

海洋环境下钢纤维-超高性能混凝土界面粘结性能劣化机理

李柯璇, 毛金旺, 刘铁军, 周 傲

(哈尔滨工业大学(深圳), 广东省土木工程智能韧性结构重点实验室, 广东 深圳 518055)

摘 要: 海洋严酷环境下钢纤维与水泥基体的界面粘结性能对超高性能混凝土(UHPC)的力学及耐久性能至关重要。然而, 目前海洋环境下钢纤维-水泥基体界面劣化机理尚不明确, 且缺乏改善界面粘结性能有效的方法。采用分子动力学和钢纤维拔出试验, 探究了海洋氯盐环境下硅烷偶联剂(SCA)改性前后钢纤维-水泥基体界面粘结性能的退化规律; 结合界面区键合网络演化及溶液离子运动特性, 揭示了海洋氯盐环境下 SCA 改性前后钢纤维-基体界面粘结性能劣化机理。结果表明: 海洋氯盐环境下水分子和侵蚀离子会破坏钢纤维与水泥基体间的氢键连接, 削弱界面的粘结性能; 而 SCA 改性能增强钢纤维与基体间的氢键成键能力, 增加界面接触面积, 提高了界面过渡区的密实度, 保障了界面完整性; SCA 改性促使钢纤维与水泥基体间形成稳定的物理氢键网络及化学键合(硅酸盐链的交联)连接, 增强了界面粘结性能, 提高了界面在海洋严酷环境下的耐腐蚀性。本工作揭示了海洋氯盐环境下钢纤维-水泥基体界面的劣化机理, 为优化和调控 UHPC 在海洋严酷环境下的耐久性提供了理论基础和方法支撑。

关键词: 海洋氯盐环境; 硅烷偶联剂; 钢纤维-水泥基体界面; 劣化机理; 分子动力学

中图分类号: TU528.572 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3418-13

网络出版时间: 2024-08-26



随着海洋强国战略的实施, 中国海洋土木工程建设进入快速发展阶段^[1-3]。相比传统水泥基材料, 超高性能混凝土(UHPC)因其优异的强度、韧性、抗渗性和耐久性, 广泛用于海洋结构^[4-5]。然而, 尽管 UHPC 因其基体的致密性和低渗透率, 降低了其内部钢纤维被腐蚀的风险^[4], 但暴露在海洋高氯离子浓度的严酷环境下, UHPC 表面或微裂缝中的钢纤维会迅速被腐蚀^[6-7]。被腐蚀后, UHPC 内钢纤维的力学强度及其与水泥基体的粘结性能下降, 进一步削弱了 UHPC 的力学性能及耐久性^[6-7]。Shin 等^[8]发现, 在 3.5% NaCl 溶液下, 随着浸泡时间的增加, UHPC 中的钢纤维腐蚀严重, 钢纤维与基体间的粘结效果变差。钢纤维的破坏模式由拔出破坏变成断裂破坏, 钢纤维对 UHPC 裂缝的约束能力下降, UHPC 拉伸强度减小。Pyo 和 Lv 等^[9-10]发现, 随着氯离子浓度的增加, UHPC 中水泥基体对钢纤维的钝化作用失效, 钢纤维表面腐蚀产物堆积, 诱导水泥基体开裂, 钢纤维与水泥基体粘结失效, UHPC

力学性能降低。Yoo 等^[11]发现, 对于腐蚀程度较轻的钢纤维, 其表面粗糙度增加, 与 UHPC 中水泥基体的粘结效果增强, 钢纤维在 UHPC 中表现出较优异的桥接效果。界面粘结强度直接影响纤维-基体界面处的应力传递^[12]。由上述分析可知, 海洋氯盐环境下钢纤维与水泥基体界面的粘结性能对 UHPC 的耐久性至关重要^[13-14]。然而, 大多数研究是通过改变钢纤维的物理性能(例如形状、尺寸和长细比等)来改善钢纤维与基体的粘结性能^[15]。这些研究主要关注于钢纤维与 UHPC 内部水泥基体间宏观力学性能, 缺乏对钢纤维-水泥基体界面内部物理连接及化学键合作用的研究。研究发现, 化学键形成的界面连接对界面的增强效果, 要比仅通过物理连接(例如氢键)形式牢固得多^[16]。而物理连接与化学键合的协同作用能最大程度的提升界面粘结强度。因此, 对钢纤维表面进行化学改性处理, 是增强侵蚀环境下钢纤维与水泥基体的界面粘结强度、保障 UHPC 力学及耐久性的有效途径。

收稿日期: 2024-03-31。 修订日期: 2024-04-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52025081, U23A20658, 52379121)。

第一作者: 李柯璇(1996), 女, 博士研究生。

通信作者: 周 傲(1991), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-03-31. Revised date: 2024-04-25.

First author: LI Kexuan (1996-), female, Doctoral candidate.

E-mail: 909198797@qq.com

Correspondent author: ZHOU Ao (1991-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhousao@hit.edu.cn

近年来, 研究人员通常在纤维表面引入无机涂层来促进纤维与基体之间的界面粘结^[17-19]。Trejbal 等^[19]通过等离子体处理技术将二氧化硅无机涂层附着在纤维表面, 增强其表面粗糙度, 提供较大的界面桥接力。然而, 等离子体处理技术应用过程中需要大量特性设备, 不适合大规模改性纤维。磷酸锌也被广泛用于钢纤维改性。但磷和锌会造成环境污染, 且改性过程需在高温环境下进行, 消耗大量能量。该方法的可持续性和环保性差, 阻碍其大规模应用。研究发现, 硅烷偶联剂(SCA)对无机物和有机物均具有反应性和相容性, 可以在 2 种不同材料间建立起化学连接。目前, SCA 已被用于改善非金属纤维与水泥基体界面的粘结性能^[20-21]。非金属纤维表面携带反应性的羟基, 可与 SCA 反应并在界面处产生化学键^[22]。Gandhi 等^[23]研究发现, 碱处理方法可以在钢纤维表面引入高密度羟基。因此, 本工作对钢纤维进行碱处理, 之后用 SCA 对钢纤维进行表面改性。然而, 改性钢纤维与水泥基体界面在海洋氯盐环境下的粘结性能是否有所提升需进一步研究。

此外, 目前主要采用试验研究的方法分析侵蚀环境对钢纤维增强水泥基材料失效模式和宏观力学性能的影响^[24-25]。对于钢纤维-水泥基体界面在水或氯盐环境下的键合演化和应力传递机理的研究仍然缺乏。鉴于实验条件的限制, 这种纳米尺度的内在机理需要在原子水平上进行表征, 分子动力学(MD)模拟成为了研究界面行为的有效手段^[26-27]。MD 模拟可以通过脱粘试验表征纳米尺度下纤维增强复合材料的界面行为和应力传递机制, 从原子层面对界面相互作用和劣化机理进行深入探索。因此, MD 模拟是研究海洋氯盐环境下 UHPC 内钢纤维-水泥基体界面粘结性能劣化机理的有效手段。

本工作采用宏观试验、微观表征与分子动力学模拟相结合的方法进行研究。开展了钢纤维拔出试验和界面分子动力学模拟, 探究了海洋严酷环境下 UHPC 内钢纤维-水泥基体界面脱粘过程的荷载-位移曲线及界面断裂能变化规律; 结合微观表征和分子动力学模拟结果, 详细分析了 SCA 改性对海洋严酷环境下界面区钢纤维与水泥基体间相互作用能、接触面积及界面过渡区宽度的影响; 根据界面区域氢键网络演变规律及脱粘过程中界面化学键成键趋势的差异, 揭示了海洋氯盐环境下钢纤维-基体界面粘结性能劣化机理。本工作深入探究了化学改性提高钢纤维增强水泥基材料抗蚀能力的工作机理, 为

