

纤维素纳米晶须增强 ECC 的抗硫酸盐腐蚀性能及机理分析

吴涛¹, 孟丹^{2,*}, 樊其昌³

(1. 青岛理工大学 基本建设处, 青岛 266525; 2. 青岛农业大学 建筑工程学院, 青岛 266109;
3. 中山大学 土木工程学院, 广州 510275)

摘要:工程水泥基复合材料(ECC)可以有效缓解水泥基体的开裂,但高的水泥用量使其具有明显的自收缩,这损坏了 ECC 的力学性能和耐久性能。使用纤维素纳米晶须(CNC)来增强 ECC 力学性能和抗硫酸盐腐蚀性能。结果表明:CNC 会提升 ECC 的应变率和抗压强度,并增加其抗硫酸盐腐蚀性能。CNC 促进了水泥水化,它的掺入还会强化聚乙烯(PE)纤维和水泥基体的界面黏结,增强 PE 纤维的桥联效果,促进 ECC 的多点开裂。分子动力学模拟分析了 CNC 对 ECC 抗硫酸盐腐蚀性能的增强机制。结果表明:CNC 主要通过 Ca—O 配位与氢键和 C-S-H 发生吸附,覆盖到 C-S-H 表面,形成保护层,限制 SO_4^{2-} 侵入到 C-S-H 内部并减少 SO_4^{2-} 和 C-S-H 的配位数量。

关键词:工程水泥基复合材料;纤维素纳米晶须;分子动力学模拟;界面

中图分类号:TU528 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-4602(2025)02-0009-09

Sulfate corrosion resistance and mechanism analysis of cellulose nanocrystal reinforced ECC

WU Tao¹, MENG Dan^{2,*}, FAN Qichang³

(1. Department of Construction, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China;
2. School of Architectural Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;
3. School of Civil Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Engineered cementitious composites(ECC)can effectively alleviate the cracking of cement matrix, but the high amount of cement makes it have obvious self-shrinkage, which damages the mechanics and durability of ECC. In this study, cellulose nanocrystal(CNC)is used to enhance the mechanical performance and sulfate corrosion resistance of ECC. The results show that CNC improves the strain rate and compressive strength of ECC and increases its sulfate corrosion resistance. CNC promotes cement hydration, and its incorporation also strengthens the interfacial bonding between polyethylene (PE) fiber and cement matrix, enhances the “bridging” effect of PE fiber, and promotes multi-point cracking of ECC. Molecular dynamics simulation analyzes the strengthening mechanism of CNC on the sulfate corrosion resistance of ECC. The results show that CNC absorbs C-S-H mainly through Ca—O coordination and hydrogen bonding, covers the surface of C-S-H and forms a protective lay-

收稿日期:2024-07-31

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2021ME110)

作者简介:吴涛(1969—),男,山东郯城人。硕士,高级工程师,主要从事土木工程材料方面的研究。E-mail:1774814124@qq.com。

* 通信作者:孟丹(1980—),男,江苏徐州人。博士,副教授,主要从事土木工程材料方面的研究。E-mail:md1101@163.com。

er, which not only limits the invasion of SO_4^{2-} into the interior of C-S-H, but also reduces the coordination number between SO_4^{2-} and C-S-H.

Key words: engineered cementitious composites(ECC); cellulose nanocrystal(CNC); molecular dynamics simulation; interface

工程水泥基复合材料(Engineered Cementitious Composites, ECC)是一种特殊的纤维增强混凝土,它的拉伸应变率超过 2%^[1]。由于其独特的拉伸性能,已在许多工程中得到应用^[2-4]。日本的 Glorio Roppongi 住宅楼和 Nabeaure Yokohama 摩天大楼使用 ECC 作为连体梁,来提升结构的稳定性^[5-6]。美国密歇根大学的研究也证明了在结构剪切构件中使用 ECC 的可行性^[7]。ECC 材料还具有自感知特性,可用于结构健康监测并延长基础设施的使用寿命^[8]。

ECC 的制备成本约为普通混凝土的 5~10 倍,在获得良好的力学和抗开裂性能的前提下还需要具备良好的耐久性能以提升其使用寿命。而硫酸盐腐蚀是影响 ECC 耐久性能的重要环境因素^[9]。ECC 中极高的水泥用量导致其具有明显的自收缩,这将损害 ECC 的耐久性。目前对 ECC 的研究更多集中在其配比设计对力学和延性等方面的影响,对其抗硫酸盐腐蚀性能方面的研究有待进一步探索。

随着纳米技术的发展,氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)、碳纳米管等碳纳米材料被用作 ECC 的增强材料^[10]。ABDULKADIR 等^[11]的研究表明 GO 可以显著提高 ECC 的力学性能,减少 ECC 的干燥收缩、硫酸盐侵蚀^[12],并显著提高 ECC 的抗冲击性、弹性模量和泊松比。但 GO 的制备流程复杂,制备周期长,价格昂贵,限制了它在工程中的大规模应用。

纤维素纳米晶须(Cellulose Nanocrystal, CNC)是一种以农业固废为原料而提取出来的新型纳米材料,制备工艺简单,价格低廉,具有可以和碳纳米材料相媲美的机械性能^[13]。当其用作水泥基增强材料时可以显著提升样品力学性能和耐久性能^[14]。但 CNC 用作 ECC 的增强组分的研究比较少, CNC 对 ECC 力学和耐久性能的增强效果和作用机制尚不明确。

本研究利用 CNC 作为 ECC 的增强材料,探究它的掺量对 ECC 抗压强度、应变率、抗硫酸盐腐蚀性能的提升效果。结合宏观性能测试、微观表征技术及分子动力学模拟多尺度探究 CNC 的增强机制。

