

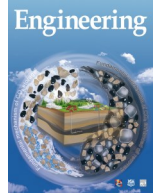


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Civil Engineering Materials—Article

通过官能团化处理提高碳纳米管对超高性能混凝土抗冲击性能的增强效果

王佳亮^a, 董素芬^{b,*}, Sze Dai Pang^c, 余逊^d, 韩宝国^{a,*}, 欧进萍^a

^a School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024 China

^b School of Transportation and Logistics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

^c Department of Civil and Environmental Engineering, National University of Singapore, 117576 Singapore

^d Department of Mechanical Engineering, New York Institute of Technology, New York, NY 11568, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 October 2020

Revised 3 March 2021

Accepted 6 April 2021

Available online 26 October 2021

关键词

官能团化碳纳米管

混凝土

抗冲击性能

增强机理

摘要

使用碳纳米管替代微米级纤维可增强超高性能混凝土 (ultra-high performance concrete, UHPC) 的抗冲击性能, 但碳纳米管的弱润湿性和低分散性以及碳纳米管与 UHPC 之间的弱界面结合限制了其增强效果的充分发挥。因此, 本文拟通过官能团化处理提高碳纳米管对 UHPC 抗冲击性能的增强效果。研究表明, 通过碳纳米管的官能团化处理可使 C-S-H 凝胶中的 Si-O-Ca-O-Si 配位键发生断裂, 进而在 UHPC 基体中形成以碳纳米管为中心的增强网络。此外, 掺入官能团化碳纳米管 (尤其羧基化碳纳米管) 可显著降低骨料-基体界面宽度甚至消除界面, 提高 UHPC 结构整体性。另外, 复合官能团化碳纳米管可降低 UHPC 的孔隙率及孔隙 (尤其纳米级孔隙) 尺寸, 进而诱导 UHPC 内部 C-S-H 凝胶收缩, 从而增加凝胶内部水化产物的结构致密性。由于上述官能团化碳纳米管对 UHPC 微观结构的改善作用, 复合材料在 200~800 s⁻¹ 应变率冲击压缩荷载作用下的动态抗压强度、动态峰值应变、冲击韧度和冲击耗能显著提高。在所有复合材料中, 羧基化碳纳米管 (尤其是羧基化短碳纳米管) 复合 UHPC 的抗冲击性能普遍优于普通及羟基化碳纳米管复合 UHPC, 甚至超过高掺量的钢纤维复合 UHPC。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

随着服役环境的复杂化及极端化, 混凝土结构在承受静态荷载作用的同时, 可能承受由武器攻击、炸弹爆炸等引起的动态荷载作用, 其动态应变率往往集中在 10²~10⁴ s⁻¹ 之间, 甚至会达到 10⁶ s⁻¹。在这种情况下, 混凝土内部会因能量的瞬时聚集而形成多个微区断裂面, 显著增加复合材料的脆性破坏特征[1], 缩短混凝土结构的使用寿命。因此, 特别有必要对混凝土的冲击特性进行深入研

究, 进而开发和设计具备优异抗冲击性能的混凝土材料。

提高混凝土抗冲击性能的最佳途径是赋予混凝土良好的塑性变形能力, 进而增加其能量吸收能力。基于对动力学特性的理解, 研究人员尝试设计超高性能混凝土 (ultra-high performance concrete, UHPC) 结构, 以承受极端荷载[2-5]。其工作原理是利用纤维的高刚度和高长径比桥接 UHPC 基体内部微裂纹, 从而延缓裂纹扩展所需时间, 提高 UHPC 延展性[6-8]。例如, Wang 等[9]研究发现, 掺入 1%~2% 的钢纤维 (直径 0.16 mm, 长度 13 mm)

* Corresponding authors.

E-mail addresses: dongsufen@dlut.edu.cn (S. Dong), hithanbaoguo@163.com (B. Han).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: Engineering 2022, 18(11): 232-245

引用本文: Jiali Wang, Sufen Dong, Sze Dai Pang, Xun Yu, Baoguo Han, Jinping Ou. Tailoring Anti-Impact Properties of Ultra-High Performance Concrete by Incorporating Functionalized Carbon Nanotubes. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.04.030>

可以有效降低UHPC在冲击载荷下的破坏程度。Wang等[10–11]指出,引入不同尺寸(直径0.175~0.200 mm,长度6~13 mm)和掺量(3%~6%)的钢纤维可以提高UHPC在40~100 s⁻¹应变率范围内的损伤软化。Hou等[12]通过掺入2%~5%的钢纤维使得75~274 s⁻¹应变率范围内的UHPC动态弹性模量和能量吸收显著提高。Al-Masoodi等[13]发现,掺入W型钢纤维可使30 s⁻¹和50 s⁻¹应变率范围内UHPC的动态抗压强度和能量吸收分别提高83.3%和162.2%。此外,Tai [14]指出,在10~1000 s⁻¹应变率范围内,UHPC的冲击韧性和能量吸收随着纤维掺量和应变率的增加而增加。尤其是当应变率为500~800 s⁻¹时,3%掺量的钢纤维使得UHPC的能量吸收增长幅度高达175%。Dong等[15]也发现,在应变率为94~926 s⁻¹时,加入超细不锈钢丝可使UHPC的动态抗压强度、动态冲击韧性和冲击耗能分别提高33.7%、43.5%和58.2%。然而,上述方法并不能从根本上抑制UHPC的初始缺陷,甚至会诱导UHPC内部结构出现空隙或孔洞[2,16–17],进而诱导其他缺陷的产生。特别是当应变速率大于200 s⁻¹时,UHPC基体的高密实度易加剧材料脆性,进而导致其塑性和韧性降低[18]。同时,UHPC内部不同组分之间的多/弱界面及易收缩等特性也进一步使UHPC在实际服役过程中出现强度及韧性不足的问题[19]。因此,如何在保证UHPC高韧性的同时,解决其缺陷成为关键问题。

近年来,纳米科学技术的发展为混凝土的超高性能化提供了新的可能。将纳米材料掺入UHPC中可从纳米尺度调控UHPC的微观结构,从而改变UHPC的细观及宏观结构特征,进而影响UHPC的宏观性能[20–24]。更重要的是,纳米材料极高的比表面能(约为水泥颗粒的35~3571倍)可显著提升UHPC内部微区界面能,从而增加UHPC的体系能量。通过这种方式,UHPC在冲击载荷作用下的能量吸收能力有望得到大幅提高,其抗冲击性能可得到明显改善。在现有的纳米材料中,碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)具有优异的力学性能和热学性能,被认为是替代传统纤维的理想纳米填料[20,25–28]。与传统纤维相比,碳纳米管的空心管状结构可在水化初期储存游离水并于后期释放,从而促进混凝土的后期水化[29]。此外,碳纳米管的高比表面积使碳纳米管可在低掺量下广泛分布在基体中,显著改善复合材料的微观结构[30–31]。这意味着碳纳米管的掺入不仅可确保UHPC基体的致密度,还可进一步改善UHPC的微观结构。在这种情况下,UHPC的吸能能力增加,材料的脆性得到有效降低。相关实验结果已在文献[32]中得到证实。

然而,碳纳米管作为疏水性材料,其润湿性弱而难与

基体形成良好结合[33–35],同时碳纳米管层间的强范德华力极易引起团聚[36],极大限制了碳纳米管在UHPC中的作用发挥。为了充分利用碳纳米管的优越性能,研究者尝试对碳纳米管进行表面改性,尤其是官能团化处理[37]。研究表明,通过官能团化处理可提高碳纳米管的润湿性和亲水性[37–39]以及碳纳米管的表面活化点[40–41],从而提升碳纳米管的分散性及化学键合能力,进而提高碳纳米管与基体间的复合效果和效率。因此理论上,掺入官能团化碳纳米管可显著提高UHPC的整体性能[42–43],从而提高UHPC在高应变率荷载下的抗冲击性能。但目前还未开展关于官能团化碳纳米管复合UHPC的冲击性能研究,官能团化碳纳米管在冲击荷载作用下的增强效果及增强机制也尚需探讨。

因此,本文以掺入官能团化碳纳米管提高复合材料体系能量及改善复合材料微观结构为理论基础,开展UHPC抗冲击性能的纳米复合增强及其微观机理研究。考虑官能团化碳纳米管的尺寸效应及表面化学特性对UHPC抗冲击性能的影响,拟比较不同长度和种类的官能团化碳纳米管对UHPC抗冲击性能的影响规律,并从宏观、微观和纳观多尺度分析UHPC的纳米复合增强机理,进而建立用于描述冲击压缩荷载作用下官能团化碳纳米管复合UHPC的动态力学行为的本构模型。该研究结果对于全面了解UHPC的动态力学行为和增强机理具有重要意义,也有助于开发具有高抗冲击性的UHPC胶凝体系。

2. 材料设计

2.1. 原材料及制备工艺

表1列出了本研究中官能团化碳纳米管复合UHPC的原材料和配合比。其中,不同类型UHPC的掺合料种类和含量均相同。UHPC的水灰比为0.375,对应的水胶(包括水泥、粉煤灰、硅灰)比为0.24。除空白UHPC(C0)外,按水泥质量的0.25%和0.50%选取不同长度及种类的官能团化碳纳米管对UHPC进行纳米复合。表2给出了用于制备官能团化碳纳米管复合UHPC的不同碳纳米管的物理性质。其中,长碳纳米管(包括普通长碳纳米管OL、羟基化长碳纳米管MH、羧基化长碳纳米管MC)的长度介于10~30 nm之间;短碳纳米管(包括普通短碳纳米管OS、羟基化短碳纳米管SMH、羧基化短碳纳米管SMC)的长度介于0.5~2 nm之间。需要补充说明的是,官能团化(包括羟基化和羧基化)碳纳米管是在H₂SO₄溶液中通过普通碳纳米管的化学氧化(KMnO₄)合成,短碳纳米管是经由普通及官能团化长碳纳米管剪切形成。文献[32]

报道了普通碳纳米管对UHPC抗冲击性能的影响，本研究在考虑官能团化碳纳米管的性能时参考了此文献。

此外，制备尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的UHPC圆柱体试件进行冲击压缩试验，制备尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的圆柱体试件进行UHPC的孔结构表征。在开展相关试验前，UHPC试件在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水中养护90天。另外，为减少冲击试验过程中试样端摩擦效应的干扰，需对试件表面进行抛光，并将粗糙度控制在 0.05 mm [44]。各类型UHPC的代表性数据均为三组有效数据的平均值。

2.2. 测试方法

2.2.1. 冲击压缩试验

采用分离式Hopkinson压杆 (split Hopkinson pressure bar, SHPB) 试验装置进行冲击压缩试验。为保证一维应力波的传播，将冲击杆直径设为 37 mm ，并调整压力杆的长细比[45]。设计三组不同打击气压 ($0.125\sim 0.15 \text{ MPa}$ 、 $0.225\sim 0.325 \text{ MPa}$ 、 $0.45\sim 0.5 \text{ MPa}$) 下的动态加载，以此开展高应变率 (约 200 s^{-1} 、 500 s^{-1} 、 800 s^{-1}) 冲击荷载下官能团化碳纳米管复合UHPC的抗冲击性能研究。为平衡材料的整体变形速率，同时保证数据的有效性，本研究以官能团化碳纳米管复合UHPC试件在整个变形过程中反射波