优化 UHPC 在海洋环境下的耐久性提供了理论基础。

1 实验与模拟方法

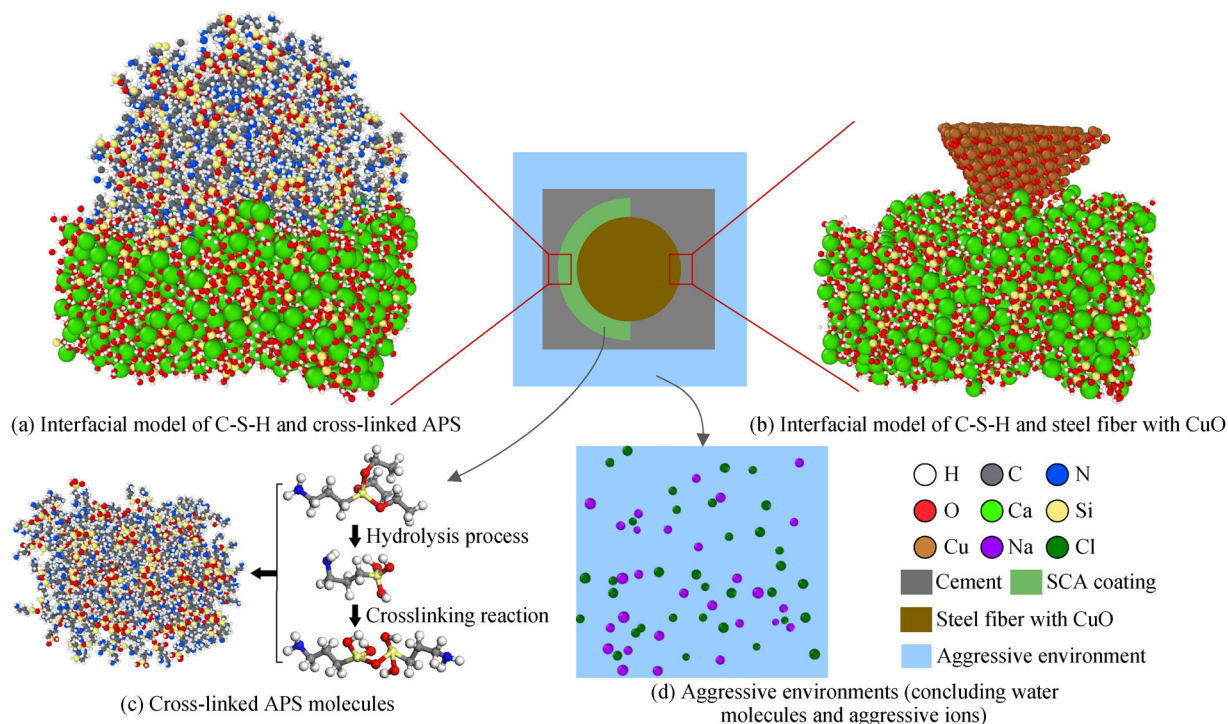
1.1 全原子界面模型

为了研究海洋氯盐环境下 SCA 改性前后钢纤维-水泥基体界面的粘结性能, 本工作构建了水化硅酸钙-氧化铜界面与水化硅酸钙-交联氨丙基三乙氧基硅烷界面的全原子模型, 分别用来模拟未处理钢纤维-水泥基体界面和经过表面处理的钢纤维-水泥基体界面, 如图 1 所示。钢纤维周围界面过渡区内未水化水泥颗粒含量不高, 主要发挥物理填充作用。水化硅酸钙(C-S-H)在钢纤维周围界面过渡区内含量高, 是水泥水化过程的主要产物, 对水泥基材料的力学性能和耐久性具有极为重要的作用。因此, 本工作采用多晶 C-S-H 模型模拟 UHPC 内水泥基体材料。首先, 以 11 Å Tobermorite 结构为基础, 按照 Pellenq 建模方案建立初始 C-S-H 模型^[28]。该模型的盒子尺寸为 18.23 Å×20.13 Å×22.47 Å, 将其作为基本晶粒结构, 通过 Voronoi 分析、多面体迭代方法, 得到由多个 C-S-H 晶粒组成的多晶 C-S-H 模型^[29-30]。该多晶 C-S-H 模型的盒子尺寸为 53.92 Å×88.61 Å×41.65 Å, 表面具有明显的高度变化, 最大高度落差达 12.41 Å, 用来模拟真实界面体系中具有一定粗糙度的水泥基体。该模型密度为 2.24 g/cm³。考虑到硅灰会降低 C-S-H 凝胶的钙硅比, 建模时通过随机去除桥接 SiO₂ 分子的方法, 将模型的钙硅比降低至 1.35。

钢纤维表面通常有一层防腐蚀的氧化铜镀层, 防止其生锈。利用 Materials Studio 软件建立盒子尺寸为 60.0 Å×60.0 Å×60.0 Å 的氧化铜(CuO)模型, 并采用 Ovito 软件中的 Slice 功能, 切割 CuO 模型。将切割后的 CuO 模型与多晶 C-S-H 模型结合, 建立 C-S-H-CuO 全原子界面模型, 模拟未改性钢纤维-水泥基体界面。本工作中默认钢纤维表面 CuO 镀层完整, 后续将进一步探究有损伤的钢纤维对界面粘结性能的影响。此外, 改性钢纤维表面是一层 SCA, 由氨丙基三乙氧基硅烷(APS)组成。在纳米尺度下, 根据 SCA 内部的水解交联反应, 通过交联算法构建交联 APS 分子的全原子模型^[31]。交联过程中, 反应半径以 0.5 Å 的间隔从 3.0 Å 逐渐增大到 10.0 Å, 在等温等体积(NVT)和等温等压(NPT)系综作用下, 每一步得到的交联结构在进行下一次交联反应前进行充分弛豫, 以消除结构内部的几何畸变^[31]。交联 APS 模型的初始尺寸为 44.23 Å×47.97 Å×43.82 Å,

最终交联度为 81.40%，如图 1c 所示。将交联的 APS 分子附着在多晶 C-S-H 模型上，得到 C-S-H-交联

APS 全原子界面模型，用来表征 SCA 改性钢纤维-水泥基体界面。



APS is aminopropyltriethoxysilane.

图 1 界面模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of interfacial models

为避免尺寸效应的影响，界面模型的 x 和 y 方向上采用周期性边界条件。将 C-S-H-CuO 界面模型和 C-S-H-交联 APS 界面模型放置于水和氯盐环境中，用于研究海洋环境中水分子、 Na^+ 和 Cl^- 对改性前后钢纤维-基体界面粘结性能的影响。真实海洋环境中含有硫酸盐和镁离子等，海洋环境中不同类型离子对界面粘结性能的影响有待未来进一步研究。根据实际模拟结果，在加载的 z 方向上设置了足够尺寸的真空层(80.0 Å)，防止交联 APS、CuO 和溶液中的原子与多晶 C-S-H 另一侧的原子产生相互作用^[32]。

1.2 力场

采用组合力场来描述界面模型中原子间的相互作用。根据材料成分类型，采用不同力场建立各部分材料模型。其中，C-S-H 模型中钙、硅、氧、氢原子间的相互作用由 CSH-FF 力场描述；CuO 为金属氧化物，其原子间相互作用由 MEAM 势函数确定；交联 APS 是有机硅化合物，其原子相互作用由相容化合价力场(CVFF)描述^[33]。CVFF 力场定义了交联 APS 中化学键拉伸、键角弯曲、二面角扭转的成键相互作用以及 van der waals(vdW)和 Coulombic 项的非成键相互作用^[34]。此外，交联 APS、CuO 和

C-S-H 中原子之间的相互作用采用 CVFF 力场来描述，其中部分电荷由 CSH-FF 力场、MEAM 势函数和 CVFF 力场定义。研究表明，CVFF 力场可以模拟有机和无机组分之间的相互作用。这种处理策略已被证明是可行的^[35–36]。

1.3 分子动力学模拟

干燥环境下，将界面模型置于 300 K 和 101 325 Pa(1 标准大气压)条件下，在 NPT 系综中弛豫 2 ns 后达到完全平衡状态。其中，恒温条件由 Nosé-Hoover 恒温器控制，平衡过程中，时间步长设置为 1.0 fs，截止距离设为 10 Å。远程静电相互作用由 PPPM 求解器确定^[37]。在水和氯盐环境中，对水分子、 Na^+ 和 Cl^- 进行能量最小化，在 NVT 系综中进行 500 ps 的弛豫。在此过程中，C-S-H、交联 APS 和 CuO 的坐标是固定的。之后，整个界面体系在 NPT 系综和 NVT 系综中分别弛豫松弛 1.0 ns。弛豫后，界面处于能量最低状态，达到完全平衡状态。

平衡后，采用定向分子动力学(SMD)方法模拟界面脱粘过程。其中向下的力施加到 C-S-H 分子的下层。SMD 模拟创建了一个虚拟弹簧，弹簧系数为 200 kcal/(mol·Å²)。该弹簧拴在下层 C-S-H 分子上，

弹簧的另一端以恒定脱粘速率(1.0 m/s)向下移动。在脱粘模拟中, 收集并分析了弹簧的力、平均力势(PMF)和界面区域内 2 种材料间的位移变化^[33]。所有模拟过程都是使用大规模原子/分子大规模并行模拟器(LAMMPS)平台实现的^[38]。

1.4 钢纤维拔出试验

本工作所采用的 UHPC 基体配合比如表 1 所示。水泥为强度等级 P·O 42.5R 的硅酸盐水泥, 符合标准《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007)^[39], 其化学组成如表 2 所示。硅灰的比表面积为 1.667 m²/kg, 平均粒径为 0.2 μm。3 种粒径(0~0.4、0.4~1.0、1.0~2.0 mm)的石英砂作为 UHPC 的骨料, 级配良好, 掺入质量比为 1:1:2。减水剂采用含固量 30% 的聚羧酸基超高性能减水剂(SP)。采用的钢纤维为直径 0.2 mm, 长度 20 mm 的镀铜钢纤维。UHPC 基体的 28 d 抗压强度为 109.8 MPa。

表 1 UHPC 基体配合比
Table 1 Mix proportions of UHPC matrix kg/m³

Cement	Silica fume	Quartz sand	Water	Superplasticizer
830	291	977	151	49

表 2 水泥的化学组成及含量

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
24.82	7.21	57.39	3.36	3.49	0.90	0.24	1.80

w is mass fraction.