1 试验材料和方法

ECC 的胶凝材料为水泥和硅灰,水泥为普通硅酸盐水泥 P·O 42.5。硅灰中 SiO_2 的质量分数约为 95%,水泥和硅灰的成分见表 1。纤维素纳米晶须(CNC)购买于浙江跃维新材料科技有限公司,微观透射形貌见图 1。CNC 的直径为 5~10 nm,长度为 200~500 nm。CNC 呈凝胶状,加水稀释后使用高压均质分散仪在 10 000 r/min 的速度下分散 3 min,保证其分散性。聚乙烯(PE)纤维购买于广东特维隆新材料应用有限公司,长度为 9 mm,直径为 12 μm 。聚羧酸减水剂的减水效率为 40%。细骨料为细度模数为 2.6 的普通河砂。

表 1 水泥和硅灰的化学成分

材料	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Na_2O	P_2O_5	Fe_2O_3	LOI	%
水泥	63.03	4.72	24.25	3.55	0.17	0.19	3.52	0.57	
硅灰	0.97	0.52	95.43	0.45	0.31	0.24	0.52	1.56	

注:LOI 为烧减量。

ECC 的配比如下:胶凝材料中的水泥和硅灰的质量比为 4,砂和胶凝材料的质量比为 0.3,水灰比为 0.22,减水剂用量为胶凝材料质量的 0.02%,纤维掺量为试块体积的 2%。将 CNC 分别以胶凝材料质量的 0.10%、0.15%和 0.20%掺入试块中制备 CNC 增强 ECC 试块。

制备试块时,先将水泥、硅灰、河砂等干料在砂浆搅拌机中低速干拌 3 min,然后将水、减水剂、CNC 加入干料,高速搅拌 1 min。将混合后的浆体倒入模具内,常温养护 1 d 后脱模,转移至标准养护室,再养护

27 d 后测试其性能。

对 ECC 试块进行单轴拉伸试验分析其应变率,测试时须制备狗骨头试块。狗骨头试块的尺寸见图 2。使用美特斯万能力学试验机进行拉伸试验,拉伸时采用位移控制,加载速度为 0.5 mm/min。制备 100 mm×100 mm×100 mm 的试块进行抗压强度测试。对 ECC 试块进行抗硫酸盐腐蚀性能测试时,将养护龄期达到 28 d 的试块浸泡到浓度为 5% 的 Na_2SO_4 溶液中,溶液将试块浸没,每隔 2 周更换 1 次溶液。试块达到腐蚀龄期时,取出擦干,再进行性能测试。

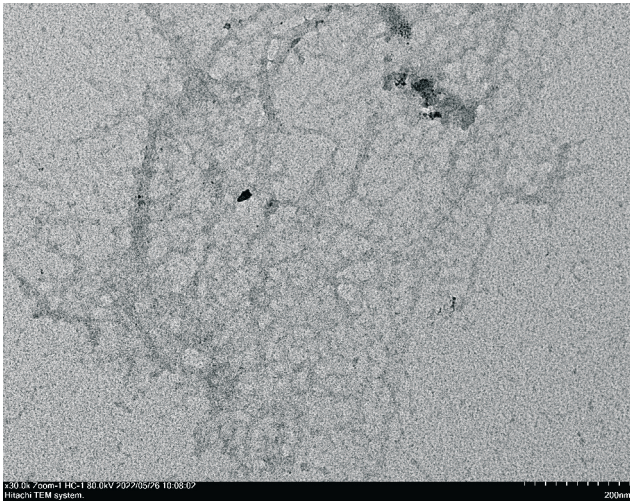


图 1 CNC 的微观透射形貌

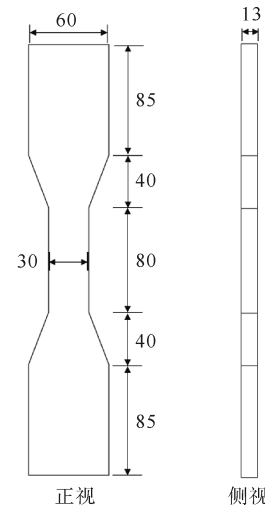


图 2 ECC 狗骨头试块的尺寸(单位:mm)

2 试验结果与分析

2.1 CNC 对 ECC 抗硫酸盐腐蚀前后抗压强度的影响

未经受硫酸盐腐蚀的 ECC 试块的抗压强度结果见图 3。0.10%、0.15% 和 0.20% 的 CNC 样品组的抗压强度较未掺入 CNC 的控制组分别提升了 6.02%、12.76% 和 9.54%。纳米尺度的 CNC 可以有效填充水泥基复合材料内部孔隙,并强化纤维-基体界面黏结,使试块可以承受更大的荷载^[15]。但当 CNC 的掺量为 0.20% 时,试块的抗压强度出现了轻微下降,CNC 对抗压强度的增强效果受限。这可能是因为当 CNC 的掺量过多时,CNC 表面的亲水基团间形成了氢键,使得 CNC 无法在水泥基体中有效分散,出现团聚体,限制了它的增强效果^[16]。

ECC 试块经受硫酸盐腐蚀时,硫酸盐中的 SO_4^{2-} 会和水化产物发生反应生成具有膨胀性的钙矾石和石膏等产物。这些产物不仅会产生膨胀应力,还会溶解水泥基材料中的 C-S-H 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等物质,破坏 ECC 结构,降低其力学强度和耐久性。

综合抗压强度、应变率及经济效益,将 CNC 的掺量设置为 0.15% 是一个较优选择。以 CNC 掺量为 0.15% 的 ECC 试块作为样品组,分析其经受 30 和 60 d 硫酸盐腐蚀后的抗压强度,测试结果见表 2。未添加 CNC 的 ECC 控制组的抗压强度随着腐蚀龄期的增加而逐渐降低,经受 30 和 60 d 侵蚀后,试块的抗压强度下降了 0.44% 和 3.37%。而 CNC 样品组在浸泡 30 和 60 d 后的抗压强度仅下降了 0.26% 和 0.78%。

