

复合盐蚀-冻融循环耦合作用下改性钢纤维超高性能 混凝土性能演变规律

秦 玲¹, 张先起¹, 鲍玖文¹, 高小建², 孙建伟¹

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 哈尔滨工业大学土木工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 中国西部地区海拔高、昼夜温差大、盐渍土广泛分布, 混凝土结构面临复合盐蚀-冻融循环耦合作用问题。为提高超高性能混凝土(UHPC)抗盐溶液冻融性能, 采用乙二胺四乙酸(EDTA)法改性钢纤维制备 UHPC, 研究了复合盐蚀-冻融循环耦合作用对 UHPC 纤维-基体界面粘结强度、拔出能以及 UHPC 相对动弹性模量、质量损失率、抗压强度、抗折强度等宏观性能的影响, 并利用 X 射线衍射分析、压汞法分析、扫描电子显微镜分析等测试分析了 UHPC 物相组成、微观结构特征演变规律, 揭示了 UHPC 性能劣化微观机理。此外, 基于二参数 Weibull 分布函数建立了 UHPC 冻融损伤模型。研究结果表明: EDTA 改性处理可提高 UHPC 的强度及纤维-基体界面粘结性能, 抑制微裂缝发展, 从而减缓冻融过程中 UHPC 相对动弹性模量、强度等性能的劣化速度, 减少质量损失, 提高了 UHPC 抗冻融性能。冻融损伤模型预测改性钢纤维 UHPC 在水冻和盐溶液冻融环境下抗冻融循环次数较普通钢纤维 UHPC 分别提高 26.8%和 6.1%。研究为西部寒冷盐渍土地区 UHPC 的耐久性设计提供了参考。

关键词: 超高性能混凝土; 改性钢纤维; 冻融循环; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TU528.572 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2026)08-2795-14

网络出版时间: 2026-07-09



中国西部地区海拔高、昼夜温差大且盐渍土分布广泛^[1, 2]。在此环境下, 混凝土结构往往因受到冻融循环、氯盐和硫酸盐侵蚀等多因素耦合作用影响, 出现表面酥化、钢筋锈蚀、表面砂浆层剥落等问题^[3]。这将导致结构寿命下降, 带来巨大经济损失, 制约西部大开发背景下基础设施建设的可持续发展。超高性能混凝土(UHPC)因其低孔隙率、高密度等特性, 展现出优越的力学性能和耐久性^[4, 5]。钢纤维的掺入可进一步提高 UHPC 的耐久性, 其纤维桥接作用能有效抑制冻融裂缝的扩展, 延缓损伤的累积^[6, 7]。试验结果表明, 钢纤维 UHPC 在经历 300 次冻融循环后质量损失率低于 0.5%^[8], 这一特性使其成为盐渍土地区恶劣环境下理想的材料。

钢纤维 UHPC 在寒冷盐渍土环境中的长期耐久性受限于纤维-基体界面弱化和基体自身腐蚀风

险, 存在纤维强度利用不充分的问题^[9, 10]。纤维改性可提高混凝土纤维-基体界面性能, 常见的纤维改性方法有磷化处理、硅烷偶联剂涂层、二氧化硅涂层、乙二胺四乙酸(EDTA)表面改性等^[11-17]。磷化法通过在钢纤维表面沉淀羟基磷灰石和透钙磷石增加其粗糙程度。改性后的钢纤维与水泥基体间的粘结强度和拔出能可分别提升 19.30%和 90.92%, 并展现出更好的耐腐蚀性能, 但改性过程中产生的富含磷离子的废液可能会造成环境问题^[11, 12]。孙庭超等^[13]利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)和 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)复合对钢纤维进行改性, 通过硅烷偶联剂中的氨基与水泥建立化学键连接来增强纤维-基体界面性能。结果表明, KH560 改性钢纤维能提高混凝土 7 d 的弯曲强度, 但 28 d 时会劣化钢纤维-基体界面, KH550 则呈现出与 KH560 相反的规律。Pi 等^[14]研究将纳米 SiO_2

收稿日期: 2025-08-07。 修订日期: 2025-09-11。

基金项目: 国家自然科学基金(52578293, U23A20661); 山东省自然科学基金(ZR2025MS707)。

第一作者: 秦 玲(1993—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 孙建伟(1991—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-08-07. Revised date: 2025-09-11.

First author: QIN Ling (1993—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: qinling@qut.edu.cn

Corr. author: SUN Jianwei (1991—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jianwei_68@126.com

应用在钢纤维表面, 纳米 SiO_2 也可以与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应, 增加在改性钢纤维–水泥界面的水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶量, 减少弱区形成的可能性, 在纤维–基体界面处形成更致密的微观结构。EDTA 表面改性基于引起钢纤维表面纵向剥落或在钢纤维表面沉淀 CaCO_3 颗粒, 来增加纤维表面粗糙程度, 提高纤维与基体的粘结性能^[15, 16]。

Woong 等^[16]的研究表明经过 6 h EDTA 改性, 纤维–基体界面粘结强度、拔出能可分别提升 29.02% 和 37.47%。Chun 等^[17]对比了多种改性方法, EDTA 表面改性可使混凝土拉伸强度提升 17.5%, 是最有效的方法之一。目前, 改性钢纤维 UHPC 的研究多局限于改性前后纤维–基体界面性能(如粘结强度、拔出能等)、UHPC 力学性能的变化对比。针对冻融作用下, 尤其是中国西部高盐渍环境特有的复合盐蚀($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ 共存)–冻融循环多因素耦合作用下, 改性钢纤维 UHPC 宏观耐久性的退化规律及其微观机理仍缺乏系统性研究。

因此, 针对以上研究不足, 本工作采用 EDTA 法改性钢纤维制备 UHPC, 探究 EDTA 改性对水冻、复合盐蚀–冻融循环耦合作用下纤维–基体界面粘结强度、拔出能以及 UHPC 相对动弹性模量、质量损失率、抗折强度、抗压强度等宏观性能的影响; 采用 X 射线衍射(XRD)分析、压汞法(MIP)分

析、扫描电子显微镜(SEM)分析等微观测试对 UHPC 基体物相组成、孔结构特征、微观形貌进行分析, 揭示 UHPC 劣化机理; 基于二参数 Weibull 分布建立复合盐蚀–冻融循环耦合作用下 UHPC 损伤模型, 量化冻融循环次数与性能衰减的关系, 预测 UHPC 性能, 为西部寒冷盐渍土地区改性钢纤维 UHPC 的耐久性设计与寿命评估提供理论依据和设计参考。

1 实验

1.1 原材料

试验采用的水泥为杨春山水牌 P·O 52.5 水泥, 硅灰采用的是山东博肯硅材料有限公司生产的产品, 两者的 X 射线荧光(XRF)化学成分测定结果如表 1 所示。图 1 为由激光粒度仪测定的水泥和硅灰的粒径分布, 两者的中值直径、最可几粒径分别为 2040 nm 和 556 nm、1280 nm 和 531 nm, 说明硅灰比水泥更细, 可细化颗粒间空隙, 进一步提高 UHPC 密实度。骨料采用 2 种细度不同的石英砂, 粗砂粒径为 212~425 μm , 细砂粒径为 106~212 μm 。钢纤维采用的是平直型钢纤维, 纤维直径为 0.2 mm, 长度为 13 mm, 其他物理性能如表 2 所示。减水剂为高性能聚羧酸减水剂, 减水率 28%。试验采用青岛地区市政自来水。

表 1 水泥、硅灰化学组成

Table 1 Chemical composition of cement and silica fume

w/%

Composition	w(SiO_2)/%	w(Al_2O_3)/%	w(Fe_2O_3)/%	w(CaO)/%	w(SO_3)/%	w(K_2O)/%	w(MnO)/%	w(P_2O_5)/%	w(MgO)/%	w(LOI)/%
Cement	19.62	5.96	3.34	61.80	3.50	0.75	0.21	0.12	4.00	0.70
Silica fume	91.10	0.56	3.01	0.61	0.40	2.22	0.09	0.04	0.48	1.49

w is mass fraction.

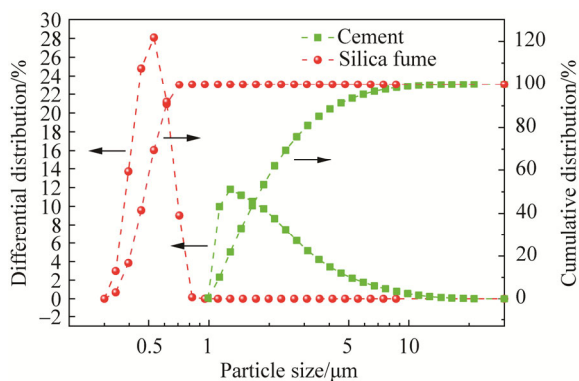


图 1 水泥、硅灰粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of cement and silica fume

1.2 钢纤维表面改性

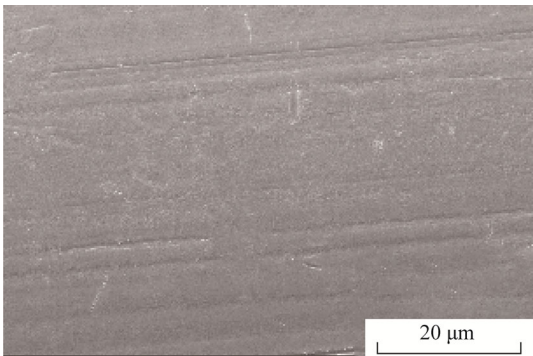
钢纤维改性方法如下: 在室温(约 20 $^{\circ}\text{C}$)条件

