: 10.48014/ems.20230511001

Citation: LIU Wei. Book review of *Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures* [J]. *Engineering Materials and Structures*, 2023, 2(2): 26-29.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



《Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices》书评

李晓民

(甘肃省交通规划勘察设计院股份有限公司, 兰州 730010)

摘要:英文专著《Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices》是纳米工程化水泥基复合材料领域的首部著作, 由国际出版公司 Springer 出版, 全书共 10 章, 其中第一章系统介绍了纳米工程化水泥基复合材料的基本原理, 包括水泥基复合材料的基本理论以及纳米工程化水泥基材料的原理; 第二章全面总结了纳米工程化水泥基复合材料的研究进展, 包括进展的总体介绍以及 23 种具体的纳米工程化水泥基材料的研究进展; 第三章至第九章展示了该著作作者在纳米工程化水泥基复合材料领域的系统研究结果(包括碳纳米管、石墨烯、纳米氧化硅、纳米氧化钛、纳米氧化锆、纳米氮化硼、静电自组装碳纳米管-炭黑填料工程化水泥基复合材料); 第十章对纳米工程化水泥基复合材料的未来发展和挑战进行了深入分析。该著作可作为土木工程专业特别是水泥基复合材料与结构方向学生的学习教材或参考书, 也可对纳米工程化水泥基复合材料以及纳米工程化复合材料领域的研究和工程人员提供指导和参考。

关键词:水泥基复合材料; 纳米工程化; 原理; 实践; 书评

DOI:10.48014/ems.20230723001

引用格式:李晓民.《Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices》书评[J]. 工程材料与结构, 2023, 2(3): 64-67.

《Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices》^[1]是大连理工大学的韩宝国教授、香港理工大学的丁思齐博士、大连理工大学的王佳亮博士, 以及大连理工大学和哈尔滨工业大学的欧进萍教授撰写的纳米工程化水泥基复合材料领域首部英文专著。该著作由国际著名科技出版公司(全球第一大科技图书出版公司和第二大科技期刊出版公司)Springer 出版。

水泥基复合材料是以水泥为胶凝材料制备的一类复合材料, 广义上包括不含骨料的水泥石、仅含细骨料的砂浆以及含有粗细骨料的混凝土。由于硅酸盐水泥性能优异且应用最为普遍, 所以一般水泥基复合材料主要指硅酸盐水泥基复合材料。

硅酸盐水泥基复合材料已成为人类文明在地球上形迹的最明显表现之一, 其应用量大面广, 是世界上用量最大的人造工程材料。相较于其他工程材料, 水泥基复合材料的生产资源和能源消耗少、有害副产品少、环境损害小; 同时因其高抗压和耐疲劳等优异的力学性能以及耐水和抗火等特性, 应用水泥基复合材料建造的基础设施具有高安全性和耐久性以及维护少等优点, 因此水泥基复合材料是人类可持续发展的可靠选择且在可预见的未来仍不可替代。但水泥基复合材料的固有缺点和现有性能无法很好满足人类未来生存空间的建造和拓展, 而且大量水泥基复合材料的生产和使用对资源、能源和环境影响巨大^[2]。此外, 水泥基复合材料

是由水泥水化相和骨料相组成的一个多相、多尺度复杂体系。虽然骨料相为毫米至厘米级,普通水泥本身的颗粒粒径通常在 $7\sim 200\mu\text{m}$,但水泥水化相实际上为以水化硅酸钙(C-S-H)凝胶(几十个纳米)为主凝聚而成的初级纳米材料。因此,水泥基复合材料中存在纳米行为是其自然属性。另外,在水泥基复合材料发展过程中,科学界和工业界也一直在自发地应用纳米技术对水泥基复合材料内部的纳米行为进行操控以实现水泥基复合材料增强或改性,如纳米晶种的应用、矿物掺合料的使用、化学外加剂的使用等。所以,纳米科学与技术对于水泥基复合材料领域并不是新科学或新技术,只是在最近20年纳米技术的飞速发展,加深了人们对水泥基复合材料的纳米行为的理解,并丰富了纳米增强或改性水泥基复合材料的方法和手段,使纳米工程化水泥基复合材料领域的研究与应用达到一个非常活跃的时期。纳米工程化水泥基复合材料的内涵与外延的不断扩展(比如由最初复合纳米材料到现在主动应用纳米科学与技术理解和调控水泥基复合材料),而且新型纳米工程化水泥基复合材料不断出现并陆续应用于不同的工程领域。为推动纳米工程化水泥基复合材料的(超)高性能化以及多功能/智能化发展并促进水泥基复合材料建设相关基础设施的可持续发展,韩宝国教授、丁思齐博士、王佳亮博士以及欧进萍教授在近二十年研究的基础上,吸纳该领域全世界的核心研究成果,撰写了著作《Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices》^[1]。该英文专著第一章系统介绍了纳米工程化水泥基复合材料的基本原理(Basic principles of nano-engineered cementitious composites),包括:(1)水泥基复合材料的基本理论,主要涵盖:①水泥基复合材料组成总体介绍,组成包括水泥、水、骨料、化学外加剂、矿物外加剂、增强纤维、改性聚合物等,其中水泥重点介绍了制备、组成和细度,水化、凝结和硬化过程,胶凝过程及能力;②水泥基复合材料结构总体介绍,结构包括水泥石基体相、增强相和界面相的结构,重点介绍了水泥石基体相的结构特征(包括硬化水泥石的总体描述、硬化水泥石中的固相、硬化水泥石中的气相、硬化水泥石中的液相以及硬化水泥石结构与性能的关系,特别对硬化水泥石中四种固体相:C-S-H凝