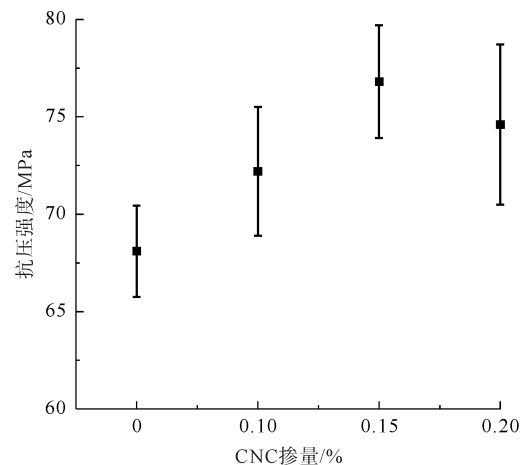


图 3 不同 CNC 掺量下 ECC 试块的抗压强度结果

CNC的掺入有效填充了孔隙,增强了基体的致密度,缓解了 SO_4^{2-} 对基体的腐蚀,提升了ECC在特殊工况下的使用寿命。

2.2 CNC对ECC抗硫酸盐腐蚀后拉伸性能的影响

未经受硫酸盐腐蚀的ECC试块的单轴拉伸结果见图4。每个样品组测试了3个试块,取平均值作为测试结果。未添加CNC的控制组的应变率为3.91%。而添加了0.10%、0.15%和0.20%的CNC试块应变率分别可达4.23%、4.95%和5.12%。CNC的掺入提升了ECC试块的应变率,且随着掺量的增加,提升效果也逐步上升。此时,PE纤维对基体的“桥联”效应更加显著,CNC强化了纤维和基体界面性质^[17],促进了ECC的多点开裂。这4种ECC的抗拉强度分别为6.11、6.23、6.75和6.46 MPa。CNC的掺入有效地填充了水泥基体内部孔隙,增加了ECC结构的致密性,提升了其抗拉强度。但试块在CNC掺量为0.20%时的抗拉强度不如0.15%的试块,CNC的增强效果不能随着掺量的增加而持续提升,这可能是CNC团聚造成的。

表2 ECC试块经受硫酸盐腐蚀后的抗压强度

样品组	硫酸盐腐蚀时间/d	抗压强度/MPa
未加入CNC的控制组	0	68.1
未加入CNC的控制组	30	67.8
未加入CNC的控制组	60	65.8
加入0.15%CNC的样品组	0	76.8
加入0.15%CNC的样品组	30	76.6
加入0.15%CNC的样品组	60	76.2

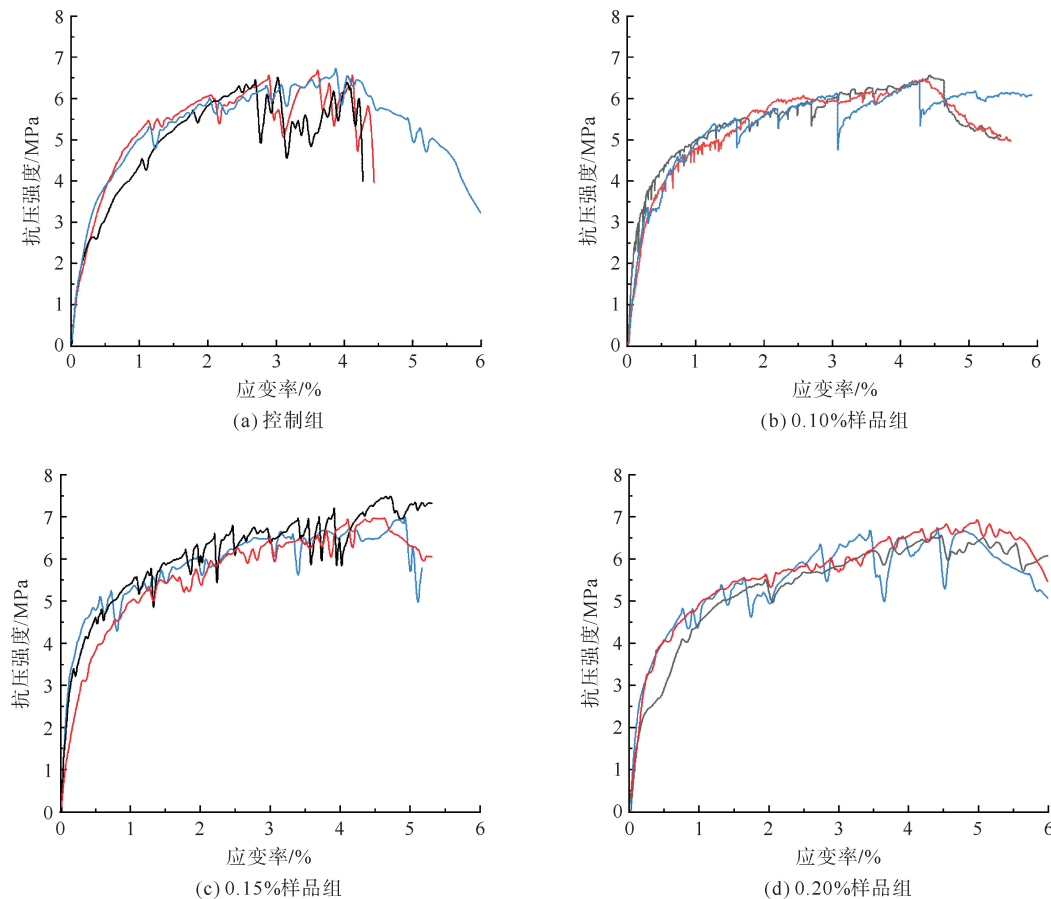


图4 不同CNC掺量下ECC试块的单轴拉伸结果

— 试块1; — 试块2; — 试块3

经过硫酸盐腐蚀后的ECC试块的单轴拉伸结果见图5。未加入CNC的控制组(图5(a)(b))经受30和60 d硫酸盐腐蚀后的应变率较原来的3.91%降为3.78%和3.42%,应变率分别损失了3.32%和12.53%。