下, 分别配制 0.05 mol/L CaCl_2 和 0.05 mol/L NaCO_3 溶液, 并在 Na_2CO_3 溶液中添加 1% (质量分数)的 EDTA。随后, 将 Na_2CO_3 与 CaCl_2 溶液按 1:1 体积比混合, 配置改性溶液。将钢纤维于此溶液中浸泡 6 h, 再用蒸馏水洗净。改性后的钢纤维可以暂时储存在无水乙醇中^[18]。

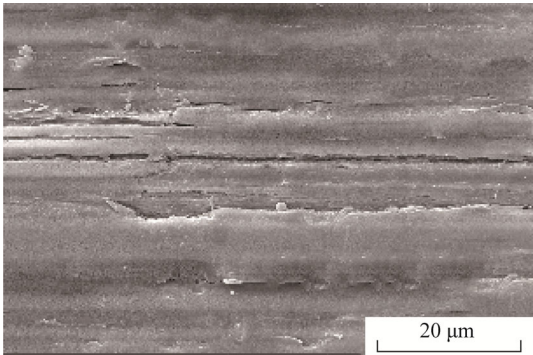
图 2 为钢纤维表面的 SEM 照片。由图 2 可见, 普通钢纤维表面较为光滑, 改性钢纤维表面出现纵向剥落, 粗糙程度明显提升, 这有助于改善纤维与基体粘结性能。其改性原理是借助钢纤维在电解质溶液中的电化学腐蚀和 EDTA 的螯合作用, 氧化 Fe、阻止铁锈的产生^[15–17]。同时, 因为冷拔工艺生产的钢纤维存在不均匀的塑性变形, 导致产生平行于纤维方向的残余应力^[16]。所以钢纤维在改性

表 2 钢纤维物理性能
Table 2 Physical properties of steel fibers

Diameter/mm	Length/mm	Aspect ratio	Density/(g·cm ⁻³)	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa
0.2	13	65	7.9	2850	200



(a) Ordinary steel fiber (×2000)



(b) Modified steel fiber (×2000)

图 2 钢纤维表面形貌
Fig. 2 Steel fiber morphology

溶液中氧化时，沿纵向发生纤维化现象，形成纵向沟槽^[18]。由图 3 钢纤维 XRD 衍射谱可见，EDTA 改性钢纤维表面并没有大量生成氧化铁。这是因为 EDTA 可络合 Fe²⁺、Cu²⁺，抑制铁锈和铜锈的产生^[15]。

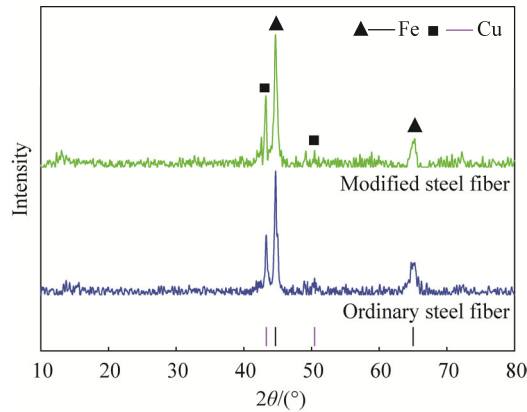


图 3 钢纤维 XRD 衍射图
Fig. 3 XRD pattern of steel fiber

1.3 配合比及试件制作

制备棱柱体、8 字形 2 种类型试件，40 mm×40 mm×160 mm 尺寸的棱柱体 UHPC 试件，用于测量相对动弹性模量、质量损失率、抗压及抗折强度等宏观性能，试验采用的水胶质量比为 0.17、胶砂质量比为 1.18，减水剂掺量为胶凝材料质量的 2%，钢纤维体积掺量为 2%，配合比具体见表 3。试件的成型与养护遵循《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)执行^[19]。8 字形试件用于纤维-基体界面性能测试，基体配合比同表 3，试块尺寸如图 4 所示。通过尺寸为 22.5 mm×22.3 mm×0.5 mm 的塑料片上的预留小孔固定纤维，每个试件设有 4 根钢纤维。将 6 mm 的钢纤维埋置于拔出段，其余部分则固定于固定端。固定端的钢纤维经 45°弯折处理，以增强纤维-基体界面的粘结性能。8 字形试件基体成型与养护方法同棱柱体试件。

表 3 超高性能混凝土(UHPC)配合比
Table 3 Mix proportion of ultra-high performance concrete (UHPC)

Cement	Silica fume	Coarse sand	Fine sand	Steel fiber	Water reducer	Water
857	257	755	188	158	22	176

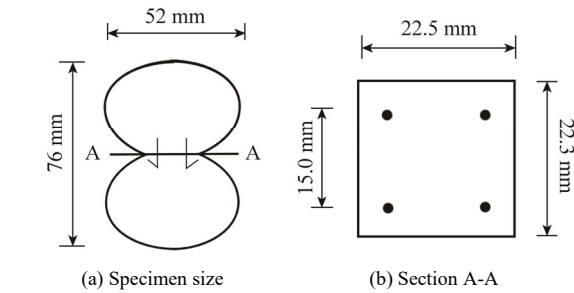


图 4 8 字形试块纤维布设
Fig. 4 Fiber layout in figure-8 specimen

1.4 试验方法

中国西部盐渍土和盐湖地区存在多种侵蚀离子，常见的有 SO₄²⁻、Cl⁻、Mg⁺、Na⁺等，其中 SO₄²⁻、Cl⁻破坏力最强。基于格尔木地区盐渍土中 SO₄²⁻、Cl⁻的实测含量(表 4)，本研究选择 133.6 g/L 的 NaCl 和 19.5 g/L 的 MgSO₄ 溶液模拟侵蚀环境，开展盐溶液冻融试验^[19]。

表 4 格尔木地区盐渍土中易溶盐离子含量^[20]Table 4 Soluble salt ion content in saline soil from Golmud region^[20]

Ion type	Component/(mg·kg ⁻¹)
Cl ⁻	81 016
HCO ₃ ⁻	181
SO ₄ ²⁻	15 648
CO ₃ ²⁻	59
Ca ²⁺	5840
Mg ²⁺	397
Na ⁺ +K ⁺	22 887
Total	126 028

参考国标《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2024)^[21], 采用快冻法开展水冻和盐溶液冻融试验。[注: 采用相同快速冻融制度与不同浸泡介质(复合盐溶液与纯水)的对比方案, 其核心目标并非直接比较 2 种介质中试件的绝对破坏程度, 而是通过严格控制变量的横向对比策略, 揭示盐渍土环境中典型侵蚀离子与冻融循环耦合作用的损伤机制, 揭示盐分存在所带来的附加损伤效应]试块经标准养护 24 d 后浸水 4 d, 随后进行水冻、盐溶液冻融试验。单次冻融循环包含 2.5 h 冻结和 1.5 h 溶解阶段, 每隔 25 次冻融循环测量相对动弹性模量和质量, 每隔 50 次冻融循环测量抗压、抗折强度, 每隔 250 次冻融循环测量纤维拉拔的粘结应力-滑移曲线, 直至 500 次冻融结束。具体测试方法如下:

1) 纤维-基体界面粘结性能

纤维-基体界面粘结性能通过华龙测试生产的 WDW-50C 型电子万能试验机测试, 每组测试 6 个试块取平均值, 设置拔出速率为 0.5 mm/min, 采用 4 根钢纤维全部从拔出端拔出的试验数据, 进行纤维-基体界面粘结强度与拔出能的计算, 粘结强度计算如式(1)所示。

$$\tau_f = \frac{p_{\max}}{n\pi d_f l_e} \quad (1)$$

式中: τ_f 为纤维-基体粘结强度, MPa; $p_{\max}$ 为拔出-位移曲线上的最大值, N; n 为纤维根数; d_f 和 l_e 为纤维直径和嵌入长度, mm。

拔出能计算如式(2)所示。

$$W_p = \frac{1}{n} \int P(s) ds \quad (2)$$

式中: W_p 为拔出能, mJ; $P(s)$ 为在位移 s (mm) 处的拔出力。

2) 相对动弹性模量和质量损失

参考《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方

法标准》(GB/T50082—2024)^[21], 分别采用精度为 0.1 g 的计重电子秤和 1 Hz 的 NM-4A 型混凝土动弹性测定仪进行质量损失和相对动弹性模量测量, 每组以 3 个试件的质量损失和相对动弹性模量的试验结果的算术平均值作为测定值。

相对动弹性模量的计算公式为式(3)。

$$P_c = \frac{v_N^2}{v_0^2} \times 100\% \quad (3)$$

式中: P_c 为冻融循环后混凝土的相对动弹性模量; v_N 为冻融 N 次后混凝土的超声波波速, m/s; v_0 为冻融前混凝土的超声波波速, m/s。

3) 强度

参考《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)^[19], 采用 DTE-300 抗压抗折一体机进行 UHPC 抗压和抗折强度测试。抗折强度测试过程中以 (50±10) N/s 的速率均匀加荷, 直至试件折断; 抗压强度测试过程中以 (2400±200) N/s 的速率均匀加荷, 直至试件破坏。每组设置 3 个平行试件。对每个试块进行 1 次抗折强度、2 次抗压强度测试, 由此获得 3 个抗折强度值和 6 个抗压强度值。抗折强度确定: 若 3 个抗折强度值中有 1 个超过平均值的±10%, 则予以剔除, 取其余 2 个值的平均值作为结果; 如有 2 个值超出平均值的±10%, 则该组结果以剩余 1 个值为准。抗压强度确定: 以 6 个测定值的算术平均值作为抗压强度结果。如 6 个值中有 1 个超出平均值的±10%, 则剔除该值, 以其余 5 个的平均值作为结果; 如 5 个值中再有超过其平均值±10%的, 则该组结果作废。如 6 个值中有 2 个或更多超出平均值的±10%, 该组结果作废。