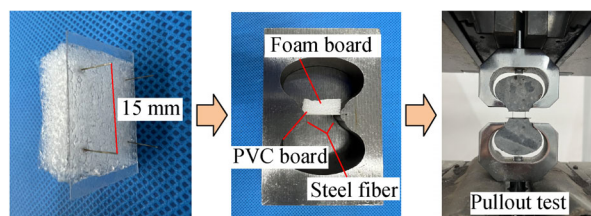
钢纤维表面 SCA 处理主要包括 3 步: 1) 为增强镀铜钢纤维表面活性, 使用 NaOH 强碱溶液对镀铜钢纤维表面进行预处理, 配置摩尔分数 20% 的 NaOH 溶液浸泡钢纤维 30 min, 浸泡完成后使用去离子水清洗并在无水乙醇中浸泡 15 min, 去除钢纤维表面残留的 NaOH, 然后进行烘干处理, 控制烘干温度为(20±1)℃。2) 制备硅烷偶联剂(SCA)溶液, 所选用的 SCA 为氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550), 按 KH550、去离子水、无水乙醇的体积比为 1.0:2.5:9.0 的比例配置 KH550 溶液, 将 KH550 加入去离子水和无水乙醇的混合溶液中搅拌 30~60 min, 使 KH550 完成水解反应。3) 将处理后钢纤维薄薄地平铺在托盘中, 在钢纤维表面均匀喷涂 KH550 溶液, 静置 10 min 后将钢纤维放入烘箱烘干 2 h 使钢纤维表面固化成膜, 烘干温度为 120℃。

通过纤维拔出试验, 研究化学处理对海洋环境下钢纤维-基体界面粘性性能的影响, 用于纤维拔出测试试件的制作流程如图 2 所示。使用聚氯乙烯(PVC)板和泡沫板固定钢纤维间距为 15 mm 并控制

纤维拔出端长度为 7 mm, 将制备好的纤维部件固定到狗骨型试件模具中, 先浇筑纤维固定端, 24 h 后拿掉泡沫板, 浇筑拔出端。试件脱模后置于 60℃ 的试验室制备的海水水浴中养护 15 d 后, 按照《纤维混凝土试验方法标准》(CECS 13—2009)^[40]在 SANS 万能试验机上进行纤维拔出试验, 控制加载速率为 1 mm/min, 获取纤维拔出过程中的荷载-位移曲线, 荷载-位移曲线面积为纤维拔出能, 钢纤维-基体粘结强度计算公式如式(1)所示:

$$\tau = \frac{F_{\max}}{n\pi d_f l_e} \quad (1)$$

式中: τ 为粘结强度, MPa; $F_{\max}$ 为峰值荷载, kN; n 为纤维根数; d_f 为纤维直径, mm; l_e 为纤维拔出端粘结长度, mm。本工作中, $n=4$, $d_f=0.2$ mm, $l_e=6$ mm。



PVC is polyvinyl chloride.

图 2 UHPC 基体中钢纤维拔出试验

Fig. 2 Pullout test of steel fiber from UHPC matrix

1.5 微观表征

钢纤维-基体界面过渡区的微观形貌结构对其界面粘结性能有着决定性的影响^[41], 本工作使用上海复纳科技生产的 Phenom ProX G6 台式扫描电子显微镜, 分别利用扫描电子显微镜(SEM)和背散射电子成像(BSE)技术观测化学处理前后钢纤维表面形貌及海洋环境作用下钢纤维-基体界面过渡区的微观特征。观测钢纤维表面形貌时加速电压为 5 kV, 同时借助能谱仪(EDS)测定元素含量。将 UHPC 样品切割成直径 10~20 mm, 厚度 5~10 mm 的样品后, 立即使用异丙醇溶液终止水化, 然后使用树脂浸渍, 树脂固化后对试样进行研磨、抛光、干燥及喷金处理后用于 BSE 观测, 加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 海洋氯盐环境下界面粘结性能

界面的完整性直接影响海洋氯盐环境下界面的粘结性能, 因此本工作捕捉了不同侵蚀环境下, 平衡时刻 C-S-H-CuO 界面和 C-S-H-交联 APS 界面的微观结构及接触面积, 如图 3 所示。由图 3a 可以看出, 氯盐环境下钢纤维与 C-S-H 基体之间的微孔洞

(蓝色圆圈)迅速扩大, 接触面积大幅降低。氯盐环境中, C-S-H-CuO 界面和 C-S-H-交联 APS 界面的接触面积分别为 340.3Å^2 和 $1\,704.0\text{Å}^2$, 比干水环境下的接触面积减少了 21.0%和 11.5%。这主要是因为, 在氯盐环境中, 更多的水分子和盐离子聚集在界面微孔洞处, 水分子与 C-S-H 基体间的强相互作用和侵蚀离子的屏障效应破坏了界面完整性, 导致钢纤维与基体的黏结性降低。值得注意的是, 对于 SCA 改性钢纤维-基体界面, 其界面接触面积远大于未改性钢纤维-基体界面。如图 3b 所示, 干燥、水和氯盐环境下, 改性钢纤维-基体界面的接触面积分别为

$2\,802.8$ 、 $1\,925.4\text{Å}^2$ 和 $1\,704.0\text{Å}^2$, 未改性界面的接触面积分别为 702.9 、 430.9Å^2 和 340.3Å^2 。而且, 在水和盐环境下, 改性钢纤维-基体界面接触面积的下降速率总是小于未改性钢纤维-基体界面。与干燥环境相比, 在氯盐环境下 C-S-H-交联 APS 界面和 C-S-H-CuO 界面的接触面积分别下降 51.6%和 39.2%。出现这种现象的主要原因是改性界面中 APS 分子具有良好的变形能力; 无外力作用时, 交联 APS 分子利用其变形能力, 与 C-S-H 基体充分接触, 有效增强了界面分子间的吸附效果, 极大的增加了改性钢纤维与基体的初始接触面积, 保障了界面完整性。

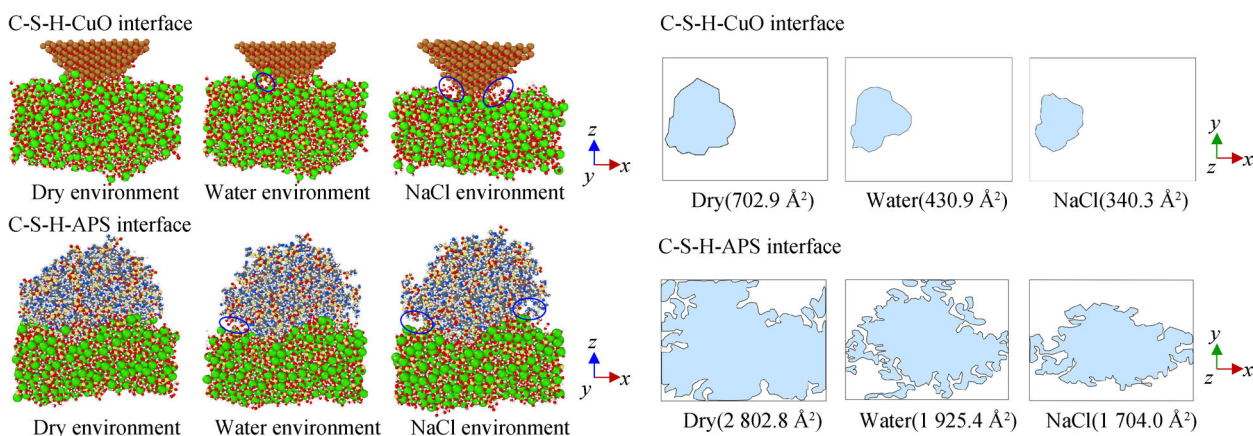


图 3 不同侵蚀环境下平衡时刻 C-S-H-CuO 界面和 C-S-H-交联 APS 界面的原子构型及接触面积

Fig. 3 Atomic configuration and contact area of the C-S-H-CuO interface and the C-S-H-cross-linked APS interface at equilibrium under different aggressive environments

图 4 计算了不同侵蚀环境下界面区各组分间单位接触面积的相互作用能, 从能量的角度探讨了海洋氯盐环境和化学改性对 UHPC 内部钢纤维-基体界面粘结性能的影响。干燥条件下, C-S-H 基体与未改性及改性钢纤维间的单位接触面积相互作用能均超过 $0.50\text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å}^2)$ (绝对值), 分别为 $0.53\text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å}^2)$ 和 $0.92\text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å}^2)$ (绝对值)。这是 C-S-H 基体与未改性及改性钢纤维间的最大吸附力。然而, 水和氯盐环境下, C-S-H 基体与钢纤维间的相互作用能急剧下降(见图 4a)。与干燥环境相比, 水环境下 C-S-H 基体与 CuO 间单位接触面积相互作用能下降了 21.6%; 而氯盐环境下, 其相互作用能下降 55.9%。这说明当 UHPC 处于潮湿或氯盐环境中时, UHPC 内钢纤维与水泥基体间更易出现界面劣化现象, 这是导致侵蚀环境下 UHPC 力学及耐久性能退化的重要原因。此外, 图 4b~图 4c 中显示了不同环境下, 溶液与钢纤维、溶液与 C-S-H 基体间的相互作用能变化。结果表明, 随着侵蚀因素(水分子、侵蚀离子)的增加, 溶液与各组分的相互

作用能迅速增加。氯盐环境下, C-S-H-CuO 界面中溶液与 C-S-H 基体间以及溶液与 CuO 间的单位接触面积的相互作用能达到 $2.25\text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å}^2)$ 和 $1.40\text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å}^2)$ (绝对值), 分别比水环境下提高了 32.8%和 100.5%。这说明溶液与基体和未改性钢纤维间的强相互作用是导致未改性界面劣化的重要内驱力。这与通过分析界面初始接触面积变化得出的结论一致。此外, 干燥环境下 C-S-H 基体与交联 APS 间的单位接触面积相互作用能比其与 CuO 的高 73.8%。SCA 改性可使改性钢纤维与 C-S-H 基体产生强相互作用能, 增强界面区域改性钢纤维与 C-S-H 基体间的吸附力。特别是氯盐环境下, C-S-H 基体与交联 APS 间的单位接触面积相互作用能比其与 CuO 的高 193.2%。结合氯盐环境下溶液与 C-S-H 基体和溶液与交联 APS 间的相互作用能结果, 说明 SCA 改性削弱了界面区域内钢纤维与溶液和基体与溶液间的相互作用能, 保障了基体与改性钢纤维的吸附强度, 提高了侵蚀环境下钢纤维及界面的抗侵蚀能力。