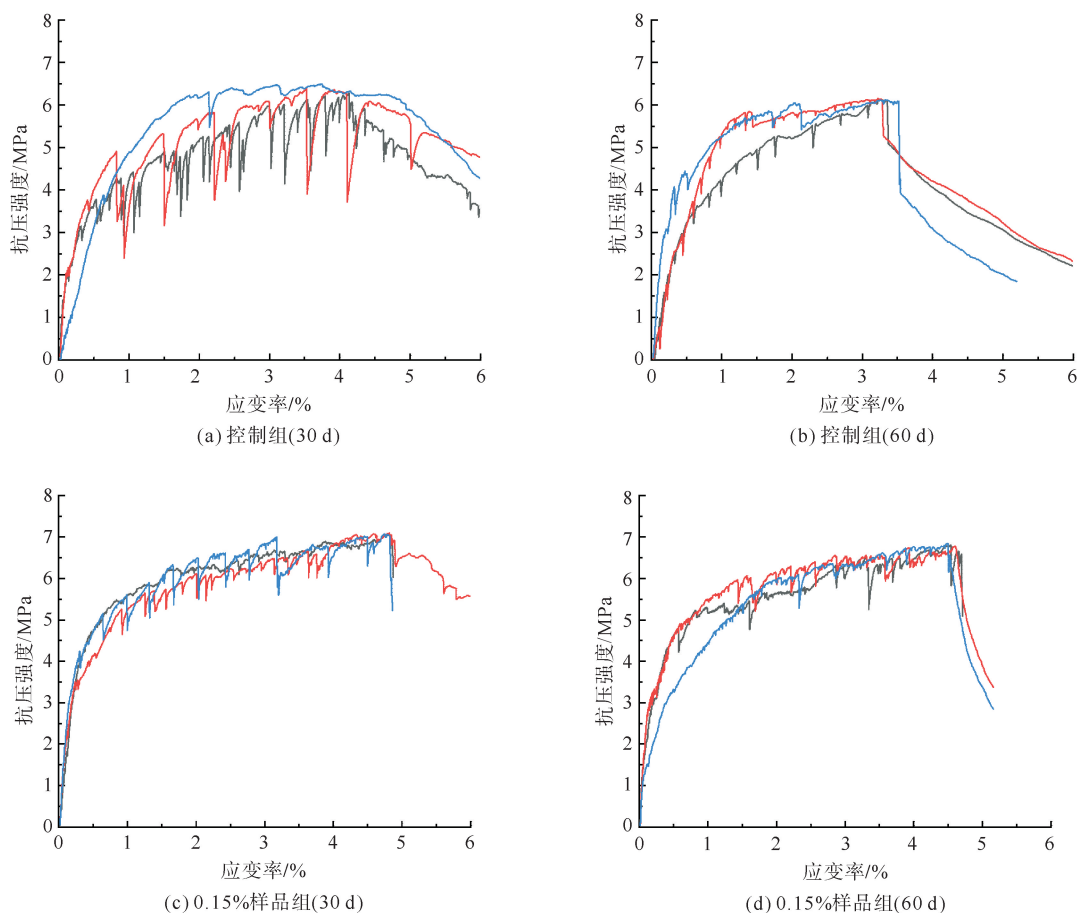


图 5 ECC试块经过硫酸盐腐蚀后的单轴拉伸结果

— 试块1; — 试块2; — 试块3

掺入 0.15% CNC 的 ECC 样品组(图 5(c)(d))的拉伸应变率较原来的 4.95% 降为 4.81% 和 4.61%, 应变率损失了 2.83% 和 6.87%。所有试块的抗拉强度稳定在 6 MPa 左右。很明显, CNC 样品组在硫酸盐腐蚀作用下的抗压强度及应变率损失情况均低于控制组, CNC 可以有效缓解硫酸盐对水泥基体性能的破坏。

2.3 微观表征

由单轴拉伸试验结果可知, CNC 会提升 ECC 的拉伸性能, 增加试块的应变率。而试块的拉伸性能和纤维-基体界面性质相关^[18]。为了进一步探究 CNC 对 ECC 性能的增强机制, 本研究使用泰思肯超高分辨场发射电子显微镜观察纤维和基体界面黏结情况, 界面处的微观结构见图 6。图 6(a) 为未添加 CNC 的控制组中 PE 纤维和水泥基体界面形貌。显而易见, PE 纤维和水泥基体界面性能较差, 界面孔隙明显, 纤维表面仅存留少量水化产物。这是因为 PE 纤维是惰性纤维, 纤维难以和水泥基体发生化学反应形成稳定的黏结, 这导致 ECC 试块经受外部荷载时, 纤维-基体界面极易被破坏。此时, 界面会成为 ECC 的薄弱环节, 界面处的孔隙在荷载作用下会不断发育, 最终破坏 ECC 内部结构^[19]。由图 6(b) 可以看出, 掺入 CNC 样品组的纤维-基体界面情况发生了明显的变化。纤维-基体界面性质得到有效改善, 大量水化产物生长在 PE 纤维表面。CNC 会填充 PE 纤维-基体界面处的孔隙, 亲水的 CNC 会吸附水分子靠近界面, 成为水化成核点, 促进水化产物生长到 PE 纤维表面, 增强纤维和界面的黏结强度, 使得 PE 纤维发挥出更加显著的“传递荷载”“铆接基体”的作用^[20], 从而提升 ECC 的抗压强度、应变率、耐久性等性能参数。