4) 物相组成与微观结构

对冻融前后的 UHPC 试件取样, 采用无水乙醇终止水化。用于 XRD 测试的混凝土样品经破碎、研磨过筛、烘干等步骤, 选择粒径小于 75 μm 的粉末。用于 XRD 测试的钢纤维样品, 首先利用无水乙醇对其进行清洗, 以去除表面油污及其他污染物。随后将纤维样品整齐、平行排列, 使其尽可能形成一个平整的检测平面进行测试。利用岛津 XRD-6100 衍射仪进行 XRD 测试, 采用 40 kV 和 40 mA 下的 Cu-K_α 辐射, 扫描角度范围为 5°~70°。对于 MIP 测试, 将样品破碎成 3~5 mm 的小块, 置于 60 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 以排除水分对孔隙测试的干扰。利用麦克 9620 MIP 测试仪进行孔结构的分析, 测试压力位 4.2×10⁸ Pa。对于 SEM 测试选取 3~5 mm 块状样品, 经真空干燥后对其新

鲜断面进行喷金处理, 利用蔡司 Sigma300 扫描电子显微镜对镀金的样品进行测试。

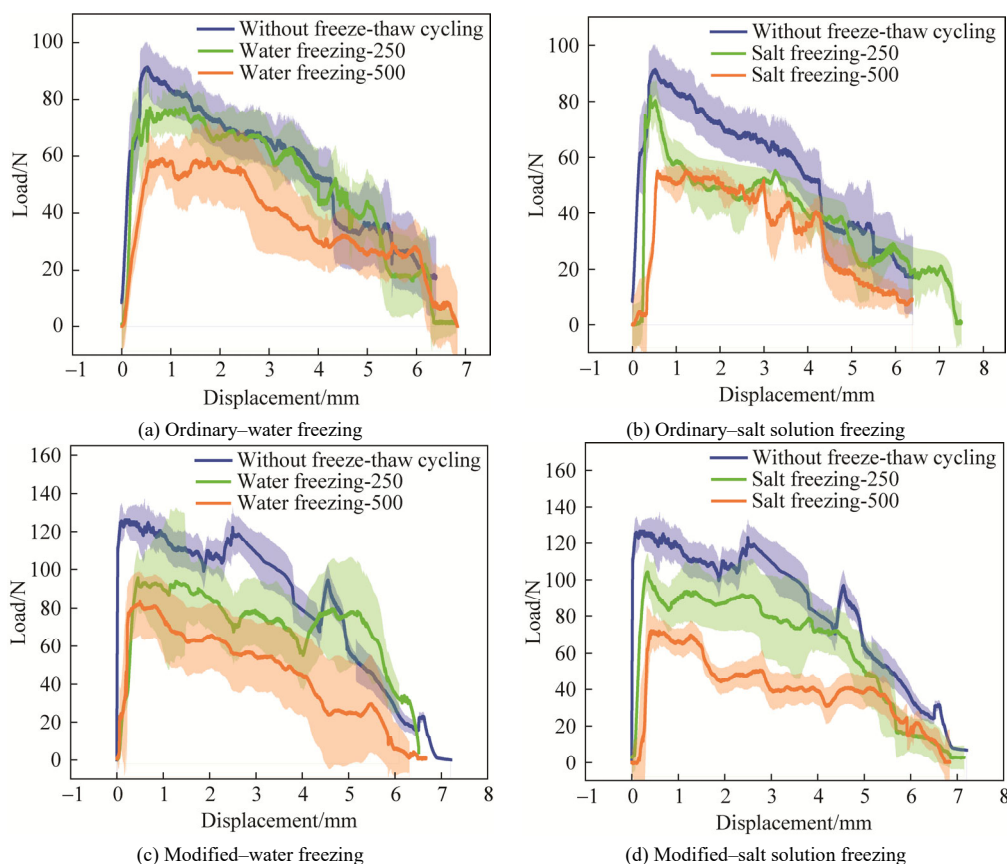
2 结果与讨论

2.1 纤维-基体粘结性能

水冻与盐溶液冻融期间, 纤维-基体的粘结应力-滑移曲线、粘结强度和拔出能的演变如图 5 和图 6 所示。由图 5 可见, 纤维改性处理有效提高了纤维-基体粘结刚度。该粘结刚度随冻融循环次数的增加而逐渐下降, 且下降速度呈现先慢后快的趋势。由图 6 可见, EDTA 法改性处理使得改性纤维-基体界面粘结强度和拔出能较未改性前分别提升 22.2% 和 66.7%。表 5 总结了不同冻融循环次数之后界面粘结强度和拔出能降幅, 纤维-基体粘结强度和拔出能随着冻融循环次数的增多持续降低。普通钢纤维和改性钢纤维与基体的界面粘结强度方面: 250 次水冻后分别下降 21.7% 和 16.3%、500 次水冻后分别下降 40.4% 和 27.8%、250 次盐溶液冻融后分别下降 22.9% 和 16.7%、500 次盐溶液冻融后分别下降 41.3% 和 39.3%。普通钢纤维和改性钢纤维与基体的拔出能方面: 250 次水冻后分别下降 6.4%

和 20.4%、500 次水冻后分别下降 29.7% 和 50.6%、250 次盐溶液冻融后分别下降 18.9% 和 26.9%、500 次盐溶液冻融后分别下降 40.5% 和 54.2%。

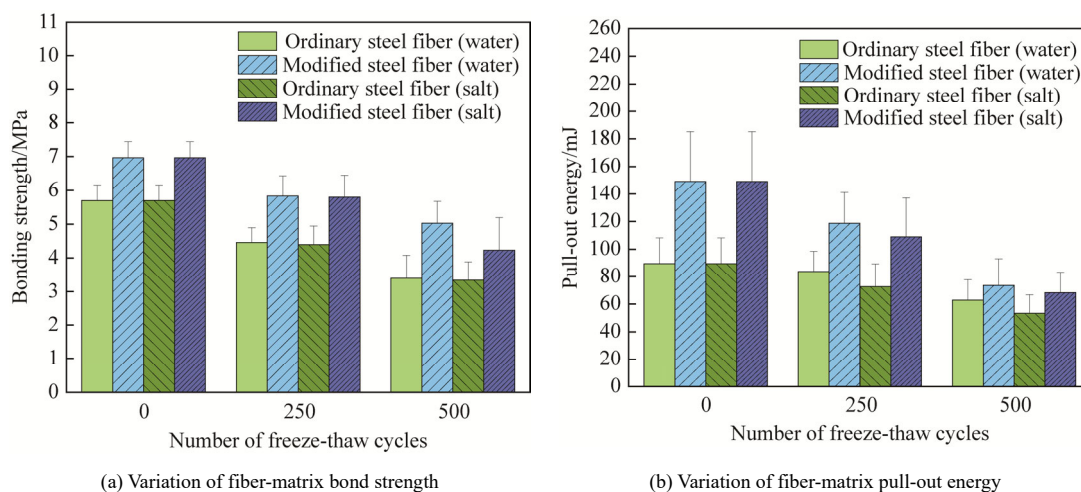
实验结果表明, 钢纤维改性提高了钢纤维-基体粘结刚度, 抑制了冻融循环过程中界面粘结强度的降低, 这是由于改性钢纤维与基体之间形成的更强机械锚固作用^[15-18]。然而, 同环境下改性钢纤维拔出能的降幅高于普通钢纤维。这是由于纤维表面的铜镀层较薄, 在微纤维剥离过程中易被破坏, 从而暴露出内部的铁基体, 导致钢纤维抗锈蚀性能下降。在冻融循环作用下, 锈蚀会引发纤维直径的进一步缩减与刚度降低, 这种劣化是在改性本身造成的直径减小基础上的叠加。这将削弱纤维与基体在发生较大滑移后的粘结性能^[17]。但总体来说改性钢纤维的拔出能仍高于未改性钢纤维拔出能。盐溶液冻融环境下纤维-基体界面粘结强度和拔出能的降幅高于水冻环境, 复合盐侵蚀与冻融循环耦合作用导致了更严重的 UHPC 性能损伤。此外, 纤维-基体界面粘结强度和拔出能下降速度均呈现先慢后快的趋势, 与冻融作用下 UHPC 力学性能的变化规律相符^[21]。



Color range is mean $\pm$ standard deviation.