形状较为稳定阶段的平均应变率作为代表性应变率[10]，并根据三波法公式计算平均应力 $\sigma_s(t)$ 、平均应变率 $\dot{\varepsilon}_s(t)$ 和平均应变 $\varepsilon_s(t)$ ，公式如下[46]：

$$\begin{cases} \sigma_s = \frac{EA_b}{2A_{\text{UHPC}}} [\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{re}} + \varepsilon_{\text{tr}}] \\ \dot{\varepsilon}_s = \frac{c}{l_{\text{UHPC}}} [\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{re}} - \varepsilon_{\text{tr}}] \\ \varepsilon_s(t) = \int_0^t \dot{\varepsilon}_s(\tau) d\tau \end{cases} \quad (1)$$

式中， A_b 、 A_{UHPC} 分别为弹性杆与测试样品的横截面积 (m^2)； l_{UHPC} 为测试样品的初始厚度 (mm)； ε_{in} 、 ε_{re} 、 ε_{tr} 分别代表从入射脉冲、反射脉冲和透射脉冲中得到的应变； t 、 τ 为荷载持续时间参数； c 为弹性杆中的应力波速度 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)； E 为弹性杆的弹性模量 (GPa)。

2.2.2. 微观形貌分析

为进一步研究官能团化碳纳米管与水泥基体之间的相互作用，进而确定官能团化碳纳米管对UHPC基体微观结构的影响，使用Nova Nano SEM 450型号的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析UHPC的微观形貌。在进行SEM观察前，将所有UHPC试件切割成

表1 官能团化碳纳米管复合UHPC的配合比

Code	Cement	Fly ash	Silica fume	Sand	Water	Superplasticizer	CNTs				
							OL	OS	MH	SMH	MC
C0	1	0.25	0.3125	1.375	0.375	1.5%	—	—	—	—	—
CL1/CL2	0.9975/0.9950	0.25	0.3125	1.375	0.375	1.5%	0.25%/0.50%	—	—	—	—
CS1/CS2	0.9975/0.9950	0.25	0.3125	1.375	0.375	1.5%	—	0.25%/0.50%	—	—	—
CH1/CH2	0.9975/0.9950	0.25	0.3125	1.375	0.375	1.5%	—	—	0.25%/0.50%	—	—
CSH1/CSH2	0.9975/0.9950	0.25	0.3125	1.375	0.375	1.5%	—	—	0.25%/0.50%	—	—
CC1/CC2	0.9975/0.9950	0.25	0.3125	1.375	0.375	1.5%	—	—	—	0.25%/0.50%	—
CSC1/CSC2	0.9975/0.9950	0.25	0.3125	1.375	0.375	1.5%	—	—	—	—	0.25%/0.50%

CL1, CS1, CH1, CSH1, CC1 and CSC1 denote the UHPC containing 0.25% of OL, OS, MH, SMH, MC and SMC, respectively, while CL2, CS2, CH2, CSH2, CC2 and CSC2 denote UHPC containing 0.50% of OL, OS, MH, SMH, MC and SMC, respectively. Besides, OL denotes ordinary CNTs with a long length. OS denotes ordinary CNTs with a short length. MH and SMH denote hydroxyl-functionalized CNTs with long length and short length, respectively. MC and SMC denote carboxyl-functionalized CNTs with long length and short length, respectively.

表2 不同种类碳纳米管的物理性质

Types	Purity (%)	Length (μm)	ID (nm)	OD (nm)	SSA ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	-OH content (wt%)	-COOH content (wt%)
OL	> 98	10–30	2–5	< 8	> 350	—	—
OS	> 98	0.5–2	2–5	< 8	> 350	—	—
MH	> 98	10–30	5	8	> 400	5.58	—
SMH	> 98	0.5–2	5	8	> 380	5.58	—
MC	> 98	10–30	5	8	> 400	—	3.86
SMC	> 98	0.5–2	5	8	> 270	—	3.86

ID denotes inner diameter and OD denotes outer diameter; SSA denotes the specific surface area.

尺寸为1 cm × 1 cm × 0.5 cm的薄片状，并在55 °C下干燥24 h。此后，使用Q150TES型喷枪对测试样品表面进行喷金处理。

2.2.3. 孔结构表征

用于孔结构表征的试验装置为LIME-MRI-D2型分析仪。氢核磁旋转比为42.58 MHz·T⁻¹，磁场强度为(0.3 ± 0.05) T，设备的中心工作频率为2 MHz。采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 脉冲序列捕捉水中¹H质子的横向弛豫行为。为获取不同孔隙水的氢核弛豫信号，设置CPMG脉冲序列的回波间隔为60 s，并将采集回波个数设置为30 000。为减小噪声信号对实验数据的影响，将扫描次数设置为32以使信噪比大于90 [47]。

低场核磁共振 (low field-nuclear magnetic resonance, LF-NMR) 技术的工作原理是利用流体中氢核的弛豫信号来定量表征测试样品中水分子的含量及分布，进而精确测量测试样品的孔结构特征参数。基于“扩散元模型” [48–49]，表面弛豫时间 T_2 与孔结构的关系可表示为：

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2BUL}} + \lambda \left(\frac{1}{T_{2SUR}} - \frac{1}{T_{2BUL}} \right) \frac{A_{SUR}}{V_{SPV}} \quad (2)$$

式中， T_{2SUR} 为表面弛豫时间 (s)，来自孔壁表层水分子产生的弛豫； T_{2BUL} 为自由弛豫时间 (s)，来自孔壁内部体积水分子产生的弛豫； λ 为表层液体厚度 (nm)； V_{SPV} 为孔体积 (m³)； A_{SUR} 为表面积 (m²)。

3. 结果与分析

3.1. 官能团化碳纳米管复合UHPC的抗冲击性能

3.1.1. 动态抗压强度与应变率效应

图1为三组应变率范围内官能团化碳纳米管复合UHPC与空白UHPC的动态抗压强度对比结果。图2给出了官能团化碳纳米管复合UHPC的动态抗压强度-应变率关系曲线及相应的回归方程。

如图1所示，无论是否掺入官能团化碳纳米管，UHPC的动态抗压强度都随应变率的增加而增加，体现出混凝土的应变率效应。与普通碳纳米管（包括OL和OS）相似，在所采用的应变率范围内，所有官能团化碳纳米管复合UHPC的动态抗压强度均高于空白UHPC，且这一现象随碳纳米管掺量的增加而愈发明显。具体而言，在0.25%的碳纳米管掺量下[图1(a)]，4种官能团化碳纳米管（MH、MC、SMH和SMC）复合UHPC的动态抗压强度相较于空白UHPC可分别提高68.2%、55.2%、59.9%和

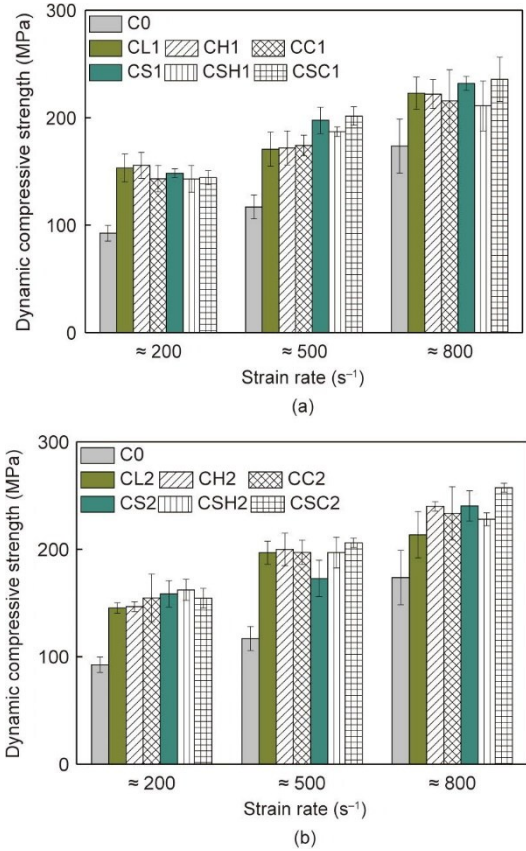


图1. 官能团化碳纳米管复合UHPC的动态抗压强度。(a) 0.25%碳纳米管；(b) 0.50%碳纳米管。

72.4%。而当碳纳米管掺量为0.5%时[图1(b)]，上述4种复合材料的强度增长幅度可分别高达71.0%、68.9%、75.3%和76.2%。此外，当碳纳米管掺量较低时，官能团化碳纳米管复合UHPC的动态抗压强度普遍接近或略低于普通碳纳米管复合UHPC；但当碳纳米管掺量达到0.50%时，官能团化碳纳米管复合UHPC的动态抗压强度普遍高于普通碳纳米管复合UHPC。在所有种类官能团化碳纳米管中，羧基化碳纳米管对UHPC的动态抗压强度的提高最明显，羧基化短碳纳米管复合UHPC的动态抗压强度甚至比传统纤维复合UHPC的动态抗压强度高10%~50% [12, 14–15]，也比普通碳纳米管复合UHPC的动态抗压强度高9.7%。

高应变率下UHPC动态抗压强度的提高主要与大量微裂纹的形成有关。因为在冲击荷载作用下，较高能量的应力波进入UHPC，导致其内部产生大量微裂纹。由于裂纹形成所需的能量远大于裂纹扩展所需能量[50]，UHPC的能量消耗能力得到显著提高。而与空白UHPC相比，碳纳米管的掺入可进一步填充水化产物之间的纳微米级孔隙[51]，并增强水泥基体的界面黏结[29]，从而显著增加裂缝形成所需的能量。值得注意的是，羧基官能团化碳纳米

