

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.080



纳米 SiO₂ 超高强高流态混凝土及改性机理

高英力, 彭江柯, 何倍, 曲良辰, 方灶生

(长沙理工大学 交通运输工程学院, 长沙 410114)

摘要:通过正交试验提出纳米超高强高流态混凝土的胶凝材料配合比设计参数,并研究了纳米 SiO₂ 的掺入对传统掺硅灰、粉煤灰超高强水泥基胶凝材料强度及工作性能的影响。在保证水胶比不变的条件下,开展了混凝土配合比试验,并研究了纳米 SiO₂ 对混凝土抗压强度的影响及其微观机理。结果表明:超高强高流态混凝土中胶凝材料最优比例为:纳米 SiO₂:硅灰:粉煤灰:水泥=1:8:20:71;在胶凝材料用量为 600~1 000 kg/m³ 范围内,随着其掺量的增加,混凝土流动度不断增加,抗压强度先增大后减小,当其掺量为 800 kg/m³ 时,抗压强度最大。分析认为,纳米 SiO₂、硅灰与粉煤灰形成的三元多尺度堆积体系能优化粉体材料在混凝土中的微集料密实填充效应,纳米 SiO₂ 的二次水化反应也有效改善了硬化水泥石的微观结构,并优化其形态分布,进一步增大其强度。

关键词:超高强高流态混凝土;正交设计;配合比;纳米二氧化硅;改性机理

中图分类号:TU528 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2019)04-0130-07

Study on nano-SiO₂ ultra-high strength and high-flow concrete and modification mechanism

Gao Yingli, Peng Jiangke, He Bei, Qu Liangchen, Fang Zaosheng

(School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, P. R. China)

Abstract: The design parameters of cementitious materials mixture ratio of nano ultra-high strength and high-flow concrete were proposed by orthogonal test, and the influence of nano-SiO₂ on the strength and workability of traditional ultra-high strength cement-based material doped silica fume and fly ash was studied. Same water-binder ratio, the concrete mix proportion test was carried out. Afterwards, the effect and mechanism of nano-SiO₂ on the compressive strength of concrete were explored. The results indicated that the optimum ratio of cementitious material in ultra-high strength and high-flow concrete is: nano-SiO₂:silica fume:fly ash:cement=1:8:20:71. In the range of 600~1 000 kg/m³, its fluidity has increased with increase of cementitious material, the compressive strength first increases and then decreases, with the maximum compressive strength of cementitious material of 800 kg/m³. It is concluded that the ternary multiscale stacking system formed by nano-SiO₂, silica fume and fly ash can optimize the compaction effect

收稿日期:2018-10-29

基金项目:国家自然科学基金(U1833127);湖南省自然科学基金(2018JJ4016);湖南省交通厅科技计划(201313)

作者简介:高英力(1977-),男,博士,教授,主要从事新型道路建筑材料的开发及应用研究,E-mail:340435855@qq.com.

Received:2018-10-29

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. U1833127); Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 2018JJ4016); Science and Technology Planning Project of Transportation Bureau of Hunan Province (No. 201313)

Author brief: Gao Yingli (1977-), PhD, professor, main research interests: development and application of new road building materials, E-mail: 340435855@qq.com.

of powder materials in concrete micro-aggregates. Additionally, the secondary reaction of hydration reaction of nano-SiO₂ also improves the micro-structure of hardened cement stone and optimizes its morphology distribution, further increased its strength.

Keywords: ultra-high strength and high-flow concrete; orthogonal design; mixture ratio; nano-SiO₂; mechanism