图 5 冻融循环作用下粘结应力-滑移曲线变化

Fig. 5 Variation of bond stress-slip curves under freeze-thaw cycles



(a) Variation of fiber-matrix bond strength

(b) Variation of fiber-matrix pull-out energy

图 6 冻融循环作用下纤维-基体粘结强度和拔出能变化

Fig. 6 Variation of fiber-matrix bond strength and pull-out energy under freeze-thaw cycles

表 5 粘结强度和拔出能降幅

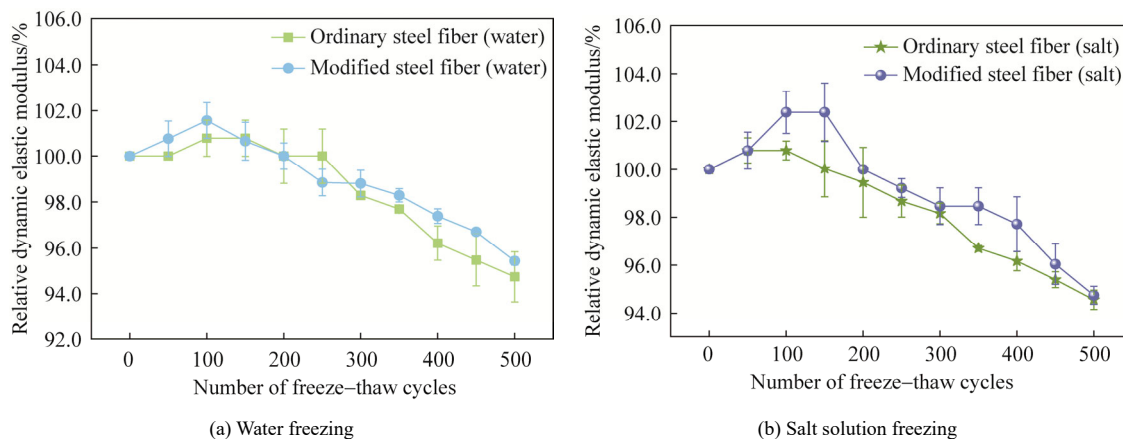
Table 5 Reduction in bond strength and pull-out energy

Freeze-thaw cycle number	Reduction amplitude of bond strength		Reduction amplitude of pull-out energy	
	250 cycles	500 cycles	250 cycles	500 cycles
Ordinary steel fiber (water)	21.7%	40.4%	6.4%	29.7%
Modified steel fiber (water)	16.3%	27.8%	20.4%	50.6%
Ordinary steel fiber (salt)	22.9%	41.3%	18.9%	40.5%
Modified steel fiber (salt)	16.7%	39.3%	26.9%	54.2%

2.2 相对动弹性模量与质量损失率

相对动弹性模量和质量损失率可分别反映 UHPC 内部和外部损伤情况,是评估 UHPC 耐久性的重要指标^[22]。冻融过程中 UHPC 相对动弹性模量变化曲线如图 7 所示。由图 7 可见, UHPC 的相对动弹性模量在水冻及盐溶液冻融过程中均呈现出先增大后减小的变化趋势。试块经过 100 次冻融循环后相对动弹性模量达到峰值,普通钢纤维 UHPC

和改性钢纤维 UHPC 的相对动弹性模量在水冻环境下的增幅分别为 0.78%和 1.57%,在盐溶液冻融环境下的增幅分别为 0.79%和 2.38%。这是由于在冻融初期硫酸盐与水泥水化产物[如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化铝酸钙]反应生成适量的钙矾石和石膏,填充 UHPC 孔隙并细化孔结构。同时,未水化水泥颗粒继续水化,生成更多 C-S-H 凝胶,短期内提升了 UHPC 密实度和相对动弹性模量等性能^[23]。



(a) Water freezing

(b) Salt solution freezing

图 7 冻融循环作用下相对动弹性模量变化

Fig. 7 Variation of relative dynamic elastic modulus under freeze-thaw cycles

随后, 相对动弹性模量开始持续降低, 衰减阶段呈现先慢后快的特征。普通和改性钢纤维 UHPC 的相对动弹性模量经过 500 次水冻分别下降 5.26% 和 4.57%, 经过 500 次盐溶液冻融分别下降 5.44% 和 5.25%。改性钢纤维 UHPC 相对动弹性模量下降速度较普通钢纤维 UHPC 慢, 盐蚀作用加剧了 UHPC 相对动弹性模量的降低。冻融过程中 UHPC 质量损失率如图 8 所示。经过 500 次水冻, 普通钢纤维 UHPC 和改性钢纤维 UHPC 质量分别下降 0.46% 和 0.45%。经过 500 次盐溶液冻融, 普通钢纤维 UHPC 和改性钢纤维 UHPC 质量分别下降 0.50% 和 0.48%。这与相对动弹性模量的变化具有一致性。

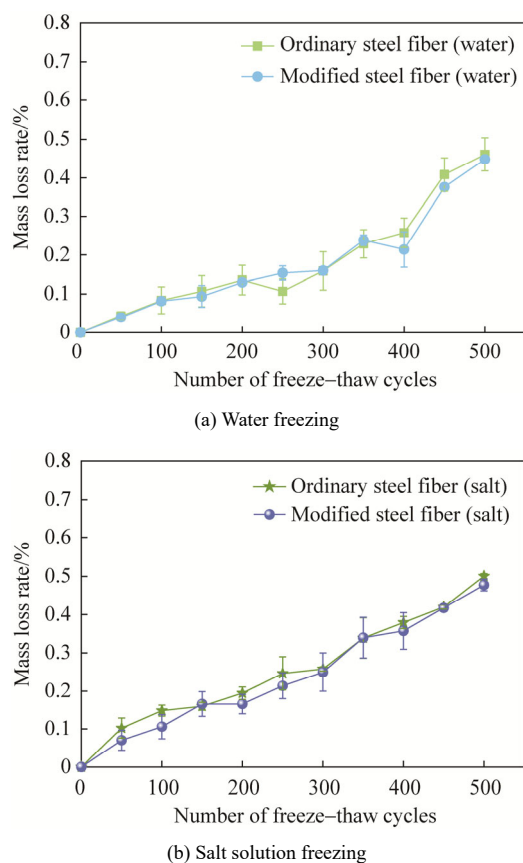


图 8 冻融循环作用下质量损失率变化

Fig. 8 Variation of mass loss rate under freeze-thaw cycles

依据静水压理论假说, UHPC 孔隙水结冰带来体积膨胀, 膨胀力使未冻结的水产生移动对孔壁形成静水压力, 造成 UHPC 内部微裂缝随着冻融的进行不断出现、发展^[24]。渗透压理论认为, 低温下孔隙水结冰膨胀, 迫使未冻水向周围迁移并形成渗透压, 若渗透压超过 UHPC 抗拉界限, 会引发裂缝的产生和发展, 最终造成混凝土内部劣化^[25]。随之而

来的就是 UHPC 相对动弹性模量的下降和质量损失。复合盐不仅会加剧冻胀应力, 还通过化学侵蚀进一步劣化 UHPC 结构。随着侵蚀龄期的不断增加, SO_4^{2-} 与水泥水化产物反应生成过量的膨胀性钙矾石和石膏, 导致内部应力累积, Mg^{2+} 还会与 C-S-H 凝胶反应, 破坏胶凝结构^[26]。Cl⁻除了加速 UHPC 中钢纤维锈蚀外, 还会降低冰点, 使更多水分反复冻融^[27]。此外, 盐溶液的高离子浓度加剧渗透压, 促进微裂纹扩展, 而盐结晶压力进一步损伤孔隙结构^[28]。因此, 盐溶液冻融耦合作用比水冻具有更强的物理-化学协同破坏效应, 使 UHPC 性能劣化更严重。然而, 如 2.1 节所讨论, EDTA 改性可提高纤维-基体界面粘结强度, 继而提高了微裂缝发生不稳定扩展的极限拉应力, 让网状分布的钢纤维更好的限制微裂缝的产生和发展, 减缓了 UHPC 性能的劣化^[15-17]。

2.3 强度

水冻与盐溶液冻融作用下 UHPC 的抗压强度、抗折强度变化曲线如图 9 和图 10 所示。由图 9 和

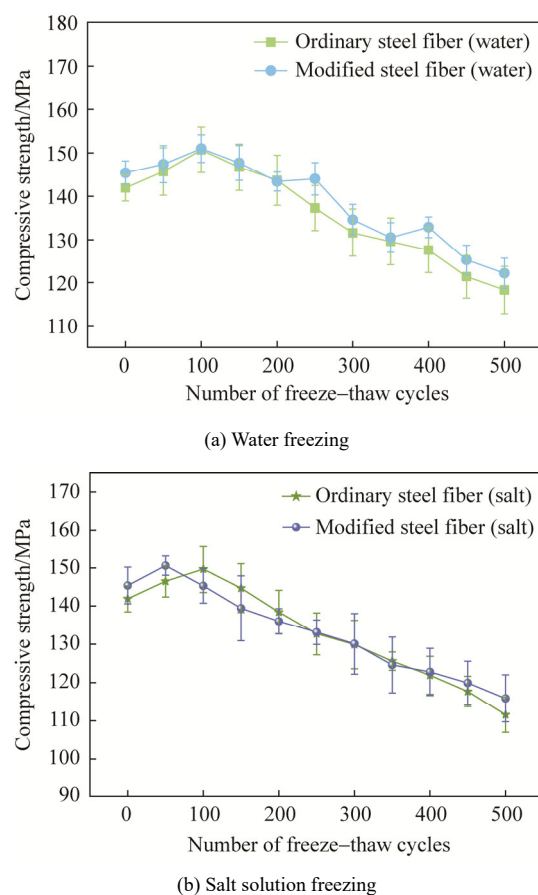
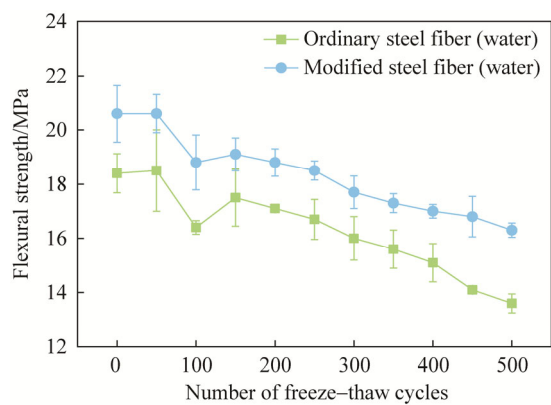
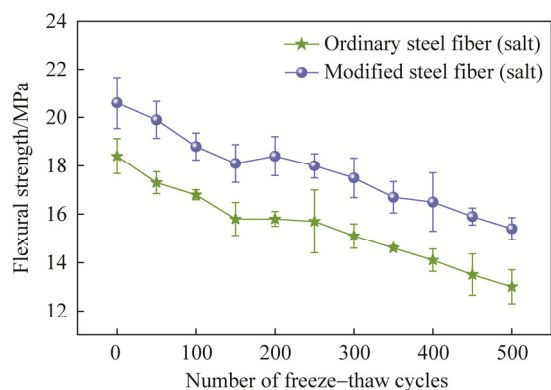