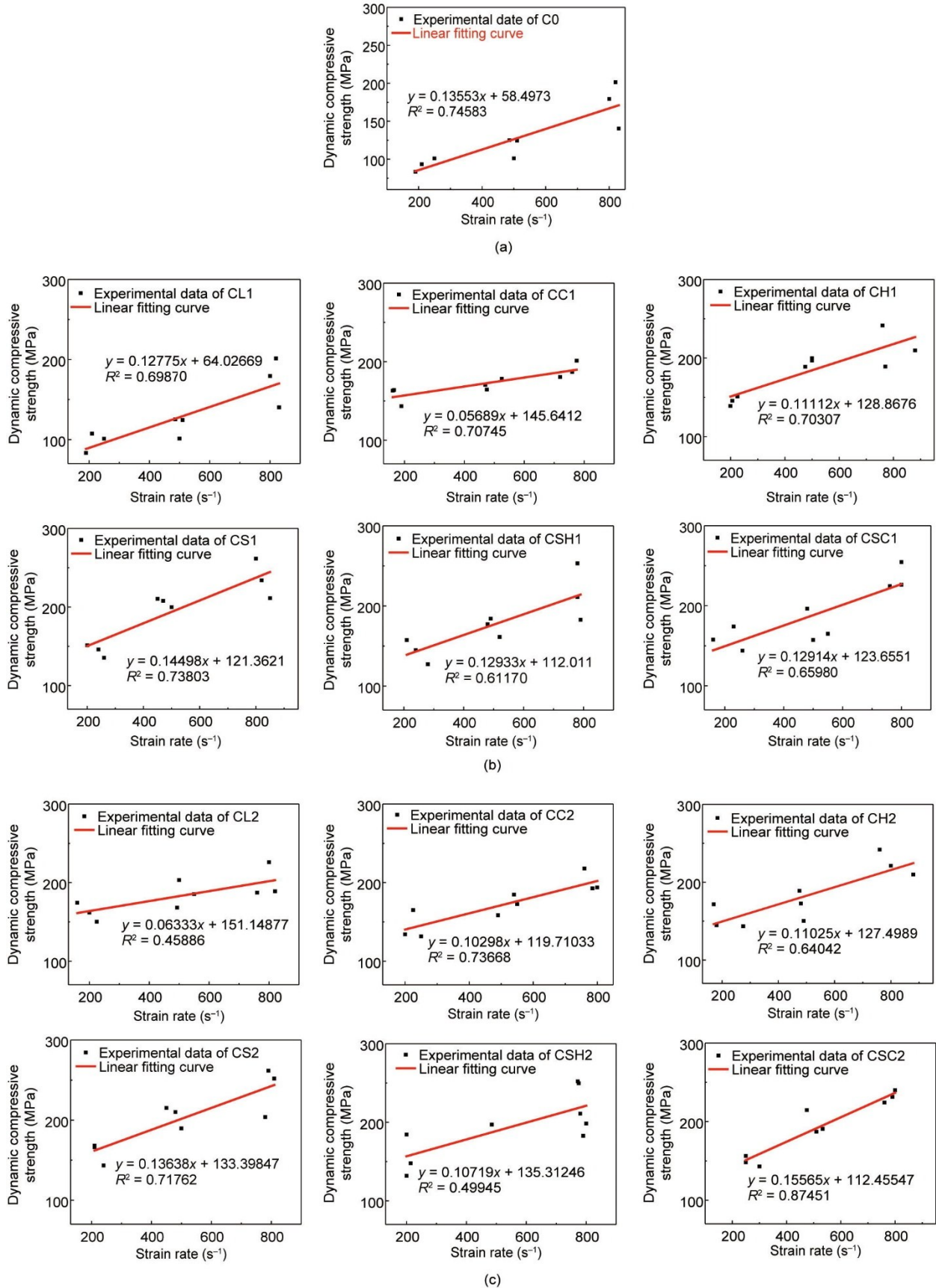


图2. 官能团化碳纳米管复合UHPC的动态抗压强度-应变率关系曲线。(a) 0%碳纳米管；(b) 0.25%碳纳米管；(c) 0.50%碳纳米管。

管具有更高的润湿性和亲水性，可以显著改善纳米管的分散性，从而有效减少纳米管在UHPC基体中的团聚（特别是在高碳纳米管含量时）[38–39]。此外，羧基官能团化碳纳米管表面的含氧官能团还可与氢氧化钙发生反应[40–41]，进而形成更多的水化硅酸钙（C–S–H）凝胶，提高UHPC强度。

由图2可知，无论是否掺入官能团化碳纳米管，UHPC的动态抗压强度-应变率曲线均符合线性关系，表现出明显的应变率效应[52–53]。但相比于空白UHPC，多数官能团化碳纳米管复合UHPC的强度-应变率曲线斜率明显增加。这意味着复合多数官能团化碳纳米管会增加UHPC的应变率效应[54]。这主要与官能团化碳纳米管的高比表面积及大长径比可促进水化产物在UHPC基体中形成增强网络[20,29,40]，进而诱导UHPC内部应力重分布有关。

具体而言，UHPC的应变率效应一般被认为是微裂纹扩展效应和惯性效应共同作用的结果，从而导致UHPC的能量吸收能力增加[52–53,55]。但随着碳纳米管的掺入，UHPC内部的裂纹尖端应力可通过碳纳米管转移到水泥基体上，延缓裂纹扩展。同时碳纳米管的网络增强效应可部分抵消UHPC内部的横向惯性应力，增强UHPC的围压效应[20,40]。此外，官能团化（包括羟基化和羧基化）碳纳米管表面的亲水基团还可显著提高官能团化碳纳米管在UHPC基体中的分散能力，同时羧基化碳纳米管表面的含氧基团还可以以化学键合的形式与UHPC基体结合[20,41,51]，进而提高UHPC的结构整体性[20,29]，使得裂纹在扩展过程中消耗了更多的能量。但需要指出的是，官能团

化碳纳米管的高比表面积及中空结构使官能团化碳纳米管可以吸收一定量的水分，继而降低UHPC中自由水的黏性效应。这在一定程度上会减弱UHPC的应变率效应。但考虑高应变率下自由水的黏性效应所起的作用较小，因此对应变率效应的影响有限。

3.1.2. 动态压缩变形

为了进一步研究官能团化碳纳米管复合UHPC的动态力学行为，图3给出了相同应变率范围内官能团化碳纳米管复合UHPC与空白UHPC的动态应力-应变曲线对比结果。

如图3所示，所有官能团化碳纳米管复合UHPC的动态应力-应变曲线均可分为近似线性上升以及非线性下降两个部分，分别对应材料的弹塑性变形和应变软化两个阶段[52–53]。随着应变率的增加，曲线的线性上升段明显延长，而曲线下降段斜率增加，说明高应变率下复合材料的弹性阶段范围扩大，其脆性破坏特征凸显。此外，相比于空白UHPC，官能团化碳纳米管复合UHPC的动态应力-应变曲线的线性上升段斜率明显增加，曲线的下降段斜率减小。尤其是在中低应变率范围内，羧基化碳纳米管的掺入使曲线的非线性上升段出现波动式上升，即UHPC表现出类似于金属材料的应变硬化现象[10–11]。这些现象充分表明，掺入官能团化碳纳米管可在提高UHPC基体弹性模量及能量吸收能力的同时，进一步通过应力重分布来改变UHPC的动态力学行为，从而使得UHPC的破坏模式由简单的基体开裂转变为碳纳米管的拔出及断裂等失效

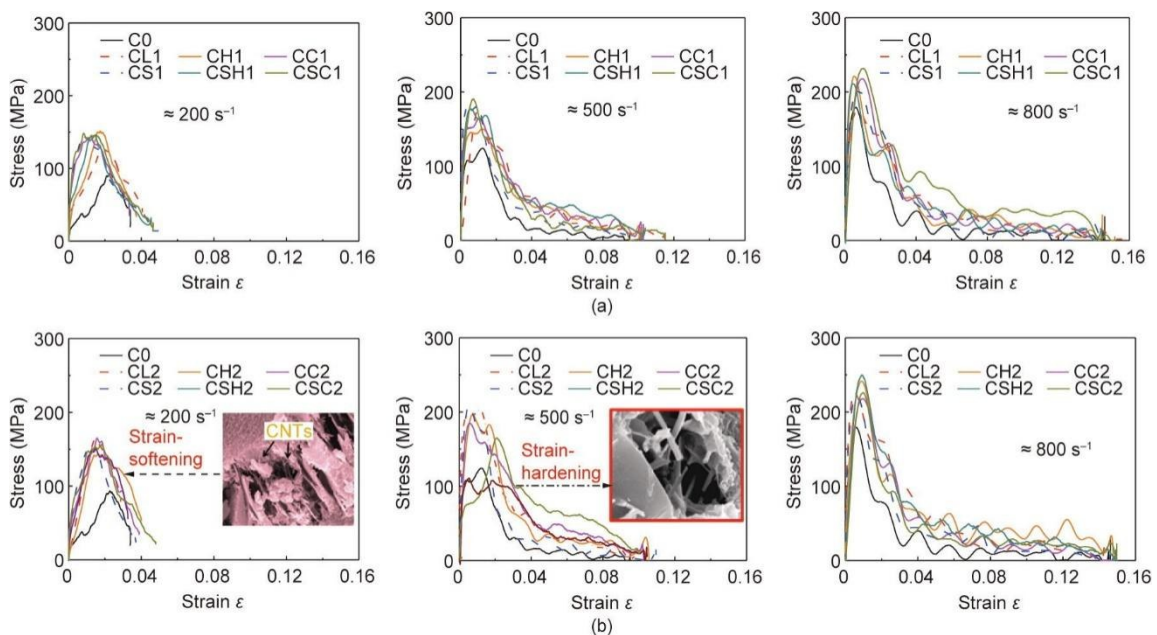


图3. 官能团化碳纳米管复合UHPC的动态应力-应变曲线。(a) 0.25%碳纳米管；(b) 0.50%碳纳米管。

模式[57]。相应的实验现象也可通过图4得到证实。如图4所示,官能团化碳纳米管的桥接和拉出作用使UHPC基体内部的应力重新分布,从而阻碍了裂纹的扩展路径。在这种情况下,UHPC基体开裂所需能量显著增加,UHPC的抗冲击性能得到明显提高。

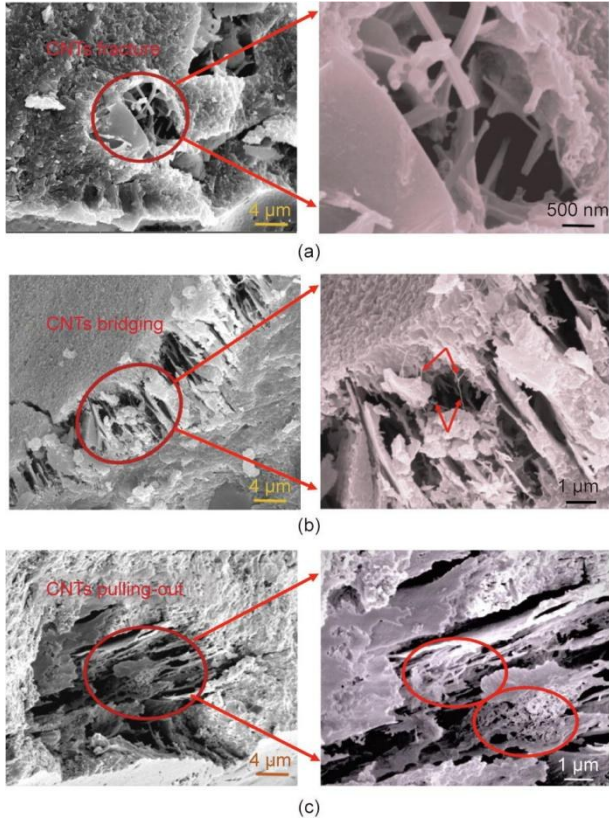


图4. 官能团化碳纳米管在UHPC基体中的失效模式。(a) 碳纳米管断裂; (b) 碳纳米管桥接; (c) 碳纳米管拔出。

至于羧基化碳纳米管对UHPC动态力学行为的显著改变,则与羧基化碳纳米管表面管壁的 sp^3 杂化可改善纳米管之间的弱界面摩擦,并通过化学键合的形式增强纳米管与水泥基体之间的界面黏结有关。通过这种方式,UHPC基体中的位错密度增大,位错滑移被有效阻碍[36–38]。此外,具有高表面活性的功能化碳纳米管可以增加其与水泥颗粒接触的概率,从而吸引更多水化产物在不同颗粒间形成中间相[29,40–41],充分发挥碳纳米管的纤维桥接及网络增强作用。

由于混凝土的抗冲击能力包括强度及变形两个方面,因此进一步分析不同应变率下官能团化碳纳米管复合UHPC的动态峰值应变(动态应力-应变曲线中峰值应力对应的应变值)发展规律,相应的结果具体如图5所示。