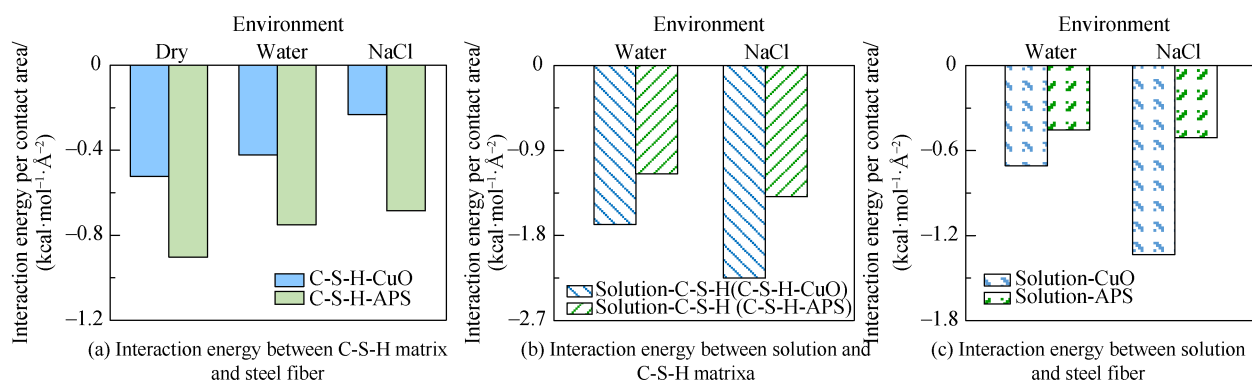


图 4 不同环境下界面区各组分间在平衡状态下单位接触面积的相互作用能

Fig. 4 Interaction energy unit contact area between different components in the interfacial zone at equilibrium under various environments

2.2 脱粘强度

通过脱粘模拟得到改性前后钢纤维-基体界面的力-位移曲线, 研究不同侵蚀环境下 SCA 改性对界面脱粘强度的影响, 如图 5a 所示。峰值荷载代表了体系保持界面完整性的能力。与干燥环境相比, 水和氯盐环境下未改性界面峰值荷载分别降低 21.8% 和 34.6%, 表明外界环境对界面脱粘强度有较大影响。该变化趋势与后面钢纤维拔出实验的结果一致。不同环境下, SCA 改性界面的峰值荷载均高于未改性界面。干燥环境下改性界面的峰值荷载比未改性界面提高了 74.7%。这是因为交联 APS 分子与 C-S-H 原子相容性较高, 且能较好的填充 C-S-H 表面的孔隙, 交联 APS 分子与 C-S-H 基体形成良好的连接, 增强界面粘结强度。此外, 水和氯盐环境下, C-S-H-交联 APS 界面的峰值荷载也比 C-S-H-CuO 界面高 70.0% 以上。峰值荷载的变化趋势与实验现象一致^[8-10]。这说明, 侵蚀环境下, SCA 改性钢纤维增强水泥基材料具有更好的界面脱粘强度。SCA 中硅烷氧基的引入能促进 C-S-H 基体中硅酸盐链的交联, 在交联 APS 与 C-S-H 基体间形成共价键, 有利于保持界面完整性, 增强 UHPC 内改性钢纤维与基体间的界面粘结强度。这是 SCA 改性钢纤维-基体界面对水和氯盐环境具有更强抗蚀性的关键原因。图 5b 为界面在 SMD 模拟过程中单位接触面积平均力势(PMF)的变化规律。PMF 可以用来分析界面的自由能变化, 表征不同体系界面断裂能的差异^[37, 42]。界面断裂能是体系从键合状态转变为完全分离状态所需的能量, 高峰值荷载意味着钢纤维-基体界面具有良好的界面断裂能。干燥环境下, C-S-H-CuO 界面的单位接触面积界面断裂能为 $0.65 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^2)$, C-S-H-交联 APS 界面的断裂能达到 $1.19 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^2)$ 。水和氯盐环境下 C-S-H-CuO 界面的界面断裂能分别比干燥环境下降低 57.6% 和

64.6%。氯盐环境下 C-S-H-交联 APS 界面的断裂能比干环境下降低 48.8%。由此可见, 水分子和侵蚀离子严重损害了钢纤维与基体间的界面强度, 导致界面断裂能急剧下降。此外, 不同环境下, C-S-H-交联 APS 界面的界面断裂能比 C-S-H-CuO 界面高 80% 以上。特别是氯盐环境下, C-S-H-交联 APS 界面的界面断裂能均比 C-S-H-CuO 界面高 162.8%。这说明 SCA 改性能有效提高体系的界面断裂能。

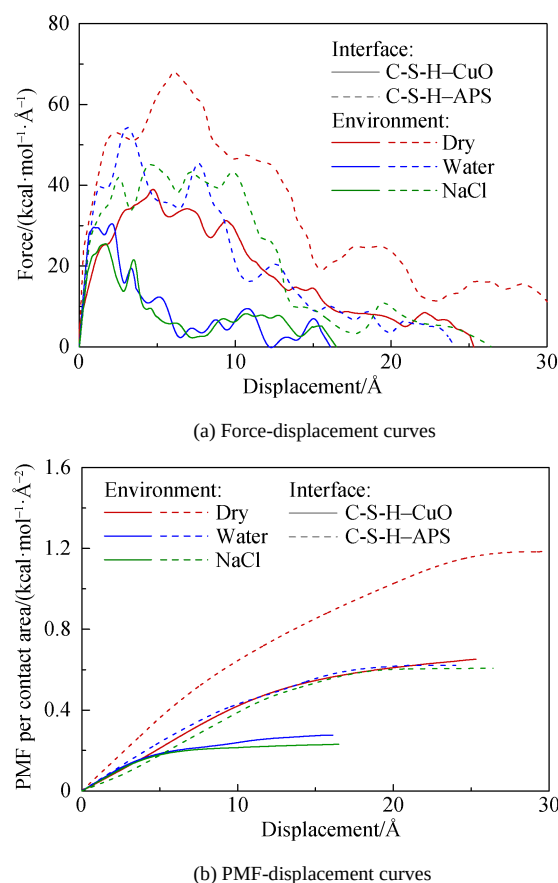


图 5 界面脱粘过程力-位移曲线及 PMF-位移曲线

Fig. 5 Force-displacement curves and potential of mean force (PMF)-displacement curves during interfacial debonding process

图6计算了UHPC内钢纤维与基体完全分离前的相对势能,同时捕捉了相应的界面分子构型,直观的展示不同侵蚀环境下界面力学性能的差异。界面脱粘过程中损耗的能量(E_{totle})由公式(1)计算。 E_{totle} 由3部分组成: E_{RPE} 为相对势能; $E_{\text{deformation}}$ 是脱粘过程中界面区域2种材料变形所消耗的势能; E_{friction} 是界面脱粘过程原子间摩擦力产生的能量。

$$E_{\text{totle}} = E_{\text{RPE}} + E_{\text{deformation}} + E_{\text{friction}} \quad (2)$$

E_{RPE} 是在理想静态模拟中界面脱粘所需的最小能量,它与 E_{totle} 成正比。在该体系中,材料必须经历较大的变形才能完成界面脱粘。该过程中材料变形所产生的势能和热能在脱粘过程中不断增大。可见,在界面脱粘过程中, $E_{\text{deformation}}$ 和 E_{friction} 也与 E_{totle} 成正比。因此, E_{RPE} 可以反映界面脱粘过程中的脱粘能。相对势能越高代表界面区需要吸收更多能量才能完全脱离,界面区域材料变形越大。这一点与前面分析中得出的规律一致。干燥环境下,C-S-H-交联APS界面和C-S-H-CuO界面的相对势能分别为63 571.4 kcal/mol和56 721.0 kcal/mol,如图6a所示。水和氯盐环境下,C-S-H-交联APS界面的相对势能分别比C-S-H-CuO界面高31.6%和35.4%。模拟结果表明,侵蚀环境下,SCA通过提高改性钢纤维-基体界面的相对势能,增强改性钢纤维与基体的界面相互作用,提高了钢纤维增强水泥基材料的抗蚀性。此外,干燥环境下C-S-H-交联APS界面的相对势能比侵蚀环境下的高16.8%~23.2%。侵蚀环境严重削弱界面的脱粘性能。

侵蚀环境下,界面区域交联APS分子的变形能力迅速下降,界面脱粘所需消耗的时间也大幅减少。如图6b所示,干燥环境下,界面完全脱粘时(4970 ps)交联APS分子长度为11.73 nm;而海洋氯盐环境下,界面完全脱粘时交联APS分子长度仅为6.13 nm,且耗时仅1 530 ps时发生脱粘破坏。侵蚀环境下,交联APS分子变形能力下降的主要原因是脱粘过程中,水分子和侵蚀离子侵入到交联APS内部空隙及其与C-S-H基体间的微孔洞中,削弱了交联APS内部及其与C-S-H基体间的键合作用,界面区材料的变形能力下降,最终导致界面脱粘强度降低。

图7为海洋氯盐环境下化学改性前后钢纤维拔出荷载-位移曲线、界面粘结强度及拔出能计算结果。相较于未改性钢纤维,SCA改性钢纤维拔出峰值荷载明显提高,且荷载-位移曲线峰后下降段的荷载值也处于更高的水平。SCA改性钢纤维-基体界

面粘结强度为7.34 MPa,相较于未改性样品提高了23.6%,未改性钢纤维与SCA改性钢纤维的拔出能分别为310.47 N·mm和376.64 N·mm,提升了21.3%。可见,SCA处理可有效增强钢纤维与混凝土基体界面粘结强度,并且增加了拔出能。