图 9 冻融循环作用下抗压强度变化

Fig. 9 Variation of compressive strength under freeze-thaw cycles



(a) Water freezing



(b) Salt solution freezing

图 10 冻融循环作用下抗折强度变化

Fig. 10 Variation of flexural strength under freeze-thaw cycles

图 10 可见, 钢纤维改性提高了 UHPC 强度, 使其冻融前抗压强度、抗折强度分别提升 2.5%、12.0%。随着冻融循环的进行, UHPC 的抗压强度先升高后降低, 抗压、抗折强度均呈现先慢后快的衰减特征, 这与 2.1 节和 2.2 节的性能变化规律一致。经过 500 次水冻, 普通 UHPC 和改性 UHPC 的抗压强度分别下降 16.6% 和 16.0%, 抗折强度分别下降 26.1% 和 20.6%; 经过 500 次盐溶液冻融, 普通 UHPC 和改性 UHPC 的抗压强度分别下降 21.4% 和 20.3%, 抗折强度分别下降 29.3% 和 25.2%。改性钢纤维 UHPC 的强度降幅低于普通钢纤维 UHPC, 盐溶液冻融环境下 UHPC 的强度下降幅度更大。结合 2.1 节和 2.2 节内容, 盐溶液冻融耦合作用加速了 UHPC 性能劣化, 纤维改性有效提高纤维与基体的粘结强度, 改善纤维桥接作用, 有助于增强 UHPC 的强度及耐久性能。

2.4 物相组成与微观结构

2.4.1 XRD 分析 普通、改性钢纤维 UHPC 未经冻融、500 次盐溶液冻融、500 次水冻后 XRD 衍射谱如图 11 所示。由图 11 可见, 未冻融 UHPC 中

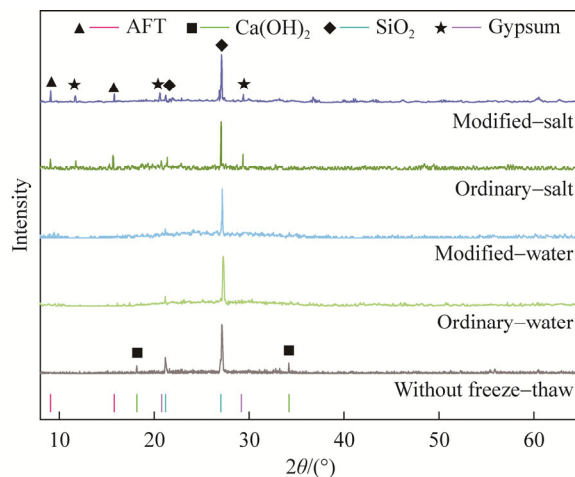
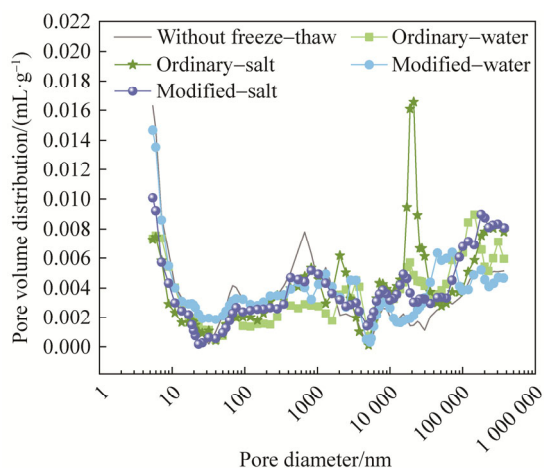


图 11 XRD 衍射谱

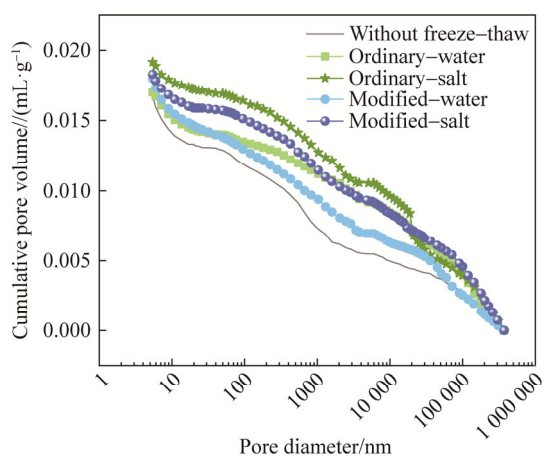
Fig. 11 XRD diffraction pattern

主要存在水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 等物相, SiO_2 源于制备过程中添加的石英砂。UHPC 在水冻环境下, 并未生成能显著影响 UHPC 性能的化学产物, UHPC 性能下降主要是因为静水压和渗透压的影响。在盐溶液冻融环境下, SO_4^{2-} 与水化铝酸钙、氢氧化钙反应生成钙矾石、石膏等膨胀性产物^[29]。此外, 低浓度的 Cl^- 可与 C_3A 反应生成 Friedel 盐, 释放 Al^{3+} , 间接促进钙矾石生成^[30]。在反应初期, 适量膨胀性产物可填充孔隙、提高 UHPC 密实度, 但随着数量增加, 其产生的膨胀应力将会导致裂缝的产生与发展, 造成前面所探讨的 UHPC 性能下降。

2.4.2 MIP 分析 图 12 为普通、改性钢纤维 UHPC 未经冻融、500 次水冻、500 次盐溶液冻融后的 MIP 曲线, 由此统计出的孔隙率、孔径分布结果如图 13 所示。吴中伟^[31]认为 20 nm 以下的孔为无害孔, 20~50 nm 的孔为少害孔, 50~200 nm 的孔为有害孔, 200 nm 以上的孔为多害孔, 影响混凝土宏观性能的主要为 50 nm 以上的孔。由图 13 可见, 冻融循环导致 UHPC 孔隙率增加, 盐溶液冻融较水冻孔隙率高, 而改性钢纤维 UHPC 较普通钢纤维 UHPC 表现出较低的孔隙率(图 13a)。具体的, UHPC 在冻融前的孔隙率为 3.89%, 经过 500 次水冻后普通钢纤维 UHPC、改性钢纤维 UHPC 孔隙率分别为 4.07%、4.04%, 经过 500 次盐溶液冻融后孔隙率分别为 4.50%、4.25%。此外, 冻融循环导致 UHPC 中大于 200 nm 的多害孔的数量增多(图 13b), 具体的, 与未经冻融 UHPC 相比, 经过 500 次水冻后, 普通钢纤维、改性钢纤维 UHPC 中多害孔分别增加 22.0% 和 5.7%; 经过 500 次盐溶液冻融后, 多害孔分别增加 43.9% 和 30.1%。在冻融循环过程中, 微裂



(a) Differential porosity curve



(b) Cumulative porosity curve

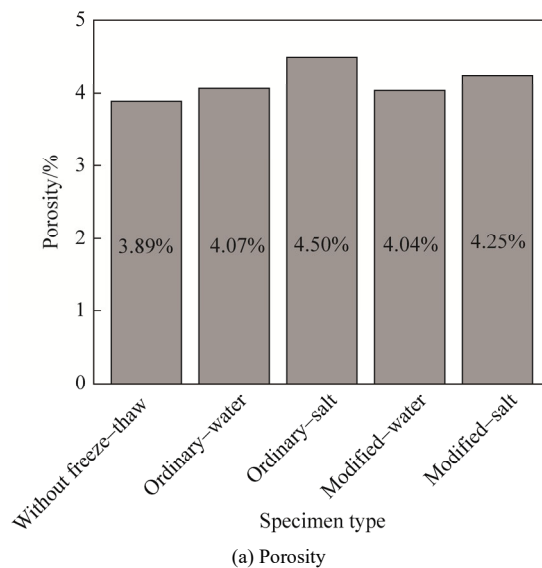
图 12 UHPC MIP 分析结果
Fig. 12 UHPC test block MIP

缝扩展造成的孔隙率和多害孔占比的双重提升,是 UHPC 性能劣化的重要原因。与水冻相比,盐溶液冻融产生的膨胀性产物加剧了 UHPC 中裂缝的产生与发展,导致了多害孔数量的增多及孔隙率的增大,而纤维改性可有效减缓 UHPC 在冻融环境下的孔结构劣化,提升了 2.1~2.3 节所探讨的 UHPC 强度等性能。