从图5(a)、(b)可见,无论是否掺入官能团化碳纳米管,UHPC的动态峰值应变都随应变率的增加而降低,

表现出明显的材料动态脆化特性。这主要与高应变率下UHPC内部入射波幅值的增大使得裂纹传播时间缩短,而引起UHPC内部多区域破坏有关。但在 $200\sim 500\text{ s}^{-1}$ 的应变率范围内,官能团化碳纳米管的掺入使得UHPC的动态峰值应变明显降低;而当应变率达到 800 s^{-1} 时,官能团化碳纳米管复合UHPC的动态峰值应变明显提高。尤其是羧基化碳纳米管的掺入,使得UHPC的动态峰值应变相较于空白UHPC及普通碳纳米管复合UHPC分别提高101.1%和114.7%。这意味着官能团化碳纳米管的存在会增加UHPC的脆性[58],但使UHPC在高应变率下表现出一定的延展性。这与传统纤维复合混凝土的峰值应变随应变率增加而先增大后减小的发展规律明显不同[9,12,14–15]。这主要是因为官能团化碳纳米管的高表面能及高刚度会显著提高UHPC基体的弹性模量[29,51],进而诱导基体变得更硬,降低UHPC的变形能力。但随着应变率的增加,大量微裂纹的出现会与随机分布的碳纳米管接触,继而使得碳纳米管的纤维桥接作用得到有效发挥。此外,相比于普通碳纳米管,官能团化碳纳米管还可提高UHPC基体中不同颗粒间的界面结合强度,从而进一步提高复合材料的结构完整性[图5(c)]。需要补充说明的是,官能团化碳纳米管对微裂纹传播路径的抑制不仅局限于纳米尺度,因为碳纳米管的纳米中心效应会诱导UHPC内部形成大量以碳纳米管为中心的水化产物,进而显著增强水化产物的空间体积及网络结构[图5(d)]。最终,微米级裂纹的传播路径会受到明显阻碍,UHPC内部出现明显的多缝开裂现象。

3.1.3. 动态压缩韧度

考虑混凝土的抗冲击性能主要受本身的吸能耗散机制影响,而动态压缩韧度可以作为检验混凝土能量吸收能力的一项综合指标,因此进一步对官能团化碳纳米管复合UHPC的动态应力-应变曲线进行积分以获取冲击韧度,同时根据公式(3)计算UHPC的冲击耗散能。其中,冲击韧度可综合表征单位体积混凝土的强度和延性[59],冲击耗散能反映单位体积混凝土从加载到破坏过程中对应力波的消耗[60]。相应的参数已在2.2.1节给出,这里不再展开描述。

$$IDE = \frac{AEc}{A_{UHPC}l_{UHPC}} \int_0^T [\varepsilon_{in}(t)^2 - \varepsilon_{re}(t + \tau_1)^2 - \varepsilon_r(t + \tau_2)^2] dt \quad (3)$$

从图6可见,在测试所采用的应变率范围内,所有种类碳纳米管的掺入均使UHPC的冲击韧度得到显著提高。其中,复合羧基化碳纳米管(包括MH、SMH)使得UHPC的冲击韧度和冲击耗散能相较于空白UHPC分别增长

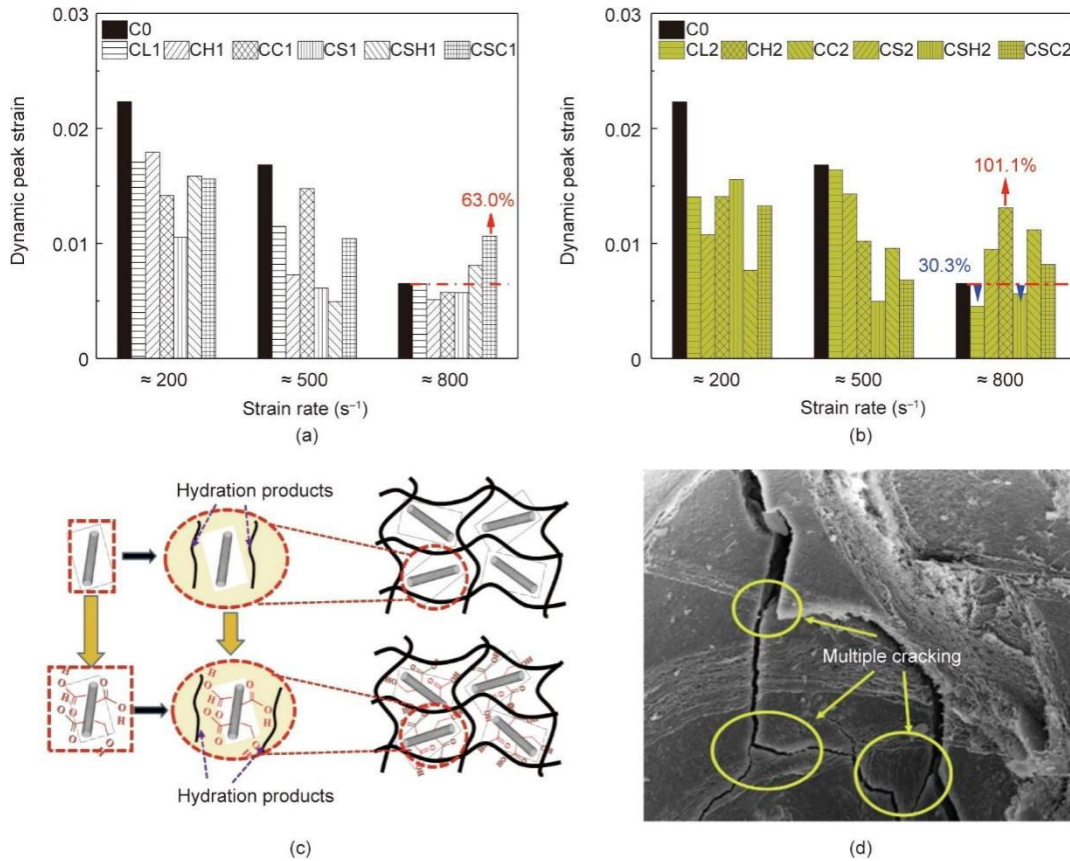


图5. (a)、(b) 官能团化碳纳米管复合UHPC的动态峰值应变；(c) 官能团化碳纳米管复合UHPC的多缝开裂；(d) 官能团化碳纳米管的网络增强。

51.6%~101.6%、6.4%~89.0%。而由于羧基化碳纳米管（包括MC、SMC）的掺入，UHPC的上述参数也分别提高48.0%~106.2%、0.9%~94.6%。在所有种类碳纳米管中，羧基化碳纳米管对UHPC的上述两个参数的提高最明显，其提高幅度相较于普通碳纳米管可分别增长5.5%和16.8%。说明复合羧基化碳纳米管可显著提高UHPC的能量吸收能力，进而最大程度增强UHPC的抗冲击性能。

需要强调的是，官能团化碳纳米管的掺入使得中低应变率下UHPC的冲击耗散能增长较明显。这是因为从能量耗散角度看，混凝土中的初始裂缝或小孔会阻碍应力波的传播，进而导致其能量衰减[61]；而官能团化碳纳米管的高刚度可显著阻碍UHPC内部的应力波传播，继而使得应力波在反射及透射过程中能量衰减[62]。此外，官能团化碳纳米管具有良好的应变时滞性。将官能团化碳纳米管掺入UHPC基体中可以有效形成“类弹簧阻尼器”，继而将冲击过程中UHPC内部的动能转化为时滞应变能，并最终以热能的形式耗散[63]。因此，UHPC基体对应力波的消耗会显著提高。

3.2. 官能团化碳纳米管对UHPC抗冲击性能的增强机理

由于混凝土材料的大部分宏观力学性能由其内部微结

构所决定，同时材料破坏多涉及内部微-细观裂纹或缺陷的传播及扩展[64–65]。因此从纳-微米尺度减少裂纹萌生及传播，有望抑制UHPC内部微裂纹向宏观尺度裂纹扩展，从而实现其抗冲击性能的显著增强[66–67]。基于此，本研究通过SEM观察UHPC基体中水化产物的微观形貌，并利用LF-NMR技术分析UHPC的孔结构特征，从而分析UHPC的微观结构，进而揭示官能团化碳纳米管的增强机理。

3.2.1. 微观结构分析

图7给出了冲击荷载下官能团化碳纳米管复合UHPC内部不同区域的微观形貌。其中，图7(a)为骨料-基体界面过渡区微观形貌，图7(b)为UHPC基体微观形貌。

如图7(a)所示，在冲击荷载作用下，不含碳纳米管的UHPC中骨料与基体间出现明显间隙，说明空白UHPC的骨料-基体界面黏结强度较低，属于UHPC的明显薄弱环节。随着官能团化碳纳米管的掺入，UHPC的骨料-基体界面宽度明显变窄。尤其是当羧基化碳纳米管掺入后，UHPC内部的骨料-基体界面几乎消失，同时基体中的水化产物呈现出明显的网状分布特征。这些现象表明，

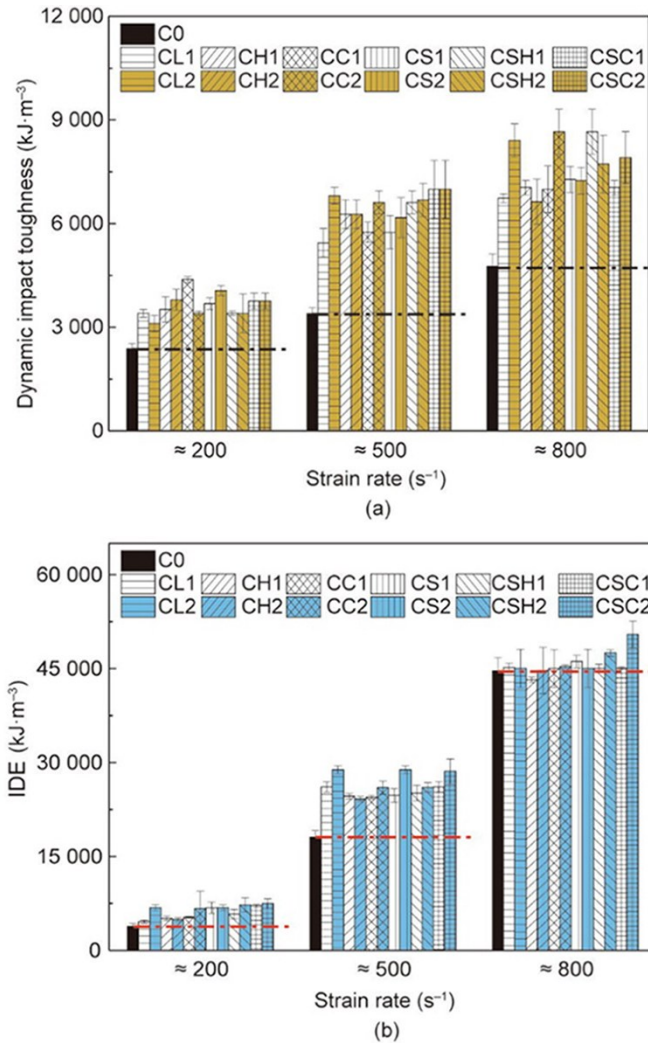


图6. 官能团化碳纳米管复合UHPC的冲击韧度 (a) 和冲击耗散能 (b)。

掺入官能团化碳纳米管可在提高UHPC内部的骨料-基体界面黏结强度的同时, 进一步改善基体中水化产物的网络结构, 进而提高UHPC的结构完整性。在这种情况下, 裂纹形成与扩展所需能量显著增加, UHPC的抗冲击性能因而得到明显提高。从图7 (b) 可知, 不掺碳纳米管的UHPC中出现大量尺寸高于10 μm 的层状堆叠的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体。而随着官能团化碳纳米管的掺入, UHPC基体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体尺寸普遍低于5 μm 且呈随机分布。这说明掺入官能团化碳纳米管会显著改变水化产物的成核过程及其微观形貌, 进而引起UHPC基体结构变化。在这种情况下, UHPC在冲击荷载作用下的内部应力可实现重分布, 裂纹传播路径被有效阻碍, UHPC的强度及韧性得到有效提高。