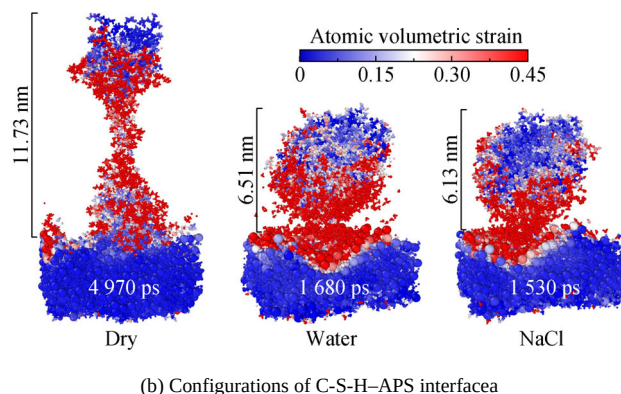
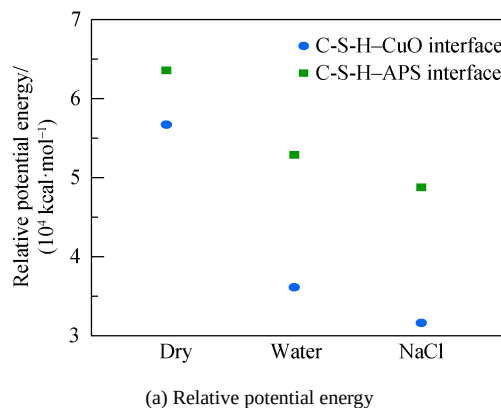


图6 不同侵蚀环境下,完全脱粘前界面相对势能及分子构型
Fig. 6 Relative potential energy and molecular configurations of the interface before complete separation

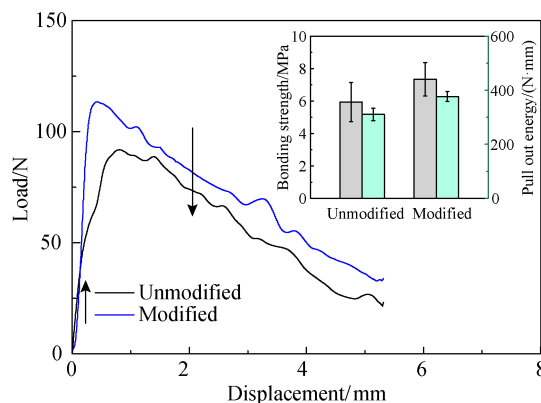


图7 海洋环境下化学改性前后钢纤维拔出试验结果
Fig. 7 Results of steel fiber pullout test before and after silane coupling agent (SCA) modification in marine environments

2.3 界面微观形貌

图8为海洋环境下SCA改性前后钢纤维-基体界面过渡区的微观形貌。钢纤维、基体及界面孔隙

的灰度值有明显差异, 可据此分析界面薄弱区域的分布情况^[43]。可见, 未改性钢纤维与基体间存在一个较大的灰度值过渡区域, 而 SCA 改性钢纤维与基体间该过渡区域明显较小, 表明海洋侵蚀环境下未改性钢纤维-基体界面过渡区存在明显的微裂缝、孔隙, 使得该区域较为疏松, 界面粘结性能较差, 相比之下, SCA 改性钢纤维与基体间过渡区较为密实, 未出现明显的微裂缝、孔隙, 界面粘结性能较好, 从而使得 SCA 改性钢纤维与基体间粘结强度及拔出能显著上升。

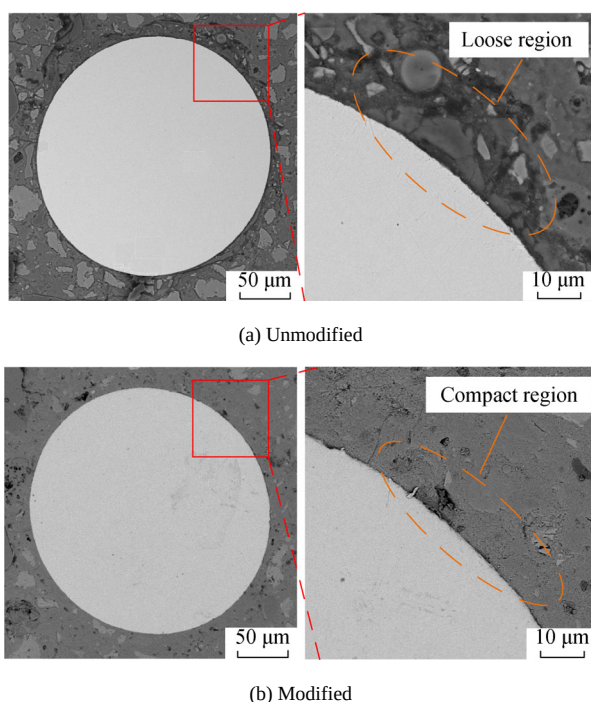


图 8 海水环境下 SCA 改性前后钢纤维-基体界面过渡区 BSE 照片

Fig. 8 Back scattered electron (BSE) images of the interfacial transition zone between steel fiber and matrix before and after SCA modification in seawater environment

图 9 为 SCA 改性前后钢纤维表面微观形貌。遵循随机分布的原则, 选取 3 个以上测点进行采样。未改性钢纤维表面较为平整光滑, 而改性钢纤维表面观察到了一层凹凸不平的膜, 增加了纤维表面粗糙度。使用 EDS 技术分析 SCA 改性前后钢纤维表面元素含量可知, 改性处理后钢纤维表面引入了元素 Si, 含量从 0% 增加到了 45.8%, C、O 含量分别从 20.3%、3.1% 增加到了 33.0% 和 13.1%。改性处理后在钢纤维表面成功吸附了 SCA 薄膜, 提高了钢纤维表面活性^[44], 吸引更多的水分子进入纤维表面附近, 促进该区域水化反应的进行, 使得界面过渡区更加密实, 增强了钢纤维与混凝土基体间的粘结性能。

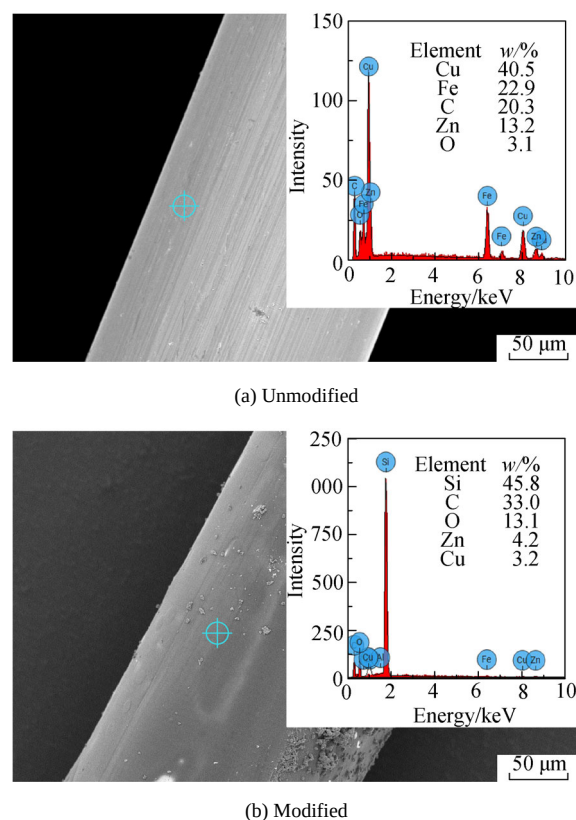


图 9 钢纤维表面形貌及元素含量

Fig. 9 Morphology and element compositions of steel fiber surface

2.4 海洋氯盐环境下界面劣化机理

界面区氢键网络的差异直接影响界面粘结性能及脱粘强度。图 10 统计了不同环境下, C-S-H-CuO 体系和 C-S-H-交联 APS 体系中界面区域两种材料 (C-S-H 与 CuO, C-S-H 与交联 APS) 间的氢键网络演变规律。在干燥条件下, C-S-H 基体与 CuO 在界面区域氢键网络只由一种氢键 (即 $O_{CuO}-H_{CSH}$ 氢键) 组成, 其中 O_{CuO} 为 CuO 中的氧原子, H_{CSH} 为 C-S-H 基体中的氢原子。而 C-S-H 与交联 APS 在界面区域内氢键网络由 3 种类型的氢键组成, 分别是 $O_{APS}-H_{CSH}$ 氢键、 $O_{CSH}-H_{APS}$ 氢键和 $N_{APS}-H_{CSH}$ 氢键。其中, O_{APS} 、 H_{APS} 、 N_{APS} 是交联 APS 中的氧原子、氢原子和氮原子, O_{CSH} 是 C-S-H 基体中的氧原子。如图 10a 所示, 干燥环境下, C-S-H-CuO 界面的初始氢键数量小于 150 个, 而 C-S-H-交联 APS 界面的初始氢键数量为 355 个。氢键网络中氢键类型及氢键数量的差异表明, 与 C-S-H-CuO 界面相比, 界面区域内交联 APS 分子与 C-S-H 基体间的原子相容性更高, C-S-H 基体与交联 APS 能形成多种共价键, 形成稳固的氢键连接, 从而增强界面粘结强度。随着侵蚀因素 (水分子、氯离子) 的增加, 初始时刻界面的氢键数量逐渐下降。在水和氯盐环境

下, 水分子会夺取基体与钢纤维间氢键的结合位点, 形成 $O_{\text{water}}-H_{\text{CSH}}$ 氢键、 $O_{\text{CSH}}-H_{\text{water}}$ 氢键和 $O_{\text{APS}}-H_{\text{water}}$ 氢键, 破坏 C-S-H 基体与 CuO 和交联 APS 间的氢键网络。界面脱粘过程中, 水分子是界面粘结性能劣化的关键因素之一。水和氯盐环境下, 初始时刻 C-S-H 基体与 CuO 间的氢键数量明显小于 100 个, 而 C-S-H 基体与交联 APS 间的氢键数量也比干燥环境系少 15% 以上。由图 10a 中氢键数量变化曲线可以看出, 脱粘模拟进行 1 000 ps 后, 干燥环境下界面区氢键的数量明显高于侵蚀环境。在脱粘过程中, 水分子渗透到界面间的微孔洞中, 破坏了 UHPC 基体与钢纤维间原有的氢键网络结构, 导致界面完整性受损。而氢键网络的破坏导致微孔洞进一步扩大, 加速了 UHPC 中基体与钢纤维间的脱粘, 最终导致界面劣化。