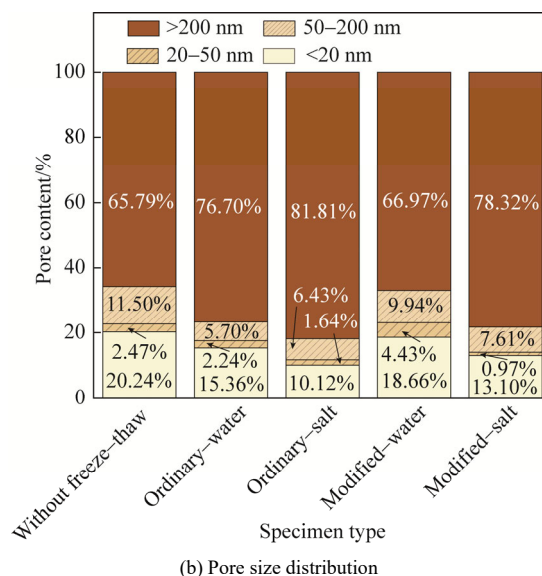
2.4.3 SEM 分析 图 14 展示了钢纤维拔出后的微观形貌,改性钢纤维与基体脱粘时,更多附着在纤维表面的薄弱基质被携带出来。这证明改性钢纤维同水泥基体之间建立了更紧密的连接^[32],从而导致 2.1 节所探讨的纤维-基体粘结强度的增加。

普通、改性钢纤维 UHPC 未经冻融、500 次盐溶液冻融、500 次水冻后的微观形貌如图 15 所示。由图 15 可见,冻融循环前, UHPC 虽有少量原生微孔隙、裂纹,但整体结构致密(图 15a 和图 15b)。经过 500 次水冻循环,在静水压和渗透压的作用下,

UHPC 结构中的微裂缝增多并出现少量剥落(图 15c 和图 15d)。经过 500 次盐溶液冻融循环,石膏、钙矾石逐渐在孔隙内壁填充并产生膨胀应力,在应力作用下,微裂缝不断生成、发育(图 15e 和图 15f)。此外,对比图 15b、图 15d、图 15f 与图 15a、图 15c、图 15e 可以发现改性钢纤维能有效限制微裂缝的产生和发展,改性钢纤维 UHPC 基体整体致密程度高于普通钢纤维 UHPC,从而使前面所探讨的 UHPC 强度等性能提升。



(a) Porosity



(b) Pore size distribution

图 13 UHPC 孔结构参数
Fig. 13 UHPC hole structure parameters

综上, EDTA 改性处理显著增加钢纤维表面粗糙度,有利于钢纤维与基体之间形成更强的机械锚固作用。这将提升纤维-基体粘结性能,提高微裂缝发生扩展所需的拉应力,从而更有效地限制微裂缝的产生和发展,最终改善混凝土的抗冻融性能。

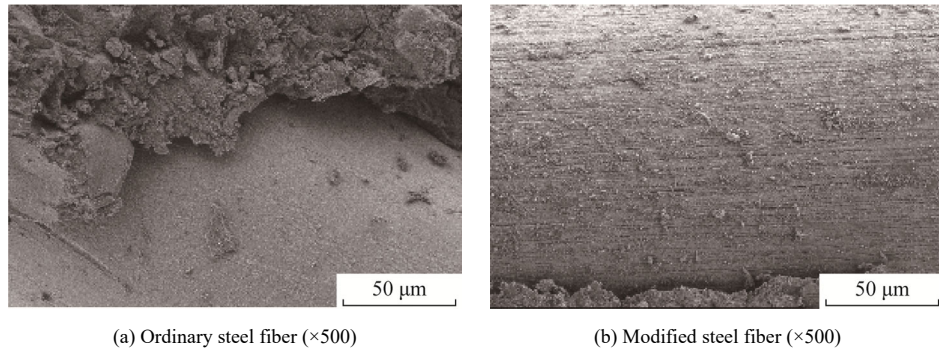


图 14 拔出钢纤维微观形态
Fig. 14 Microscopic morphology of pull-out steel fibers

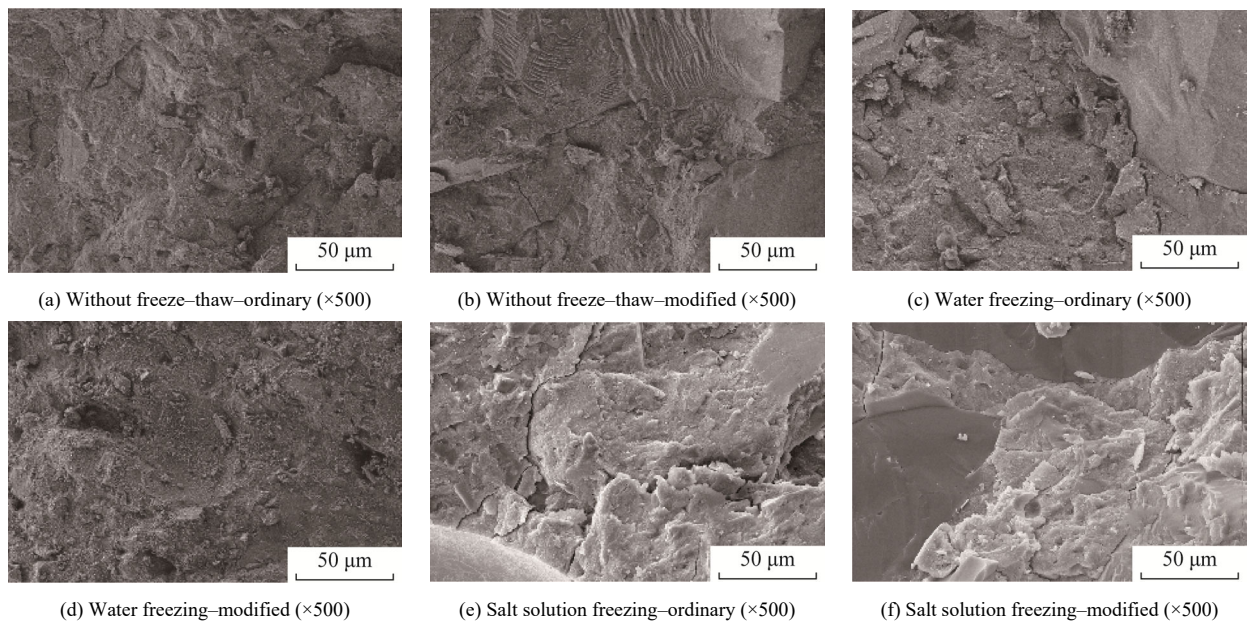


图 15 不同侵蚀环境 UHPC 基体微观形貌
Fig. 15 Microscopic morphology of UHPC matrix in different erosion environments

2.5 基于 Weibull 分布的 UHPC 冻融损伤模型

由瑞典工程师 Weibull 提出的 Weibull 分布是一种连续概率分布，由于其能够以小样本准确、可靠地进行预测而被广泛应用在可靠性工程、生存分析等领域^[33, 34]。故本工作采用二参数 Weibull 分布来描述 UHPC 的冻融损伤模型。

$F(n)$ 为经历 n 次冻融循环的累计分布函数，也就是 n 次冻融循环后 UHPC 的失效概率[式(4)]。

$$F(n) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{n}{\eta} \right)^\beta \right] \quad (4)$$

式中： η 为尺寸参数； β 为形状参数。

目前针对 UHPC 损伤有多种评价标准，但考虑到实际工程中的获取难度，采用 UHPC 的动弹性模量作为评价冻融损伤程度的指标，并假设 UHPC 在冻融循环过程中裂缝的产生与发展均匀且各向

同性^[34]。冻融损伤度 D 的定义如式(5)所示。

$$D(n) = \frac{E_0 - E(n)}{E_0} = 1 - E_n \quad (5)$$

式中： $D(n)$ 为 UHPC 经过 n 次冻融后的损伤度； E_0 为 UHPC 未经冻融时的动弹性模量； $E(n)$ 为 UHPC 经过 n 次冻融后的动弹性模量； E_n 为 UHPC 经过 n 次冻融后的相对动弹性模量。

当 UHPC 冻融破坏失效时，其失效概率 $F(n)=1$ ，损伤度 $D(n)=1$ ，二者在物理含义上具有一定的一致性。故可将 UHPC 的失效概率与损伤度进行等效处理，即：

$$F(n) = D(n) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{n}{\eta} \right)^\beta \right] \quad (6)$$

为了便于分析和计算，对式(6)取 2 次自然对数，将式(6)转化为线性形式，即：

$$\ln \left[\ln \frac{1}{1-D(n)} \right] = \beta \ln n + \beta \ln \left(\frac{1}{\eta} \right) \quad (7)$$

设 $W = \ln \left[\ln \frac{1}{1-D(n)} \right]$ 、 $V = \ln n$ 、 $C = \beta$ 、

$D = \beta \ln \left(\frac{1}{\eta} \right)$, 再通过线性拟合等手段计算 C 、 D 、 η 、 β 值, 得到 UHPC 冻融损伤演化情况。

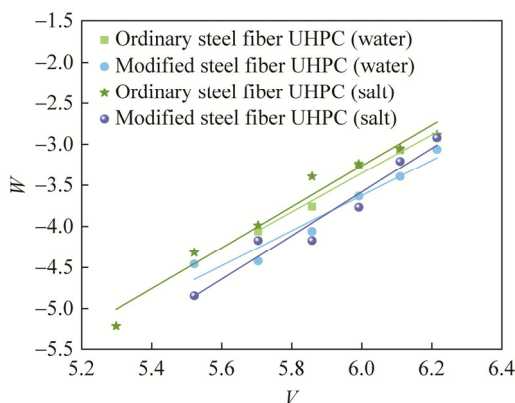
表 6、图 16 分别为 Weibull 分布函数特征参数、UHPC 分布函数参数相关性。各组 UHPC 拟合方程的拟合系数(R^2)均大于 0.94, 模型预测值和实际观测值的均方根误差(RMSE)不超过 20.1, 说明模型对数据的拟合程度较高、预测能力相对可靠^[34]。图 17 为依据 Weibull 得到的 UHPC 冻融损伤演化情况。依据《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2024)^[21], 将相对动弹性模量下降至 60%, 即 $F(n)=D(n)=0.4$ 作为试块失效破坏的临界值。

表 6 Weibull 分布函数特征参数

Table 6 Characteristic parameters of Weibull distribution function

Samples	C	D	R^2	RMSE
Ordinary steel fiber UHPC (water)	2.347	-17.435	0.973 1	12.5
Modified steel fiber UHPC (water)	2.132	-16.415	0.943 8	18.6
Ordinary steel fiber UHPC (salt)	2.486	-18.182	0.966 3	19.4
Modified steel fiber UHPC (salt)	2.650	-19.481	0.949 3	20.1

Note: $C = \beta$, β is the shape parameter, $D = \beta \ln \left(\frac{1}{\eta} \right)$, R^2 is the coefficient of determination, RMSE is the root mean square error.