为了形象表达官能团化碳纳米管复合UHPC内部改善的基体结构, 图8给出了由官能团化碳纳米管引起的水化产物结构变化示意图。

如图8 (a) 所示, 一方面, 官能团化碳纳米管的中空结构大量吸收UHPC内部基体及骨料-基体界面过渡区的游离水, 进而限制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的生长空间及其晶体取向度[40]。另一方面, 官能团化碳纳米管的高比表面积及大长径比使官能团化碳纳米管在骨料-基体界面过渡区富集, 进而将水化产物和骨料牢固结合[68]。此外, 如图8 (b) 所示, 羧基化碳纳米管表面含氧基团还可与 Ca^{2+} 结合, 进而降低C-S-H凝胶中 Ca^{2+} 浓度[69-70]。通过这种方式, C-S-H凝胶结构中的Si-O-Ca-O-Si配位键可发生断裂, 转而形成大量以碳纳米管为中心的C-S-H

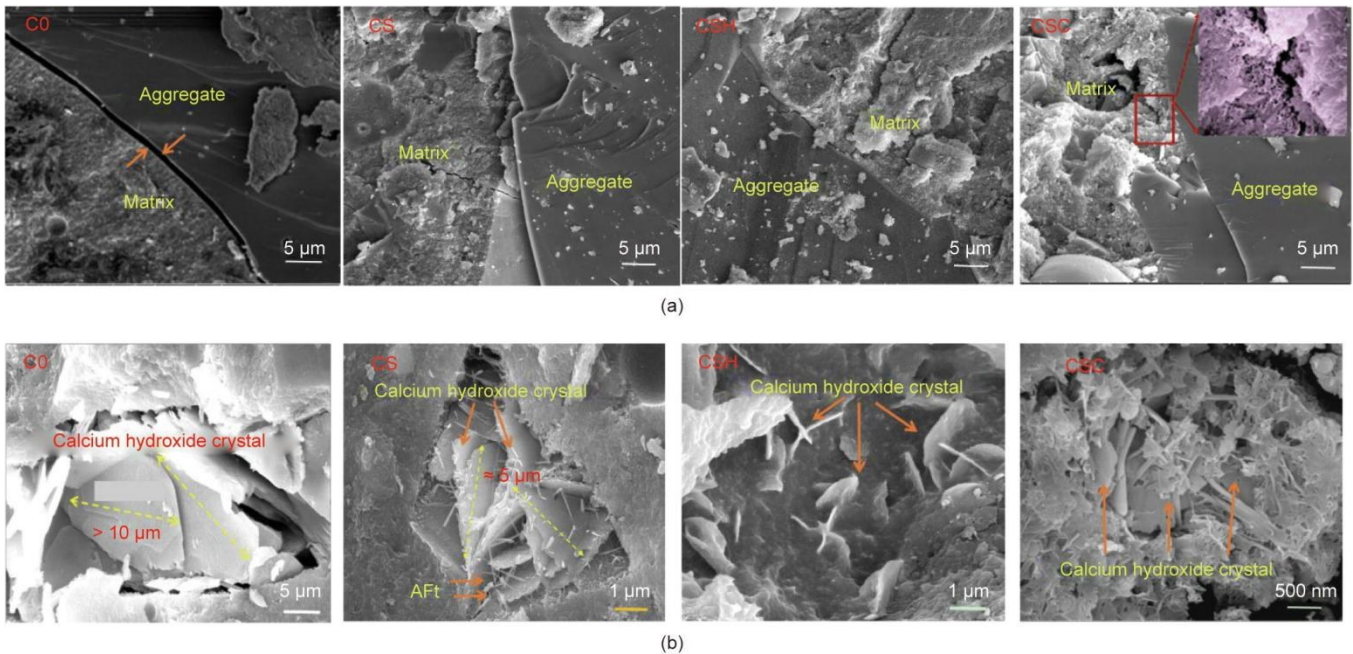


图7. 官能团化碳纳米管复合UHPC的微观形貌。(a) 骨料-基体界面过渡区; (b) 基体。

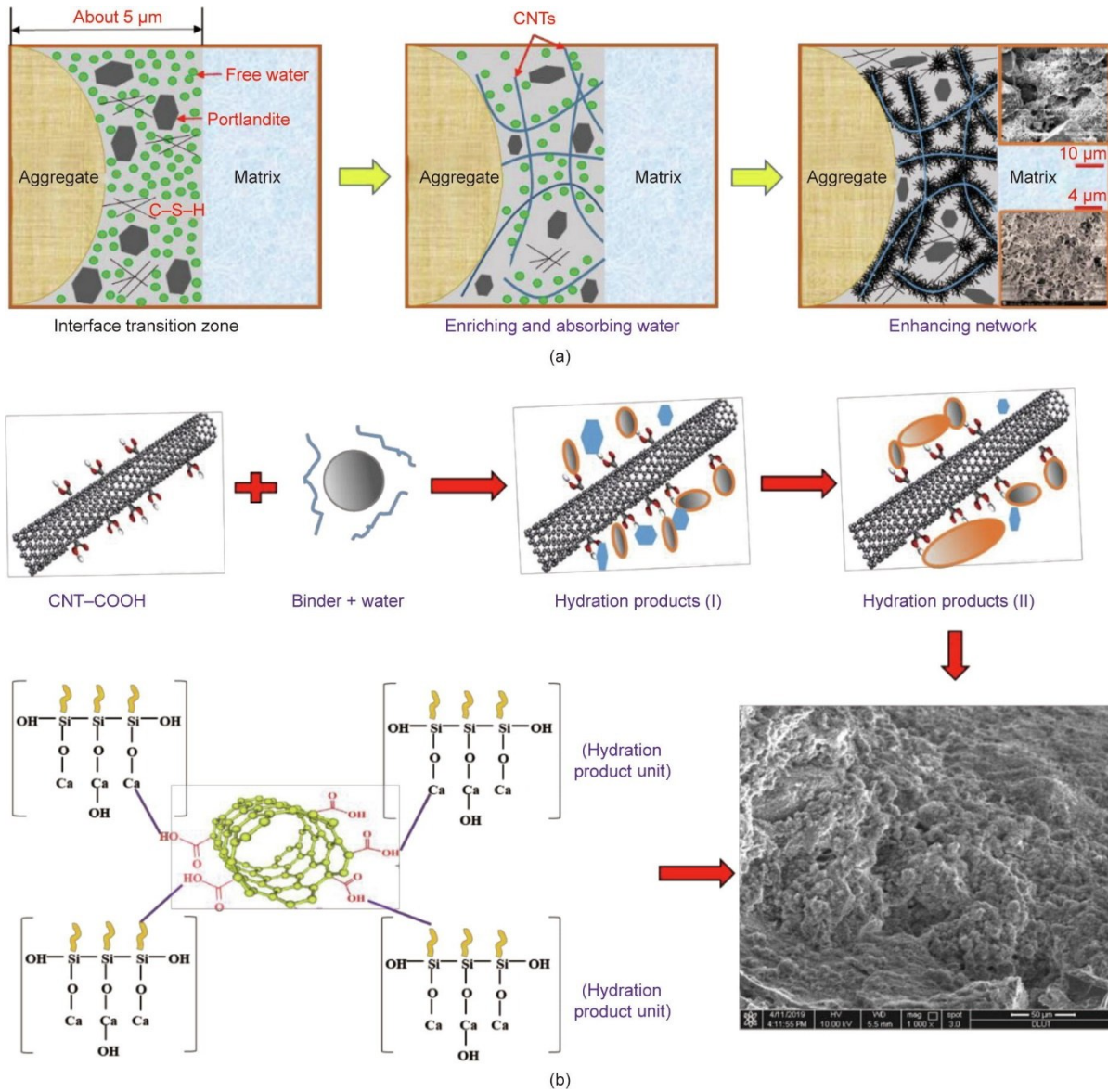


图8. 官能团化碳纳米管在UHPC界面过渡区的富集效应 (a) 和网络增强 (b)。

凝胶。最终，UHPC内部颗粒间的黏结力增强，UHPC基体的网络结构得到改善，UHPC的强度及韧性得到显著提高。

3.2.2. 孔结构表征

虽然混凝土内部孔隙间会形成极其复杂的网络[71]，但采用多指数反演来获得混凝土的离散分量依然是合理的[72-75]。需要说明的是，根据Mehta和Monteiro [76]对孔隙的分类，C-S-H凝胶中的孔隙可依据等效孔隙半径不同分为层间孔（0.22~0.48 nm）、凝胶孔（1.69~2.33 nm）和毛细孔（大于2.5 nm）。其中，层间孔隙水和凝胶孔隙水是C-S-H凝胶内部的物理吸附水，可随毛细管张力、孔隙水分离压力及凝胶分子间作用力的改变而发生相互转

化；而毛细孔水为C-S-H凝胶外部孔隙或者水化物间孔中的水[67,76]。因此，本研究首先推导出官能团化碳纳米管复合UHPC的连续孔径分布曲线，其次根据该曲线进一步对纳米级离散特征孔隙进行分类识别。图9 (a) ~ (c) 为官能团化碳纳米管复合UHPC的孔结构特征参数测试结果，图9 (d) 给出了官能团化碳纳米管对UHPC孔结构的改性机理示意图。

从图9 (a) 可以看出，无论是否掺入官能团化碳纳米管，UHPC的孔径分布曲线均表现为双峰形式，且主峰分布在0.1~10 nm及10~1000 nm孔径范围区间。但由于官能团化碳纳米管的掺入，UHPC的孔隙率和临界孔径（孔径分布曲线中主峰峰值对应的孔径）分别降低5.5%~24.0%和0~24.2%。说明掺入官能团化碳纳米管可在降低