胶、氢氧化钙、钙矾石/三硫型硫铝酸钙以及未水化水泥颗粒,并对水泥水化产物中最重要的C-S-H凝胶的化学组成、内部硅氧四面体聚合结构、形貌以及结构模型进行了系统总结);③水泥基复合材料科学与技术的层次观;(2)纳米工程化水泥基材料的原理,包括:①纳米科学与技术对水泥基复合材料的重要性;②纳米工程化水泥基复合材料的热力学和动力学基础(涵盖纳米材料基本原理和纳米工程化水泥基材料的热力学和动力学可行性分析);③纳米工程水泥基复合材料中纳米中心效应:Nano-core effect,主要从纳米效应(小尺寸和高比表面积)以及中心效应(改变水化/优化水化产物/增加C-S-H凝胶密实度、吸附、减少原生裂纹等本征效应,成核效应、填充和结合效应)两方面论证了纳米中心效应及其影响因素,还在此基础上特别介绍纳米核壳效应区及基于纳米中心效应和核壳效应区理解和调控水泥基复合材料结构与性能。第二章全面总结介绍了纳米工程化水泥基复合材料的研究进展(Current progress of nano-engineered cementitious composites),包括进展的总体介绍以及23种具体的纳米工程化水泥基材料的研究进展(纳米水泥工程化水泥基复合材料、纳米硅灰工程化水泥基复合材料、纳米粉煤灰工程化水泥基复合材料、纳米炭黑工程化水泥基复合材料、碳纳米管工程化水泥基复合材料、碳纳米纤维工程化水泥基复合材料、石墨烯工程化水泥基复合材料、纳米氧化硅工程化水泥基复合材料、纳米二氧化钛工程化水泥基复合材料、纳米氧化锆工程化水泥基复合材料、纳米氧化铝工程化水泥基复合材料、纳米氧化镁工程化水泥基、纳米氧化锌工程化水泥基复合材料、纳米二氧化锌工程化水泥基复合材料、纳米氧化铜工程化水泥基复合材料、纳米氧化铁工程化水泥基复合材料、纳米四氧化三铁工程化水泥基复合材料、纳米氧化铬工程化水泥基复合材料、纳米碳化硅工程化水泥基复合材料、纳米二碳化三钛工程化水泥基复合材料、纳米氮化硼工程化水泥基复合材料、纳米碳酸钙工程化水泥基复合材料、纳米硫酸钡工程化水泥基复合材料、纳米硅酸铝工程化水泥基复合材料、纳米铁氧体工程化水泥基复合材料、纳米水化硅酸钙晶种工程化水泥基复合材料、纳米黏土工程化水泥基复合材料、纳米钙钛矿工程