Note: $W = \ln \left[\ln \frac{1}{1-D(n)} \right]$, $V = \ln n$, D is the intercept of the fitted curve, n is the number of freeze-thaw cycles.

图 16 UHPC 分布函数参数相关性

Fig. 16 Correlation of distribution function parameters in UHPC

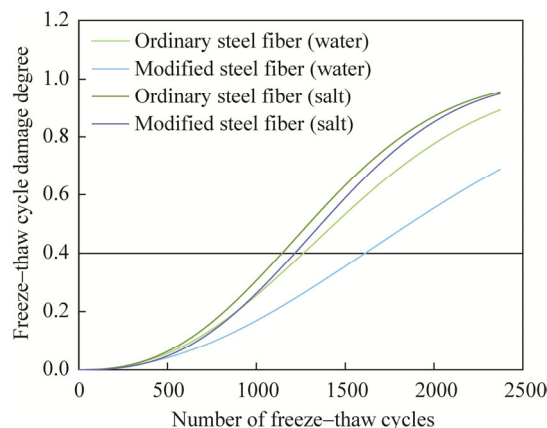


图 17 UHPC 冻融损伤演化

Fig. 17 Damage evolution of UHPC under freeze-thaw cycles

依据 Weibull 模型的预测, 改性钢纤维 UHPC 和普通钢纤维 UHPC 将在分别经历 1610 次和 1270 次水冻循环、1220 次和 1150 次盐溶液冻融循环时达到临界值。在 2 种冻融环境中, 盐溶液冻融环境下的试块更早失效, 与普通 UHPC 相比, EDTA 改性钢纤维 UHPC 在水冻、盐溶液冻融环境下抗冻融次数分别提升 26.8%、6.1%, 纤维改性有效提升 UHPC 抗冻融性能, 使 UHPC 表现出更佳的耐久性。

3 结论

1) 经 EDTA 改性的钢纤维与未冻融 UHPC 基体间粘结强度和拔出能较改性前分别提高 22.2%和 66.7%, 且改性钢纤维与 UHPC 基体间粘结强度和拔出能在 500 次水冻/盐溶液冻融过程中均优于普通钢纤维。

2) 经 EDTA 改性的钢纤维可显著提高 UHPC 的力学性能和抗冻融性能, 使未冻融 UHPC 抗压强度提高 2.5%, 抗折强度提升 12.0%。盐溶液冻融较水冻加剧了 UHPC 性能劣化, 经过 500 次水冻/盐溶液冻融后, 改性钢纤维 UHPC 在抗折强度、抗压强度、相对动弹性模量、质量损失率、孔隙率等方面的表现均明显优于普通钢纤维 UHPC。

3) 基于二参数 Weibull 分布的冻融损伤模型表明, 改性钢纤维 UHPC 在水冻、盐溶液冻融环境中抵抗冻融循环次数较普通钢纤维 UHPC 分别提高 26.8%和 6.1%。

参考文献:

- [1] 张明, 邹笃建, 刘铁军, 等. 高原地区混凝土特殊服役环境时空特性分析与区划[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(11): 3444-3459.
ZHANG Ming, ZOU Dujian, LIU Tiejun, et al. J Chin Ceram Soc,

- 2024, 52(11): 3444–3459.
- [2] 陈铖. 高寒高海拔地区薄壁高墩混凝土抗裂技术研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- CHEN Cheng. Research on crack resistance of concrete thin-walled high pier in high Alpine and high altitude areas[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [3] 王鹏刚, 莫芮, 隋晓萌, 等. 混凝土中氯盐–硫酸盐耦合侵蚀的化学–损伤–传输模型研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 512–521.
- WANG Penggang, MO Rui, SUI Xiaomeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(2): 512–521.
- [4] 余睿, 范定强, 水中和, 等. 基于颗粒最紧密堆积理论的超高性能混凝土配合比设计[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1145–1154.
- YU Rui, FAN Dingqiang, SHUI Zhonghe, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(8): 1145–1154.
- [5] 张云升, 张文华, 陈振宇. 综述超高性能混凝土: 设计制备·微观结构·力学与耐久性·工程应用[J]. 材料导报, 2017, 31(23): 1–16.
- ZHANG Yunsheng, ZHANG Wenhua, CHEN Zhenyu. Mater Rev, 2017, 31(23): 1–16.
- [6] NIU D T, JIANG L, BAI M, et al. Study of the performance of steel fiber reinforced concrete to water and salt freezing condition[J]. Mater Des 1980 2015, 2013, 44: 267–273.
- [7] SHI Z H, ZHU P H, YAN X C, et al. The rainstorm waterlogging resistance of a novel fiber-reinforced self-compacting recycled pervious concrete after freeze-thaw cycles[J]. J Build Eng, 2024, 86: 108820.
- [8] LU Z, FENG Z G, YAO D D, et al. Freeze-thaw resistance of Ultra-High performance concrete: Dependence on concrete composition[J]. Constr Build Mater, 2021, 293: 123523.
- [9] 李昌迪. 纳米氧化镁改性钢纤维及其与水泥基体界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- LI Changdi. Study on the interfacial properties of nano-sized magnesium oxide modified steel fiber and cement matrix[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [10] 刘延春, 陈本晟, 刘才玮, 等. 锈蚀钢筋与纤维增强混凝土黏结性能试验研究[J]. 工程科学与技术, 2025, 57(5): 261–273.
- LIU Yanchun, CHEN Bensheng, LIU Caiwei, et al. Adv Eng Sci, 2025, 57(5): 261–273.
- [11] 孙敏, 闻获江. 磷酸锌改性钢纤维与水泥基界面的黏接强度试验研究[J]. 混凝土, 2010, 5: 29–31.
- SUN Min, WEN Dijiang. Concrete, 2010, 5: 29–31.
- [12] DENG Y G, LI Y. Evaluating the chemical stability and performance of zinc phosphate-coated steel fibers in concrete corrosion simulations[J]. Mater Today Commun, 2024, 41: 110363.
- [13] 孙庭超, 曾德明, 曹明莉. 硅烷偶联剂改性钢纤维水泥基复合材料弯曲性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(7): 2326–2335.
- SUN Tingchao, ZENG Deming, CAO Mingli. Bull Chin Ceram Soc, 2023, 42(7): 2326–2335.
- [14] PI Z Y, XIAO H G, DU J J, et al. Interfacial microstructure and bond strength of nano-SiO₂-coated steel fibers in cement matrix[J]. Cem Concr Compos, 2019, 103: 1–10.
- [15] KIM S, CHOI S, YOO D Y. Surface modification of steel fibers using chemical solutions and their pullout behaviors from ultra-high-performance concrete[J]. J Build Eng, 2020, 32: 101709.
- [16] WOONG KIM G, OH T, CHUN B, et al. Enhanced tensile performance of ultra-high-performance alkali-activated concrete using surface roughened steel fibers[J]. Constr Build Mater, 2023, 409: 133867.
- [17] CHUN B, KIM S, YOO D Y. Reinforcing effect of surface-modified steel fibers in ultra-high-performance concrete under tension[J]. Case Stud Constr Mater, 2022, 16: e01125.
- [18] YOO D Y, JANG Y S, CHUN B, et al. Chelate effect on fiber surface morphology and its benefits on pullout and tensile behaviors of ultra-high-performance concrete[J]. Cem Concr Compos, 2021, 115: 103864.
- [19] 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 厦门艾思欧标准砂有限公司, 安徽海螺水泥股份有限公司, 浙江礼显试验仪器制造有限公司, 北京国建联信认证中心有限公司, 广西建科建设工程质量检测与评价有限责任公司, 黄河勘测规划设计研究院有限公司, 河南豫美建设工程检测有限公司等. GB/T 17671—2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [20] 朱飞飞, 乔宏霞, 付勇, 等. 西部盐渍土地区玄武岩纤维混凝土冻融试验及数值分析[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(11): 3431–3443.
- ZHU Feifei, QIAO Hongxia, FU Yong, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(11): 3431–3443.
- [21] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 50082—2024 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2024.
- [22] 邹超英, 赵娟, 梁锋, 等. 冻融作用后混凝土力学性能的衰减规律[J]. 建筑结构学报, 2008, 29(1): 117–123.
- ZOU Chaoying, ZHAO Juan, LIANG Feng, et al. J Build Struct, 2008, 29(1): 117–123.
- [23] 甘磊, 刘源, 沈振中, 等. 硫酸盐侵蚀和冻融循环作用下混凝土损伤演化规律[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2023, 51(11): 134–141.
- GAN Lei, LIU Yuan, SHEN Zhenzhong, et al. J Huazhong Univ Sci Technol Nat Sci Ed, 2023, 51(11): 134–141.
- [24] POWERS T C. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete[J]. J Proc, 1945, 41(1): 245–272.
- [25] POWERS T C, HELMUTH R A. Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing[C]//the United States: Highway research board proceedings. 1953, 32.
- [26] 王家滨, 张凯峰, 郑康华, 等. 完全浸泡再生混凝土Mg²⁺–SO₄²⁻–Cl⁻侵蚀耐久性损伤规律与机理[J]. 材料导报, 2024, 38(18): 67–77.
- WANG Jiabin, ZHANG Kaifeng, ZHENG Kanghua, et al. Mater Rep, 2024, 38(18): 67–77.
- [27] 周琪, 梅葵花, 王凤轩, 等. 盐冻环境下玄武岩纤维单向布的力学性能[J]. 建筑材料学报, 2025, 28(9): 858–868.
- [28] 段明翰, 覃源, 李阳. 盐–冻融/干湿循环作用下纤维混凝土耐久性[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(12): 3703–3717.
- DUAN Minghan, QIN Yuan, LI Yang. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(12): 3703–3717.
- [29] 刘超, 马忠诚, 刘浩云. 水泥混凝土硫酸盐侵蚀综述[J]. 材料导报, 2013, 27(7): 67–71.
- LIU Chao, MA Zhongcheng, LIU Haoyun. Mater Rev, 2013, 27(7): 67–71.
- [30] 张熠爽, 周健, 李辉, 等. 硅酸盐水泥–富铝材料复合体系Cl⁻结合能力的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(5): 1672–1687.
- ZHANG Yishuang, ZHOU Jian, LI Hui, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2023, 42(5): 1672–1687.