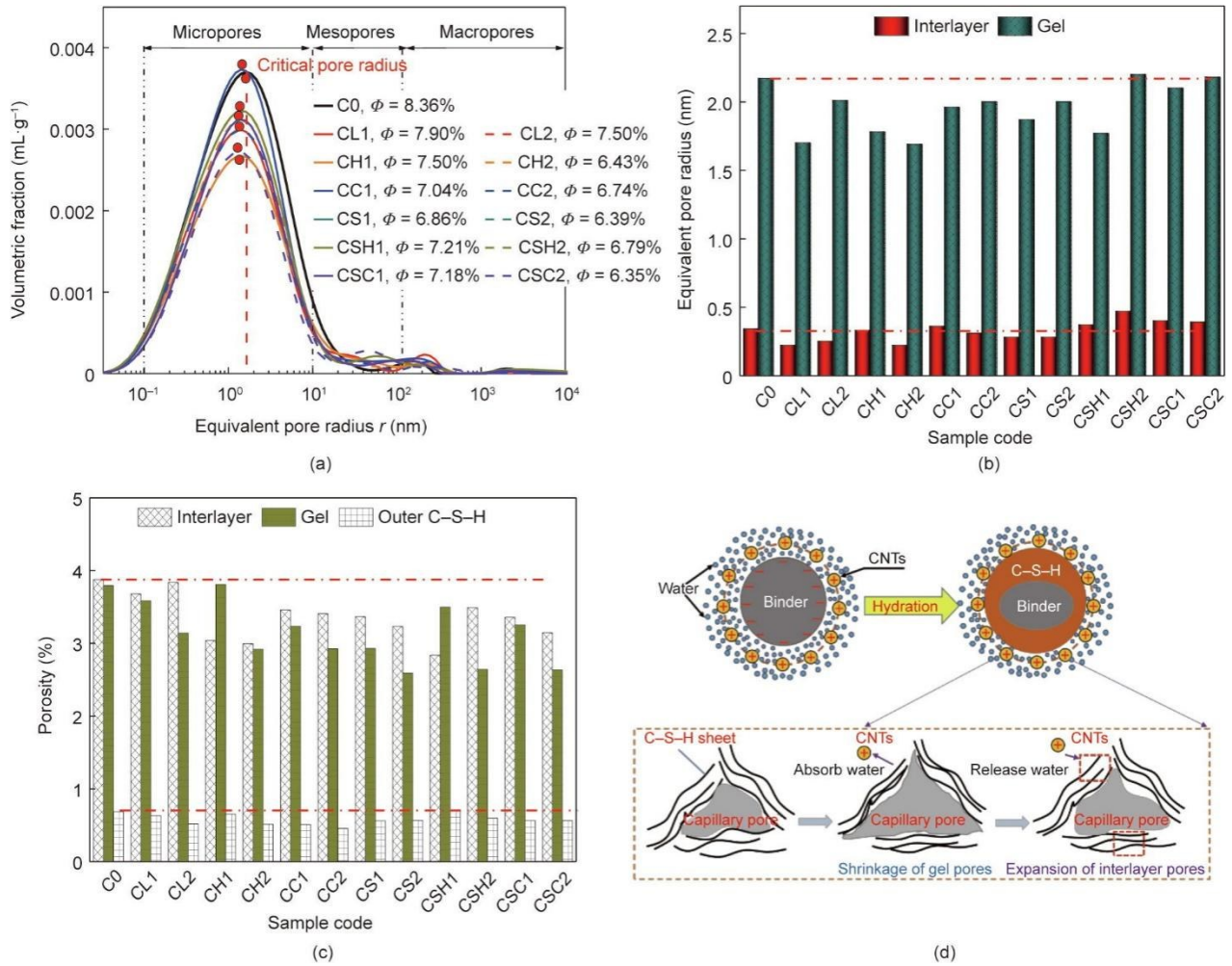


图9. (a) ~ (c) 官能团化碳纳米管复合UHPC的孔结构特征；(d) 官能团化碳纳米管对UHPC孔结构的改性机理。

UHPC孔隙尺寸的同时，进一步减小孔隙体积，进而引起UHPC内部孔结构的致密化。结合图9(b)和图9(c)可知，虽然官能团化碳纳米管的存在降低了C-S-H凝胶的内外部孔隙率，使得C-S-H凝胶的致密度增加，但也会导致C-S-H凝胶内部不同特征尺寸的孔隙大小的显著波动（C-S-H凝胶中的凝胶孔径降低；层间孔径出现先增后减趋势）。这意味着官能团化碳纳米管的引入不仅可填充和细化孔隙，还可通过诱导C-S-H凝胶的局部收缩或膨胀来改变水化产物的微观结构。C-S-H凝胶的这些微小结构变化可显著影响UHPC的纳米力学性能，进而改变UHPC的宏观性能。

UHPC的孔结构改善源于水化产物的形成和沉积[77]，这可以通过碳纳米管的成核作用实现[20,29-30,40]。此外，官能团化碳纳米管的高比表面积使官能团化碳纳米管可吸附大量水分子，进而在官能团化碳纳米管表面形成较厚的水膜[20,29,39-40]。从分子动力学角度看，这部分被水膜包裹的官能团化碳纳米管可优先与水泥熟料发生水化

反应，进而在碳纳米管表面及周围形成相互缠绕的水化产物，改善其空间结构。此外，官能团化碳纳米管对C-S-H凝胶表面吸附水含量的降低也会引起凝胶发生一定程度的干燥收缩，进而导致包裹孔隙水的C-S-H片层相互靠近[78]。相比于其他种类碳纳米管，羟基化碳纳米管更高的分散能力可加快 Ca^{2+} 的溶解速度，进一步促进水泥水化；而羧基化碳纳米管可通过官能团反应诱导更多C-S-H薄片生成，进而使得原C-S-H片层间出现“插层效应”[79-80]。通过这种方式，C-S-H凝胶内部的凝胶孔隙空间被部分占据，转而形成更多细小的凝胶孔及相对尺寸较大的层间孔。

需要补充说明的是，如果仅从C-S-H片层间的层间距离来看，C-S-H凝胶的干燥收缩应该会导致UHPC基体孔结构的粗化，进而降低UHPC的宏观力学性能。这显然与本研究所得结果相矛盾。这是因为碳纳米管对C-S-H凝胶结构的影响不仅局限于C-S-H凝胶内部的纳米尺度，碳纳米管的成核[20,31,40,55]或火山灰效应等还会进一步

影响C-S-H凝胶外部的纳米甚至微米尺度结构特征。而碳纳米管的“蓄水池”效应也可通过释放孔隙水改善水泥熟料及矿物掺合料的后期水化过程。从毛细吸附角度看，C-S-H片层表面吸附水含量的增加会诱发层间孔优先吸附这部分水来填充孔隙[81-82]，继而迫使收缩的C-S-H片层得到部分恢复。

3.3. 冲击压缩本构模型

3.3.1. 模型建立

本构模型是将材料力学性能应用于工程实际的理论基础。根据3.1.1及3.1.2节可知，冲击载荷作用下的官能团化碳纳米管复合UHPC具有典型的黏弹性迟滞行为以及应变率特性。因此，建立本构模型需采用应变率相关理论（黏弹塑性理论）。为此，本研究选用ZWT模型（一种典型的非线性黏弹性动力本构模型[60,83]），相应的积分表达式如下[60]。

$$\sigma = f_e(\varepsilon) + E_1 \int_0^t \dot{\varepsilon} \exp\left(-\frac{t-\tau}{\theta_1}\right) + E_2 \int_0^t \dot{\varepsilon} \exp\left(-\frac{t-\tau}{\theta_2}\right) d\tau \quad (4)$$

式中， $f_e(\varepsilon) = E_0\varepsilon + \mu\varepsilon^2 + \eta\varepsilon^3$ ，表示与应变率无关的非线性弹性响应； E_0 、 μ 、 η 为弹性常数； t 和 τ 分别表示荷载持续时间和时间参数； E_1 和 θ_1 代表低频Maxwell体的弹性模量和弛豫时间； E_2 和 θ_2 代表高频Maxwell体的弹性模量和弛豫时间。

考虑静态压缩荷载作用下官能团化碳纳米管复合UHPC的变形量很小，应力-应变曲线的非线性上升段可近似看成线性上升；同时高应变率冲击荷载下加载时间的瞬时性（ $10^{-6} \sim 10^{-3}$ s）使得低频Maxwell体没有充分的弛豫时间。因此，冲击荷载作用下的ZWT黏弹性模型的积分表达式可以简化如下：

$$\sigma = E_0 + E_2 \int_0^t \dot{\varepsilon} \exp\left(-\frac{t-\tau}{\theta_2}\right) d\tau \quad (5)$$

此外，冲击荷载作用下官能团化碳纳米管复合UHPC内部始终伴随着裂纹的萌生、扩展和相互渗透，其本质是混凝土材料的损伤累积过程。因此，为反映材料随应力应变增加的损伤情况，依据连续介质损伤力学理论，在黏弹性模型中引入损伤变量 D [84]，如式（6）所示。

$$\sigma_m = \sigma(1-D) + Dk \quad (6)$$

式中， σ_m 为材料损伤后的应力； σ 为材料无损时的应力； k 为纳米填料在损伤区域的承载能力，由纳米填料的用量决定。

考虑混凝土的裂缝密度在宏观上服从概率分布的形式，引入Weibull双参数分布[85]，则损伤因子 D 的积分表

达式如下：

$$D = \begin{cases} 0 & \varepsilon \leq \varepsilon_{th} \\ 1 - e^{-\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{th}}{m}\right)^\alpha} & \varepsilon \geq \varepsilon_{th} \end{cases} \quad (7)$$

根据Lemaitre应变等价原理，损伤材料（ $D \neq 0$ ）在有效应力作用下产生的应变可与同种材料无损（ $D = 0$ ）时发生的应变等价。因此，只需要将材料损伤时的有效应力取代无损材料本构关系中的名义应力，便可推导出混凝土的损伤型本构关系。联合公式（4）~（7），得到碳纳米管复合UHPC的冲击压缩本构模型如下：

$$\sigma_m = \begin{cases} E_0\varepsilon + E_2\theta_2\dot{\varepsilon}\left[1 - e^{-\varepsilon/(\theta_2\dot{\varepsilon})}\right] \\ e^{-\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{th}}{m}\right)^\alpha} \left\{ E_0\varepsilon + E_2\theta_2\dot{\varepsilon}\left[1 - e^{-\varepsilon/(\theta_2\dot{\varepsilon})}\right] \right\} + \left[1 - e^{-\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{th}}{m}\right)^\alpha} \right] k \end{cases} \quad (8)$$

式中， m 和 α 为损伤参数，由基体强度和官能团化碳纳米管含量决定。 ε_{th} 为应变阈值，为峰值应变的70%。

3.3.2. 模型拟合结果

表3为采用公式（8）拟合得出的官能团化碳纳米管复合UHPC的冲击压缩本构模型参数。图10给出了官能团化碳纳米管复合UHPC的冲击压缩本构模型拟合结果。由图10可见，在整个冲击压缩过程中，官能团化碳纳米管复合UHPC的理论动态应力-应变曲线与试验应力-应变曲线的吻合度较高，说明建立的冲击压缩本构模型能较准确描述官能团化碳纳米管复合UHPC在不同应变率冲击荷载作用下的动态力学特性。

此外，从表3可知，所有官能团化碳纳米管复合UHPC的初始弹性模量 E_0 均高于空白UHPC，且这一现象随着应变率的增加变得更加明显。这主要是因为官能团化碳纳米管的存在增加了UHPC基体的强度，继而使得裂纹穿透材料基体的难度增加，裂纹扩展萌生及扩展所需能量被显著增大。至于高应变率下官能团化碳纳米管复合UHPC的模型吻合度降低，则与碳纳米管的纤维桥接及网络增强使得裂纹的传播路径发生改变，进而增加裂纹传播的时效性，增大UHPC的周边约束有关。

4. 结论

本研究基于适应超高层、大跨度及军事防御设施对混凝土材料的特殊要求，围绕开发具有优异抗冲击性能的UHPC为目的，以掺加官能团化碳纳米管提高复合材料体系能量和改善混凝土微观结构为理论依据，开展UHPC抗