如图 10b~图 10d 所示, 为了进一步量化化学改性对界面区氢键网络的影响, 本工作计算了改性界面和未改性界面中不同类型氢键的径向分布函数(RDF)。干燥环境下, O_{APS} 与 H_{CSH} 原子间的反

应距离为 1.8 Å。这说明, C-S-H-交联 APS 界面中 O_{APS} 与 H_{CSH} 原子在 1.8 Å 处就可以形成氢键。而且, 改性界面中 O_{APS} 与 H_{CSH} 原子间的 RDF 峰值高于未改性界面中 O_{CuO} 与 H_{CSH} 原子间的 RDF 峰值。 $O_{\text{APS}}-H_{\text{CSH}}$ 氢键的成键概率比 $O_{\text{CuO}}-H_{\text{CSH}}$ 氢键的增加 2.73 倍。这说明化学改性处理后改性钢纤维可以有效保护 C-S-H 基体与交联 APS 间的氢键网络结果, 增强界面脱粘强度。如图 10c~图 10d 所示, C-S-H-交联 APS 界面中, O_{CSH} 与 H_{APS} , N_{APS} 与 H_{CSH} 间也形成氢键。 O_{CSH} 与 H_{APS} 原子间的 RDF 峰值高达 14.17, 其成键概率是 C-S-H-CuO 界面中氢键成键概率的 8 倍以上。这说明, 交联 APS 与 C-S-H 基体间具有很强键合作用, 交联 APS 中氧原子极易与基体建立共价键连接, 保障应力传递和界面完整性, 延缓交联 APS 与基体间的脱粘, 从而增强界面脱粘强度。上述分析表明, SCA 改性可以干扰水分子形成氢键的能力, 削弱水分子对氢键网络的破坏作用, 使钢纤维与基体间吸附效果更好。

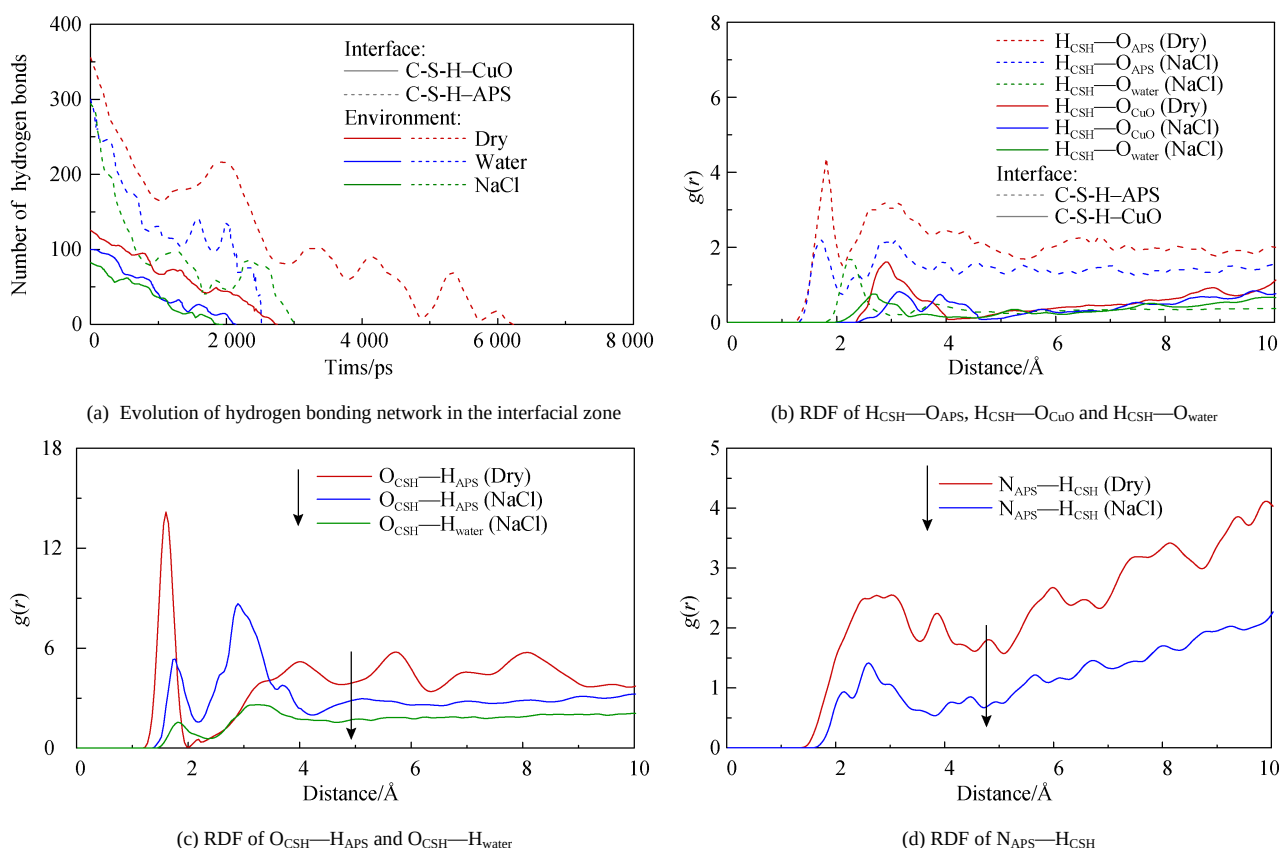


图 10 界面区氢键数量变化规律, 以及不同类型氢键的径向分布函数 $g(r)$

Fig. 10 Variation rule of hydrogen bond number and the radial distribution function $g(r)$ of different types of hydrogen bonds in interfacial region

此外, 为探究水分子及侵蚀离子对 UHPC 中钢纤维-基体界面的劣化机理, 计算了海洋氯盐环

境下改性前后界面区域中离子键($\text{Na}-O_{\text{CSH}}$ 、 $\text{Cl}-H_{\text{CSH}}$)和共价键($\text{Ca}_{\text{CSH}}-O_{\text{APS}}$ 、 $\text{Ca}_{\text{CSH}}-O_{\text{CuO}}$ 、

$\text{Si}_{\text{APS}}-\text{O}_{\text{CSH}}$ 等)的径向分布函数,如图 11 所示。氯盐环境中含有大量的 Na^+ 和 Cl^- , Na^+ 和 Cl^- 可随着水分子扩散到界面中,破坏界面的粘结性能。图 11a 统计了 Na^+ 和 Cl^- 对改性前后界面中主要原子(O_{CSH} 和 H_{CSH})间的径向分布函数。氯盐环境下, C-S-H-CuO 界面中,溶液环境中 Na^+ 与 C-S-H 基体中氧原子间的 RDF 峰值为 3.57,溶液中 Cl^- 与 C-S-H 基体中氢原子间的 RDF 峰值为 7.71,远高于干燥环境下 C-S-H 基体中钙原子与 CuO 中氧原子间的 RDF 峰值(2.38)。溶液中侵蚀离子与未改性界面具有较强的相互作用,侵蚀性离子,特别是 Cl^- ,会在界面区域积聚。而且,如图 11b 所示,

氯盐环境下 C-S-H-CuO 界面中, C-S-H 基体中钙原子与水分子中氧原子的 RDF 峰值比 C-S-H 基体中钙原子与 CuO 中氧原子的 RDF 峰值高。这与图 10b 中 O_{water} 与 H_{CSH} 原子间 RDF 变化规律一致。这说明 C-S-H-CuO 界面中水分子与界面材料之间存在强相互作用, UHPC 中未改性钢纤维与基体间的吸引力减弱,水分子极易侵入到未改性钢纤维与基体界面中。结合界面区域中离子键的 RDF 变化规律,发现侵蚀性离子也随着水分子的扩散进入界面内,加剧了对界面粘结相的侵蚀作用,导致未改性钢纤维-基体界面粘结性能及界面脱粘强度严重退化。