随着科学技术的迅速发展以及基础设施的不断完善,超高强混凝土自研发以来逐渐被广泛应用于诸多领域,如超高层建筑、大跨径桥梁、海岸工程及其他大型承重结构中,因此,对超高强混凝土(混凝土 28 d 抗压强度 > 100 MPa)的各项综合性能提出了更高要求^[1]。目前,学者们对超高强混凝土的研究取得了一些成果。20 世纪 70 年代,牛津大学等率先开发出宏观无缺陷水泥基材料,其抗压强度可达到 300 MPa,但由于其内部大部分未水化颗粒容易吸水膨胀并软化,抗水性较差,因此,在实际工程中应用较少^[2]。此外,Bache 将水泥、超细颗粒与高效减水剂复合,制备出 150~200 MPa 的超高强混凝土,并提出了超细颗粒致密体系概念(Densified system ultra-fine particles,简称 DSP)^[3]。美国 CEMCOM 公司利用不锈钢粉制成超高强混凝土,为混凝土的制备提供了新思路^[4]。近年来,中国学者也相继进行相关研究,冷发光等^[5]利用矿渣成功制备出具有较高耐久性且抗压强度为 92.4 MPa 的超高强混凝土。蒲心诚等^[6]利用常规材料和通用工艺研制出强度在 C100~C150 的超高强混凝土,并具有良好的流动性。张志豪等^[7]利用礁石粉制备出强度高达 110 MPa 的生态超高强混凝土。如今,学者们对纳米颗粒在水泥基材料中的应用开展了大量研究,通过超声振动^[8]、硅粉表面氨基功能化改性^[9]等途径改善纳米颗粒在水溶液中的分散性,并通过浸泡等方法对水泥基材料进行表面处理,制备功能性纳米涂层^[10-12],为超高强混凝土的制备提供了新的途径^[13-14]。纳米材料作为一种改性材料,具有诸多优良性能,将其应用到混凝土中^[15-17],虽然对混凝土流动度有微弱影响,但能大幅提高混凝土的强度^[18-19],为超高强高流态混凝土(Ultra-high strength and high-flow concrete,简称 USHC)的广

泛应用提供了坚实的基础。

为此,通过总结前人经验,选用纳米 SiO₂ 对传统掺硅灰、粉煤灰二元水泥基胶凝体系进行改性,形成一种全新的多尺度下三元层次级配结构,并利用正交试验优选出胶凝材料中各组分的最佳配比,在此基础上,进行混凝土的配制,并探讨纳米 SiO₂ 在较低水胶比下对混凝土的微观改性机理,为今后相关研究提供一定的理论和实践基础。

1 试验

1.1 原材料

水泥(Cement,简称 C):P·O52.5 水泥,比表面积 330 m²/kg,实测抗压强度 57.4 MPa,化学成分见表 1。硅灰(Silica Fume,简称 SF):比表面积 2.7 × 10⁴ m²/kg,化学组成见表 1。超细粉煤灰(Ultrafine fly ash,简称 UFA):产自湖南岳阳电厂,比表面积 525 m²/kg,化学成分见表 1。纳米 SiO₂(Nano-SiO₂,简称 NS):多微孔粒子型超细白炭黑,化学组成及基本性能如表 2 所示。粗骨料:最大粒径 13.2 mm 碎石,压碎值 9.8%,针片状含量 < 8%,表观密度 2 730 kg/m³。细集料:连续级配的湘江河砂,细度模数 2.75,堆积密度 1 480 kg/m³,表观密度 2 650 kg/m³。外加剂:HT-HPC 聚羧酸高效减水剂,减水率达 30%。

表 1 原材料的化学组成

材料	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
C	2.41	23.30	2.77	5.41	61.16	2.65	0.68	0.07
SF	0.50	94.50	0.83	1.20	0.54	0.73	0.60	1.10
UFA	0.45	51.80	5.00	26.40	4.10	1.00	1.30	1.00

表 2 纳米 SiO₂ 的性能参数

Table 2 Performance parameters of nano-SiO₂

材料	含量/%	筛余量(45 μm)/≤%	OH ⁻ 含量/%	pH	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均粒径/nm	表观密度/(g·cm ⁻³)
SiO ₂	99.5	0.20	>45	5~7	250±30	15	<0.12

1.2 试验方法

为保障纳米材料分散均匀,研究采用溶剂稀释

扩散法,将纳米 SiO₂、高效减水剂和水溶液充分搅拌后,配制成纳米改性液,按照设计比例与水泥、硅

灰、粉煤灰通过水泥净浆搅拌机混合搅拌均匀,并根据《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTGE30—2005)浇筑成型试件,并利用截锥圆模与YAW-3000D微机控制压力试验机对其进行流动度测定及抗压强度试验,综合正交试验结果和经济性因素,得到胶凝材料各组分最优配合比。在此基础上,通过改变胶凝材料总量,采用净浆裹石技术,通过强制式混凝土搅拌机制成 100 mm×100 mm×100 mm 的混凝土试件,并采用 TSY-2000 型电液压力试验机与坍落度桶对其进行强度试验和坍落度试验,根据试验结果确定最终配合比。USHC 制备流程图见图 1。