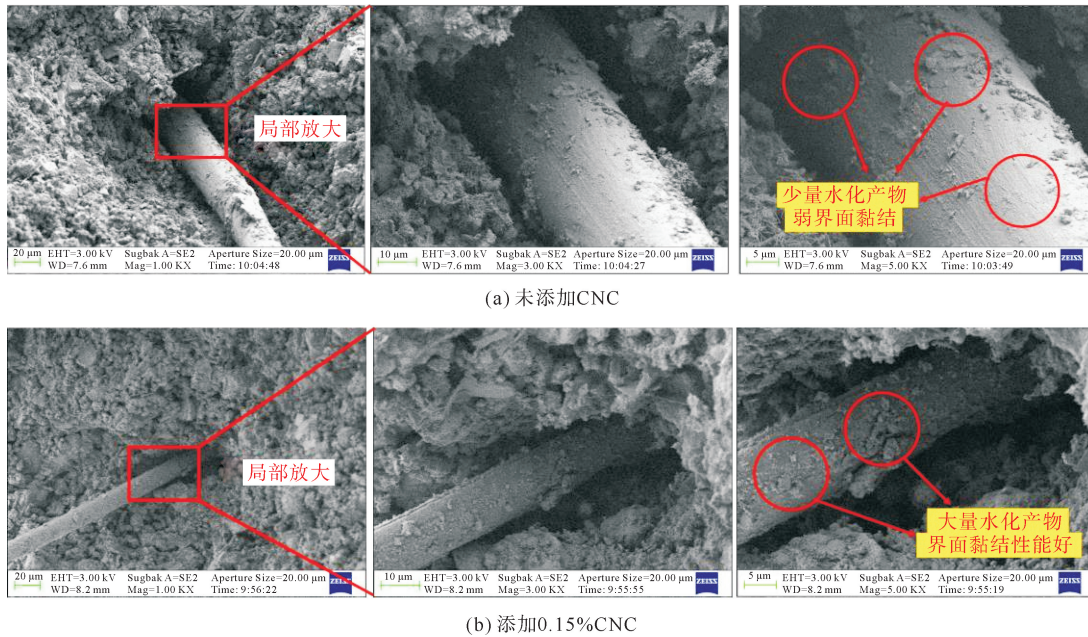


图6 PE纤维-基体界面黏结的微观形貌

ECC的抗压强度和基体内部致密度相关,而纳米材料往往会影响水泥的水化,从而影响水化产物的致密度。本研究使用布鲁克D8多晶衍射仪(XRD)分析CNC对水泥水化的效果。通过XRD测试样品的衍射角及衍射峰强度,并利用JADE软件分析衍射角对应的水化产物。水化龄期为28d的ECC试块的XRD结果见图7。试块在 18° 、 28° ~ 32° 、 40° 和 46° 附近均存在明显的峰值。这些衍射峰对应的是氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、硅酸三钙(C_3S)和硅酸二钙(C_2S)等物质。通过对比可知,未添加CNC控制组的XRD在 30° ~ 32° 处存在很明显的 C_2S 和 C_3S 衍射峰,且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强度低于CNC样品组。这意味着添加CNC的样品组中未参与水化的矿物熟料数量较少,而水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量较多。这表明CNC具有“水化成核”效应,它促进了水泥水化,生成了更多的水化产物,以此填充基体内部孔隙,增强试块性能^[16]。

3 分子动力学模拟

3.1 建模及模拟详情

托贝莫来石(Tobermolite)的晶体结构和C-S-H十分相似,已被广泛用到模拟计算中^[21]。本研究使用 11 \AA Tobermolite晶体作为C-S-H的计算模型,首先对原胞进行 $8\times 3\times 1$ 的超晶胞操作,并正交化模型,随后删除部分 SiO_2 和 Si_2O_4 分子调整钙硅比,然后对模型进行蒙特卡罗吸水^[22],最终得到钙硅比为1.67、密度为 2.45 g/cm^3 的C-S-H计算模型,其中,晶格参数 $a=44.64\text{ \AA}$ 、 $b=22.17\text{ \AA}$ 、 $c=22.77\text{ \AA}$ 。CNC的模型参考文献^[17]进行构建。

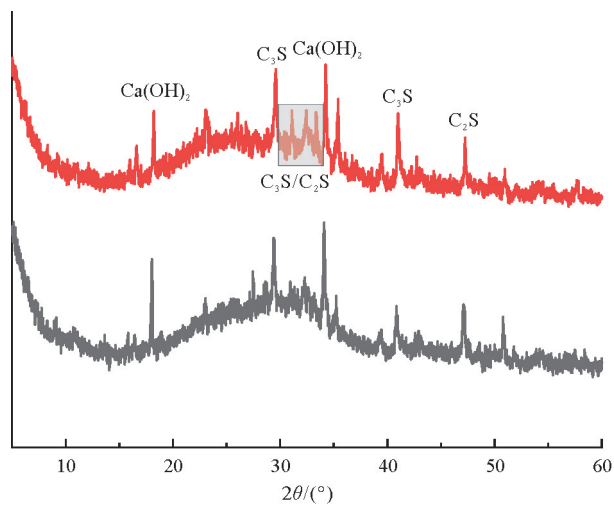


图7 ECC试块28d龄期时的XRD结果

— 未添加CNC; — 添加0.15%CNC

CLAYFF 力场已被广泛应用于 C-S-H 的模拟工作,本研究使用 CLAYFF 力场来描述 C-S-H 间的相互作用^[21-23]。水分子为 SPC 模型,Na₂SO₄ 则采用 CVFF 力场。模拟是在 LAMMPS 中进行的,模拟时间步长为 1 fs,使用 Nosé-Hoover 将系统温度控制为 300 K。模拟分为模型弛豫和混合分子动力学模拟两步。首先将 C-S-H 和水溶液模型分别在 NVE、NVT、NPT 系综下弛豫 500 ps,然后将 C-S-H 和水溶液模型混合,在 NVT 系综下再进行 3000 ps 的分子动力学模拟。每隔 1000 步收集 1 次轨迹文件,用来分析吸附过程中的动力学参数。使用 OVITO 软件展示模型,C-S-H、Na₂SO₄ 水溶液及 CNC 的模型见图 8。