化水泥基复合材料、纳米纤维素工程化水泥基复合材料、纳米碳化蔗糖工程化水泥基复合材料、混杂纳米填料工程化水泥基复合材料、原位生长碳纳米管/碳纳米管纤维工程化水泥基复合材料及碳纳米管胶乳薄膜涂覆骨料工程化水泥基复合材料)。第三章至第九章展示了作者在纳米工程化水泥基复合材料领域的系统研究结果,包括第三章的碳纳米管工程化水泥基复合材料(Carbon nanotubes-engineered cementitious composites,主要包括流变行为、力学性能、输运特性、电学性能、感知性能以及工程应用案例)、第四章的石墨烯工程化水泥基复合材料(Graphene-engineered cementitious composites,主要包括流变行为、力学性能、耐久性以及功能/智能性能)、第五章的纳米氧化硅工程化水泥基复合材料(Nano SiO₂-engineered cementitious composites,主要包括流变行为、力学性能以及耐久性)、第六章的纳米氧化钛工程化水泥基复合材料(Nano TiO₂-engineered cementitious composites,主要包括流变行为、力学性能、耐久性以及电学性能)、第七章的纳米氧化锆工程化水泥基复合材料(Nano ZrO₂-engineered cementitious composites,主要包括力学性能、电学性能以及耐久性)、第八章的纳米氮化硼工程化水泥基复合材料(Nano BN-engineered cementitious composites,主要包括力学性能和耐久性)、第九章的静电自组装碳纳米管-炭黑填料工程化水泥基复合材料(Electrostatic self-assembled carbon nanotube/nano carbon black fillers-engineered cementitious composites,主要包括力学性能、电学性能、感知性能以及工程应用案例)。第十章对纳米工程化水泥基复合材料的未来发展和挑战(Future developments and challenges of nano-engineered cementitious composites,主要包括在设计、制备/加工、测试/表征/模拟、性能/机理/模型和应用等方面的挑战和应对策略,以及潜在的风险)进行了深入分析。

纳米只是一个尺度概念,但在纳米尺度内认识和改造自然会带来无尽的可能,所以纳米科学与技术已经引发了很多领域的技术革命,而且是一个无尽的前沿方向。作为纳米工程化复合材料领域的一个重要分支,纳米工程化水泥基复合材料已成为水泥基复合材料领域一个热点和前沿。因此,著作《Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices》选题先进。另外,该著作不仅涵盖了纳米工程化水泥基复合材料的基本理论、相关技术以及工程应用,也包括其设计理论与方法、制备与加工、测试与表征、力学/耐久/功能/智能性能与调控方法、性能产生机理与本构模型、工程应用尝试/案例以及面临挑战与未来发展等。因此,该著作内容系统丰富并构建了纳米工程化水泥基复合材料的整体理论与实践框架。该著作不仅可以作为纳米工程化水泥基复合材料领域甚至水泥基复合材料领域的研究生或本科生教材,而且也可以为相关土木工程材料与结构科研工作者、工程技术人员、设计人员提供参考和启发。对于其他相关领域(如纳米工程化金属基、陶瓷基、高分子基复合材料)的研究和工程技术人员,该著作也具有较高的参考价值。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Han B, Ding S, Wang J, et al. Nano-Engineered Cementitious Composites: Principles and Practices [M]. Berlin: Springer, 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-7078-6>
- [2] 王欣悦, 丁思齐, 董素芬, 等. 混凝土可持续发展: 应对碳排放引起气候变化危机[J]. 工程材料与结构, 2022, 1(1): 1-14.
<https://doi.org/10.48014/ems.20220728001>

Book Review of *Nano-Engineered Cementitious Composites : Principles and Practices*

LI Xiaomin

(Gansu Province Transportation Planning, Survey and Design Institute Co. LTD, Lanzhou 730050, China)

Abstract: *Nano-Engineered Cementitious Composites : Principles and Practices*, published by the international publishing company Springer Nature Singapore Pte Ltd., is the first English monograph in the field of nano-engineered cementitious composites. The whole monograph contains 10 chapters. Chapter 1 systematically introduces the basic principles of nano-engineered cementitious composites, including the basic theory of cementitious composites and the principles of nano-engineered cementitious composites. Chapter 2 comprehensively summarizes the research progress of nano-engineered cementitious composites, including an overall introduction of the research advancements and progress on 23 specific nano-engineered cementitious composites. Chapters 3-9 present the results of the systematic research in the field of nano-engineered cementitious composites, namely carbon nanotubes-, graphene-, nano SiO_2 -, nano TiO_2 -, nano ZrO_2 -, nano BN-, and electrostatic self-assembled carbon nanotube/nano carbon black fillers-engineered cementitious composites by the authors of this work. Chapter 10 provides an in-depth analysis of the future development and challenges of nano-engineered cementitious composites. This monograph can be used as a learning material or reference book for students majoring in civil engineering, especially those focusing on cementitious composites, and also as a guide and reference for researchers and engineers in the field of nano-engineered cementitious composites as well as nano-engineered composites.

Keywords: Cementitious composites; nano engineering; principles; practices; book review

DOI: 10.48014/ems.20230723001

Citation: LI Xiaomin. Book review of *Nano-Engineered Cementitious Composites : Principles and Practices* [J]. *Engineering Materials and Structures*, 2023, 2(3): 64-67.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



ISBN 979-8-9992829-6-5



9 798999 282965 >

人民币：150 元
港币：180 元