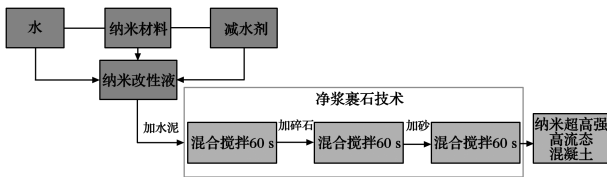


图 1 USHC 制备流程图

Fig. 1 The preparation process of USHC

1.3 正交实验设计

研究通过将纳米 SiO₂ 掺入至胶凝材料中,改善其强度与工作性能。在前期研究成果的基础上发现^[20],水胶比过低会导致纳米材料无法充分分散,因此,固定水胶比为 0.18,选定纳米 SiO₂ (A)、硅灰(B)、粉煤灰(C)作为 3 个影响因素,每项因素分别选用 3 个水平进行正交实验。为了加快施工进度,采用的超高强混凝土都具有一定的早强效应,且纳米 SiO₂ 的掺入对浆体早期强度作用更加明显^[21],因此,以 7 d 抗压强度为主要控制指标,并辅以流动性指标,最终探究胶凝材料各组分最优配比。因素水平设计如表 3 所示,正交试验方案见表 4。

表 3 因素与水平

Table 3 Factors and levels

水平	因素		
	A/%	B/%	C/%
1	0	0	10
2	1	5	15
3	2	8	20

表 4 L₉(3⁴) 正交设计表

Table 4 L₉(3⁴) orthogonal design table

编号	A/%	B/%	C/%	水胶比	7 d 抗压强度/ MPa	流动性/ mm
1	0	0	10	0.18	73.30	263
2	0	5	15	0.18	81.91	265

续表 4

编号	A/%	B/%	C/%	水胶比	7 d 抗压强度/ MPa	流动性/ mm
3	0	8	20	0.18	85.75	270
4	1	0	15	0.18	89.38	268
5	1	5	20	0.18	95.42	259
6	1	8	10	0.18	99.03	243
7	2	0	20	0.18	79.52	240
8	2	5	10	0.18	91.30	220
9	2	8	15	0.18	87.56	223

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果分析

2.1.1 极差分析 对试件 7 d 抗压强度及流动度数据进行极差分析,得到各因素对其影响的主次顺序,确定胶凝材料各组分的强度最优比例,并查看是否符合高流态的要求,其极差分析结果见表 5。强度、流动性与 3 因素之间的极差分析效应见图 2、图 3。

表 5 抗压强度与流动性极差分析表

Table 5 Compressive strength and fluidity range analysis table

因素	A		B		C	
	抗压强度	流动性	抗压强度	流动性	抗压强度	流动性
K ₁	240.96	798	242.2	771	263.63	726
K ₂	283.83	770	268.63	744	258.85	756
K ₃	258.85	683	272.34	736	260.69	769
k ₁	80.32	266	80.70	257	87.87	242
k ₂	94.61	257	89.54	248	86.30	252
k ₃	86.12	228	90.78	245	86.89	256
R	14.29	38	10.08	12	1.57	14

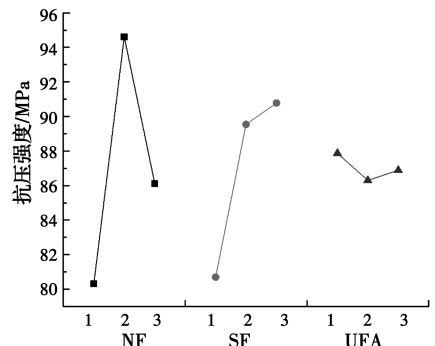


图 2 抗压强度极差分析曲线

Fig. 2 Compression strength range analysis curve

1)由表 5 可得到 3 因素对水泥浆体的 7 d 抗压强度影响主次顺序为 A>B>C,其流动性影响主次

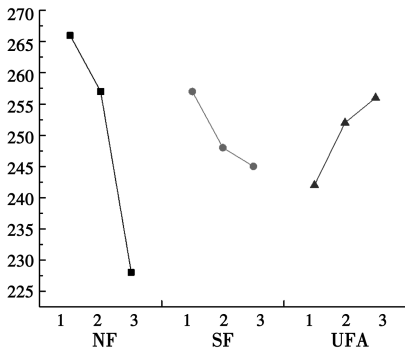


图3 流动性极差分析曲线

Fig. 3 Fluidity range analysis curve

顺序为 A>C>B,且流动度均大于 180 mm,达到了高流态的要求,其中,纳米 SiO₂ 为抗压强度与流动度的主要影响因素。试验因素水平最优组为:A2-B3-C1,即纳米 SiO₂ 掺量 1%、硅灰掺量 8%、粉煤灰掺量 10%,其 7 d 抗压强度为 99.03 MPa。