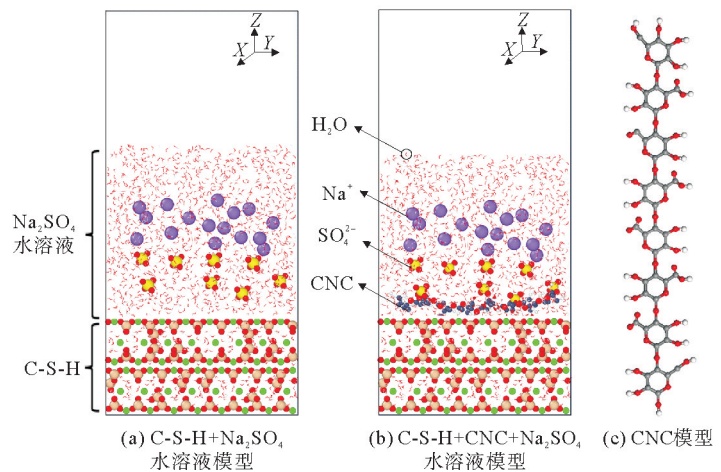


图 8 C-S-H、Na₂SO₄ 水溶液及 CNC 模型

3.2 界面性质

SO₄²⁻ 和主要水化产物——水化硅酸钙之间的相互作用会影响水泥基复合材料的抗硫酸盐腐蚀性能。径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)可用来表征原子间空间相关性,它可以反映出原子对之间相互作用的强弱^[21]。未添加 CNC 及添加 CNC 的 Na₂SO₄ 溶液和 C-S-H 间的 RDF 结果见图 9。由图 9 可知 Na⁺ 和 C-S-H 中硅氧四面体中的 O(O_{Si})之间存在明显的峰值,O_{Si}-Na 间的相互作用很强。SO₄²⁻ 中的 O(O_S)及水分子中的 O(O_H)和 C-S-H 中的 Ca 也存在较强的相互作用,SO₄²⁻ 会和 C-S-H 发生反应生成膨胀性产物,这也解释了 SO₄²⁻ 会损害水泥基体性能的原因。然而,添加了 CNC 的 Na₂SO₄ 溶液和 C-S-H 的 RDF 曲线形成的第 1 个峰值所对应横坐标由 1.0 Å 右移到 1.4 Å,且峰值下降。这说明 CNC 降低了 Na₂SO₄ 和 C-S-H 间的空间相关性,并减少了原子对之间的配位数量,起到缓解基体硫酸盐腐蚀的作用。图 10 的结果表明 CNC 中羧基中的 O(O_{COOH})及羟基中的氧(O_{OH})和 C-S-H 中的 Ca 存在较强的空间相关性,且 CNC 中羟基里面的 H(H_{OH})和 C-S-H 里的 O_{Si} 也会发生吸附。在这 3 个原子对的相互作用下,CNC 会吸附到 C-S-H 表面,形成保护,缓解 SO₄²⁻ 的腐蚀。此外,CNC 和 C-S-H 形成的配位,减少了 C-S-H 和 SO₄²⁻ 间的相互作用,抑制了膨胀性产物的生成。

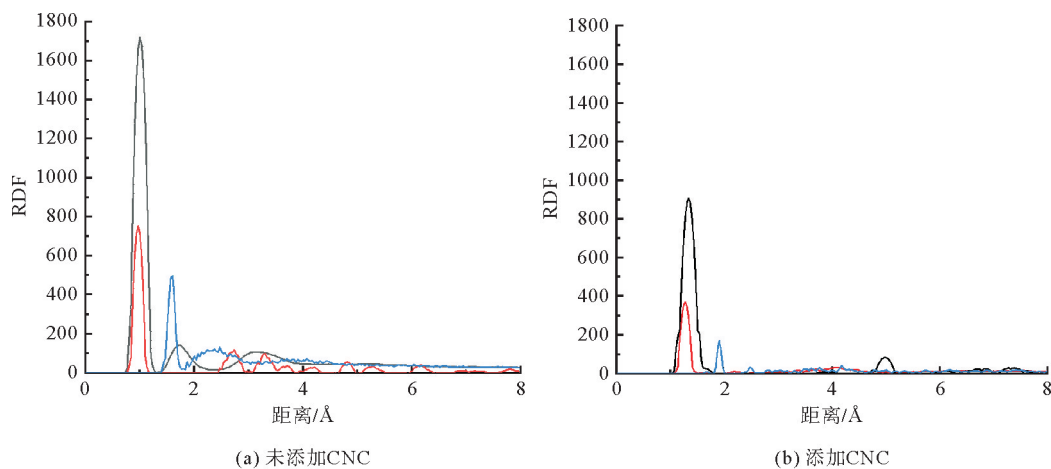


图 9 Na₂SO₄和C-S-H界面的RDF计算结果

— O_{Si}-Na; — Ca-O_S; — Ca-O_H

SO_4^{2-} 和 C-S-H 间的相互作用会影响原子对间距,从而影响 SO_4^{2-} 的空间位置分布。两种工况下(添加 CNC 和未添加 CNC)的 SO_4^{2-} 原子分布结果如图 11 所示。未添加 CNC 工况下的 SO_4^{2-} 集中分布在 C-S-H 表面 1 Å 的距离内。而添加 CNC 的工况下的 SO_4^{2-} 在距离 C-S-H 表面的 1.5 和 3 Å 处存在峰值。由图 10 的结果可知,CNC 会被吸附到 C-S-H 表面,占据距离 C-S-H 表面 1.5~3.0 Å 范围内的空间位置,抢占了 SO_4^{2-} 的位置,以此增加 SO_4^{2-} 和 C-S-H 表面原子对间距,减弱原子对之间的相互作用。