表3 官能团化碳纳米管复合UHPC的冲击压缩本构模型拟合参数

Code	Strain rate (s^{-1})	$\varepsilon_{th} (\times 10^{-3})$	E_0 (GPa)	E_2 (GPa)	θ_2 (μs)	$m (\times 10^{-3})$	α	k
C0	210	15.9	2.46	35.85	2.13	16.15	6.54	19.98
	510	8.5	5.63	10.42	2.11	18.51	2.68	8.94
	800	4.3	20.07	24.87	8.89	36.20	0.72	47.06
CH1	225	11.4	10.22	0.24	0.61	13.32	1.81	28.90
	490	5.8	3.62	36.57	2.25	43.61	1.85	49.61
	830	3.7	57.55	22.72	7.68	44.33	0.85	18.74
CH2	275	10.4	8.18	2.16	0.86	20.51	2.06	25.39
	500	5.1	25.78	15.68	6.14	13.83	0.50	63.47
	760	6.4	26.63	17.65	0.24	23.32	0.66	13.62
CSH1	240	10.1	7.63	9.80	2.02	80.31	0.36	14.84
	485	3.7	25.17	31.18	2.71	32.85	0.99	7.75
	775	3.3	30.57	38.76	3.33	67.12	2.10	49.56
CSH2	214	9.2	10.14	4.61	0.39	20.77	2.01	38.17
	580	4.4	17.86	22.14	2.32	60.01	3.04	46.16
	780	6.4	17.56	21.75	3.01	47.51	2.02	53.96
CC1	190	8.7	9.09	11.25	0.36	12.95	2.72	54.49
	490	7.5	14.12	17.49	0.18	49.71	2.11	56.67
	775	6.4	15.78	19.54	1.41	64.00	4.16	38.46
CC2	225	9.0	6.31	8.83	0.48	19.85	4.51	43.63
	540	3.9	20.41	25.28	0.93	13.71	1.03	40.15
	760	6.6	15.61	19.33	1.09	45.75	1.94	52.07
CSC1	250	5.7	13.63	16.88	0.31	14.41	1.54	44.76
	533	4.9	19.87	24.60	3.92	3.90	1.14	43.12
	790	7.1	15.69	9.44	0.17	11.09	3.15	67.56
CSC2	160	7.6	10.67	13.21	0.56	10.36	0.52	16.30
	480	3.0	8.24	10.20	3.39	46.81	0.78	53.39
	800	2.0	35.06	43.15	1.79	55.13	2.35	63.18

冲击性能的纳米复合增强及其微观机理研究。通过纳米复合研制出了高抗冲击性能的UHPC，明确了官能团化碳纳米管对UHPC抗冲击性能的影响规律，揭示了官能团化碳纳米管对UHPC抗冲击性能的增强机理，建立了官能团化碳纳米管复合UHPC的冲击压缩本构模型。具体结论如下：

(1) 在200~800 s^{-1} 的应变率冲击荷载作用下，掺入0.25%~0.50%的官能团化碳纳米管可在提高UHPC基体弹性模量的同时，进一步利用自身的纤维桥接及网络增强作用使得UHPC内部的冲击应力重分布，进而显著提高UHPC的能量吸收。

(2) 掺入官能团化碳纳米管会加剧中低应变率(200~500 s^{-1})下UHPC的脆性特征，但使UHPC在高应变率(800 s^{-1})下表现出良好的延展性。相较于普通碳纳米管，官能团化碳纳米管可进一步提高UHPC的动态抗压强度，峰值应变达9.7%和114.7%，冲击韧性和冲击耗

散能达5.5%和16.8%。尤其是羧基化碳纳米管的掺入，UHPC的抗冲击性能甚至超过高掺量的钢纤维复合UHPC。

(3) SEM观察表明，掺入官能团化碳纳米管可调控水化产物的结晶过程及其微观形貌，并改善骨料-基体界面过渡区的微观结构，进而增强UHPC的结构整体性。低场核磁共振分析结果表明，掺入官能团化碳纳米管可在降低UHPC孔隙率及孔径的同时，进一步通过改变C-S-H片层间距诱导C-S-H凝胶结构收缩，提高C-S-H凝胶内部水化产物的结构致密度。

(4) 冲击载荷作用下官能团化碳纳米管复合UHPC具有典型的黏弹性迟滞行为以及应变率特性，基于黏弹性力学和统计损伤理论建立的冲击压缩本构模型能较准确地描述官能团化碳纳米管复合UHPC在200~800 s^{-1} 应变率范围内的动态力学行为。

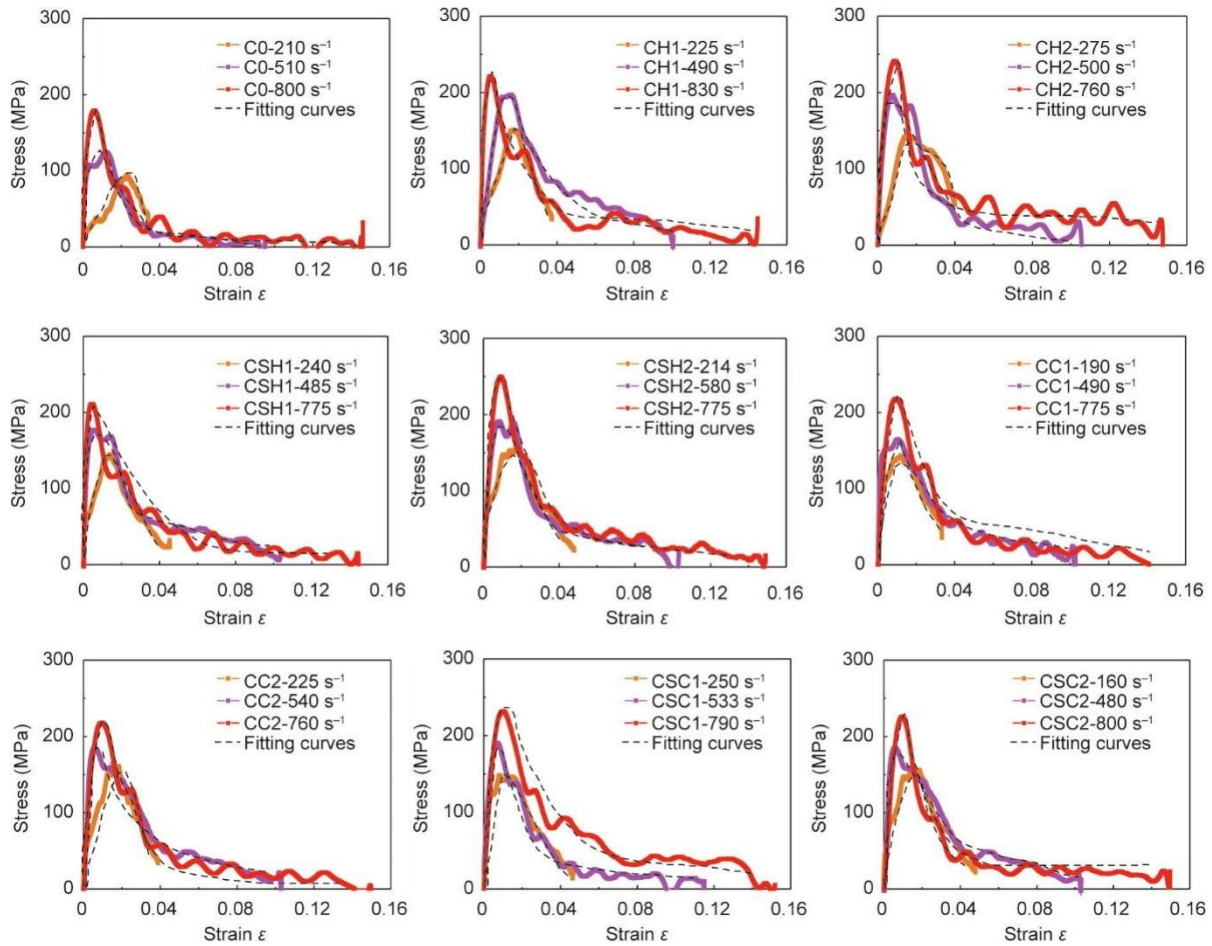


图10. 官能团化碳纳米管复合UHPC的模型拟合结果。

致谢

感谢国家自然科学基金(51978127、51908103)、中央高校基本科研业务费(DUT21RC(3)039)、国家留学基金管理委员会(202006060103)为本次研究提供资金支持。

Compliance with ethics guidelines

Jialiang Wang, Sufen Dong, Sze Dai Pang, Xun Yu, Baoguo Han, and Jinping Ou declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Forrestal MJ, Wright TW, Chen W. The effect of radial inertia on brittle samples during the split Hopkinson pressure bar test. *Int J Eng Sci* 2007;34(3): 405–11.
- [2] Richard P. A new ultra-high strength cementitious material. In: *Proceedings of 4th International Symposium on Utilization of High Strength/High Performance Concrete*. 1996 May 29–31; Paris, France. Paris: Presses Ponts et Chaussées. p. 1343–9.
- [3] Doroud K, Moshaii A, Pezeshkian Y, Rahighi J, Afarideh H. Simulation of temperature dependence of RPC operation. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A* 2009;602(3):723–6.
- [4] Lee M, Wang GYC, Chiu CA. Preliminary study of reactive powder concrete as a new repair material. *Constr Build Mater* 2007;21(1):182–9.
- [5] Dong YR, Xu ZD, Xu YS, Waseem S, Li QQ. Seismic performance and multi-scale model of damage evolution for reinforced concrete frame structures. *ACI Struct* 2021;118(2):3–15.
- [6] Ma HY, Tang SW, Li ZJ. New pore structure assessment methods for cement paste. *J Mater Civ Eng* 2015;27(2):A4014002.
- [7] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JM, Pernicone N, et al. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl Chem* 1994;66(8):1739–58.
- [8] Dong SF, Wang YY, Ashour A, Han BG, Ou JP. Uniaxial compressive fatigue behavior of ultra-high performance concrete reinforced with super-fine stainless wires. *Int J Fatigue* 2021;142:105959.
- [9] Wang YH, Wang ZD, Liang XY, An MZ. Experimental and numerical studies on dynamic compressive behavior of reactive powder concretes. *Guti Lixue Xuebao* 2008;21(5):420–30.
- [10] Wang Z, Liu Y, Shen RF. Stress-strain relationship of steel fiber-reinforced concrete under dynamic compression. *Constr Build Mater* 2008;22(5):811–9.
- [11] Wang Z, Shi Z, Wang J. On the strength and toughness properties of SFRC under static-dynamic compression. *Compos B Eng* 2011;42(5):1285–90.
- [12] Hou X, Cao S, Rong Q, Zheng W, Li G. Effects of steel fiber and strain rate on the dynamic compressive stress-strain relationship in reactive powder concrete. *Constr Build Mater* 2018;170:570–81.
- [13] Al-Masoodi AHH, Kawan A, Kasmuri M, Hamid R, Khan M. Static and dynamic properties of concrete with different types and shapes of fibrous reinforcement. *Constr Build Mater* 2016;104:247–62.
- [14] Tai YS. Uniaxial compression tests at various loading rates for reactive powder concrete. *Theor Appl Fract Mech* 2009;52(1):14–21.