2)从图 2 可以看出,水泥浆体的抗压强度随着纳米 SiO₂ 用量的增加,出现先增加后减小的趋势,并在掺入 1% 纳米 SiO₂ 时,抗压强度达到最大;随着硅灰掺量的增加而增大;随着粉煤灰掺量的增加,总体呈现降低趋势。分析认为:纳米 SiO₂ 因其特有的表面效应、小尺寸效应与火山灰效应,不仅能填充细小孔隙、吸引水化产物,而且其二次反应能加速水化程度,提高水泥石强度,但纳米 SiO₂ 掺量过高容易导致其团聚,不利于水泥石强度的发展;另外,硅灰

在细观层次上与粉煤灰的宏观层次相结合,通过纳米 SiO₂ 微观改性,逐次填充水泥石之间的孔隙,从而增大其强度。

3)图 3 中流动性随纳米 SiO₂ 增加而降低;随硅灰增大而减小;随粉煤灰的增加而不断上升。分析认为:纳米 SiO₂ 具有极大的比表面积,在硬化水泥基体内会约束大量自由水,降低流动性能;硅灰也具有较大的比表面积,在掺量增加时,将吸收大量自由水,从而减小流动度;粉煤灰以独特的形态效应,在水泥浆体中起到滚珠轴承作用,从而改善其流动性能。

2.1.2 方差分析 方差计算数据见表 6。对 7 d 抗压强度与流动性进行显著性分析,当 $F \geq F_{0.05}(2, 3) = 9.952$ 时,在显著性列中用 * 标注。由表 6 可以发现,纳米 SiO₂ 对于水泥浆体强度与流动性的影响十分显著,各因素影响主次顺序结果与极差法一致。

由极差分析法确定的抗压强度最优组合是 A2-B3-C1。然而,此种组合水泥用量较高,导致工程造价偏高,不利于大规模推广应用,再加上 C 因素对抗压强度影响小,因此,为了降低成本且满足实际工程需求的强度,C 因素选择 C3,重新制得试件 A2-B3-C3,测得 7 d 抗压强度为 97.32 MPa,流动度为 251 mm,满足实际需求,因此,最终确定胶凝材料配合比为:纳米 SiO₂:硅灰:粉煤灰:水泥=1:8:20:71。

表 6 抗压强度与流动性方差分析表

Table 6 Analysis of variance table of compressive strength and fluidity

性能	方差源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
抗压强度	A	309.89	2	154.94	$F_A = 17.86$	*
	B	180.08	2	90.04	$F_B = 10.38$	*
	C	3.88	2	1.94	$F_C = 0.22$	
	Error	17.35	2	8.67		
	Sum	511.19	8			
流动性	A	2 397.56	2	1 198.78	$F_A = 77.62$	*
	B	224.22	2	112.11	$F_B = 7.26$	
	C	324.22	2	162.11	$F_C = 10.50$	*
	Error	30.89	2	15.44		
	Sum	2 976.89	8			

2.2 混凝土配合比试验结果分析

通过前期研究发现,在较低水胶比条件下,胶凝材料用量对于混凝土的流动性及强度影响较大^[22],因此,在上述基础上,通过改变胶凝材料的总量,制备 5 组试件(见表 7),得出胶凝材料总量与混凝土强度、流动性之间的关系,并探讨其对混凝土 7、28 d

抗压强度及流动性影响。

由图 4 可知,胶凝材料用量在 600~1 000 kg/m³ 以内,随着掺量的增加,混凝土的流动性逐渐改善,而抗压强度出现先增加后减少的趋势。分析认为,当胶凝材料用量在 600~800 kg/m³ 时,随着胶凝材料的增加,富余浆体能改善混凝土的流动性。在相