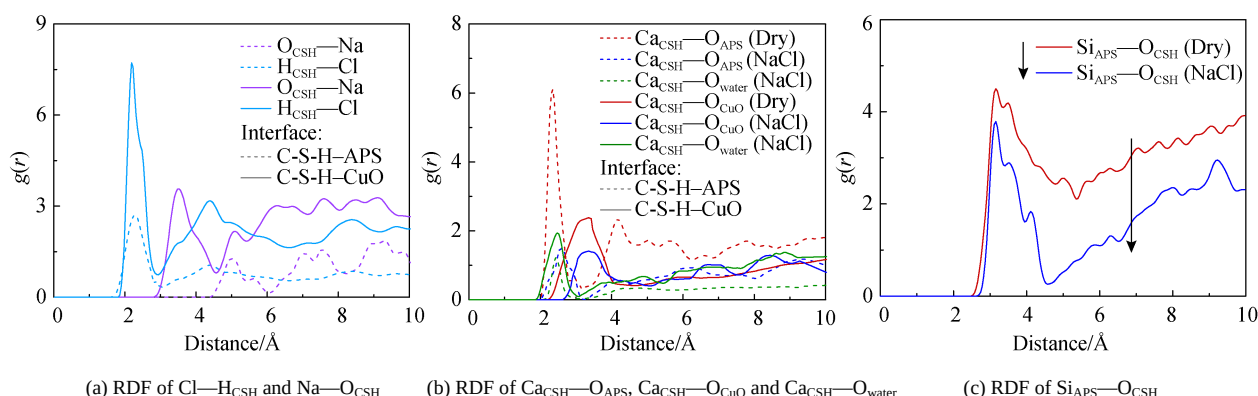


图 11 不同键径向分布函数

Fig. 11 Radial distribution function (RDF) of different types of bonds

界面区域内不同材料间的相互作用能分析结果表明, C-S-H 基体与溶液及钢纤维间的相互作用是影响 UHPC 中钢纤维与基体之间界面粘结性能的主要因素。因此,本工作分析了 C-S-H 基体中钙原子与未改性和改性钢纤维表面氧原子,及其与水分子中氧原子的径向分布函数,如图 11b 所示。氯盐环境下, $\text{Ca}_{\text{CSH}}-\text{O}_{\text{APS}}$ 和 $\text{Ca}_{\text{CSH}}-\text{O}_{\text{CuO}}$ 原子间的 RDF 峰值均比干燥环境下的低 40% 以上。未改性界面中 $\text{Ca}_{\text{CSH}}-\text{O}_{\text{water}}$ 原子间的 RDF 峰值高于 $\text{Ca}_{\text{CSH}}-\text{O}_{\text{CuO}}$ 原子间的 RDF 峰值。这说明界面区域内水分子与水泥基体的结合强度增加,钢纤维与基体间的键合作用明显下降,界面劣化。不过,对于 SCA 改性钢纤维-基体界面而言, C-S-H 基体中的钙原子与改性中的氧原子间的 RDF 峰值仍然高于其与水分子中氧原子间的 RDF 峰值。改性钢纤维与基体间的成键概率高于界面区材料与水分子间的成键概率,界面结合紧密,不易被水分子侵入。另外, SEM 微观表征结果显示, SCA 改性钢纤维与 UHPC 基体间的界面过渡区较为密实,且模拟结果表明 SCA 改性能促进钢纤维表面的交联 APS 与 C-S-H 基体间形成 $\text{Si}-\text{O}$

共价键。因此,本工作分析了交联 APS 中硅原子与 C-S-H 基体中氧原子间的径向分布函数,如图 12c 所示。干燥和氯盐环境下,交联 APS 中硅原子与 C-S-H 基体中氧原子间的反应距离在 3.18~3.31 Å,原子间的 RDF 峰值分别为 4.51 和 3.80。结果表明,在氯盐环境下,交联 APS 与 C-S-H 基体间硅-氧共价键的成键概率仍然较高。这说明,交联 APS 与 C-S-H 基体间具有良好的相容性,使得变形能力较强的交联 APS 分子能充分接触 C-S-H 基体,牢固附着在 C-S-H 基体上。另外, C-S-H 基体和交联 APS 分子充分接触,有利于 C-S-H 基体与交联 APS 分子中硅-氧共价键的形成,促进了界面区硅酸盐链的交联,增强界面粘结性能,提高了 SCA 改性钢纤维-基体界面对水分子和侵蚀离子的耐蚀性。

3 结论

本工作探究了海洋严酷环境下化学改性前后界面区微观结构变化,键合网络演变以及脱粘过程界面化学键成键趋势的差异,揭示了海洋氯盐环境下化学改性前后钢纤维-基体界面粘结性能的劣化机

理。主要结论如下:

1) 海洋氯盐环境会严重损害钢纤维–基体界面的完整性和削弱钢纤维与基体间的相互作用能。SCA 改性能有效增强界面分子间的吸附效果, 改善界面过渡区的密实度, 从而提高界面脱粘强度。海水侵蚀后 SCA 改性钢纤维–基体界面粘结强度和拔出能分别比未改性样品提高了 23.6% 和 21.3%。

2) 钢纤维与基体通过形成氢键实现界面强粘结, 而侵蚀环境中水分子抢夺初始氢键结合位点, 生成 $\text{O}_{\text{water}}-\text{H}_{\text{CSH}}$ 、 $\text{O}_{\text{CSH}}-\text{H}_{\text{water}}$ 氢键, 切断钢纤维与基体间的键合网络连接。另外, Na^+ 和 Cl^- 易在 C-S-H 基体表面堆积, 切断钢纤维与基体间的共价键连接, 扩大水分子的入侵通道, 加剧了钢纤维与基体界面的劣化。

3) SCA 改性钢纤维与基体间氢键类型丰富, 形成强氢键网络连接, 提高其对水分子和侵蚀离子的抵抗能力。此外, SCA 改性界面中, 由于交联分子与基体能形成稳定的硅–氧共价键, 且交联分子与基体间良好的相容性促进了界面区硅酸盐链的交联, 界面粘结性能增强, 提高了界面在海洋严酷环境下的耐蚀性。

参考文献:

- [1] 张鹏, 董必钦, 元强. 先进海洋材料服务海洋强国建设[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 2739–2740.
ZHANG Peng, DONG Biqin, YUAN Qiang. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(11): 2739–2740.
- [2] 鲍玖文, 魏佳楠, 张鹏, 等. 海洋环境下混凝土抗氯离子侵蚀的相似性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 689–704.
BAO Jiwen, WEI Jianan, ZHANG Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 689–704.
- [3] ANGST U, ELSENER B, LARSEN C K, et al. Critical chloride content in reinforced concrete—A review[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(12): 1122–1138.
- [4] DU J, MENG W N, KHAYAT K H, et al. New development of ultra-high-performance concrete (UHPC)[J]. Compos Part B Eng, 2021, 224: 109220.
- [5] 韦建刚, 卞学海, 黄伟, 等. 用电化学方法评价海砂超高性能混凝土中钢筋钝化行为[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1223–1232.
WEI Jiangang, BIAN Xuehai, HUANG Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(8): 1223–1232.
- [6] BAHMANI H, MOSTOFINEJAD D. Microstructure of ultra-high-performance concrete (UHPC)—A review study[J]. J Build Eng, 2022, 50: 104118.
- [7] HASHIMOTO K, TOYODA T, YOKOTA H, et al. Tension-softening behavior and chloride ion diffusivity of cracked ultra high strength fiber reinforced concrete[C]. RILEM-fib-AFGC Int Symposium on Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete, 2013, 257–264.
- [8] SHIN W, YOO D Y. Influence of steel fibers corroded through multiple microcracks on the tensile behavior of ultra-high-performance concrete[J]. Constr Build Mater, 2020, 259: 120428.
- [9] PYO S, TAFESSE M, KIM H, et al. Effect of chloride content on mechanical properties of ultra high performance concrete[J]. Cem Concr Compos, 2017, 84: 175–187.
- [10] LV L S, WANG J Y, XIAO R C, et al. Influence of steel fiber corrosion on tensile properties and cracking mechanism of ultra-high performance concrete in an electrochemical corrosion environment[J]. Constr Build Mater, 2021, 278: 122338.
- [11] YOO D Y, SHIN W, BANTHIA N. Corrosion of partially and fully debonded steel fibers from ultra-high-performance concrete and its influence on pullout resistance[J]. Cem Concr Compos, 2021, 124: 104269.
- [12] MINTY R F, YANG L, THOMASON J L. The influence of hardener-to-epoxy ratio on the interfacial strength in glass fibre reinforced epoxy composites[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2018, 112: 64–70.
- [13] DEMIR M M, HORZUM N, TAŞDEMIRCI A, et al. Mechanical interlocking between porous electrospun polystyrene fibers and an epoxy matrix[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(24): 21901–21905.
- [14] KIM J J, YOO D Y. Effects of fiber shape and distance on the pullout behavior of steel fibers embedded in ultra-high-performance concrete[J]. Cem Concr Compos, 2019, 103: 213–223.
- [15] SUN H, QUE Z C, WEI H N, et al. Tuning matrix rheology and mechanical performance of ultra-high performance concrete using cellulose nanofibers[J]. Nanotechnol Rev, 2022, 11(1): 1570–1582.
- [16] LI G, YIN B B, ZHANG L W, et al. A framework for phase-field modeling of interfacial debonding and frictional slipping in heterogeneous composites[J]. Comput Meth Appl Mech Eng, 2021, 382: 113872.
- [17] BU A M, ZHANG Y P, ZHANG Y F, et al. Microstructure, properties and formation mechanism of SiO_2/SiC nano-coating onto carbon fiber by non-electrode plasma electrolysis[J]. J Alloys Compd, 2019, 773: 346–351.
- [18] PI Z Y, XIAO H G, DU J J, et al. Interfacial microstructure and bond strength of nano- SiO_2 -coated steel fibers in cement matrix[J]. Cem Concr Compos, 2019, 103: 1–10.
- [19] TREJBAL J, KOPECKÝ L, TESÁREK P, et al. Impact of surface plasma treatment on the performance of PET fiber reinforcement in cementitious composites[J]. Cem Concr Res, 2016, 89: 276–287.
- [20] BILBA K, ARSENE M A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2008, 39(9): 1488–1495.
- [21] SOULIOTI D V, BARKOULA N M, KOUTSIANOPOULOS F, et al. The effect of fibre chemical treatment on the steel fibre/cementitious matrix interface[J]. Constr Build Mater, 2013, 40: 77–83.
- [22] XIE Y J, HILL C A S, XIAO Z F, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2010, 41(7): 806–819.
- [23] GANDHI J S, SINGH S, VAN OOIJ W J, et al. Evidence for formation of metallo-siloxane bonds by comparison of dip-coated and electrodeposited silane films[J]. J Adhes Sci Technol, 2006, 20(15): 1741–1768.
- [24] 朱平, 池颜海, 易笃韬, 等. 混杂钢纤维对钢纤维–超高性能混凝土界面黏结性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1669–1681.
ZHU Ping, CHI Yanhai, YI Dutao, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1669–1681.