模拟过程中 SO_4^{2-} 处于动态运动状态,而原子的运动情况则可以通过均方位移(Mean Square Displacement,MSD)进行计算^[15]。 SO_4^{2-} 的 MSD 结果见图 12。模拟初期(0~0.7 ns),添加 CNC 工况下的 MSD 数值大,这可能是因为活跃的 CNC 会快速吸引 SO_4^{2-} 靠近其表面,促进了 SO_4^{2-} 的运动。而随着模拟的进行(0.7~2.0 ns),未添加 CNC 工况下的 SO_4^{2-} 的 MSD 超过了添加 CNC 的模拟工况。这是因为在未添加 CNC 的模拟环境下, SO_4^{2-} 受到界面的吸引,会不断靠近界面,运动量不断增大。而 CNC 将 SO_4^{2-} 吸附到其表面后,限制了 SO_4^{2-} 靠近 C-S-H 表面,抑制了 SO_4^{2-} 的运动,降低了它的 MSD,起到缓解 SO_4^{2-} 腐蚀水泥基体的效果。

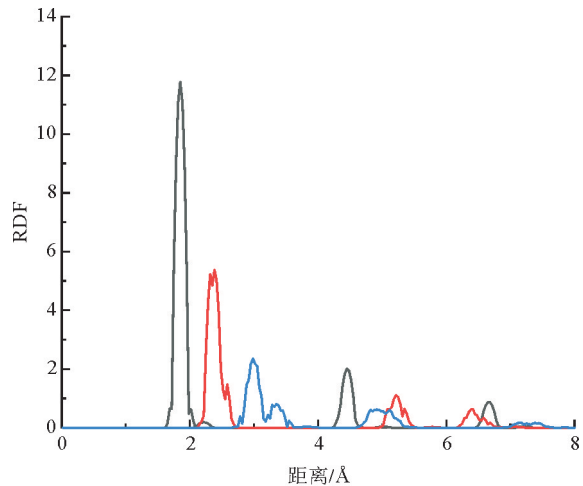


图 10 CNC和C-S-H界面的RDF计算结果

—Ca-O_{COOH}; —Ca-O_{OH}; —O_{Si}-H_{OH}

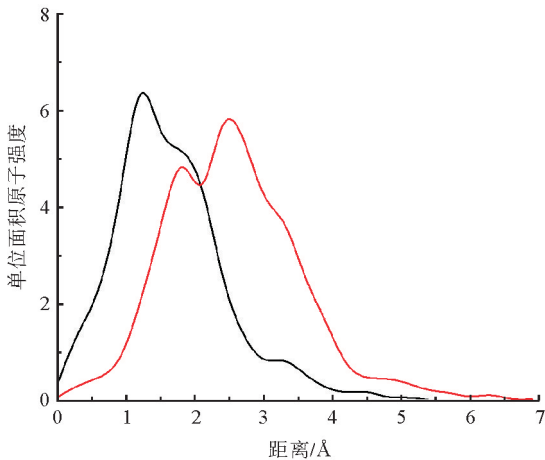


图 11 SO_4^{2-} 沿计算模型Z轴方向的原子分布结果

—未添加CNC; —添加CNC

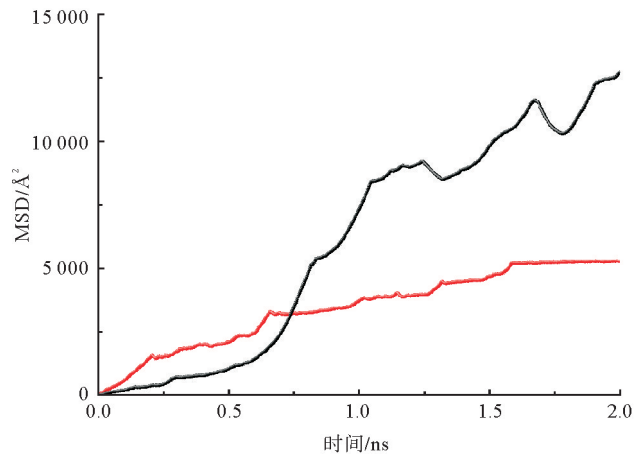


图 12 SO_4^{2-} 的MSD结果

—未添加CNC; —添加CNC

4 结论

1) 纤维素纳米晶须(CNC)会提升工程水泥基复合材料(ECC)的应变率、抗压强度和抗硫酸盐腐蚀性能,但 CNC 掺量过多时无法均匀分散,CNC 的最佳掺量为 0.15%。

2) CNC 会促进水泥水化生成更多的水化产物,且 CNC 会提供水化成核点,促进水泥水化产物在聚乙烯(PE)纤维表面的生长,以此增强 PE 纤维和基体间的黏结。

3) CNC 会吸附到 C-S-H 表面,形成保护层阻止 SO_4^{2-} 侵入 C-S-H 内部。CNC 会和 C-S-H 形成配位,减弱 C-S-H 和 SO_4^{2-} 间的相互作用,减少膨胀性产物的生成,提升 ECC 的抗硫酸盐腐蚀性能。