同的成型条件下,混凝土更易于密实化,是混凝土强度增加的主要原因;当胶凝材料用量在 800~1 000 kg/m^3 时,随着胶凝材料的持续增加,混凝土流动性

也不断改善,由于多余的自由水蒸发,使混凝土内留下了初始缺陷,弱化了与集料结合的能力,从而降低了强度。

表 7 混凝土配合比试验
Table 7 Concrete mix ratio test

编号	胶凝材料/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	水胶比	减水剂/%	细集料/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	粗集料/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	7d 抗压 强度/MPa	28d 抗压 强度/MPa	流动度/mm
1	600	0.18	2	757	1 135	82.9	118.4	212
2	700	0.18	2	710	1 064	83.2	119.2	224
3	800	0.18	2	662	994	85.3	122.1	232
4	900	0.18	2	615	923	82.1	117.3	238
5	1 000	0.18	2	568	852	80.5	114.7	247

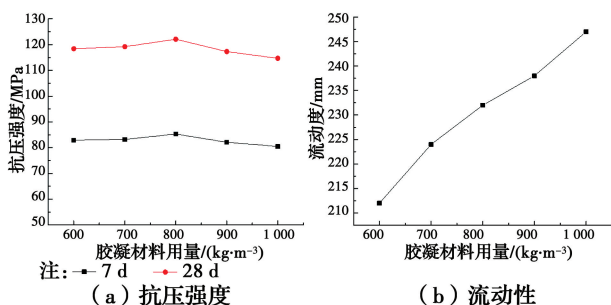


图 4 不同胶凝材料用量对抗压强度与流动度的影响

Fig. 4 Effects of different content of cementitious Materials on compressive strength and fluidity

2.3 纳米颗粒的微观机理

2.3.1 SEM 分析 通过前期试验可以发现,纳米颗粒在较低水胶比状态下具有显著提高混凝土强度的作用,为探讨纳米 SiO_2 在水泥基胶凝材料中的增效作用,利用 SEM 对未掺入纳米 SiO_2 试件(图 5)与掺入 1% 的纳米 SiO_2 试件(图 6)的微观结构进行观测对比,发现在未掺入纳米 SiO_2 试件中含有大量针状的 AFt,而且还存在一些微小的六方板状 CH 晶体。这使得硬化水泥石内部存在薄弱部分,不利于水泥石强度的提高,且由于 UFA 是光滑致密的球体,无法在前期水化中有效地与水泥形成整体,也无法与硅灰形成紧密结构,导致 UFA 在水泥浆体中成为独立突出的存在,只能简单地发挥其形态效应,填充浆体孔隙,无法形成更为密实的浆体结构,减缓了水泥石强度的提高。

纳米 SiO_2 的掺入能够更好地与 SF 和 UFA 形成三元层次级配结构,使得 UFA 不再是一个个独立的个体,而是能有效地与硅灰、水泥结合为整体,改变其与水化产物的界面形态,形成更加密实的浆体结构,且通过图 6 发现,UFA 形态、结构已经开始发生变化,说明 UFA 的火山灰效应开始作用,周围

浆体正在逐渐侵蚀,破开致密、光滑的 UFA 表面,并发生二次水化反应,使得水泥石的强度快速提升,从而增强水泥石的强度。此外,纳米 SiO_2 的火山灰效应使得其与 CH 发生二次水化作用,生成的产物填充了水泥浆体中的毛细孔,大大降低了水泥石中的孔隙,从而提高水泥石的致密程度。