- [25] 苟鸿翔, 朱洪波, 周海云, 等. 定向分布钢纤维对超高性能混凝土的增强作用[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1756–1764.
GOU Hongxiang, ZHU Hongbo, ZHOU Haiyun, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1756–1764.
- [26] LIU T J, LI K X, ZHOU A, et al. Atomic insight into the functionalization of cellulose nanofiber on durability of epoxy nanocomposites[J]. Nano Res, 2023, 16(2): 3256–3266.
- [27] ZHOU A, BÜYÜKÖZTÜRK O, LAU D. Debonding of concrete-epoxy interface under the coupled effect of moisture and sustained load[J]. Cem Concr Compos, 2017, 80: 287–297.
- [28] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2009, 106(38): 16102–16107.
- [29] KUNHI MOHAMED A, PARKER S C, BOWEN P, et al. An atomistic building block description of C-S-H—Towards a realistic C-S-H model[J]. Cem Concr Res, 2018, 107: 221–235.
- [30] ZHOU A, KANG J T, QIN R Y, et al. Weaving the next-level structure of calcium silicate hydrate at the submicron scale via a remapping algorithm from coarse-grained to all-atom model[J]. Cem Concr Res, 2024, 180: 107501.
- [31] WANG X Q, JIAN W, BUYUKOZTURK O, et al. Degradation of epoxy/glass interface in hygrothermal environment: An atomistic investigation[J]. Compos Part B Eng, 2021, 206: 108534.
- [32] JIN Z Q, LI S C, SONG H M, et al. Experimental and simulative study of bonding properties on fiber/epoxy interfaces by digital image correlation (DIC) technique and molecular dynamics[J]. Cem Concr Compos, 2022, 131: 104569.
- [33] ZHOU A, YU Z C, WEI H N, et al. Understanding the toughening mechanism of silane coupling agents in the interfacial bonding in steel fiber-reinforced cementitious composites[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(39): 44163–44171.
- [34] TAM L H, HE L, WU C. Molecular dynamics study on the effect of salt environment on interfacial structure, stress, and adhesion of carbon fiber/epoxy interface[J]. Compos Interfaces, 2019, 26(5): 431–447.
- [35] YU Z C, ZHOU A, NING W Y, et al. Molecular insights into the weakening effect of water on cement/epoxy interface[J]. Appl Surf Sci, 2021, 553: 149493.
- [36] HEINZ H, LIN T J, MISHRA R K, et al. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: The interface force field[J]. Langmuir, 2013, 29(6): 1754–1765.
- [37] JIAN W, LAU D. Understanding the effect of functionalization in CNT-epoxy nanocomposite from molecular level[J]. Compos Sci Technol, 2020, 191: 108076.
- [38] QIN R Y, ZHOU A, YU Z C, et al. Role of carbon nanotube in reinforcing cementitious materials: An experimental and coarse-grained molecular dynamics study[J]. Cem Concr Res, 2021, 147: 106517.
- [39] 国家标准化管理委员会. GB 175—2023 通用硅酸盐水泥[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- [40] 中国工程建设标准化协会. CECS 13—2009 纤维混凝土试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2010.
- [41] XU D S, TANG J H, HU X, et al. Influence of silica fume and thermal curing on long-term hydration, microstructure and compressive strength of ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. Constr Build Mater, 2023, 395: 132370.
- [42] PARK S, SCHULTEN K. Calculating potentials of mean force from steered molecular dynamics simulations[J]. J Chem Phys, 2004, 120(13): 5946–5961.
- [43] HUANG Y, WANG S-B. Hybrid adaptive neuro fuzzy inference system for optimization mechanical behaviors of nanocomposite reinforced concrete[J]. Adv Nano Res, 2022, 12(5): 515–527.
- [44] PANG B, ZHANG Y S, LIU G J, et al. Interface properties of nanosilica-modified waterborne epoxy cement repairing system[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(25): 21696–21711.

Interfacial Bonding Deterioration Mechanism of Steel Fiber-Ultra High Performance Concrete in Marine Environment

LI Kexuan, MAO Jinwang, LIU Tiejun, ZHOU Ao

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Intelligent and Resilient Structures for Civil Engineering,
Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, Chian)

Extended Abstract

Introduction The interfacial bonding properties between steel fibers and cementitious matrix under harsh marine environment are crucial for the mechanical properties and durability of UHPC. However, studies on the deterioration mechanism of the steel fiber-cementitious matrix interface in marine environments are insufficient. There is a lack of effective approaches to improve the interfacial bonding properties. This study provides novel approach to strengthen the interfacial transition zone and enhance the interfacial bonding properties using silane coupling agent (SCA). Based on molecular dynamics simulation and steel fiber pull-out test, the variation rules of bonding performance and debonding strength of steel fiber-matrix interface in UHPC under harsh marine environment were clarified. The microstructural variation, bonding network evolution and bonding trend of interfacial chemical bonds for the pristine and SCA-modified interfaces in the harsh marine environment were investigated. Based on this, the interfacial bonding degradation mechanism of the pristine and modified interfaces under marine chloride environment was revealed. This study is expected to provide theoretical basis and methodological support for optimizing and regulating the durability of UHPC in harsh marine environment.

Methods Based on molecular dynamics simulation, the variation of interfacial interaction energy and initial contact area before and after SCA modification in the harsh marine environment was calculated and the images of interfacial configurations in the marine

environment were captured. Using interface debonding simulation and steel fiber pull-out experiments, the load-displacement curves and interfacial fracture energy of pristine and SCA-modified interfaces were investigated during the debonding process in the marine environment. Microscopic morphology of interfacial transition zones in the marine environment was observed by scanning electron microscopy (SEM) and backscattered electron imaging (BSE). Moreover, molecular dynamics simulation was used to statistically characterize the evolution of the hydrogen bonding network in the interfacial region and to calculate the formation probability of chemical bonds during the interfacial debonding process.

Results and discussion The bonding property of the steel fiber-matrix interface under marine environment was severely damaged, where the initial contact area of the interface was significantly deteriorated. Compared to the dry environment, the initial contact areas of pristine and modified interfaces under the NaCl environment were reduced by 51.6% and 39.2%, respectively. Moreover, the interfacial transition zone around the SCA-modified steel fiber was dense. The interfacial bond strength and pull-out energy of the SCA-modified sample after seawater erosion were 23.6% and 21.3% higher than those of the pristine sample, respectively. The SCA modification can effectively enhance the adsorption effect between interfacial molecules and improve the denseness of the interfacial transition zone, thus improving the interfacial debonding strength.

The hydrogen bonding network within the pristine interface consists only of $\text{O}_{\text{CuO}}-\text{H}_{\text{CSH}}$ hydrogen bonds, while that within the SCA-modified interface consists of $\text{O}_{\text{APS}}-\text{H}_{\text{CSH}}$, $\text{O}_{\text{CSH}}-\text{H}_{\text{APS}}$ and $\text{N}_{\text{APS}}-\text{H}_{\text{CSH}}$ hydrogen bonds. The number of hydrogen bonds in the modified interface is over 2 times higher than that in the pristine interface. The high atomic compatibility between the cross-linked APS molecules and the C-S-H matrix leads to the formation of a variety of stable hydrogen-bonded connections in the interfacial region, which enhances interfacial bonding.

Under the marine environment, the bonding probability between the C-S-H matrix and water molecules in the pristine interface is higher than that between matrix and steel fibers. The bonding probability between the Cl^- and C-S-H matrix is much higher than that between the matrix and pristine steel fiber atoms in the dry environment. It is indicated that in marine environment, water molecules and aggressive ions are prone to intrude into the pristine interface, forming strong interactions with the interfacial materials and destroying the interfacial bonding between the steel fiber and matrix. Conversely, in the marine environment, the bonding probability between the modified steel fiber and the matrix is higher than that between the interfacial material and the water molecules. Specifically, in the NaCl environment, the bonding probability of silicon-oxygen covalent bonds between the cross-linked APS and the C-S-H matrix remains high. It is demonstrated that SCA modification facilitates the formation of a stable interfacial bonding network, enhancing the interfacial bonding properties and elevating the interfacial corrosion resistance to water molecules and aggressive ions.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as follows. 1) The marine chloride environment can seriously damage the integrity of the steel fiber-matrix interface and weaken the interaction energy between the steel fibers and matrix. The SCA modification can effectively enhance the adsorption effect for the interfacial molecules and improve the denseness of the interfacial transition zone, thus improving the interfacial debonding strength. 2) Strong interfacial bonding between the steel fiber and the matrix is achieved through the formation of hydrogen bonds. Water molecules in the erosive environment seize the initial hydrogen bonding sites, generating $\text{O}_{\text{water}}-\text{H}_{\text{CSH}}$, $\text{O}_{\text{CSH}}-\text{H}_{\text{water}}$ hydrogen bonds, breaking the bonding network connection between the steel fiber and the matrix. Moreover, Na^+ and Cl^- are easy to accumulate on the surface of C-S-H matrix, cutting the covalent bond connection between steel fiber and matrix, expanding the invasion channel of water molecules, and eventually exacerbating the interfacial deterioration. 3) Due to the rich type of hydrogen bonding and large number of hydrogen bonds between SCA-modified steel fibers and the matrix, a strong hydrogen bonding network connection is formed within the interface, which improves its resistance to water molecules and aggressive ions. Furthermore, in the SCA-modified interface, the cross-linked APS molecules can develop stable silicon-oxygen covalent bonds with the matrix, and its good compatibility with the matrix promotes the crosslinking of silicate chains in the interfacial zone. This leads to enhanced interfacial bonding properties and ultimately improved interfacial corrosion resistance to the harsh marine environment.

Keywords marine chloride environment; silane coupling agent; steel fiber-cementitious matrix interface; degradation mechanism; molecular dynamics