参考文献(References):

[1] LI V C, BOS F P, YU K Q, et al. On the emergence of 3D printable engineered, strain hardening cementitious composites (ECC/

- SHCC)[J]. *Cement and Concrete Research*,2020,132:106038.
- [2] 张敏,陈涛,武迪,等. 利用煤矸石粉制备生态型超高性能混凝土的设计研究[J]. *青岛理工大学学报*,2024,45(3):19-26.
ZHANG Min,CHEN Tao,WU Di,et al. Study of the design and preparation of a sustainable ultra-high performance concrete using coal gangue powder[J]. *Journal of Qingdao University of Technology*,2024,45(3):19-26.
- [3] ZHU H,ZHANG D,LI V C. Centrifugally sprayed engineered cementitious composites; Rheology, mechanics, and structural retrofit for concrete pipes[J]. *Cement and Concrete Composites*,2022,129:104473.
- [4] ZHU H,WANG T Y,WANG Y C,et al. Trenchless rehabilitation for concrete pipelines of water infrastructure: A review from the structural perspective[J]. *Cement and Concrete Composites*,2021,123:104193.
- [5] YU J,CHEN Y X,LEUNG C K Y. Micromechanical modeling of crack-bridging relations of hybrid-fiber strain-hardening cementitious composites considering interaction between different fibers[J]. *Construction and Building Materials*,2018,182:629-636.
- [6] SINGH S B,MUNJAL P. Engineered cementitious composite and its applications[J]. *Materials Today: Proceedings*,2020,32:797-802.
- [7] LI V C. On engineered cementitious composites(ECC): A review of the material and its applications[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*,2003,1(3):215-230.
- [8] ZHU J X,WENG K F,HUANG B T,et al. Ultra-high-strength engineered cementitious composites (UHS-ECC) panel reinforced with FRP bar/grid; Development and flexural performance[J]. *Engineering Structures*,2024,302:117193.
- [9] 康迎杰,郭自利,叶斌斌,等. ECC 全包裹混凝土的抗硫酸盐侵蚀和抗冻性能[J]. *材料导报*,2024,38(22):168-174.
KANG Yingjie,GUO Zili,YE Binbin,et al. Sulfate corrosion and frost resistance of concrete confined with engineered cementitious composites(ECC)[J]. *Materials Reports*,2024,38(22):168-174.
- [10] WEINAM,KAMAL H K. 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.
- [11] ABDULKADIR I,MOHAMMED B S,LIEW M S,et al. Modelling and optimization of the impact resistance of graphene oxide modified crumb rubber-ECC using response surface methodology[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Guntur: IOP Publishing,2021,1197(1):012043.
- [12] SABAPATHY L,MOHAMMED B S,AL-FAKIH A,et al. Acid and sulphate attacks on a rubberized engineered cementitious composite containing graphene oxide[J]. *Materials*,2020,13(14):3125.
- [13] 郑大鹏,方媛,崔宏志. 纤维素纳米晶对水化硅酸钙微观结构的改性机理[J]. *硅酸盐学报*,2023,51(5):1146-1153.
ZHENG Dapeng,FANG Yuan,CUI Hongzhi,et al. Modification of cellulose nanocrystals on microstructure of calcium silicate hydrate[J]. *Journal of Chinese Ceramics Society*,2023,51(5):1146-1153.
- [14] VANIN D V F,ANDRADE V D,FIORENTIN T A,et al. Cement pastes modified by cellulose nanocrystals: A dynamic moduli evolution assessment by the impulse excitation technique[J]. *Materials Chemistry and Physics*,2020,239:122038.
- [15] 樊其昌,王展鹏,孟雪,等. 纤维素纳米晶须水泥基复合材料试验及分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*,2023,40(9):5315-5329.
FAN Qichang,WANG Zhanpeng,MENG Xue,et al. Experiment and molecular dynamics simulation of cellulose nanocrystals cement-based composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*,2023,40(9):5315-5329.
- [16] FAN Q C,MENG X,LI Z D,et al. Experiment and molecular dynamics simulation of functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in cement composites[J]. *Construction and Building Materials*,2022,341:127879.
- [17] FAN Q C,ZHENG Y Y,LIU Y M,et al. Effect of modified cellulose nanocrystals on the structure of calcium silicate hydrate studied by molecular dynamics simulation and experiment[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*,2023,39(46):16244-16260.
- [18] LU Z Y,YIN R,YAO J,et al. Experimental and molecular dynamic study on the interfacial strengthening mechanism of PE fiber/cement mortar using advanced oxidation processes[J]. *Construction and Building Materials*,2021,309:125144.
- [19] FAN Q C,WANG Z P,MENG X,et al. Multi-scale analysis of the strengthening mechanism of functionalized graphene as reinforcement in cement composites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,2022,651:129729.
- [20] LU Z Y,YAO J,LEUNG C K Y. Using graphene oxide to strengthen the bond between PE fiber and matrix to improve the strain hardening behavior of SHCC[J]. *Cement and Concrete Research*,2019,126:105899.
- [21] CHEN Y,ZHENG Y Z,ZHOU Y,et al. Multi-layered cement-hydrogel composite with high toughness, low thermal conductivity, and self-healing capability[J]. *Nature Communications*,2023,14(1):3438.
- [22] WANG P,DUAN Y Y,ZHENG H P,et al. Molecular structure and dynamics of water on the surface of cement hydration products: Wetting behavior at nanoscale[J]. *Applied Surface Science*,2023,611:155713.
- [23] ZHUANG D Y,FAN Q C,ZHENG Y Y,et al. Study on the interaction properties between curdlan polysaccharide and water molecules in coal processing sludge by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*,2024,26(7):163.