- [15] Dong S, Han B, Yu X, Ou J. Dynamic impact behaviors and constitutive model of super-fine stainless wire reinforced reactive powder concrete. *Constr Build Mater* 2018;184:602–16.
- [16] Hu J, Stroeven P. Properties of the interfacial transition zone in model concrete. *Interface Sci* 2004;12(4):389–97.
- [17] Scrivener KL, Crumbie AK, Laugesen P. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. *Interface Sci* 2004;12(4):411–21.
- [18] Buitelaar P. Ultra-high performance concrete: developments and applications during 25 years. In: *Proceedings of the 1st International Symposium on Ultra-High Performance Concrete*; 2004 Sep 13–15; Kassel, Germany.
- [19] Li VC, Leung CKY. Theory of steady state and multiple cracking of random discontinuous fiber reinforced brittle matrix composites. *J Eng Mech* 1992;118(11):2246–64.
- [20] Han B, Ding S, Wang J, Ou J. Nano-engineered cementitious composites: principles and practices. Singapore: Springer Singapore; 2019.
- [21] Wang J, Dong S, Zhou C, Ashour A, Han B. Investigating pore structure of nano-engineered concrete with low-field nuclear magnetic resonance. *J Mater Sci* 2021;56(1):243–59.
- [22] Wang J, Dong S, Wang D, Yu X, Han B, Ou J. Enhanced impact properties of concrete modified with nanofiller inclusions. *J Mater Civ Eng* 2019;31(5):04019030.
- [23] Wang XY, Dong SF, Li ZM, Han BG, Ou JP. Nanomechanical characteristics of interfacial transition zone in nano-engineered concrete. *Engineering*. In press.
- [24] Wang J, Ding S, Han B, Ni Y, Ou J. Self-healing properties of reactive powder concrete with nanofillers. *Smart Mater Struct* 2018;27(11):115033.
- [25] Yakobson BI, Brabec CJ, Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. *Phys Rev Lett* 1996;76(14):2511–4.
- [26] Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* 1996;381(6584):678–80.
- [27] Wang XY, Zheng QF, Dong SF, Ashour A, Han BG. Interfacial characteristics of nano-engineered concrete composites. *Constr Build Mater* 2020;259.
- [28] Montazeri A, Javadpour J, Khavandi A, Tcharkhtchi A, Mohajeri A. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. *Mater Des* 2010;31(9):4202–8.
- [29] Nochaiya T, Chaipanich A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Appl Surf Sci* 2011;257(6):1941–5.
- [30] Han BG, Sun SW, Ding SQ, Zhang LQ, Yu X, Ou JP. Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites. *Compos Part A* 2015;70:69–81.
- [31] Makar JM, Chan GW. Growth of cement hydration products on single walled multi-walled carbon nanotubes. *J Am Ceram Soc* 2009;92(6):1303–10.
- [32] Wang J, Dong S, Ashraf A, Wang X, Han B. Dynamic mechanical properties of cementitious composites with carbon nanotubes. *Mater Today Commun* 2020;22.
- [33] Zou B, Chen SJ, Korayem AH, Collins F, Wang CM, Duan WH. Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. *Carbon* 2015;85:212–20.
- [34] Mallakpour S, Soltanian S. Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications. *RSC Adv* 2016;6(111):109916–35.
- [35] Andrews R, Weisenberger MC. Carbon nanotube polymer composites. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2004;8(1):31–7.
- [36] Liu J, Zubiri MR, Vigolo B, Dossot M, Fort Y, Ehrhardt J. Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Constr Build Mater* 2006;45(4):885–891.
- [37] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. Chemistry of carbon nanotubes. *Chem Rev* 2006;106(3):1105–36.
- [38] Li LX, Li F. The effect of carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups on the capacitance of carbon nanotubes. *N Carbon Mater* 2011;26(3):224–8.
- [39] Oda H, Yamashita A, Minoura S, Okamoto M, Morimoto T. Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor. *J Power Sources* 2006;158(2):1510–6.
- [40] Cui X, Han B, Zheng Q, Yu X, Dong S, Zhang L, et al. Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon. *Compos Part A* 2017;103:131–47.
- [41] Cwirzen A, Habermehl-Cwirzen K, Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Adv Cement Res* 2008;20(2):65–73.
- [42] Andrews R, Jacques D, Minot M, Rantell T. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. *Macromol Mater Eng* 2002;287(6):395–403.
- [43] Meng L, Fu C, Lu Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Prog Nat Sci* 2009;19:801–10.
- [44] Fu Q, Xie Y, Long G, Niu D, Song H, Liu X. Impact characterization and modelling of cement and asphalt mortar based on SHPB experiments. *Int J Impact Eng* 2017;106:44–52.
- [45] Li QM, Meng H. About the dynamic strength enhancement of concrete-like materials in a split Hopkinson pressure bar test. *Int J Solids Struct* 2003;40(2):343–60.
- [46] Miao Y, Li Y, Liu H, Deng Q, Shen L, Mai YW, et al. Determination of dynamic elastic modulus of polymeric materials using vertical split Hopkinson pressure bar. *Int J Mech Sci* 2016;108–9:188–96.
- [47] Liu Z, Liu D, Cai Y, Yao Y, Pan Z, Zhou Y. Application of nuclear magnetic resonance (NMR) in coalbed methane and shale reservoirs: a review. *Int J Coal Geol* 2020;218:103261.
- [48] Muller ACA, Scrivener KL, Gajewicz AM, McDonald PJ. Densification of C–S–H measured by ^1H NMR relaxometry. *J Phys Chem C* 2013;117(1):403–12.
- [49] Brownstein KR, Tarr CE. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. *J Magn Reson* 1977;26(1):17–24.
- [50] Li G, Gao B. Effect of level SiO_2 and level CaCO_3 on concrete performance. *J Chin Rai Soc* 2006;28(2):131–6. Chinese.
- [51] Konsta-Gdoutos MS, Metaxa ZS, Shah SP. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement Concr Res* 2010;40(7):1052–9.
- [52] Xiao J, Li L, Shen L, Poon C. Compressive behavior of recycled aggregate concrete under impact loading. *Cement Concr Res* 2015;71:46–55.
- [53] Lai J, Sun W. Dynamic behavior and visco-elastic damage model of ultra-high performance cementitious composite. *Cement Concr Res* 2009;39(11):1044–51.
- [54] Kaplan SA. Factors affecting the relationship between rate of loading and measured compressive strength of concrete. *Mag Concr Res* 1980;32(111):79–88.
- [55] Bischoff P, Perry S. Compressive behavior of concrete at high strain rates. *Mater Struct* 1991;24(6):425–50.
- [56] Manzur T, Yazdani N, Emon MAB. Effect of carbon nanotube size on compressive strengths of nanotube reinforced cementitious composites. *J Mater* 2014;2014(1):1–8.
- [57] Zhu J, Xu J, Bai E, Luo X, Gao Y. Effects of composite nanomaterials on dynamic mechanical properties of concrete. *Acta Mater Compos Sin* 2016;33(3):597–605. Chinese.
- [58] Wu X, Hu S, Chen D, Yu Z. Experimental study on impact compression of steel fiber high strength concrete. *Explos Shock Waves* 2005;25(2):125–31. Chinese.
- [59] Zhang XX, Yu RC, Ruiz G, Tarifa M, Camara MA. Effect of loading rate on crack velocities in HSC. *Int J Impact Eng* 2010;37(4):359–70.
- [60] Lu G, Yu TY. Energy absorption of structures and materials. New Delhi: Woodhead Publishing; 2003.
- [61] Jiao C, Sun W. Impact resistance of reactive powder concrete. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 2015;30(4):752–7.
- [62] Liew KM, Kai MF, Zhang LW. Mechanical and damping properties of CNT-reinforced cementitious composites. *Compos Struct* 2017;160:81–8.
- [63] Arai S, Endo M. Carbon nanofiber-copper composites powder prepared by electrodeposition. *Electrochem Commun* 2003;5(9):797–9.
- [64] Constantinides G, Ulm FJ. The effect of two types of C–S–H on the elasticity of cement-based materials: results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement Concr Res* 2004;34(1):67–80.
- [65] Tong T, Fan Z, Liu Q, Wang S, Tan S, Yu Q. Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro- and macro-properties of cementitious materials. *Constr Build Mater* 2016;106:102–14.
- [66] McDonald PJ, Rodin V, Valori A. Characterization of intra- and inter-C–S–H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content. *Cement Concr Res* 2010;40(12):1656–63.
- [67] Aligizaki KK. Pore structure of cement-based materials. London; New York: Routledge; 2005.
- [68] Wang X, Dong S, Ashour A, Zhang W, Han B. Effect and mechanisms of nanomaterials on interface between aggregates and cement mortars. *Constr Build Mater* 2020;240:117942.
- [69] Lota JS, Pratt PL, Bensted J. Microstructural and micro-analytical studies of sulfate attack. II. sulfate-resisting Portland cement Ferrite composition and hydration chemistry. *Cement Concr Res* 1995;25(7):18114813.
- [70] Plank J, Sachsenhauser B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. *Cement Concr Res* 2009;39(1):1–5.
- [71] Dunn KJ, Bergman DJ, Latorraca GA. Nuclear magnetic resonance, petrophysical and logging application. Oxford: Pergamon Press Ltd; 2002.
- [72] Bede A, Scurtu A, Ardelean I. NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions. *Cement Concr Res*

- 2016;89:56–62.
- [73] Plassais A, Pomiès MP, Lequeux N, Korb JP, Petit D, Barberon F, et al. Microstructure evolution of hydrated cement pastes. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 2005;72(4):041401.
- [74] Holly R, Reardon EJ, Hansson CM, Peemoeller H. Proton spin-spin relaxation study of the effect of temperature on white cement hydration. *J Am Ceram Soc* 2007;90(2):570–7.
- [75] Muller ACA, Scrivener KL, Gajewicz AM, McDonald PJ. Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C–S–H in cement paste. *Micropor Mesopor Mat* 2013;178:99–103.
- [76] Mehta PK, Monteiro PJM. *Concrete: microstructure, properties, and materials*. London: Mc Graw-Hill; 2006.
- [77] Maruyama I, Igarashi G, Nishioka Y. Bimodal behavior of C–S–H interpreted from short-term length change and water vapor sorption isotherms of hardened cement paste. *Cement Concr Res* 2015;73:158–68.
- [78] Jennings HM, Bullard JW, Thomas JJ, Andrade JE, Chen JJ, Scherer GW. Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties. *J Adv Concr Technol* 2008;6(1):5–29.
- [79] Han B, Zhang L, Zeng S, Dong S, Yu X, Yang R, et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites. *Compos Part A* 2017;95:100–9.
- [80] Wang J, Han B, Li Z, Yu X, Dong X. Effect investigation of nanofillers on CSH gel structure with Si NMR. *J Mater Civ Eng* 2019;31(1):04018352.
- [81] Persson B. Consequence of cement constituents, mix composition and curing conditions for self-desiccation in concrete. *Mater Struct* 2000;33(6):352–62.
- [82] Dullien FAL. *Porous media: fluid transport and pore structure*. Cambridge: Academic Press; 1992.
- [83] Wang L. *Foundation of stress waves*. Beijing: National Defense Industry Press; 2010. Chinese.
- [84] Loland LE. Continuum damage model for load response estimation of concrete. *Cement Concr Res* 1980;10(3):395–402.
- [85] Hu S, Wang D. Dynamic constitutive relation of concrete materials under impact loading. *Explos Shock Waves* 2002;22(3):242–6. Chinese.