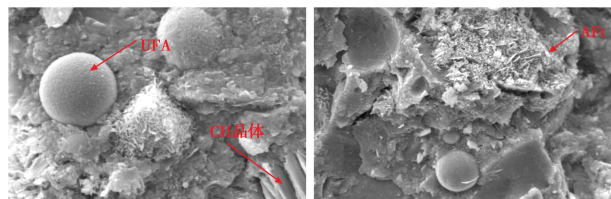


图 5 未掺入纳米材料水泥浆体的 SEM 图

Fig. 5 The SEM diagram of cement paste without nano-materials

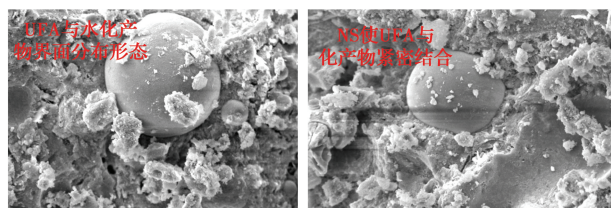


图 6 掺入纳米材料水泥浆体的 SEM 图

Fig. 6 The SEM diagram of cement paste with nano-materials

2.3.2 XRD 分析 利用 XRD 对 3 d 试件进行对比分析,XRD 试验结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,未掺入纳米 SiO_2 衍射图中, SiO_2 的特征衍射峰非常高,说明未掺入纳米 SiO_2 的试件中,二次水化反应基本还没有开始或反应程度非常低,从而导致 SiO_2 的含量下降缓慢。与未掺入纳米 SiO_2 衍射图谱相比,纳米 SiO_2 的掺入使得试件 C—S—H 特征衍射峰增强, SiO_2 特征衍射峰明显减小,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰基本不变。分析认为,纳米 SiO_2 本身具有较好的火山灰效应,将其掺入到水泥基材料中,可以发生二次水化反应,提高 C—S—H

产物的生成,使得浆体中水化产物增多,提高了水泥石致密程度,且纳米 SiO₂ 的掺入使胶凝材料中的 SF 与 UFA 二次反应提前,提高了整个水泥基材料的二次反应效率,使水泥石中 SiO₂ 含量明显减小。由于二次反应效率的提升,也加速水泥中 C₂S、C₃S 的水化,在早期水化阶段,CH 晶体的消耗量与水化反应生成量达到平衡状态,因此,CH 特征衍射峰基本保持不变。

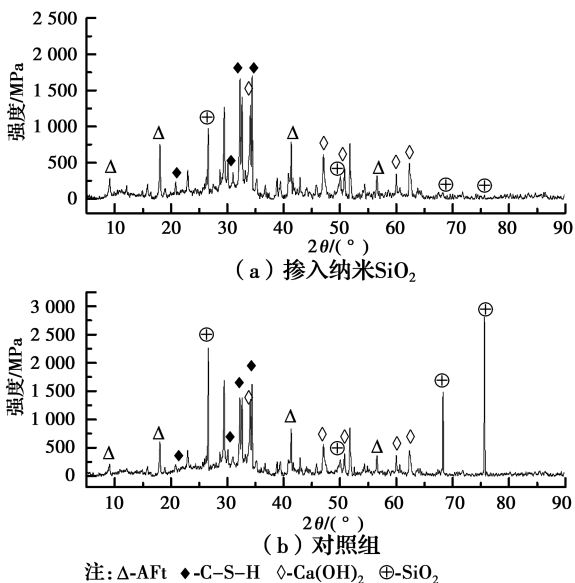


图7 水泥浆体的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of cement paste

3 结论

1)由正交试验结果可得,对水泥浆体抗压强度影响大小顺序为:纳米 SiO₂ > 硅灰 > 粉煤灰,对流动性影响大小顺序为:纳米 SiO₂ > 粉煤灰 > 硅灰,其中,纳米 SiO₂ 为抗压强度与流动度的主要影响因素。

2)结合极差法与方差法,并综合抗压强度、流动度和经济因素考虑,各胶凝材料最优掺入比例为:纳米 SiO₂:硅灰:粉煤灰:水泥 = 1:8:20:71, 7 d 强度为 97.32 MPa。

3)当胶凝材料用量在 600~1 000 kg/m³ 时,随着胶凝材料的增加而增大,混凝土抗压强度呈先增大后减小,且胶凝材料为 800 kg/m³ 强度达到最优,28 d 强度为 122.1 MPa,且坍落度符合高流态要求。

4)通过对掺入纳米 SiO₂ 的水泥浆体进行微观分析,发现纳米 SiO₂ 与硅灰、粉煤灰形成的三元堆积体系可以达到更好的密实度,其二次水化反应不仅能改善水泥浆体的微观结构,而且能促进整个水泥浆体的二次水化反应效率,提高水泥石的整体

强度。

参考文献:

- [1] 张云升, 张文华, 陈振宇. 综论超高性能混凝土: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 Y S, ZHANG W H, CHEN Z Y. A complete review of ultra-high performance concrete: design and preparation, microstructure, mechanics and durability, engineering applications[J]. Materials Review, 2017, 31(23): 1-16. (in Chinese)
- [2] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京:中国铁道出版社,1999.
WU Z W, LIAN H Z. High performance concrete [M]. Beijing: China Railway Publishing House, 1999. (in Chinese)
- [3] BROOKS J J, WAINWRIGHT P J. Properties of ultra-high-strength concrete containing a superplasticizer [J]. Magazine of Concrete Research, 1983, 35(125): 205-213.
- [4] NEVILLE A, AITCIN P C. High performance concrete: An overview[J]. Materials and Structures, 1998, 31(2): 111-117.
- [5] 冷发光, 冯乃谦. 矿渣掺量对高强高性能混凝土强度和耐久性影响的试验研究[J]. 中国建材科技, 2000, 9(1): 14-17,41.
LENG F G, FENG N Q. An experimental study of effect of quantity of blast furnace slag on the strength and durability of high strength concrete and high performance concrete [J]. China Building Materials Science & Technology, 2000, 9(1): 14-17, 41. (in Chinese)
- [6] 蒲心诚, 王冲, 王志军, 等. C₁₀₀~C₁₅₀ 超高强高性能混凝土的强度及变形性能研究[J]. 混凝土, 2002(10): 3-7,33.
PU X C, WANG C, WANG Z J, et al. The study on strengths and deformability of C₁₀₀ ~ C₁₅₀ super high strength & high performance concrete [J]. Concrete, 2002(10): 3-7,33. (in Chinese)
- [7] 张志豪, 余睿, 水中和, 等. 生态型超高强混凝土的制备与性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2018(1):1-5.
ZHANG Z H, YU R, SHUI Z H, et al. Study on preparation and properties of eco-friendly ultra-high strength concrete [J]. China Concrete and Cement Products, 2018(1):1-5. (in Chinese)
- [8] MANZUR T, YAZDANI N. Optimum mix ratio for carbon nanotubes in cement mortar[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2015, 19(5): 1405-1412.
- [9] CAI Y M, HOU P K, CHENG X, et al. The effects of nano SiO₂ on the properties of fresh and hardened cement-based materials through its dispersion with

- silica fume[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148: 770-780.
- [10] HOU P K, CHENG X, QIAN J S, et al. Characteristics of surface-treatment of nano-SiO₂ on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 55: 26-33.
- [11] LI R, HOU P K, XIE N, et al. Design of SiO₂/PMHS hybrid nanocomposite for surface treatment of cement-based materials[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 87: 89-97.
- [12] WANG D, HOU P K, YANG P, et al. BiOBr @ SiO₂ flower-like nanospheres chemically-bonded on cement-based materials for photocatalysis[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 539-548.
- [13] KHALOO A, MOBINI M H, HOSSEINI P. Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 113: 188-201.
- [14] WU Z M, SHI C J, KHAYAT K H, et al. Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC) [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 70: 24-34.
- [15] 王立国, 张树鹏, 李东旭, 等. 纳米材料改性水泥基材料的研究应用进展[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(7): 2128-2134.
- WANG L G, ZHANG S P, LI D X, et al. Research progress in effect of nanomaterials on the performance of cement based materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(7): 2128-2134. (in Chinese)
- [16] GAO Y L, HE B, LI Y Y, et al. Effects of nano-particles on improvement in wear resistance and drying shrinkage of road fly ash concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 151: 228-235.
- [17] LONG W J, XIAO B X, GU Y C, et al. Micro- and macro-scale characterization of nano-SiO₂ reinforced alkali activated slag composites [J]. *Materials Characterization*, 2018, 136: 111-121.
- [18] JALAL M, POULADKHAN A, HARANDI O F, et al. Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 94: 90-104.
- [19] ZHANG P, DAI X B, GAO J X, et al. Effect of nano-SiO₂ particles on fracture properties of concrete composite containing fly ash [J]. *Current Science*, 2015, 108(11): 2035-2043.
- [20] 李伟, 朱浮声, 王晓初, 等. 纳米混凝土的制备及其干缩性能研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(8): 1173-1176, 1194.
- LI W, ZHU F S, WANG X C, et al. Preparation and dry-shrinkage performance of nano-concrete [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2017, 38(8): 1173-1176, 1194. (in Chinese)
- [21] 叶青, 张泽南, 孔德玉, 等. 掺纳米 SiO₂ 和掺硅粉高强混凝土性能的比较[J]. *建筑材料学报*, 2003, 6(4): 381-385.
- YE Q, ZHANG Z N, KONG D Y, et al. Comparison of properties of high strength concrete with nano-SiO₂ and silica fume added [J]. *Journal of Building Materials*, 2003, 6(4): 381-385. (in Chinese)
- [22] 王冲. 特超强高性能混凝土的制备及其结构与性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- WANG C. Research on preparation, structure and performance of ultra high strength high performance concrete [D]. Chongqing: Chongqing University, 2005. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)