- [31] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(3): 262–270.
WU Zhongwei. J Chin Ceram Soc, 1979, 7(3): 262–270.
- [32] 邓宗才, 薛会青. 混杂纤维增强超高性能混凝土弯曲韧性[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2023, 44(8): 1288–1294.
DENG Zongcai, XUE Huiqing. J Harbin Eng Univ, 2023, 44(8): 1288–1294.
- [33] 吴洁琼, 张子建, 金浏, 等. 锈蚀钢筋混凝土梁黏结疲劳性能试验研究[J]. 土木工程学报, 2026, 59(6): 20–28.
WU Jieqiong, ZHANG Zijian, JIN Liu, et al. Chin Civ Eng J, 2026, 59(6): 20–28.
- [34] 夏冬桃, 冯晨璐, 郑挚, 等. 盐-冻融循环耦合作用下混杂纤维混凝土盐冻损伤模型[J]. 武汉大学学报(工学版), 2024, 57(1): 55–63.
XIA Dongtao, FENG Chenlu, ZHENG Zhi, et al. Eng J Wuhan Univ, 2024, 57(1): 55–63.

作者贡献声明:

秦玲: 论文构思、设计研究方法和实验方案、审阅与修订

张先起: 调查研究、数据分析、撰写初稿

鲍玖文: 软件使用、数据处理

高小建: 规范格式、审阅与修订

孙建伟: 监督指导、审阅与修订

Performance Evolution of Modified Steel Fiber UHPC Under Coupling Effect of Compound Salts Erosion and Freeze-Thaw Cycles

QIN Ling¹, ZHANG Xianqi¹, BAO Jiuwen¹, GAO Xiaojian², Sun Jianwei¹

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China;

2. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Extended Abstract

Introduction The western region of China is characterized by high altitude, significant diurnal temperature variations, and extensive saline soil distribution. Under the coupled effect of freeze-thaw cycles and salt attack, the service life of local concrete structures decreases significantly, resulting in substantial economic losses. Although steel fiber-reinforced ultra-high performance concrete (UHPC) exhibits an enhanced freeze-thaw resistance, it faces a challenge of underutilization of fiber strength due to the limitations imposed by fiber-matrix interface degradation and inherent matrix risks. In this study, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) treated steel fibers replaced conventional steel fibers to enhance the mechanical properties and freeze-thaw resistance of UHPC via improving the fiber-concrete matrix interface performance.

Methods In this study, steel fibers were modified using the EDTA method. First, 0.05 mol/L CaCl_2 and 0.05 mol/L Na_2CO_3 solutions were prepared separately, and 1% EDTA was added to Na_2CO_3 solution. Subsequently, the steel fibers were immersed in a mixed solution of CaCl_2 , Na_2CO_3 , and EDTA for 6 h. Finally, the fibers were washed with distilled water. Based on the measured concentrations of SO_4^{2-} and Cl^- in saline soil from Golmud, this study employed a 133.6 g/L NaCl and 19.5 g/L MgSO_4 solutions to simulate the corrosive environment for freeze-thaw tests. This study investigated the effect of combined salt attack-freeze-thaw cycles on the fiber-matrix interfacial bond strength, pull-out energy, relative dynamic elastic modulus, mass loss ratio, compressive strength, and flexural strength of UHPC. The phase composition and microstructure were characterized by X-ray diffraction (XRD), mercury intrusion porosimetry (MIP) and scanning electron microscopy (SEM), revealing the microscopic mechanisms of performance degradation. In addition, a freeze-thaw damage model for UHPC was also established based on the two-parameter Weibull distribution function.

Results and discussion The EDTA modification induces a longitudinal exfoliation on steel fiber surfaces, resulting in a significantly increased roughness. The interfacial bond strength and pull-out energy are enhanced by 22.2% and 66.7%, respectively. Correspondingly, the compressive strength and flexural strength of UHPC are improved by 2.5% and 12%. The enhanced fiber-matrix interfacial bond strength and pull-out energy increase the ultimate tensile stress required for unstable propagation of microcracks in UHPC, effectively inhibiting the initiation and development of microcracks. This mechanism thereby enhances its freeze-thaw resistance. After 500 cycles of water-freezing and salt solution freezing tests, the EDTA-treated steel fiber-reinforced UHPC demonstrates significantly superior performance, compared to conventional steel fiber UHPC in all critical metrics *i.e.*, interfacial bond strength, pull-out energy, compressive strength, flexural strength, relative dynamic elastic modulus, mass loss ratio, and porosity. After 500 freeze-thaw cycles in water, the bond strength of plain steel fiber UHPC and modified steel fiber UHPC are decreased by 40.4% and 27.8%, respectively. Their pullout energy are declined by 29.7% and 50.6%, respectively. The relative dynamic elastic modulus are decreased by 5.26% and 4.57%, respectively. The masses are reduced by 0.46% and 0.45%, respectively. The compressive strengths are decreased by 16.6% and 16%, respectively, and the flexural strengths are decreased by 26.1% and 20.6%, respectively. After 500 salt solution freeze-thaw cycles, the bond strength of plain steel fiber UHPC and modified steel fiber UHPC are decreased by 41.3% and 39.3%, respectively. The pullout energies are declined by 40.5% and 54.2%, respectively. The relative dynamic elastic modulus are dropped by 5.44% and 5.25%. The masses are reduced by 0.5% and 0.48%. The compressive strengths

are decreased by 21.4% and 20.3%, respectively, and the flexural strengths are decreased by 29.3% and 25.2%, respectively. The XRD patterns reveal that after 500 salt solution freeze-thaw cycles, some expansive products such as ettringite and gypsum are formed within the UHPC. The expansive stresses generated by these products induce crack initiation and propagation, thereby degrading the performance of the UHPC. MIP indicates that freeze-thaw cycles result in an increased porosity in UHPC. In both water-freezing and salt solution freeze-thaw environments, the porosity of modified steel fiber UHPC is lower than that of plain steel fiber UHPC. SEM images reveal that during debonding of modified steel fibers from the matrix, a greater amount of weak matrix material adhering to the fiber surfaces is carried away. This phenomenon demonstrates that modified steel fibers establish a stronger interfacial bonding with the cementitious matrix. Based on the predictions by the Weibull model, the critical freeze-thaw cycles for EDTA-treated and conventional steel fiber-reinforced UHPC are predicted to be 1610 and 1270 cycles under water-freezing exposure, and 1220 and 1150 cycles under salt solution-freezing exposure, respectively. The results indicate that in the both environments, fiber modification treatment can effectively enhance the freeze-thaw resistance of UHPC and significantly improve its durability.

Conclusions The results demonstrated that EDTA modification treatment enhanced the strength and fiber-matrix interfacial bonding performance of UHPC, inhibited micro-crack propagation, thereby slowing the deterioration rate of properties such as relative dynamic elastic modulus and strength during freeze-thaw cycles, reduced mass loss, and improved the freeze-thaw resistance of UHPC. The freeze-thaw damage model predicted that EDTA-modified steel fiber UHPC could have a 26.8% increase in freeze-thaw cycle resistance under water-freezing conditions and a 6.1% improvement under salt solution-freezing environments, compared to conventional steel fiber UHPC. This study could offer a reference for the durability de-sign of UHPC structures in cold saline soil regions of western China.

Keywords ultra-high performance concrete; modified steel fibers; freeze-thaw cycle; mechanical properties; microstructure